

การหาฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ของของเหลวโดยใช้แบบจำลองทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้



นายพีระพล ชินรัตน์

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

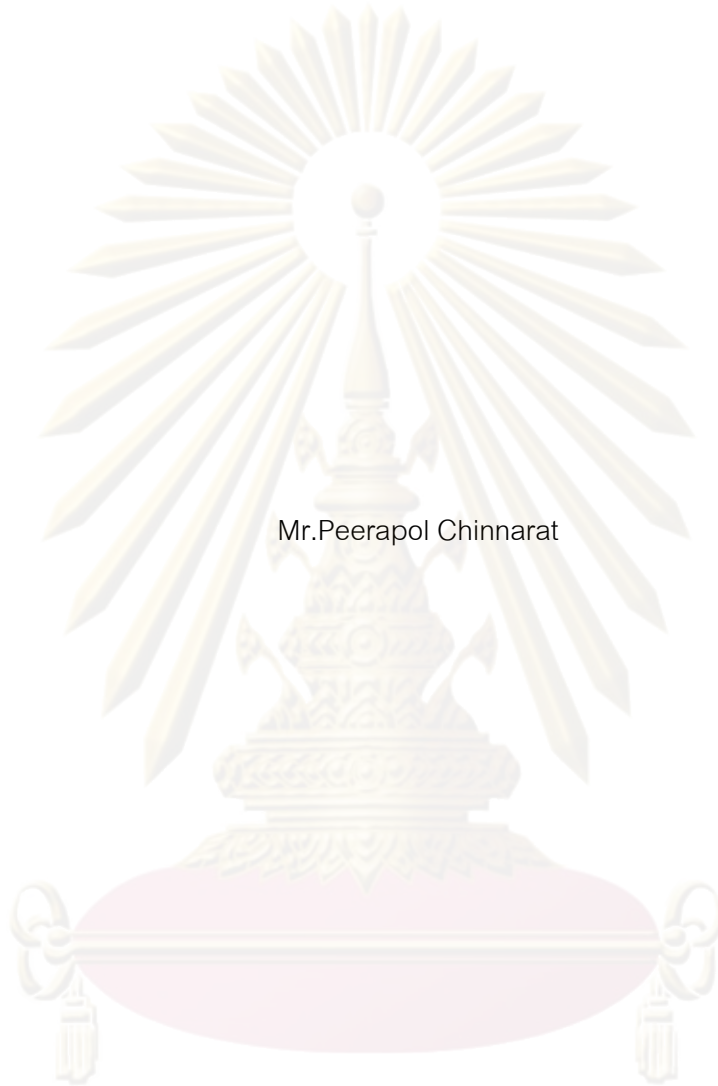
สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DETERMINATION OF THE PAIR DISTRIBUTION FUNCTION OF LIQUID USING
COLLAPSING HARD SPHERE MODEL



Mr.Peerapol Chinnarat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Physics
Department of Physics

Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การหาฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ของของเหลวโดยใช้
แบบจำลองทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้

โดย

นายพีระพล ชินรัตน์

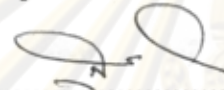
สาขาวิชา

ฟิสิกส์


อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

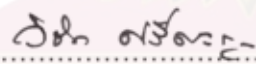
รองศาสตราจารย์ ดร.วิจิต ศรีตระกุล


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์ยรรยง)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.วิจิต ศรีตระกุล)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.วรากร เอ็งปัญญา)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชตศักดิ์ คุณสมบัติ)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พีระพล ชินรัตน์ : การหาฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ของของเหลวโดยใช้แบบจำลอง
ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ (DETERMINATION OF THE PAIR DISTRIBUTION
FUNCTION OF LIQUID USING COLLAPSING HARD SPHER MODEL) อ. ที่
ปริกษานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร.วิจิต ศรีตระกูล, 62 หน้า.

ในของเหลวปริมาณทางกายภาพที่สำคัญที่ใช้อธิบายโครงสร้างคือฟังก์ชันการแจก
แจงแบบคู่ ปริมาณนี้ถูกใช้หาทั้งสมบัติอุณหพลศาสตร์และสมบัติการขนส่งของของเหลว
ปริมาณนี้หาได้จากการทดลองการกระเจิงของรังสีเอกซ์หรือการกระเจิงของนิวตรอน เมื่อไม่
นานมานี้เคลบานอฟและคณะ ได้ใช้ศักยภาพทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้แทนอันตรกิริยาระหว่าง
อนุภาคในระบบของพวกเขา คำนวณฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงออกมาโดยใช้การประมาณ
แบบเปอร์คัส-ยิวิค แก๊สของออร์บิทัล-เซอร์นิเก ในวิทยานิพนธ์นี้เราหาฟังก์ชันการ
แจกแจงแบบคู่ของของเหลวอย่างง่ายจากฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงที่หาโดยใช้แบบจำลอง
ศักยภาพทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้และใช้โลหะเหลวไฮโดรเจนเป็นตัวอย่าง นอกจากนี้เราหา
ปัจจัยโครงสร้างเช่นเดียวกันกับปริมาณทางกายภาพบางปริมาณเช่น สภาพอัดได้ที่อุณหภูมิ
คงที่ สภาพต้านทานไฟฟ้า เรายังได้หาและแสดงฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ของโลหะเหลว
ไฮโดรเจนพร้อมกับผลเชิงตัวเลข

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....ฟิสิกส์.....

สาขาวิชา.....ฟิสิกส์.....

ปีการศึกษา.....2552.....

ลายมือชื่อนิสิต.....พีระพล ชินรัตน์.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษานิพนธ์หลัก.....วิจิต ศรีตระกูล.....

5072396823 : MAJOR PHYSICS

KEYWORDS : PAIR DISTRIBUTION FUNCTION / STRUCTURE FACTOR /

COLLAPSING HARD SPHERE MODEL / LIQUID METALLIC HYDROGEN

PEERAPOL CHINNARAT: DETERMINATION OF THE PAIR DISTRIBUTION
FUNCTION OF LIQUID USING COLLAPSING HARD SPHERE MODEL.

THESIS ADVISOR: ASSOCIATE PROFESSOR WICHIT SRITRAKOOL, Ph.D.,
62 pp.

In liquids, a physical quantity to explain the structure is the pair distribution function. This quantity is used to evaluate both thermodynamic and transport properties of liquids. This quantity is experimentally determined from X-ray or neutron scattering. Recently, Klebanov et al have used the collapsing hard sphere potential to represent an interaction between particles in their system and to calculate the direct correlation function using the Percus-Yevick approximation to solve the Ornstein-Zernike equation. In this thesis, we determine the pair distribution function of simple liquids from the direct correlation function using the collapsing hard sphere model and used liquid metallic hydrogen as an example. Furthermore, the structure factor as well as some physical quantities such as the isothermal compressibility and the electrical resistivity are also obtained. We also determine and present the pair distribution function of liquid metallic hydrogen with numerical results.

ศูนย์วิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department : Physics

Student's Signature *Peerapol Chinnarat*

Field of Study : Physics

Advisor's Signature *Wichit Sritrakool*

Academic Year : 2009

กิตติกรรมประกาศ

ในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผู้เรียบเรียงวิทยานิพนธ์ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. วิชิต ศรีตระกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์อย่างสูงที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการหาหัวข้อวิทยานิพนธ์ที่น่าสนใจให้แก่ข้าพเจ้า ตลอดจนช่วยจัดหา เอกสาร ตำราที่สำคัญให้อย่างครบถ้วน พร้อมทั้งคำแนะนำ คำปรึกษาที่มีค่า อีกทั้งยังได้ช่วยตรวจแก้ไขให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความถูกต้องและสมบูรณ์มากขึ้น ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์ยรรยง ที่กรุณาได้รับเป็นประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.วรากร เอ็งปัญญา ที่กรุณาได้รับเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชิดศักดิ์ คุณสมบัติ ที่กรุณาได้รับเป็นกรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข ที่ให้คำแนะนำและหาเอกสารที่มีประโยชน์ให้แก่ข้าพเจ้า อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่านที่ประสิทธิประสาทวิชาความรู้มาให้

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิตของบัณฑิตวิทยาลัยที่สนับสนุนค่าใช้จ่ายในการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณอาจารย์ ดร.สุรเชษฐ์ หลิมกำเนิด นายวิทวัส กาญจนภุชงค์ ที่ให้คำแนะนำในการใช้โปรแกรม Latex นางสาวยุ้มย๊ะเราะห์ กาศา นางสาวอรณิชา คงวุฒิ ที่ให้คำแนะนำในการใช้โปรแกรม Origin เพื่อนๆ พี่ๆ ภาควิชาฟิสิกส์ทุกคนที่คอยให้คำปรึกษาและกำลังใจมาตลอด

ท้ายที่สุดผู้เรียบเรียงขอกราบขอบพระคุณครอบครัวข้าพเจ้าที่คอยให้กำลังใจและสนับสนุนด้านการศึกษาแก่ผู้เรียบเรียงด้วยดีมาตลอด

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
บทที่ 2 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่และปัจจัยโครงสร้าง.....	4
2.1 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่.....	4
2.2 ปัจจัยโครงสร้าง.....	9
2.3 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่และสมบัติทางอุณหพลศาสตร์.....	13
บทที่ 3 ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง.....	20
3.1 ทฤษฎีของออร์นสไตน์-เซอร์นิกเก.....	20
3.2 ผลเฉลยของสมการเปอร์คัส-เยวิก.....	22
บทที่ 4 ผลและการอภิปราย.....	27
4.1 การคำนวณปัจจัยโครงสร้างและสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่.....	27
4.2 การคำนวณฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่.....	38
4.3 การคำนวณสภาพต้านทานไฟฟ้า.....	43
บทที่ 5 สรุปและวิเคราะห์.....	49
รายการอ้างอิง.....	50

	หน้า
บรรณานุกรม.....	54
ภาคผนวก.....	55
ภาคผนวก ก โปรแกรม Mathematica สำหรับคำนวณค่า.....	56
1 สัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง.....	56
2 ปัจจัยโครงสร้าง.....	57
3 สภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่.....	58
4 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู.....	59
5 สภาพต้านทานไฟฟ้า.....	60
ภาคผนวก ข ตารางแสดงความสัมพันธ์ระหว่างหน่วย SI กับหน่วย CGS.....	61
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	62



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 4.1 พารามิเตอร์ของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่ใช้ในการคำนวณ.....	32
ตารางที่ 4.2 สัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงที่ได้จากการคำนวณ.....	36
ตารางที่ 4.3 สภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่ของโลหะเหลวไฮโดรเจน.....	37
ตารางที่ 4.4 สภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่คำนวณโดยใช้แบบจำลอง ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้และแบบจำลองทรงกลมแข็ง.....	47



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 4.1 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 2,200$ K $P = 93$ GPa และ $\eta = 0.46$	32
รูปที่ 4.2 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 2,300$ K $P = 100$ GPa และ $\eta = 0.47$	33
รูปที่ 4.3 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 2,590$ K $P = 120$ GPa และ $\eta = 0.51$	33
รูปที่ 4.4 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 2,780$ K $P = 130$ GPa และ $\eta = 0.52$	34
รูปที่ 4.5 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 3,000$ K $P = 140$ GPa และ $\eta = 0.54$	34
รูปที่ 4.6 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 3,650$ K $P = 160$ GPa และ $\eta = 0.56$	35
รูปที่ 4.7 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 4,400$ K $P = 180$ GPa และ $\eta = 0.59$	35
รูปที่ 4.8 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ เส้นทึบ ที่ $T = 2,200$ K $P = 93$ GPa และ $\eta = 0.46$ เส้นขีด ที่ $T = 2,590$ K $P = 120$ GPa และ $\eta = 0.51$ เส้นไขว้ปลา ที่ $T = 3,000$ K $P = 140$ GPa และ $\eta = 0.54$ เส้นขีด ไขว้ปลา ที่ $T = 4,400$ K $P = 180$ GPa และ $\eta = 0.59$	39
รูปที่ 4.9 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ที่ $T = 2,200$ K $P = 93$ GPa และ $\eta = 0.46$ เส้นทึบ คำนวณโดยใช้ศักร์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ เส้นขีด คำนวณโดยใช้ศักร์ทรงกลมแข็ง.....	41
รูปที่ 4.10 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ที่ $T = 3,000$ K $P = 140$ GPa และ $\eta = 0.54$ เส้นทึบ คำนวณโดยใช้ศักร์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ เส้นขีด คำนวณโดยใช้ศักร์ทรงกลมแข็ง.....	42
รูปที่ 4.11 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ที่ $T = 4,400$ K $P = 180$ GPa และ $\eta = 0.59$ เส้นทึบ คำนวณโดยใช้ศักร์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ เส้นขีด คำนวณโดยใช้ศักร์ทรงกลมแข็ง.....	42

คำอธิบายสัญลักษณ์

N	จำนวนอนุภาคทั้งหมด
V	ปริมาตรของระบบ
T	อุณหภูมิของระบบ
k_B	ค่าคงตัวของโบลท์ซมานน์
$U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$	พลังงานศักย์รวมของระบบ
$P_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$	ความหนาแน่นความน่าจะเป็นหรือการแจกแจงความน่าจะเป็น
$f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$	ปริมาณทางฟิสิกส์ใดๆที่เป็นฟังก์ชันของตำแหน่ง
$\langle \rangle$	การหาค่าเฉลี่ย
$P_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n$	ความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคตัวที่ n ใดๆ
$d_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$	ฟังก์ชันการแจกแจงของ n อนุภาค
Z_N	อินทิกรัลโครงสร้าง
$d_1(\vec{r}_1)$	ฟังก์ชันการแจกแจงของ 1 อนุภาค
ρ	ความหนาแน่นของจำนวนอนุภาค
$g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$	ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ของ n อนุภาค
$g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$	ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่
$r = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 $	ระยะทางสัมพัทธ์ระหว่างคู่อนุภาค
$g(r)$	ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี
\vec{k}_i	เวกเตอร์คลื่นในทิศทางที่เข้าหาอนุภาค
\vec{k}_f	เวกเตอร์คลื่นในทิศทางที่ออกจากอนุภาค
θ	มุมกระเจิง
$f(\theta)$	อำนาจที่กระเจิงจากแต่ละอนุภาค
$A(\theta)$	อำนาจรวมของการกระเจิง
\vec{k}	ผลต่างของเวกเตอร์คลื่นในทิศทางที่เข้าหาและออกจากอนุภาค
\vec{r}_i	เวกเตอร์ตำแหน่งของอนุภาคตัวที่ i
$I(\theta)$	ความเข้มการกระเจิง
$S(k)$	ปัจจัยโครงสร้าง
\vec{R}	พิกัดของจุดศูนย์กลางมวล

\vec{r}	พิกัดสัมพัทธ์ของอนุภาค
$\delta(\vec{k})$	ฟังก์ชันเดลตาดีแรก
$u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$	พลังงานศักย์ระหว่างคู่อนุภาค
Q_N	ฟังก์ชันแบ่งกัน
λ	ความยาวคลื่นเชิงความร้อน
h	ค่าคงตัวของพลังค์
m	มวลของอนุภาค
E	พลังงานภายใน
$\langle U_N \rangle$	ค่าเฉลี่ยของพลังงานศักย์รวม
P	ความดัน
κ_T	สภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่
Z_g	ฟังก์ชันแบ่งกันแบบบัญญัติใหญ่
μ	ศักย์เชิงเคมี
$S(0)$	ปัจจัยโครงสร้างที่ $k \rightarrow 0$
$h(r)$	ฟังก์ชันสหสัมพันธ์รวม
$c(r)$	ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง
V_0	ค่าคงตัวที่เป็นบวก
r	พิสัยของอนุภาค
R	เส้นผ่านศูนย์กลางแกนแข็ง
a	เส้นผ่านศูนย์กลางแกนนุ่ม
$\tau(r)$	ฟังก์ชันที่ไม่ทราบ
η	อัตราส่วนบวรจุ
C_0, C_1, C_2, C_4	สัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง
$H(k)$	การแปลงฟูริเยร์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์รวม
$C(k)$	การแปลงฟูริเยร์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง
$C(k=0)$	การแปลงฟูริเยร์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงที่ $k \rightarrow 0$
z	ตัวเลขโคออดิเนชัน
r_1	ตำแหน่งของยอดแกก
\vec{E}	สนามไฟฟ้า
τ	เวลาผ่อนคลาย
\vec{v}_D	ความเร็วลอยเลื่อน

m	มวลของอิเล็กตรอน
e	ประจุของอิเล็กตรอน
\bar{J}	ความหนาแน่นกระแส
n	ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน
σ	สภาพนำไฟฟ้า
ρ	สภาพต้านทานไฟฟ้า
Λ	วิถีเสรีเฉลี่ย
v_F	ความเร็วแฟร์มี
k_F	รัศมีแฟร์มี
N_i	จำนวนสิ่งเจือปนอื่นๆที่ไม่ใช่อิเล็กตรอนอิสระ
$\xi(\theta)$	ภาคตัดขวางของการกระเจิง
ε_F	พลังงานแฟร์มี
$U(k)$	ศักย์เทียบในปริภูมิโมเมนตัม
$U_d(k)$	ศักย์คู่ทางตรง
$U_i(k)$	ศักย์คู่ทางอ้อม
Z	เลขอะตอม
$\varepsilon(k)$	ฟังก์ชันไดอิเล็กทริก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

ของเหลวเป็นสถานะที่อยู่ระหว่างแก๊สกับของแข็งเพราะฉะนั้นเป็นเรื่องไม่ง่ายที่เราจะเข้าใจถึงพฤติกรรมของของเหลว ของเหลวเป็นระบบหลายอนุภาคที่มีการแจกแจงตัวของอนุภาคในระบบเป็นแบบสุ่ม ลักษณะพื้นฐานที่สำคัญของของเหลวคือเป็นระบบที่มีความเป็นระเบียบพิสัยใกล้ (short-range order) ซึ่งจะแตกต่างจากความเป็นระเบียบพิสัยไกล (long-range order) ที่ปรากฏในโครงสร้างที่เป็นผลึกของของแข็ง ปริมาณที่เหมาะสมที่ใช้ในการอธิบายความเป็นระเบียบพิสัยใกล้ คือ ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ (pair distribution function) ซึ่งเป็นปริมาณที่บอกถึงสหสัมพันธ์ (correlation) ระหว่างอนุภาคเนื่องจากอันตรกิริยาของอนุภาคในระบบและความน่าจะเป็นเฉลี่ยที่จะพบอนุภาคถัดไปจากอนุภาคที่เป็นศูนย์กลาง นั้นหมายความว่าเราสามารถหาโครงสร้างคร่าวๆของระบบจากฟังก์ชันนี้ ปริมาณนี้ยังสัมพันธ์กับปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ที่สำคัญเช่น ความดัน พลังงานภายใน เป็นต้น เราสามารถหาฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ได้จากการทดลอง การทดลองที่ใช้ในการหาค่าของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ คือ การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์หรือการกระเจิงของนิวตรอน ทำให้เราสามารถเปรียบเทียบปริมาณทางทฤษฎีกับผลการทดลองหรือตรวจสอบความถูกต้องของตัวทฤษฎีโดยผ่านฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่นี้ สิ่งที่เราสนใจคือการศึกษาระบบที่เป็นของเหลวอย่างง่าย (simple liquid) เพราะฉะนั้นเราจึงจำเป็นต้องรู้ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ของระบบ ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เราจะคำนวณฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่โดยใช้วิธีการแก้สมการของออร์นสไตน์-เซอร์นิก (Ornstein-Zernike) [1] และอาศัยการประมาณแบบเพอร์คัส-เยวิก (Percus-Yevick) [2] และใช้ศักย์ระหว่างอนุภาคที่ประกอบเป็นของเหลวมีลักษณะเป็นศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ (collapsing hard sphere potential) ซึ่งน่าจะใกล้เคียงกับศักย์จริงมากกว่าศักย์แบบทรงกลมแข็ง (hard sphere potential) ที่มีผู้คำนวณปริมาณนี้มาก่อนแล้ว ถึงแม้ว่าฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่จะสามารถหาได้จากการทดลองแต่สำหรับของเหลวบางชนิดเราไม่สามารถหาค่านี้ได้เช่น โลหะเหลวไฮโดรเจน (liquid metallic hydrogen) ดังนั้นเราจึงต้องอาศัยผลของการคำนวณจากทางทฤษฎีมาใช้ ในกรณีนี้การหาฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ทางทฤษฎีจึงมีความสำคัญเป็นพิเศษ วัตถุประสงค์หลักของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้คือ การคำนวณค่าฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่และปัจจัยโครงสร้าง (structure factor) สำหรับของเหลวอย่างง่ายออกมา ของเหลวอย่างง่ายที่เราสนใจในที่นี้คือ โลหะเหลวไฮโดรเจน ความ

เป็นไปได้ที่จะมีโลหะไฮโดรเจนนั้นได้ถูกทำนายไว้เป็นครั้งแรกโดย วิกเนอร์และฮันติงตัน (Wigner and Huntington) [3] เมื่อปี ค.ศ. 1935 โดยพวกเขาคิดว่าไฮโดรเจนที่อยู่ในสภาวะโมเลกุลสองอะตอมซึ่งไม่สามารถนำไฟฟ้าได้นั้น เมื่อได้รับความดันสูงๆจะสามารถเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนที่อยู่ในสภาวะอะตอมเดี่ยวและสามารถนำไฟฟ้าได้ แต่การค้นพบโลหะไฮโดรเจนจริงๆนั้นเกิดขึ้นในปี ค.ศ. 1996 โดย เวียร์และคณะ (Weir et. al.) [4] พวกเขาได้พยายามหาว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของไฮโดรเจนนั้นขึ้นกับ ความหนาแน่น อุณหภูมิ และ ความดันอย่างไร ในการทดลองพวกเขาได้ทำการกระแทกไฮโดรเจนโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะที่เป็นของเหลวอย่างแรงที่ความดัน 93 -180 GPa อุณหภูมิ 2,200-4,400 K ความหนาแน่นที่คำนวณออกมาได้อยู่ในช่วง 0.28-0.36 mol / cm³ และจากการสังเกตของพวกเขาพบว่าที่ ความดัน 140 GPa อุณหภูมิ 3,000 K ไฮโดรเจนเหลวเกิดการแปรสภาพจากฉนวนไปเป็นโลหะ โดยที่สภาพต้านทานเหลือเพียง 500 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ซึ่งถือว่าอยู่ในช่วงของความเป็นโลหะและคงตัวต่อไปเช่นนี้เมื่อเพิ่มความดันไปจนถึง 180 GPa ซึ่งเป็นความดันสูงสุดที่ใช้ในการทดลอง สิ่งที่น่าสนใจจากการทดลองนี้คือ การแปรสภาพจากฉนวนเป็นโลหะนั้นเกิดขึ้นได้อย่างไร เพราะฉะนั้นเราจำเป็นต้องรู้โครงสร้างของโลหะเหลวไฮโดรเจนนี้เพื่อตอบคำถามที่เราสงสัย ปริมาณที่เป็นตัวกำหนดโครงสร้างในของเหลวก็คือ ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ เพราะฉะนั้นในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เราจะคำนวณค่าฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่และปัจจัยโครงสร้างของโลหะเหลวไฮโดรเจนออกมาโดยใช้ฟังก์ชันสหสัมพันธ์แบบทางตรงที่คำนวณโดยเคลบานอฟและคณะ (Klebanov et. al.) [5] ซึ่งในปี ค.ศ. 2007 เคลบานอฟและคณะ ได้ศึกษาระบบที่อนุภาคที่มีอันตรกิริยาระหว่างกันเป็นแบบศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ โดยใช้การประมาณแบบเปอร์คัส-เยวิก และอยู่บนพื้นฐานเดียวกันกับงานของเวอร์เทม (Wertheim) [6,7] ทำให้พวกเขาได้ผลเฉลยของสมการเปอร์คัส-เยวิก สำหรับระบบที่มีความยุ่งยากและเหมือนจริงของศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ ซึ่งผลเฉลยดังกล่าวก็คือ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง (direct correlation function) โดยที่สัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงนี้อยู่ในรูปของระบบสมการพหุนามไม่เชิงเส้น จากผลเฉลยนี้ทำให้พวกเขาสามารถหาสมการสภาวะ (equation of state) ของศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้นี้ออกมาด้วย ศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้เป็นที่สนใจมากในสาขาฟิสิกส์ของสสารควบแน่น โดยประยุกต์ศักย์แบบนี้เพื่อศึกษาระบบอย่างเช่น การเปลี่ยนวัฏภาคของเหลว-ของเหลว (liquid-liquid phase transitions) [8] การสร้างตัวแบบเชิงคณิตศาสตร์ของ

การเปลี่ยนวิภาคสมสัณฐาน (mathematical modeling of isomorphic phase transitions) การแปลงในระบบคอลลอยด์ (transformations in colloid systems) การศึกษาของการรวมเส้นโค้ง (the study of the fusion curve) [9] เป็นต้น ในบทที่ 2 เราจะกล่าวถึงที่มาและความสำคัญ ของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่และปัจจัยโครงสร้าง ในบทที่ 3 เราจะกล่าวถึงทฤษฎีที่ใช้ในการ คำนวณค่าฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่และงานของเคลบานอฟและคณะ ในส่วนที่เรานำมาใช้ใน วิทยานิพนธ์ของเรา ในบทที่ 4 เราทำการคำนวณค่าฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ ปัจจัยโครงสร้าง สภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal compressibility) และสภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะ เหลวไฮโดรเจน โดยใช้ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงของศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้จากงานของ เคลบานอฟและคณะ ซึ่งเริ่มจากการแก้ระบบสมการของสัมประสิทธิ์โดยการแปลงพารามิเตอร์ ต่างๆในระบบสมการให้เป็นตัวเลขทั้งหมดเพื่อความสะดวกและเป็นไปได้ในการแก้ระบบสมการ โดยพารามิเตอร์ที่จะแปลงอาศัยข้อมูลที่ได้จากการทดลองของโลหะเหลวไฮโดรเจน และ พารามิเตอร์ของศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ที่เราสร้างขึ้นมาต่อจากนั้นเราจะใช้สัมประสิทธิ์ที่ได้ จากการแก้ระบบสมการนี้และพารามิเตอร์ที่กล่าวถึงไปแล้วนำไปคำนวณหาปริมาณต่างๆของ โลหะเหลวไฮโดรเจนที่เราได้กล่าวมาแล้วในตอนต้น และสุดท้ายเราจะสรุปผลการคำนวณหลักๆที่ เราคำนวณได้ในบทที่ 5

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่และปัจจัยโครงสร้าง

ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่และปัจจัยโครงสร้าง เป็นปริมาณที่มีความสำคัญมากในทฤษฎีของของเหลว เพราะว่าทั้งสองปริมาณนี้เป็นตัวกำหนดลักษณะเฉพาะที่ปรากฏในของเหลวและเราสามารถหาปริมาณทั้งสองนี้ได้จากการทดลองอีกด้วย การทดลองที่ใช้ในการหาค่าปริมาณทั้งสองนี้คือ การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์หรือการกระเจิงของนิวตรอน ในบทนี้เราจะกล่าวถึง ที่มา ความสำคัญ และความสัมพันธ์ของปริมาณทั้งสองนี้กับปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ที่สำคัญๆ หัวข้อ 2.1 จะกล่าวถึงที่มาของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่จากทฤษฎีกลศาสตร์เชิงสถิติ หัวข้อ 2.2 จะกล่าวถึงที่มาของปัจจัยโครงสร้างจากการทดลองการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์และความสัมพันธ์กับฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ หัวข้อ 2.3 จะกล่าวถึงความสัมพันธ์ของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่กับปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ที่สำคัญ

2.1 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่

ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่เป็นปริมาณที่มีความสำคัญมากเพราะฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่นี้บรรยายถึงพฤติกรรมของของเหลวที่อนุภาคมีลักษณะเป็นสมมาตรทรงกลมได้อย่างสมบูรณ์ เราสามารถหาปริมาณนี้ได้จากการทดลองและปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ที่สำคัญของระบบก็สามารถคำนวณออกมาได้เมื่อเรารู้ฟังก์ชันนี้ เพื่อที่จะให้ได้มาซึ่งฟังก์ชันนี้ เราจะเริ่มพิจารณาระบบที่เราสนใจซึ่งเป็นระบบของของเหลวที่อยู่ในสภาพสมดุล ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคจำนวน N อนุภาค อยู่ในปริมาตร V และอุณหภูมิ T ในเอ็นเซมเบิลแบบแบบบัญญัติ (canonical ensemble) ความน่าจะเป็นที่จะพบโครงแบบ (configuration) ของระบบ N อนุภาค อยู่ในปริมาตร V คือ อนุภาคตัวที่ 1 อยู่ในปริมาตร $d\vec{r}_1$ ที่ตำแหน่ง \vec{r}_1 อนุภาคตัวที่ 2 อยู่ในปริมาตร $d\vec{r}_2$ ที่ตำแหน่ง \vec{r}_2 และอนุภาคตัวที่ N อยู่ในปริมาตร $d\vec{r}_N$ ที่ตำแหน่ง \vec{r}_N เขียนได้เป็น

$$P_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N = \frac{\exp(-\beta U_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N}{\int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N} \quad (2.1)$$

โดย $\beta = 1/k_B T$ ซึ่ง k_B คือ ค่าคงตัวของโบลท์ซมานน์ และ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ของระบบ ส่วน $U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ คือ พลังงานศักย์รวมของทั้งระบบที่ขึ้นกับตำแหน่งของอนุภาค และ

$P_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ คือ ความหนาแน่นความน่าจะเป็น หรือ การแจกแจงความน่าจะเป็น ซึ่งมีเงื่อนไขการนอร์มัลไลซ์เป็น

$$\int \cdots \int P_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N = 1 \quad (2.2)$$

สำหรับปริมาณทางฟิสิกส์ $f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ ใดๆที่เป็นฟังก์ชันของตำแหน่ง จากความหนาแน่นความน่าจะเป็นหรือ การแจกแจงความน่าจะเป็นในสมการ (2.1) เราสามารถหาค่าเฉลี่ยในเอ็นเซมเบิลนี้ได้เป็น

$$\langle f \rangle = \int \cdots \int f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) P_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \quad (2.3)$$

โดยที่ $\langle \rangle$ หมายถึง การหาค่าเฉลี่ยเทียบกับการแจกแจงความน่าจะเป็น สิ่งที่เราสนใจจะศึกษาจากระบบของของเหลวคือ การแจกแจงตัวของอนุภาคในระบบเพราะฉะนั้นเราจำเป็นต้องทราบความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคในตำแหน่งต่างๆของระบบ ซึ่งปริมาณที่จะบอกถึงความน่าจะเป็นนี้ก็คือ ฟังก์ชันการแจกแจงของอนุภาค (particle distribution function) ซึ่งเราสามารถหาได้จากการคำนวณหาความน่าจะเป็น $P_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n$ ที่จะพบตำแหน่งของอนุภาคตัวที่ 1 อยู่ในปริมาตร $d\vec{r}_1$ รอบๆค่า \vec{r}_1 ตำแหน่งของอนุภาคตัวที่ 2 อยู่ในปริมาตร $d\vec{r}_2$ รอบๆค่า \vec{r}_2 หรือตำแหน่งของอนุภาคตัวที่ n ใดๆก็ได้ที่เราสนใจอยู่ในปริมาตร $d\vec{r}_n$ รอบๆค่า \vec{r}_n โดยจะหา $P_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ ได้โดยการอินทิเกรตฟังก์ชันความหนาแน่นความน่าจะเป็นสมการ (2.1) ที่ว่าทุกตำแหน่งของอนุภาคยกเว้นตำแหน่งของอนุภาคที่เราสนใจนั้นคือ

$$P_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n = \left(\int \cdots \int P_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N \right) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n \quad (2.4)$$

$$= \frac{\int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{\int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n \quad (2.5)$$

แต่เนื่องจากระบบของเราประกอบด้วยอนุภาคที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการ เพราะฉะนั้นความน่าจะเป็น $d_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n$ ที่จะพบอนุภาคตัวใดๆโดยไม่ได้เจาะจงที่ตำแหน่งต่างๆจึงเป็น

$$d_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!} P_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n \quad (2.6)$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{\int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n \quad (2.7)$$

ดังนั้น

$$d_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{Z_N} \quad (2.8)$$

โดย

$$Z_N = \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \quad (2.9)$$

และฟังก์ชัน $d_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ มีเงื่อนไขการนอร์มไลซ์เป็น

$$\int \cdots \int d_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (2.10)$$

โดยที่ฟังก์ชัน Z_N เรียกว่า อินทิกรัลโครงแบบ (configuration integral) ส่วนฟังก์ชัน $d_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ เรียกว่า ฟังก์ชันการแจกแจงของ n อนุภาค (n-particle distribution function) ซึ่งความหมายของฟังก์ชันนี้ก็คือ บอกถึงความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาค n อนุภาค โดยเลือกมาจากจำนวนอนุภาค N อนุภาค (อนุภาคตัวใดก็ได้) ซึ่งมีอยู่ด้วยกันทั้งหมด $N!/(N-n)!$ วิธีที่อนุภาคจะสลับตำแหน่งกันได้ อยู่ที่ตำแหน่ง \vec{r}_1 ถึง \vec{r}_n โดยไม่คำนึงถึงการแจกแจงของอนุภาคจำนวน $N-n$ อนุภาคที่เหลืออยู่ในระบบ สำหรับฟังก์ชันการแจกแจงที่ง่ายที่สุดคือ ฟังก์ชันการแจกแจงของอนุภาคจำนวน 1 อนุภาค ซึ่งในกรณีของผลึกของของแข็ง $d_1(\vec{r}_1)$ จะเป็นฟังก์ชันที่เป็นคาบของ \vec{r}_1 พร้อมกับมียอดแหลมที่จุดแลตทิซ แต่ในกรณีของของเหลวที่นั้นถูกสมมติให้มีสมบัติเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) และเหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) ทำให้ $d_1(\vec{r}_1)$ ไม่ขึ้นกับทิศทางของ \vec{r}_1 เพราะฉะนั้น $d_1 = N/V = \rho$ ซึ่งก็คือความหนาแน่นของจำนวนอนุภาค (number density of particle) ของระบบนั่นเอง ขณะที่กรณีระบบที่อนุภาคองค์ประกอบไม่มีอันตรกิริยาต่อกันซึ่งก็คือกรณีของแก๊สอุดมคติ (ideal gas) หรือกรณีของของเหลวที่ระยะห่าง

ระหว่างอนุภาคหลายๆทำให้การแจกแจงของอนุภาคในระบบเป็นแบบสุ่มไม่ขึ้นแก่กัน ความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคตัวที่ 1 อยู่ในปริมาตร $d\vec{r}_1$ ที่ตำแหน่ง \vec{r}_1 อนุภาคตัวที่ 2 อยู่ในปริมาตร $d\vec{r}_2$ ที่ตำแหน่ง \vec{r}_2 และอนุภาคตัวที่ n อยู่ในปริมาตร $d\vec{r}_n$ ที่ตำแหน่ง \vec{r}_n เป็น

$$P_n d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n = \frac{d\vec{r}_1}{V} \frac{d\vec{r}_2}{V} \cdots \frac{d\vec{r}_n}{V} \quad (2.11)$$

ดังนั้น

$$d_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n = d_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d_1(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \cdots d_1(\vec{r}_n) d\vec{r}_n \quad (2.12)$$

$$d_n = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{V^n} = \rho^n \frac{N!}{N^n (N-n)!} \quad (2.13)$$

เมื่อ $N \rightarrow \infty$ เราพบว่า $d_n = \rho^n$ หมายความว่า เป็นกรณีของระบบที่ตำแหน่งของอนุภาคไม่ขึ้นแก่กันหรืออนุภาคไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน ดังนั้นความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคที่ตำแหน่งต่างๆในระบบจะหาได้จากความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคแต่ละตัวที่ตำแหน่งนั้นๆคูณกัน n พจน์ แต่ถ้าระบบที่กำลังพิจารณาไม่ได้เป็นแบบอุดมคติคืออนุภาคในระบบมีอันตรกิริยาต่อกันย่อมทำให้ $d_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ แตกต่างไปจากกรณีของอุดมคติ การพิจารณาข้างต้นจึงนำไปสู่การนิยามฟังก์ชันสหสัมพันธ์ $g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ สำหรับกรณีที่ไม่มีอันตรกิริยาซึ่งก็คือกรณีที่ตัวเอง $g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ สัมพันธ์กับ $d_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ ตามนี้

$$d_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.14)$$

ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ $g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ ก็คือค่าของส่วนที่เบี่ยงเบนไปจากกรณีของอุดมคติซึ่งบ่งบอกว่าระบบที่กำลังพิจารณาอยู่นั้นตำแหน่งของอนุภาคขึ้นแก่กันหรือไม่ ถ้าตำแหน่งของอนุภาคไม่ขึ้นแก่กันฟังก์ชันนี้จะมีค่าคงที่เท่ากับ 1 หรือกล่าวอีกประการหนึ่งได้ว่าอนุภาคไม่มีสหสัมพันธ์ต่อกัน แต่ถ้าตำแหน่งของอนุภาคขึ้นแก่กันฟังก์ชันนี้จะมีค่าไม่เท่ากับ 1 หรือกล่าวอีกประการหนึ่งได้ว่าอนุภาคมีสหสัมพันธ์ต่อกัน จากสมการ (2.8) และสมการ (2.14) จะได้

$$g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{Z_N} \quad (2.15)$$

หรือในกรณีที่ $N \rightarrow \infty$

$$g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{V^n \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{Z_N} \quad (2.16)$$

จากสมการ (2.15) และสมการ (2.16) เมื่อพิจารณากรณีของแก๊สอุดมคติซึ่ง $U_N = 0$ อนุภาคไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน เราสามารถแสดงได้ว่า $g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = 1$ ส่วนกรณีของอนุภาคมีอันตรกิริยาต่อกัน การแจกแจงตัวของอนุภาคที่ง่ายที่สุดคือ การแจกแจงตัวของ 2 อนุภาค เพราะฉะนั้นจากสมการ (2.15) และสมการ (2.16) เราจะได้ฟังก์ชันการแจกแจงตัวของ 2 อนุภาค เป็น

$$g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{V^2 (N-1) \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \cdots d\vec{r}_N}{N Z_N} \quad (2.17)$$

หรือในกรณีที่ $N \rightarrow \infty$

$$g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{V^2 \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \cdots d\vec{r}_N}{Z_N} \quad (2.18)$$

โดยที่ $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ เรียกว่า ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ ในระบบที่เป็นของเหลวนั้นถูกสมมติให้มีสมบัติเป็นเนื้อเดียวกัน และเหมือนกันในทุกทิศทาง ดังนั้น $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ จะขึ้นกับระยะทางสัมพัทธ์ $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ ระหว่างอนุภาคตัวที่ 1 และอนุภาคตัวที่ 2 เท่านั้น ทำให้เราสามารถเขียน $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ได้เป็น $g(r)$ ซึ่งเราจะเรียกฟังก์ชันนี้ว่า ฟังก์ชันการแจกแจงเชิงรัศมี (radial distribution function) ความหมายทางฟิสิกส์ของฟังก์ชันนี้ คือ เป็นปริมาณที่บอกถึงสัดส่วนระหว่างอนุภาคเนื่องจากอันตรกิริยาของอนุภาคในระบบและความน่าจะเป็นเฉลี่ยที่จะพบอนุภาคถัดไปที่ระยะทาง r จากอนุภาคที่เป็นศูนย์กลางหมายความว่าเราสามารถหาโครงสร้างคร่าวๆ ของระบบได้จากฟังก์ชันอันนี้ ดังที่กล่าวไปแล้วว่าในกรณีของแก๊สอุดมคติ ซึ่งอนุภาคไม่มีสัดส่วนต่อกัน ค่า $g(r) = 1$ ที่ทุกค่าของ r ส่วนกรณีของระบบที่อนุภาคมีสัดส่วนต่อกันพบว่าค่าของ $g(r) \rightarrow 0$ เมื่อ $r \rightarrow 0$ ค่านี้นับบอกว่าอนุภาคไม่สามารถทะลุเข้าไปยังบริเวณนี้ได้เนื่องจากมีแรงผลักระหว่างอนุภาคอย่างรุนแรงเพราะว่าที่ตำแหน่งนี้มีอนุภาคอยู่แล้วและค่าของ $g(r)$ จะแกว่งขึ้นลงรอบๆ 1 และลู่เข้าสู่ 1 เมื่อระยะระหว่างอนุภาค r เข้าใกล้อนันต์ ที่ตำแหน่งยอดแรกของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่บอกถึงความน่าจะเป็นที่มากที่สุดที่จะพบจำนวนอนุภาคเพื่อนบ้านที่

ใกล้ที่สุดถัดจากอนุภาคที่เป็นศูนย์กลาง ที่ตำแหน่งยอดที่สองของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคูบอก ถึงความน่าจะเป็นถัดมาที่จะพบจำนวนอนุภาคเพื่อนบ้านที่ใกล้ที่สุดถัดไปส่วนยอดถัดไปก็บอกถึงความน่าจะเป็นที่จะพบจำนวนอนุภาคเพื่อนบ้านถัดไป เมื่อระยะระหว่างอนุภาคจากอนุภาคที่เป็นศูนย์กลางเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆจน $r \rightarrow \infty$ ทำให้ $g(r) \rightarrow 1$ หมายความว่าไม่มีสหสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคเกิดขึ้นหรือตำแหน่งของอนุภาคไม่ขึ้นแก่กันสิ่งนี้จะไปสอดคล้องในกรณีของแก๊สอุดมคติ

2.2 ปัจจัยโครงสร้าง

ปัจจัยโครงสร้างเป็นปริมาณที่มีความสำคัญไม่ด้อยไปกว่าฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู ปัจจัยโครงสร้างเป็นตัววัดสหสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของอนุภาคในระบบ นอกจากนี้ปัจจัยโครงสร้างยังเป็นปริมาณที่ถูกใช้ศึกษาสมบัติทางอุณหพลศาสตร์และสมบัติการขนส่ง (transport property) ของของเหลว ปัจจัยโครงสร้างสามารถหาได้จากการทดลอง การทดลองที่ใช้ในการหาค่าปริมาณนี้คือ การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์หรือการกระเจิงของนิวตรอน และปัจจัยโครงสร้างยังไปสัมพันธ์กับฟังก์ชันการแจกแจงแบบคูผ่านการแปลงฟูริเยร์ (Fourier transform) ซึ่งเราจะแสดงให้เห็นในหัวข้อนี้ โดยในที่นี้เราจะใช้การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์มาพิจารณา เพราะพลังงานของโฟตอนมีค่ามากเมื่อเทียบกับพลังงานความร้อน (thermal energy) ของอนุภาคในของเหลว ทำให้พลังงานของโฟตอนที่กระเจิงออกมาหลังการชนกับอนุภาคในของเหลวมีค่าเกือบจะเท่าเดิม ทำให้เราสามารถประมาณได้ว่าการกระเจิงที่เกิดขึ้นเป็นการกระเจิงแบบยืดหยุ่น เมื่อลำโฟตอนที่ฉายไปยังเป้า (ระบบอนุภาคในของเหลว) ซึ่งอยู่ในทิศทางของเวกเตอร์ \vec{k}_i ชนกับเป่าก็กระเจิงทำมุม θ กับทิศทางเดิมและอยู่ในทิศทางของเวกเตอร์ \vec{k}_f เพื่อความง่ายเราคิดว่า การกระเจิงของแต่ละโฟตอนที่กระเจิงไปเป็นมุมต่างๆเกิดจากการกระเจิงกับอนุภาคที่เป็นเป้าเพียงอนุภาคเดียว และครั้งเดียวเท่านั้น อำพันรวม (total amplitude) ของการกระเจิง $A(\theta)$ จะถูกกำหนดโดยผลรวมของอำพันของโฟตอนที่กระเจิงจากแต่ละอนุภาค $f(\theta)$ กล่าวคือ

$$A(\theta) = \sum_{i=1}^N f(\theta) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \quad (2.19)$$

โดยที่ $\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ คือ ผลต่างของเวกเตอร์คลื่นของโฟตอนในทิศทางที่เคลื่อนที่เข้าหาและออกจากอนุภาคที่ถูกกระเจิง ส่วนเวกเตอร์ \vec{r}_i คือ ตำแหน่งของอนุภาคตัวที่ i ความเข้มการกระเจิง

(scattering intensity) ของโฟตอน $I(\theta)$ จะแปรผันโดยตรงกับ $|A(\theta)|^2$ สามารถหาได้จากการเฉลี่ยจากทุกโครงแบบของระบบ ดังนี้

$$I(\theta) = \langle |A(\theta)|^2 \rangle \quad (2.20)$$

$$= |f(\theta)|^2 \left\langle \left| \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \right\rangle \quad (2.21)$$

$$= |f(\theta)|^2 \left\langle \sum_{i,j=1}^N \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \right\rangle \quad (2.22)$$

จากสมการ (2.22) จะเห็นว่าความเข้มการกระเจิงของโฟตอนที่เรารู้วัดได้นั้นแปรผันโดยตรงกับปริมาณที่ขึ้นกับตำแหน่งของอนุภาคในระบบ ปริมาณดังกล่าวถูกเรียกว่า ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ซึ่งนิยามโดยสมการ

$$S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \right\rangle \quad (2.23)$$

ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ เป็นปริมาณที่บอกถึงสหสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของอนุภาคในระบบ หรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งได้ว่าเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงโครงสร้างของระบบนั้นๆว่าเป็นอย่างไร โดยปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ยังไปสัมพันธ์กับฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ซึ่งสามารถพิสูจน์ได้ดังนี้ เราเริ่มจากแยกผลบวกสองครั้งจากสมการของปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ สร้างข้างบนซึ่งประกอบด้วย N พจน์เมื่อ $i = j$ และ $N(N-1)$ เมื่อ $i \neq j$ จากนั้นก็หาค่าเฉลี่ยทั่วทุกโครงแบบโดยใช้เอ็นเซมเบิลแบบบัญญัติ เราจะได้

$$S(k) = 1 + \frac{N(N-1)}{N} \left\langle \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] \right\rangle \quad (2.24)$$

$$= 1 + \frac{N(N-1)}{N} \frac{\int \cdots \int \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N}{Z_N} \quad (2.25)$$

เมื่อใช้นิยามของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่สมการ (2.18) เราสามารถเขียนสมการ (2.25) ได้เป็น

$$S(k) = 1 + \frac{1}{N} \int N(N-1) \frac{\int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_3 \cdots d\vec{r}_N}{Z_N} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.26)$$

$$= 1 + \frac{1}{N} \int \rho^2 g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.27)$$

เนื่องจากระบบของของเหลวที่เราพิจารณาคือเป็นแบบเนื้อเดียวกันและเหมือนกันในทุกทิศทางทำให้ $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ขึ้นอยู่กับระยะทางสัมพัทธ์ $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ ระหว่างอนุภาคเท่านั้น เปลี่ยนพิกัดจาก \vec{r}_1, \vec{r}_2 ไปเป็นพิกัดของจุดศูนย์กลางมวล $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$ และพิกัดสัมพัทธ์ของอนุภาค $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ จากนั้นก็ทำการอินทิเกรตเทียบกับจุดศูนย์กลางมวลจะได้

$$S(k) = 1 + \frac{1}{N} \int d\vec{R} \int \rho^2 g(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.28)$$

$$= 1 + \frac{1}{N} V \int \rho^2 g(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.29)$$

$$= 1 + \rho \int g(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.30)$$

เมื่อเราตัดส่วนที่กระเจิงไปข้างหน้า $\vec{k} = 0$ ออกไปจากปัจจัยโครงสร้าง ดังนั้นสมการ (2.30) เขียนใหม่ได้เป็น

$$S(k) - 1 = \rho \int [g(r) - 1] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} + \rho \int \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.31)$$

$$= \rho \int [g(r) - 1] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} + \rho (2\pi)^3 \delta(\vec{k}) \quad (2.32)$$

$\delta(\vec{k})$ ในพจน์ที่สองของสมการ (2.32) ไม่มีความหมายเพราะมีค่าเป็นศูนย์เมื่อวัดความเข้มของการกระเจิงในทิศที่ไม่กระเจิงไปข้างหน้า ยกเว้นในทิศที่กระเจิงไปข้างหน้า $\vec{k} = 0$ ทำให้สามารถเขียนสมการของปัจจัยโครงสร้างใหม่ได้เป็น

$$S(k) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.33)$$

จากสมการ (2.33) จะเห็นว่าเราสามารถหาปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ จากการแปลงฟูริเยร์ของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ และปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ยังบ่งบอกถึงสหสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของอนุภาคในของเหลว เราสามารถเขียนสมการของปัจจัยโครงสร้างได้ในอีกรูปหนึ่งโดย

การอินทิเกรตสมการ (2.33) ในส่วนที่ขึ้นกับมุมออกไปได้เพราะของเหลวที่เราพิจารณาเหมือนกันในทุกทิศทาง นั่นคือ

$$S(k) = 1 + \rho \int_0^\infty \int_0^\pi [g(r) - 1] \exp(ikr \cos \theta) r^2 \sin \theta d\theta dr \int_0^{2\pi} d\phi \quad (2.34)$$

$$= 1 + 2\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \int_{-1}^1 \exp(ikr \cos \theta) d(\cos \theta) dr \quad (2.35)$$

$$= 1 + 2\pi\rho \int_0^\infty r [g(r) - 1] \frac{2}{k} \left[\frac{\exp(ikr) - \exp(-ikr)}{2i} \right] dr \quad (2.36)$$

$$= 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin kr}{k} r dr \quad (2.37)$$

ส่วนฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ก็หาได้จากการแปลงฟูริเยร์ผกผันของปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ดังนี้

$$g(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \int [S(k) - 1] \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{k} \quad (2.38)$$

$$= 1 + \frac{1}{8\pi^3 \rho} \int_0^\infty \int_0^\pi [S(k) - 1] \exp(-ikr \cos \theta) k^2 \sin \theta d\theta dk \int_0^{2\pi} d\phi \quad (2.39)$$

$$= 1 + \frac{1}{4\pi^2 \rho} \int_0^\infty [S(k) - 1] k^2 \int_{-1}^1 \exp(-ikr \cos \theta) d(\cos \theta) dk \quad (2.40)$$

$$= 1 + \frac{1}{4\pi^2 \rho} \int_0^\infty k [S(k) - 1] \frac{2}{r} \left[\frac{\exp(ikr) - \exp(-ikr)}{2i} \right] dk \quad (2.41)$$

$$= 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^\infty [S(k) - 1] \frac{\sin kr}{r} k dk \quad (2.42)$$

จากที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นว่าเราสามารถทำการทดลองการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์หาค่าของปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ได้และเมื่อทำการแปลงฟูริเยร์ผกผันของปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ นี้ เราก็จะได้

ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ออกมา ในหัวข้อต่อไปเราจะแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ กับปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ที่สำคัญๆ พอสังเขป

2.3 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ และ สมบัติทางอุณหพลศาสตร์

ในทฤษฎีกลศาสตร์เชิงสถิติบอกว่าเมื่อเรารู้ฟังก์ชันแบ่งกัน (partition function) ของระบบ เราจะสามารถหาปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ของระบบได้ทุกปริมาณ แต่การหาค่าฟังก์ชันแบ่งกันนั้นไม่่ง่ายนักสำหรับระบบที่อนุภาคมีอันตรกิริยาต่อกัน ปัญหาก็คือรูปแบบของอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นหรือรูปแบบของพลังงานศักย์นั่นเอง เพราะว่าการหาฟังก์ชันแบ่งกันนั้นจะเหลือความยุ่งยากเพียงแค่การคำนวณอินทิกรัลโครงแบบเท่านั้น ดังนั้นเพื่อความสะดวกและง่ายในการคำนวณเราจึงกำหนดรูปแบบของพลังงานศักย์ของระบบที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคดังนี้คือให้พลังงานศักย์ของระบบสามารถเขียนได้ในรูปผลรวมของอันตรกิริยาระหว่างคู่อนุภาคทุกคู่ในระบบ หรือ

$$U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (2.43)$$

เมื่อ $u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ คือ พลังงานศักย์ระหว่างคู่อนุภาค i และอนุภาค j และกำหนดให้ศักย์ระหว่างคู่อนุภาคนั้นขึ้นอยู่กับระยะทางสัมพัทธ์ระหว่างคู่อนุภาคนั้นโดยไม่ขึ้นกับ ความดัน P ปริมาตร V และอุณหภูมิ T ของระบบ ดังนี้

$$U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (2.44)$$

โดยที่ $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ต่อไปเราจะแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ กับปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ที่สำคัญๆ เริ่มจากฟังก์ชันแบ่งกันในเอ็นเซมเบิลแบบบัญญัติสำหรับระบบที่อนุภาคมีอันตรกิริยาต่อกัน นั่นคือ

$$Q_N = \frac{Z_N}{N! \lambda^{3N}} \quad (2.45)$$

เมื่อ Z_N คือ อินทิกรัลโครงแบบที่นิยามตามสมการ (2.9) และ $\lambda = (h^2 \beta / 2\pi m)^{1/2}$ คือ ความยาวคลื่นเชิงความร้อน (thermal wavelength) ส่วน h และ m คือ ค่าคงตัวของพลังค์ และ มวลของ

อนุภาค ตามลำดับ เราจะเริ่มคำนวณจากพลังงานภายใน E ในเอ็นเซมเบิลแบบบัญญัติพลังงาน ภายในของระบบจะสัมพันธ์กับฟังก์ชันแบ่งกันเป็น

$$E = - \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta} \right)_{N,V} \quad (2.46)$$

ใช้นิยามของฟังก์ชันแบ่งกันตามสมการ (2.45) จะได้ $\ln Q_N = \ln Z_N - 3N \ln \lambda - \ln N!$ และแทนค่า $\ln Q_N$ ที่ได้ในสมการ (2.46) จะได้

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T - \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \quad (2.47)$$

$$= \frac{3}{2} Nk_B T + \frac{1}{Z_N} \int \cdots \int U_N \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \quad (2.48)$$

$$= \frac{3}{2} Nk_B T + \langle U_N \rangle \quad (2.49)$$

พจน์แรกในสมการ (2.49) คือ พลังงานจลน์เฉลี่ยของระบบและพจน์ที่สองคือ พลังงานศักย์เฉลี่ยของระบบเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคในระบบ และเมื่อใช้พลังงานศักย์รวมของระบบตามนิยามในสมการ (2.44) จะสามารถเขียน $\langle U_N \rangle$ ได้เป็น

$$\langle U_N \rangle = \left\langle \sum_{i < j} u(r_{ij}) \right\rangle \quad (2.50)$$

$$= \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{Z_N} \int \cdots \int u(r_{12}) \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \quad (2.51)$$

$$= \frac{1}{2} \int u(r_{12}) \left[\frac{N(N-1)}{Z_N} \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_3 \cdots d\vec{r}_N \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.52)$$

เมื่อเราใช้นิยามของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ สมการ (2.15) และเปลี่ยนพิกัดไปเป็นพิกัดของจุดศูนย์กลางมวล และพิกัดสัมพัทธ์ของอนุภาคและอินทิเกรตเทียบกับจุดศูนย์กลางมวลจะได้

$$\langle U_N \rangle = \frac{1}{2} \int \rho^2 u(r_{12}) g(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.53)$$

$$\langle U_N \rangle = \frac{1}{2} \rho^2 \int d\vec{R} \int u(r) g(r) d\vec{r} \quad (2.54)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 V \int u(r) g(r) d\vec{r} \quad (2.55)$$

$$= \frac{1}{2} N \rho \int u(r) g(r) d\vec{r} \quad (2.56)$$

$$= \frac{1}{2} N \rho \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.57)$$

ดังนั้นพลังงานภายในของระบบในพจน์ของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ เป็น

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} N \rho \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.58)$$

ปริมาณต่อไปที่เราจะกล่าวถึงคือ ความดัน P เริ่มจากความสัมพันธ์ของฟังก์ชันแบ่งกันกับความดันในเอ็นเซมเบิลแบบบัญญัติ

$$P = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (2.59)$$

ก่อนที่จะหาอนุพันธ์ย่อยของ Z_N เทียบกับปริมาตร V จะเห็นว่าลิมิตของการอินทิเกรตมีปริมาตร V อยู่ เพราะฉะนั้นเราต้องอาศัยการเปลี่ยนตัวแปรเพื่อที่จะทำให้ลิมิตของการอินทิเกรตเป็นค่าคงตัว โดยการสมมติว่าปริมาตร V มีลักษณะเป็นรูปลูกบาศก์ยาวด้านละ $V^{1/3}$ เพื่อตั้งปริมาตร V ออกมา ซึ่งตัวแปรใหม่นี้นิยามโดย

$$\vec{R}_i = V^{-1/3} \vec{r}_i \quad (2.60)$$

โดยที่ $i = 1, \dots, N$ หลังจากเปลี่ยนตัวแปรแล้วจะได้ Z_N เป็น

$$Z_N = V^N \int \cdots \int \exp[-\beta U_N(V^{1/3} \vec{R}_1, \dots, V^{1/3} \vec{R}_N)] d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_N \quad (2.61)$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z_N}{\partial V} &= NV^{N-1} \int \cdots \int \exp[-\beta U_N(V^{1/3} \vec{R}_1, \dots, V^{1/3} \vec{R}_N)] d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_N \\ &\quad - \beta V^N \int \cdots \int \frac{\partial U_N(V^{1/3} \vec{R}_1, \dots, V^{1/3} \vec{R}_N)}{\partial V} \exp[-\beta U_N(V^{1/3} \vec{R}_1, \dots, V^{1/3} \vec{R}_N)] d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_N \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial Z_N}{\partial V} = \frac{N}{V} Z_N - \beta V^N \int \cdots \int \frac{\partial U_N(V^{1/3} \vec{R}_1, \dots, V^{1/3} \vec{R}_N)}{\partial V} \exp[-\beta U_N(V^{1/3} \vec{R}_1, \dots, V^{1/3} \vec{R}_N)] d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_N \quad (2.63)$$

เมื่อ

$$\frac{\partial U_N(V^{1/3} \vec{R}_1, \dots, V^{1/3} \vec{R}_N)}{\partial V} = \sum_{i < j} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dV} \quad (2.64)$$

$$= \sum_{i < j} \frac{r_{ij}}{3V} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} = \frac{N(N-1)}{6V} r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \quad (2.65)$$

หลังจากที่เราหาอนุพันธ์ย่อยของ Z_N เทียบกับปริมาตร V เรียบร้อยแล้วก็เปลี่ยนตัวแปรกลับเป็นตัวแปรเดิม และแทนสมการ (2.63) กับสมการ (2.65) ในสมการ (2.59) เราจะได้

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{N(N-1)}{6V} \frac{1}{Z_N} \int \cdots \int r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \quad (2.66)$$

$$= \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{6V} \int r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \left[\frac{N(N-1)}{Z_N} \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_3 \cdots d\vec{r}_N \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.67)$$

ใช้นิยามของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ สมการ (2.15) และเปลี่ยนพิกัดไปเป็นพิกัดของจุดศูนย์กลางมวล และพิกัดสัมพัทธ์ของอนุภาคและอินทิเกรตเทียบกับจุดศูนย์กลางมวลจะได้

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{6V} \int \rho^2 r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} g(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.68)$$

$$= \frac{Nk_B T}{V} - \frac{\rho^2}{6V} \int d\vec{R} \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) d\vec{r} \quad (2.69)$$

$$= \frac{Nk_B T}{V} - \frac{\rho^2}{6V} V \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) d\vec{r} \quad (2.70)$$

$$P = \rho k_B T - \frac{1}{6} \rho^2 \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) d\vec{r} \quad (2.71)$$

หรือ

$$P = \rho k_B T - \frac{1}{6} \rho^2 \int_0^\infty r \frac{du(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.72)$$

สมการที่ได้นี้เรียกว่า สมการสภาวะ ซึ่งอยู่ในพจน์ของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ พจน์แรกเป็นผลจากแก๊สอุดมคติ ส่วนพจน์ที่สองเป็นผลจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคในระบบ และปริมาณสุดท้ายที่เราจะกล่าวถึงคือ สภาพอัดได้ที่อุณหภูมิต่ำที่ κ_T สภาพอัดได้นั้นเกี่ยวข้องกับ การกระเพื่อม (fluctuation) ของจำนวนอนุภาค เพราะฉะนั้นเราจึงต้องใช้เอ็นเซมเบิลแบบบัญญัติใหญ่ (grand canonical ensemble) มาพิจารณา ส่วนพลังงานภายในและสมการสภาวะที่ได้กล่าวถึงมาแล้วนั้นทั้งเอ็นเซมเบิลแบบบัญญัติและเอ็นเซมเบิลแบบบัญญัติใหญ่ให้ผลเหมือนกัน แต่สภาพอัดได้ที่อุณหภูมิต่ำที่ จะกล่าวถึงต่อไปนี้ต้องใช้เอ็นเซมเบิลแบบบัญญัติใหญ่เท่านั้น โดยจะเริ่มจากความสัมพันธ์ระหว่างสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิต่ำที่กับการกระเพื่อมของจำนวนอนุภาค ดังนี้

$$\rho k_B T \kappa_T = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (2.73)$$

ทำนองเดียวกันกับเอ็นเซมเบิลแบบบัญญัติ ความน่าจะเป็นที่จะพบตำแหน่งของอนุภาคตัวที่ n ใดๆที่ ตำแหน่ง $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$ อยู่ในปริมาตร $d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_n$ โดยเลือกมาจากอนุภาคทั้งหมด N อนุภาค เป็น

$$P_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta N \mu}}{(N-n)!} \frac{1}{Z_g} \int \dots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N \quad (2.74)$$

โดย

$$Z_g = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \int \dots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.75)$$

คือ ฟังก์ชันแบ่งกั้นแบบบัญญัติใหญ่ (grand canonical partition function) และ μ คือ ศักย์เชิงเคมี (chemical potential) เพราะฉะนั้นฟังก์ชันสหสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคจึงเป็น

$$g_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta N \mu}}{\rho^n (N-n)! Z_g} \int \dots \int \exp(-\beta U_N) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N \quad (2.76)$$

จากนิยามของ $P_1(\vec{r}_1)$ และ $P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ดังนี้

$$\int P_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \langle N \rangle \quad (2.77)$$

$$\iint P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \langle N(N-1) \rangle \quad (2.78)$$

ใช้สมการ (2.77) และ สมการ (2.78) ซึ่งนิยามไว้ข้างต้นเราจะได้

$$\iint [P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - P_1(\vec{r}_1)P_1(\vec{r}_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 - \langle N \rangle \quad (2.79)$$

และใช้ความสัมพันธ์ของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ข้างซ้ายของสมการ (2.79) เราสามารถเขียนได้เป็น

$$\iint [P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - P_1(\vec{r}_1)P_1(\vec{r}_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \iint [\rho^2 g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \rho^2] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.80)$$

$$= \rho^2 \int d\vec{R} \int [g(r) - 1] d\vec{r} \quad (2.81)$$

$$= \rho^2 V \int [g(r) - 1] d\vec{r} \quad (2.82)$$

เพราะฉะนั้น จากสมการ (2.79) และสมการ (2.82) เราจะได้

$$N\rho \int [g(r) - 1] d\vec{r} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 - \langle N \rangle \quad (2.83)$$

หรือจัดรูปสมการนี้ใหม่ได้เป็น

$$1 + \rho \int [g(r) - 1] d\vec{r} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (2.84)$$

เมื่อใช้ความสัมพันธ์ระหว่างสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิต่างๆกับการกระเพื่อมของจำนวนอนุภาคข้างต้น เราจะได้ความสัมพันธ์ของสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิต่างๆที่ในพจน์ของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู $g(r)$ ดังนี้

$$\rho k_B T \kappa_T = 1 + \rho \int [g(r) - 1] d\vec{r} \quad (2.85)$$

สมการที่ได้เรียกว่า สมการสภาพอัดได้ (compressibility equation) κ_T เรียกว่า สภาพอัดได้ที่อุณหภูมิต่างๆ และเราสามารถหาสมการสภาพอัดได้จากสมการนี้ จากสมการ (2.33) เมื่อ $k = 0$ เราจะได้

$$S(k = 0) = S(0) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] d\vec{r} \quad (2.86)$$

ดังนั้น

$$S(0) = \rho k_B T \kappa_T \quad (2.87)$$

สมการ (2.87) ที่ได้บ่งบอกว่าค่า $\rho k_B T \kappa_T$ คือ ค่าลิมิตของปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ เมื่อ $k \rightarrow 0$ จากปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ที่เราได้กล่าวถึงไปแล้วจะเห็นว่าเมื่อเราทราบฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู $g(r)$ และศักย์ระหว่างคูอนุภาค $u(r)$ เราจะสามารถคำนวณหาปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ของของเหลวที่เราสนใจหรือแม้กระทั่งปริมาณการขนส่งที่เราไม่ได้กล่าวถึงในที่นี้ออกมาได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง

ในบทที่ผ่านมาเราเห็นว่าถ้าเราทราบฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ และศักย์ระหว่างคู่อนุภาค $u(r)$ เราก็จะสามารถคำนวณหาปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ที่สำคัญๆของระบบรวมไปถึงปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ออกมาได้ เราจะกล่าวถึงวิธีที่ใช้ในการคำนวณค่าฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ในบทนี้ โดยเริ่มจากการคำนวณค่าฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงออกมาก่อน จากนั้นเราจะนำค่าของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงที่ได้นี้ไปใช้คำนวณค่าฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ต่อไป วิธีมาตรฐานที่ใช้คำนวณค่าฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่มียู่ด้วยกันหลายวิธี เช่น วิธีของ เคิร์ควูด (Kirkwood) [10] และอิวอน (Yvon) [11] บอห์น-กรีน (Born-Green) [12] เมเยอร์ (Mayer) [13] ได้สร้างสมการเชิงอนุพันธ์-ปริพันธ์ (integro-differential equation) ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการแจกแจงแบบสาม (triplet correlation function) และฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ จากนั้นก็แก้สมการนี้โดยการประมาณให้ฟังก์ชันการแจกแจงแบบสามถูกเขียนอยู่ในรูปของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่และคำนวณค่าของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ออกมาเป็นค่าเชิงตัวเลขโดยวิธีการรบกวน (perturbation method) [14,15] วิธีพลศาสตร์โมเลกุล (molecular dynamics) ประยุกต์ใช้ร่วมกับทฤษฎีฟังก์ชันเชิงความหนาแน่น (density functional theory) [16] วิธีของออร์นสไตน์-เซอร์นิเก (Ornstein-Zernike) ได้สร้างสมการเชิงปริพันธ์แบบประกอบในตัว (self-consistent) ที่สัมพันธ์กับฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ แต่สมการนี้ก็ยังไม่มียุติแบบแม่นยำตรง (exact solution) ยังต้องอาศัยวิธีการประมาณมาพิจารณาและแก้สมการดังกล่าว เป็นต้น ในบทนี้เราจะกล่าวถึงทฤษฎีและวิธีการที่ใช้คำนวณค่าฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ หัวข้อ 3.1 จะกล่าวถึงทฤษฎีของออร์นสไตน์-เซอร์นิเก และวิธีการแก้สมการของออร์นสไตน์-เซอร์นิเก และหัวข้อ 3.2 จะกล่าวถึงผลเฉลยของสมการเปอร์คัส-เยวิก จากงานของเคลบานอฟและคณะ

3.1 ทฤษฎีของออร์นสไตน์-เซอร์นิเก

ในหัวข้อนี้เราจะกล่าวถึงงานของออร์นสไตน์-เซอร์นิเก อย่างคร่าวๆดังนี้ ในทฤษฎีของออร์นสไตน์-เซอร์นิเก ได้นิยามฟังก์ชันสหสัมพันธ์ขึ้นมาใหม่สองฟังก์ชันที่สัมพันธ์กับฟังก์ชันการ

แจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ฟังก์ชันแรกที่เราจะกล่าวถึงคือ $h(r)$ ที่เรียกว่า ฟังก์ชันสหสัมพันธ์รวม (total correlation function) ซึ่งถูกนิยามโดยสมการ

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

ฟังก์ชันสหสัมพันธ์รวมจะเป็นตัววัดสหสัมพันธ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างคู่ออนุภาคโดยรวมผลของอันตรกิริยาระหว่างคู่ออนุภาคทุกคู่ในระบบ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์รวมมีลักษณะคล้ายกับฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ แต่ต่างกันตรงที่ เมื่อ $r \rightarrow \infty$ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์รวม $h(r) \rightarrow 0$ หมายความว่าไม่มีสหสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคเกิดขึ้นเมื่อระยะห่างระหว่างอนุภาคห่างกันมากๆ แต่ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r) \rightarrow 1$ ส่วนฟังก์ชันที่สองที่เราจะกล่าวถึงคือ $c(r)$ เรียกว่า ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง (direct correlation) ซึ่งแนะนำเป็นครั้งแรกโดยออร์นสไตน์-เซอร์นิกเก สหสัมพันธ์รวมระหว่างคู่ออนุภาคทุกคู่ในระบบนั้นได้ถูกแยกออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกคือ สหสัมพันธ์ทางตรง คิดจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคตัวที่ 1 กับอนุภาคตัวที่ 2 เท่านั้น ส่วนที่สองคือ สหสัมพันธ์ทางอ้อม (indirect correlation) คิดจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคอื่นๆที่อยู่ในระบบกับอนุภาคตัวที่ 1 และอนุภาคตัวที่ 2 ดังนั้นฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง $c(r)$ นิยามโดย (สำหรับระบบที่เป็นแบบเนื้อเดียวกันและเหมือนกันในทุกทิศทาง)

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(r') d\vec{r}' \quad (3.2)$$

ความสัมพันธ์ตามสมการ (3.2) เรียกว่า สมการของออร์นสไตน์-เซอร์นิกเก (Ornstein-Zernike equation) โดยพจน์แรกที่อยู่ทางด้านขวาของสมการจะแทนส่วนที่เป็นสหสัมพันธ์ทางตรง ส่วนพจน์ที่สองจะแทนส่วนที่เป็นสหสัมพันธ์ทางอ้อมของฟังก์ชันสหสัมพันธ์รวม $h(r)$ แต่อย่างไรก็ตามเรายังไม่สามารถแก้สมการนี้โดยตรงไปตรงมาสมการนี้จึงยังอยู่บนพื้นฐานของทฤษฎีการประมาณในการแก้สมการ ซึ่งทฤษฎีการประมาณที่ใช้กันมีอยู่ด้วยกันหลายทฤษฎีอย่างเช่น ทฤษฎีการประมาณแบบเปอร์คัส-เยวิก (Percus-Yevick approximation theory) [17-22] ทฤษฎีการประมาณแบบไฮเปอร์เน็ตเทดเชน (hypernetted chain approximation theory) [23-25] ทฤษฎีการประมาณแบบทรงกลมเฉลี่ย (mean spherical approximation theory) [26-29] และทฤษฎี

อื่นอีกๆที่ไม่ขอกว่าถึงในวิทยานิพนธ์นี้ [30-38] เป็นต้น โดยสองทฤษฎีแรกได้แสดงความสัมพันธ์ของ $c(r)$ ในพจน์ของ $g(r)$ ดังนี้

การประมาณแบบเปอร์เซ็นต์-เยวิก

$$c(r) = g(r) [1 - \exp(-\beta u(r))] \quad (3.3)$$

การประมาณแบบไฮเปอร์เน็ตเทเดเซน

$$c(r) = g(r) - 1 - \ln g(r) - \beta u(r) \quad (3.4)$$

ส่วนทฤษฎีการประมาณแบบทรงกลมเฉลี่ย นั้นได้จากการพิจารณาในกรณีของการประมาณแบบเปอร์เซ็นต์-เยวิก ที่ r มีค่ามากๆทำให้ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง $c(r)$ ในการประมาณนี้ลดรูปลงกลายเป็น

$$c(r) = -\beta u(r) \quad (3.5)$$

การเลือกใช้การประมาณทั้งสามแบบที่กล่าวมาขึ้นอยู่กับลักษณะของศักย์ระหว่างอนุภาคที่เราใช้ การประมาณแบบเปอร์เซ็นต์-เยวิก เหมาะสำหรับลักษณะของศักย์ระหว่างอนุภาคเป็นแบบพิสัยไกล กล่าวคือพจน์ของแรงผลักระหว่างอนุภาคเด่นกว่าพจน์ของแรงดึงดูด เช่น ศักย์ทรงกลมแข็ง เป็นต้น ส่วนการประมาณแบบไฮเปอร์เน็ตเทเดเซน และการประมาณแบบทรงกลมเฉลี่ยเหมาะสำหรับลักษณะของศักย์ระหว่างอนุภาคเป็นแบบพิสัยยาวหรือมีแก่น (core) เช่น ศักย์คูลอมบ์ (Coulomb potential) ศักย์ยูกาวา (Yukawa potential) เป็นต้น

3.2 ผลเฉลยของสมการเปอร์เซ็นต์-เยวิก

ในหัวข้อนี้เราจะทบทวนงานของเคลบานอฟและคณะ เริ่มจากระบบที่พวกเขาใช้ศึกษาซึ่งก็คือ ระบบที่อนุภาคมีอันตรกิริยาระหว่างกันเป็นศักย์ทรงกลมแข็งแบบยวบตัวได้ โดยศักย์ดังกล่าวจะอยู่ในรูป

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < R \\ V_0, & R \leq r \leq R+a \\ 0, & r > R+a \end{cases} \quad (3.6)$$

เมื่อ V_0 คือค่าคงตัวที่เป็นบวก r คือพิสัยของอนุภาค R คือเส้นผ่านศูนย์กลางแกนแข็ง (hard core diameter) a คือเส้นผ่านศูนย์กลางแกนนุ่ม (soft core diameter) ในงานนี้พวกเขาได้ใช้การประมาณแบบเปอร์คัส-เยวิก ในการแก้สมการของออร์นสไตน์-เซอร์นิกเก เพราะอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคที่พวกเขาใช้ศึกษานั้นเป็นแบบพิสัยไกลจึงเหมาะสมกับการประมาณแบบนี้ และอยู่บนพื้นฐานเดียวกันกับงานของเวอร์เทม จากการประมาณแบบเปอร์คัส-เยวิก ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง $c(r)$ จะสัมพันธ์กับฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ เป็น

$$rg(r) = \tau(r)e(r), \quad c(r) = g(r)[1 - \exp(\beta u(r))] \quad (3.7)$$

โดยที่ $f(r) = e(r) - 1$, $e(r) = \exp(-\beta u(r))$ และ $\tau(r)$ คือ ฟังก์ชันที่เราไม่ทราบและต้องหาคออกมา เมื่อแทนสมการ (3.7) ลงในสมการ (3.2) จะได้

$$\tau(r) = 1 - \rho \int f(r')\tau(r')d\vec{r}' + \rho \int e(|\vec{r} - \vec{r}'|)\tau(|\vec{r} - \vec{r}'|)f(r')\tau(r')d\vec{r}' \quad (3.8)$$

สมการที่ได้นี้เรียกว่า สมการของเปอร์คัส-เยวิก (Percus-Yevick equation) สำหรับศักย์ทรงกลมแข็งแบบยวบตัวได้ตามสมการ (3.6) นั้นจะสอดคล้องกับฟังก์ชัน $e(r)$ และ $f(r)$ ดังนี้

$$e(r) = \begin{cases} 0, & r < R \\ e^{-\beta V_0}, & R \leq r \leq R+a \\ 0, & r > R+a \end{cases} \quad (3.9)$$

$$f(r) = \begin{cases} 0, & r < R \\ e^{-\beta V_0} - 1, & R \leq r \leq R+a \\ 0, & r > R+a \end{cases} \quad (3.10)$$

เพราะฉะนั้นเราจะได้ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง $c(r)$ ในแต่ละช่วงเป็น

$$rc(r) = \begin{cases} -\tau(r), & r < R \\ (e^{-\beta V_0} - 1)\tau(r), & R \leq r \leq R+a \\ 0, & r > R+a \end{cases} \quad (3.11)$$

เราสามารถทำให้สมการข้างบนปราศจากหน่วยได้โดยการกำหนดให้ $x = r/R$ และ $\gamma = a/R$ หลังจากนั้นก็แก้สมการ (3.8) โดยอาศัยวิธีการแปลงลาปลาซ (Laplace transform) พร้อมกับฟังก์ชัน $e(r)$ และ $f(r)$ ตามสมการ (3.9) และ (3.10) ตามลำดับจะได้

$$t[F(t) + G(t)] = \frac{1 + 24\eta K}{t} + 12\eta \{ [F(t) - F(-t)]G(t) - Y(t) + Y(-t) \} \quad (3.12)$$

โดยที่ $\eta = \pi\rho R^3/6$ คือ อัตราส่วนบรรจุ (packing fraction) จำนวนปริมาตรของอะตอมในหน่วยเซลล์ (unit cell) ต่อปริมาตรของหน่วยเซลล์ และ

$$F(t) = - \int_0^{1+\gamma} xc(x)e^{-tx} dx = \int_0^1 \tau(x)e^{-tx} dx + \varepsilon_2 \int_1^{1+\gamma} \tau(x)e^{-tx} dx \quad (3.13)$$

$$G(t) = \int_1^\infty xg(x)e^{-tx} dx = \varepsilon_1 \int_1^{1+\gamma} \tau(x)e^{-tx} dx + \int_{1+\gamma}^\infty \tau(x)e^{-tx} dx \quad (3.14)$$

$$K = -F'(0) = - \int_0^{1+\gamma} x^2 c(x) dx = \int_0^1 \tau(x) dx + \varepsilon_2 \int_1^{1+\gamma} \tau(x) dx \quad (3.15)$$

$$Y(t) = \int_0^\gamma y(x)e^{-tx} dx,$$

$$y(x) = - \int_{1+x}^{1+\gamma} x'c(x')(x-x')g(x-x')dx' = \varepsilon_1\varepsilon_2 \int_{1+x}^{1+\gamma} \tau(x')\tau(x-x')dx' \quad (3.16)$$

$$\varepsilon_1 = e^{-1/T^*}, \quad T^* = k_B T / V_0, \quad \varepsilon_2 = 1 - \varepsilon_1 \quad (3.17)$$

ฟังก์ชัน $G(t)$ เขียนใหม่ได้เป็น

$$G(t) = \frac{(1 + 24\eta K)/t^2 - F(t) + 12\eta[Y(-t) - Y(t)]/t}{1 + 12\eta[F(-t) - F(t)]/t} \quad (3.18)$$

ฟังก์ชัน $H(t)$ เหมือนกับงานของเวอร์เทม ดังนี้

$$H(t) = t^4 G(t) \left\{ \frac{1 + 24\eta K}{t^2} - F(-t) + \frac{12\eta}{t} [Y(-t) - Y(t)] \right\} + Y(t) + Y(-t) \quad (3.19)$$

เมื่อไม่รวมฟังก์ชัน $G(t) F(-t)$ จากสมการ (3.18) และ (3.19) และทำการแปลงลาปลาซให้กลับ
มาในฟังก์ชันของตำแหน่งเช่นเดิม เราจะได้ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง $c(x)$ เป็น

$$xc(x) = \begin{cases} -\tau(x), & x < 1 \\ -\varepsilon_2 \tau(x), & 1 \leq x \leq 1 + \gamma \\ 0, & x > 1 + \gamma \end{cases} \quad (3.20)$$

เมื่อ $\tau(x) = C_0 + C_1 x + C_2 x^2 + C_4 x^4$ และ C_0, C_1, C_2 และ C_4 คือสัมประสิทธิ์ของฟังก์ชัน
สหสัมพันธ์ทางตรง $c(x)$ ซึ่งหาได้จากผลเฉลยของระบบสมการต่อไปนี้

$$\begin{aligned} C_0 &= b \left[\varepsilon_1 f_0^{(2)} (f_0^{(1)} + \varepsilon_2 f_0^{(2)}) - \frac{1}{24} y_4 - \alpha \varepsilon_1 f_2^{(2)} - 2b \varepsilon_1 y_1 f_0^{(2)} \right] \\ C_1 &= \alpha [1 + b \varepsilon_1 f_1^{(2)}] \\ C_2 &= -\frac{1}{6} b [b f_3^{(1)} + b \varepsilon_2 f_3^{(2)} - 12b y_1 + 6f_0^{(1)} + 3f_0^{(2)} (2\varepsilon_2 + \alpha \varepsilon_1)] \\ C_4 &= \frac{1}{24} \alpha b \end{aligned} \quad (3.21)$$

และ $b = 12\eta$ ส่วนค่าคงตัว $\alpha, f_n^{(1)}, f_n^{(2)}$ และ y_m ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความหนาแน่น
อุณหภูมิ และพารามิเตอร์ของศักย์ V_0, R และ $R+a$ หาได้จากสมการที่กลับมาเป็นฟังก์ชัน
ของ $\tau(x)$ ต่อไปนี้

$$f_n^{(1)} = \int_0^1 x^n \tau(x) dx, \quad (3.22)$$

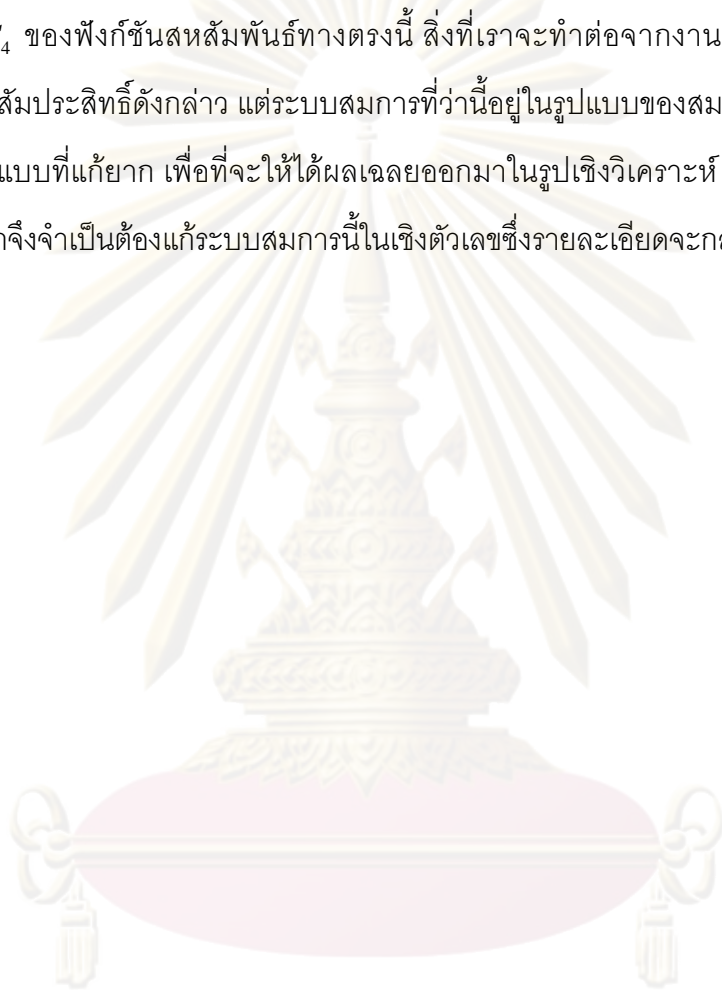
$$f_n^{(2)} = \int_1^{1+\gamma} x^n \tau(x) dx, \quad n = 0, 1, 2, 3 \quad (3.23)$$

$$\alpha = 1 + 24\eta (f_1^{(1)} + \varepsilon_2 f_1^{(2)}) \quad (3.24)$$

$$y_m = \int_0^\gamma x^m y(x) dx, \quad (3.25)$$

$$y(x) = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \int_{1+x}^{1+\gamma} \tau(x') \tau(x-x') dx', \quad m = 1, 4 \quad (3.26)$$

จากงานของเคลบานอฟและคณะ จะเห็นว่าสัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงของศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ตามสมการ (3.20) นี้ยังติดอยู่ในรูปของระบบสมการ ถึงตรงนี้ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงที่ได้ยังไม่สามารถนำไปคำนวณหาปัจจัยโครงสร้าง ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ และปริมาณอื่นๆที่เราสนใจของโลกะเหลวไฮโดรเจนได้ เพราะเรายังไม่รู้ค่าสัมประสิทธิ์ C_0 , C_1 , C_2 และ C_4 ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงนี้ สิ่งที่เราจะทำต่อจากงานนี้ก็คือเราจะแก้ระบบสมการของสัมประสิทธิ์ดังกล่าว แต่ระบบสมการที่ว่านี้อยู่ในรูปแบบของสมการพหุนามไม่เชิงเส้นซึ่งอยู่ในรูปแบบที่แก้ยาก เพื่อที่จะให้ได้ผลเฉลยออกมาในรูปเชิงวิเคราะห์ เพื่อความสะดวกและเป็นไปได้เราจึงจำเป็นต้องแก้ระบบสมการนี้ในเชิงตัวเลขซึ่งรายละเอียดจะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลและการอภิปราย

จากบทที่ผ่านมาเราได้ทราบแล้วว่าสัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงจากงานของเคลบานอฟและคณะ ยังติดอยู่ในรูปของระบบสมการเพราะฉะนั้นในบทนี้เราจะทำการแก้สมการดังกล่าวโดยการแปลงพารามิเตอร์ต่างๆในระบบสมการให้เป็นตัวเลขทั้งหมดเพื่อความสะดวกและเป็นไปได้ในการแก้ระบบสมการดังกล่าว โดยพารามิเตอร์ที่จะแปลงอาศัยข้อมูลที่ได้จากการทดลองของโลหะเหลวไฮโดรเจนและพารามิเตอร์ของศักย์ทรงกลมแข็งแบบยูกตัวได้ที่เราสร้างขึ้นมา การแก้ระบบสมการของเราจะแก้โดยใช้โปรแกรมคำนวณสำเร็จรูปซึ่งก็คือ โปรแกรม Mathematica เมื่อพารามิเตอร์ของศักย์และพารามิเตอร์ของโลหะเหลวไฮโดรเจนแต่ละอุณหภูมิ ความดัน ความหนาแน่น ในระบบสมการถูกแปลงให้เป็นตัวเลขทั้งหมดเราก็จะได้ระบบสมการของสัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงที่มีสัมประสิทธิ์เป็นตัวเลข โปรแกรม Mathematica ที่เราใช้ก็จะหาผลเฉลยของระบบสมการนี้ออกมาซึ่งก็คือรากที่เป็นไปได้ของสัมประสิทธิ์ C_0 , C_1 , C_2 และ C_4 รากที่เป็นไปได้ก็จะมีหลายค่า แต่ค่าที่ใช้ได้จะมีอยู่เพียงค่าเดียวเท่านั้นที่แต่ละพารามิเตอร์ของศักย์ทรงกลมแข็งแบบยูกตัวได้ โดยพารามิเตอร์ของโลหะเหลวไฮโดรเจนแต่ละอุณหภูมิ ความดัน ความหนาแน่นยังเท่าเดิม เราสามารถใช้คำนวณหาปัจจัยโครงสร้างและฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ของโลหะเหลวไฮโดรเจนได้ วิธีการเลือกรากที่เป็นไปได้นี้เราเลือกรากของสัมประสิทธิ์ที่นำไปคำนวณหาปัจจัยโครงสร้างและฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ของโลหะเหลวไฮโดรเจน แล้วได้กราฟที่แกว่งขึ้นลงรอบ 1 มากที่สุด รากที่ว่านี้ก็น่าจะเป็นผลเฉลยของระบบสมการของสัมประสิทธิ์ที่เป็นไปได้มากที่สุด จากนั้นเราก็จะนำรากที่ได้ไปคำนวณหาปัจจัยโครงสร้าง ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ สภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่ และสภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะเหลวไฮโดรเจนต่อไป หัวข้อ 4.1 จะแสดงผลการคำนวณของปัจจัยโครงสร้างในลักษณะของกราฟและแสดงผลการคำนวณของสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่ หัวข้อ 4.2 จะแสดงผลการคำนวณของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ในลักษณะของกราฟ หัวข้อ 4.3 จะแสดงผลการคำนวณสภาพต้านทานไฟฟ้า

4.1 การคำนวณปัจจัยโครงสร้างและสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่

จากสมการของออร์นสไตน์-เซอร์นิเก เมื่อเราทำการแปลงฟูรีเยร์เราจะได้

$$H(k) = C(k) + \rho H(k)C(k) \quad (4.1)$$

$$H(k) = \frac{C(k)}{1 - \rho C(k)} \quad (4.2)$$

หรือ

$$C(k) = \frac{H(k)}{1 + \rho H(k)} \quad (4.3)$$

โดยที่

$$H(k) = \int \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) h(r) d\vec{r} \quad (4.4)$$

$$C(k) = \int \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) c(r) d\vec{r} \quad (4.5)$$

$H(k)$ และ $C(k)$ คือ การแปลงฟูรีเยร์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์รวม $h(r)$ และฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง $c(r)$ ตามลำดับ และอาศัยสมการของปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ในสมการ (2.32) เขียนในรูปของฟังก์ชัน $H(k)$ ได้เป็น

$$S(k) = 1 + \rho \int h(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (4.6)$$

$$= 1 + \rho H(k) \quad (4.7)$$

เมื่อแทนสมการ (4.3) ลงในสมการ (4.7) เราจะได้

$$S(k) = 1 + \frac{\rho C(k)}{1 - \rho C(k)} \quad (4.8)$$

$$= \frac{1}{1 - \rho C(k)} \quad (4.9)$$

สมการของปัจจัยโครงสร้างที่ได้จะอยู่ในรูปของฟังก์ชัน $C(k)$ และฟังก์ชันนี้จะหาได้จากสมการ (4.5) ดังนี้

$$C(k) = \int \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) c(r) d\vec{r} \quad (4.10)$$

$$C(k) = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \exp(ikr \cos \theta) c(r) r^2 \sin \theta d\theta dr \int_0^{2\pi} d\phi \quad (4.11)$$

$$= 2\pi \int_0^{\infty} r^2 c(r) \int_{-1}^1 \exp(ikr \cos \theta) d(\cos \theta) dr \quad (4.12)$$

$$= 2\pi \int_0^{\infty} rc(r) \frac{2}{k} \left[\frac{\exp(ikr) - \exp(-ikr)}{2i} \right] dr \quad (4.13)$$

$$= \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} rc(r) \sin kr dr \quad (4.14)$$

เมื่อเราแทนฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง $c(r)$ สำหรับศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้จากการคำนวณของเคลบานอฟ และคณะที่กล่าวถึงมาแล้วในบทที่ 3 สมการ (3.20) ลงในสมการ (4.14) หลังจากทำให้ปราศจากหน่วยแล้ว เราจะได้

$$C(k) = \frac{4\pi}{k} \left[\int_0^1 xc(x) \sin kxdx + \int_1^{1+\gamma} xc(x) \sin kxdx \right] \quad (4.15)$$

$$= \frac{4\pi}{k} \left[-\int_0^1 \tau(x) \sin kxdx - \varepsilon_2 \int_1^{1+\gamma} \tau(x) \sin kxdx \right] \quad (4.16)$$

$$= \frac{4\pi}{k} \left[-\int_0^1 (C_0 + C_1x + C_2x^2 + C_4x^4) \sin kxdx - \varepsilon_2 \int_1^{1+\gamma} (C_0 + C_1x + C_2x^2 + C_4x^4) \sin kxdx \right] \quad (4.17)$$

พิจารณาอินทิกรัลแต่ละพจน์ในสมการ (4.17) ดังนี้

$$\int_0^1 \sin kxdx = \frac{1}{k} - \frac{1}{k} \cos k \quad (4.18)$$

$$\int_0^1 x \sin kxdx = -\frac{1}{k} \cos k + \frac{1}{k^2} \sin k \quad (4.19)$$

$$\int_0^1 x^2 \sin kx dx = -\frac{1}{k} \cos k + \frac{2}{k^2} \sin k + \frac{2}{k^3} \cos k - \frac{2}{k^3} \quad (4.20)$$

$$\int_0^1 x^4 \sin kx dx = -\frac{1}{k} \cos k + \frac{4}{k^2} \sin k + \frac{12}{k^3} \cos k - \frac{24}{k^4} \sin k - \frac{24}{k^5} \cos k + \frac{24}{k^5} \quad (4.21)$$

$$\int_1^{1+\gamma} \sin kx dx = \frac{1}{k} \cos k - \frac{1}{k} \cos k(1+\gamma) \quad (4.22)$$

$$\int_1^{1+\gamma} x \sin kx dx = \frac{1}{k} \cos k - \frac{1}{k} \cos k(1+\gamma) - \frac{\gamma}{k} \cos k(1+\gamma) - \frac{1}{k^2} \sin k + \frac{1}{k^2} \sin k(1+\gamma) \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} \int_1^{1+\gamma} x^2 \sin kx dx &= \frac{1}{k} \cos k - \frac{1}{k} \cos k(1+\gamma) - \frac{2\gamma}{k} \cos k(1+\gamma) - \frac{2}{k^3} \cos k + \frac{2}{k^3} \cos k(1+\gamma) \\ &\quad - \frac{\gamma^2}{k} \cos k(1+\gamma) - \frac{2}{k^2} \sin k + \frac{2}{k^2} \sin k(1+\gamma) + \frac{2\gamma}{k^2} \sin k(1+\gamma) \end{aligned} \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} \int_1^{1+\gamma} x^4 \sin kx dx &= \frac{1}{k} \cos k - \frac{1}{k} \cos k(1+\gamma) - \frac{4\gamma}{k} \cos k(1+\gamma) - \frac{6\gamma^2}{k} \cos k(1+\gamma) - \frac{4\gamma^3}{k} \cos k(1+\gamma) \\ &\quad - \frac{\gamma^4}{k} \cos k(1+\gamma) - \frac{4}{k^2} \sin k + \frac{4}{k^2} \sin k(1+\gamma) + \frac{12\gamma}{k^2} \sin k(1+\gamma) + \frac{12\gamma^2}{k^2} \sin k(1+\gamma) \\ &\quad + \frac{4\gamma^3}{k^2} \sin k(1+\gamma) - \frac{12}{k^3} \cos k + \frac{12}{k^3} \cos k(1+\gamma) + \frac{24\gamma}{k^3} \cos k(1+\gamma) + \frac{12\gamma^2}{k^3} \cos k(1+\gamma) \\ &\quad + \frac{24}{k^4} \sin k - \frac{24}{k^4} \sin k(1+\gamma) - \frac{24\gamma}{k^4} \sin k(1+\gamma) + \frac{24}{k^5} \cos k - \frac{24}{k^5} \cos k(1+\gamma) \end{aligned} \quad (4.25)$$

แทนสมการ (4.18) – (4.25) ลงในสมการ (4.17) และจัดรูปสมการอีกเล็กน้อยจะได้

$$\begin{aligned} C(k) &= -\frac{4\pi}{k^6} \left[C_0 k^4 - 2C_2 k^2 + 24C_4 - (C_0 k^4 + C_1 k^4 + C_2 k^2 (k^2 - 2) + C_4 (k^4 - 12k^2 + 24)) \cos k \right. \\ &\quad + (C_1 k^3 + 2C_2 k^3 + 4C_4 k (k^2 - 6)) \sin k + \varepsilon_2 (C_0 k^4 (\cos k + \cos k(1+\gamma)) \\ &\quad + C_1 k^4 (\cos k - (1+\gamma) \cos k(1+\gamma) - \sin k + \sin k(1+\gamma)) \\ &\quad + C_2 k^2 ((k^2 - 2) \cos k - (k^2 (1+\gamma)^2 - 2) \cos k(1+\gamma) + 2k ((1+\gamma) \sin k(1+\gamma) - \sin k)) \\ &\quad + C_4 ((k^4 - 12k^2 + 24) \cos k - (k^4 (1+\gamma)^4 - 12k^2 (1+\gamma)^2 + 24) \cos k(1+\gamma) \\ &\quad \left. - 4k(k^2 - 6) \sin k + 4k(1+\gamma)(k^2 (1+\gamma)^2 - 6) \sin k(1+\gamma)) \right] \end{aligned} \quad (4.26)$$

สมการ (4.26) ที่ได้นี้คือการแปลงฟูรีเยร์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง $c(r)$ สมการ (3.20) และเมื่อแทนสมการนี้ลงในสมการ (4.9) เราก็จะได้สมการของปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ พร้อมทั้งจะใช้คำนวณ ส่วนสภาพัดได้ที่อุณหภูมิคงที่ κ_T สามารถคำนวณได้จากสมการ (2.87) ดังนี้

$$\rho k_B T \kappa_T = S(k=0) \quad (4.27)$$

โดยที่ $S(k=0)$ คือ ค่าลิมิตของความยาวคลื่นเมื่อ $k \rightarrow 0$ สามารถคำนวณได้จากสมการ (4.9) เริ่มจากสมการการแปลงฟูรีเยร์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง $C(k)$ สมการ (4.26) เมื่อให้ค่าของ $k=0$ จะได้ว่า

$$C(k=0) = -\frac{1}{3} \pi \left[6C_0 + 4C_1 + 3C_2 + 2C_4 + \gamma \varepsilon_2 (6C_0(2+\gamma) + 4C_1(\gamma^2 + 3\gamma + 3) + (2+\gamma)(3C_2(\gamma^2 + 2\gamma + 2) + 2C_4(\gamma^4 + 4\gamma^3 + 7\gamma^2 + 6\gamma + 3))) \right] \quad (4.28)$$

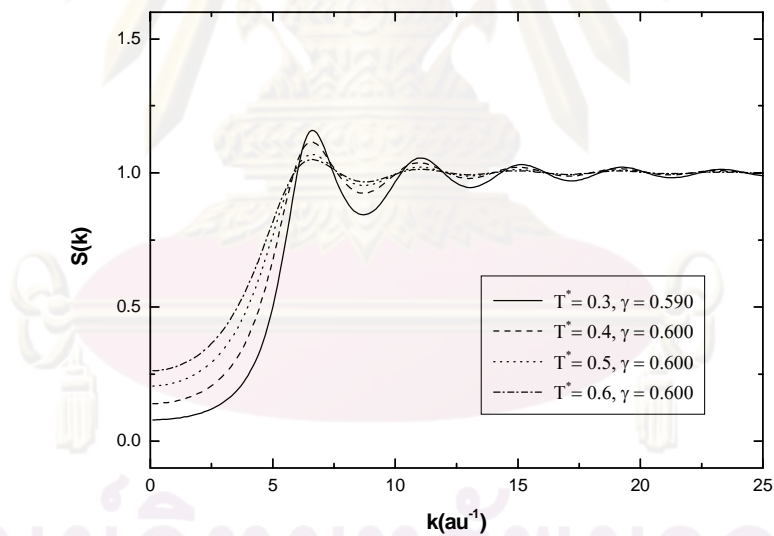
ดังนั้นปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ เมื่อค่าของ $k=0$ เป็น

$$S(k=0) = \frac{1}{1 - \rho C(k=0)} \quad (4.29)$$

โดยที่ $C(k=0)$ เป็นไปตามสมการ (4.28) ดังนั้นเมื่อแทนสมการ (4.29) ที่ได้นี้ลงในสมการ (4.27) ก็จะสามารถคำนวณหาสภาพัดได้ที่อุณหภูมิคงที่ของโลหะเหลวไฮโดรเจนได้ ส่วนค่าของพารามิเตอร์ต่างๆที่ปรากฏในสมการของปัจจัยโครงสร้างสมการ (4.9) และสมการของสภาพัดได้ที่สมการ (4.29) จะได้จากพารามิเตอร์ของศักย์ทรงกลมแข็งแบบยวบตัวได้ที่เราสร้างขึ้นและพารามิเตอร์ของโลหะเหลวไฮโดรเจนซึ่งปรากฏในเอกสารอ้างอิง [39] ข้อมูลจากตารางที่ 4.1 และพารามิเตอร์ของศักย์ทรงกลมแข็งแบบยวบตัวได้ที่เราสร้างขึ้นจะถูกใช้ในการคำนวณหาสัมประสิทธิ์ C_0 , C_1 , C_2 และ C_4 จากระบบสมการของสัมประสิทธิ์ดังกล่าว การคำนวณของเราจะได้รากที่เป็นไปได้ของสัมประสิทธิ์ดังกล่าวดังตารางที่ 4.2 รากที่ได้ดังกล่าวก็จะใช้คำนวณหาปัจจัยโครงสร้างและสภาพัดได้ที่อุณหภูมิคงที่ของโลหะเหลวไฮโดรเจนพร้อมกับพารามิเตอร์ตัวอื่นๆที่เราได้กล่าวถึงไปแล้ว ผลการคำนวณที่ได้เป็นไปตามรูปที่ 4.1 ถึง 4.7 และตารางที่ 4.3 ข้างล่างนี้

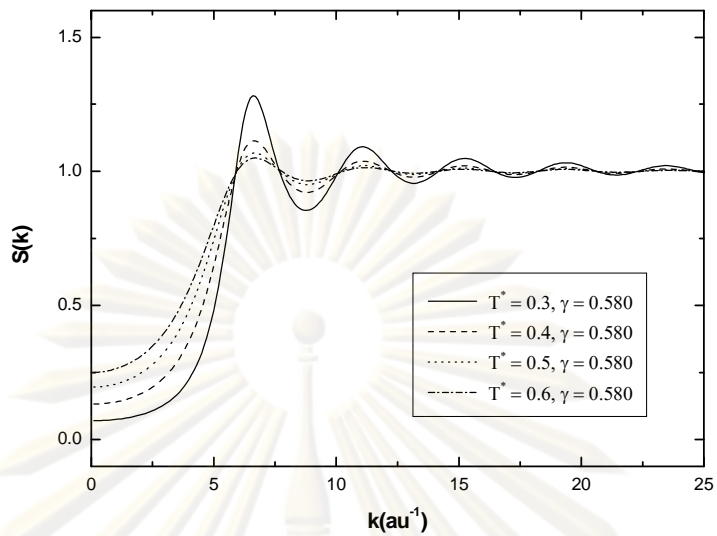
ตารางที่ 4.1 พารามิเตอร์ของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่ใช้ในการคำนวณ

P (GPa)	T (K)	ρ^0 (mol/cm ³)	r_s	R (au)	η
93	2,200	0.280	2.123	3.447	0.46
100	2,300	0.289	2.100	3.410	0.47
120	2,590	0.310	2.052	3.331	0.51
130	2,780	0.318	2.035	3.318	0.52
140	3,000	0.327	2.016	3.258	0.54
160	3,650	0.343	1.984	3.177	0.56
180	4,400	0.360	1.952	3.092	0.59

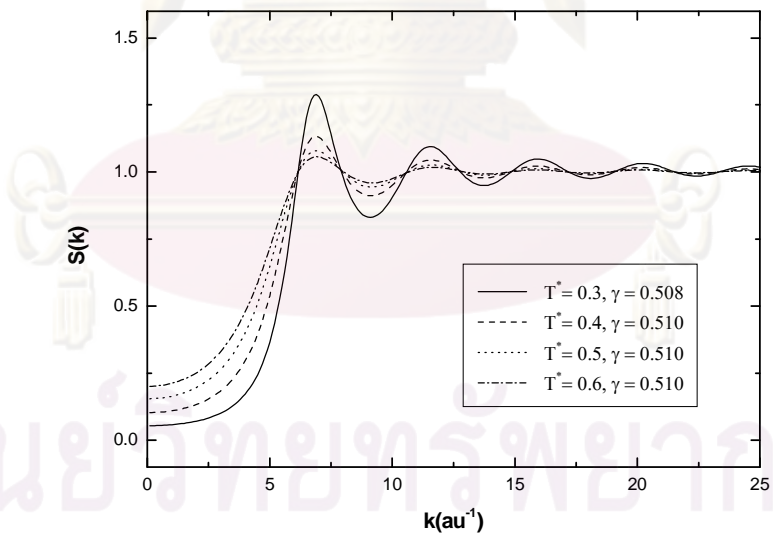


รูปที่ 4.1 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 2,200$ K $P = 93$ GPa และ $\eta = 0.46$

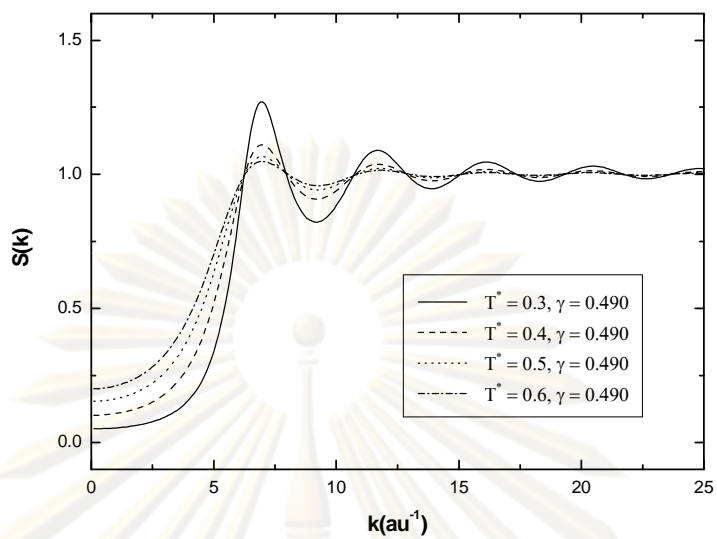
ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



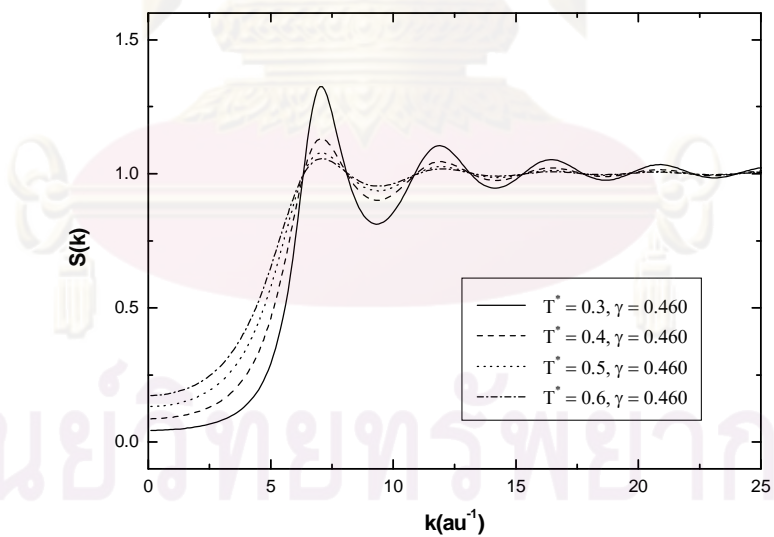
รูปที่ 4.2 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 2,300$ K, $P = 100$ GPa และ $\eta = 0.47$



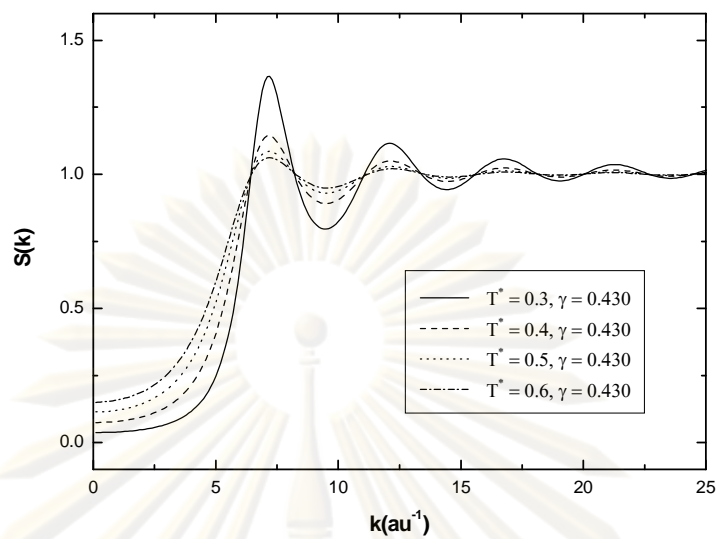
รูปที่ 4.3 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 2,590$ K $P = 120$ GPa และ $\eta = 0.51$



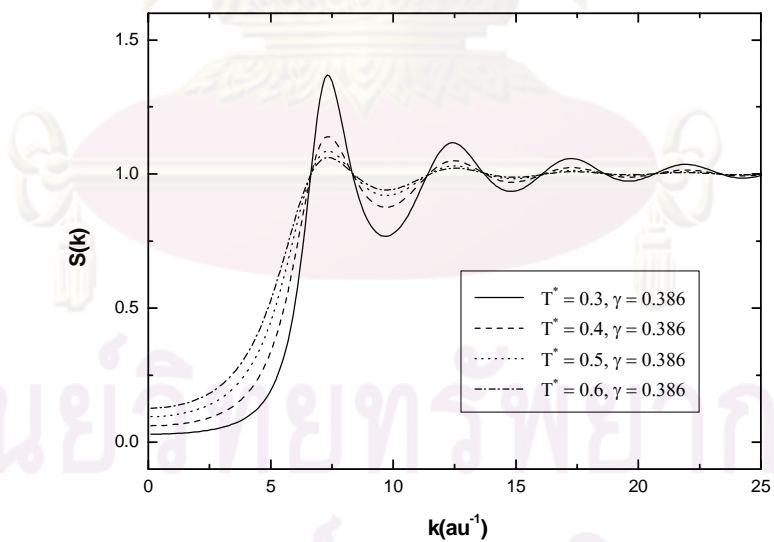
รูปที่ 4.4 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 2,780$ K $P = 130$ GPa และ $\eta = 0.52$



รูปที่ 4.5 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 3,000$ K $P = 140$ GPa และ $\eta = 0.54$



รูปที่ 4.6 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 3,650$ K $P = 160$ GPa และ $\eta = 0.56$



รูปที่ 4.7 ปัจจัยโครงสร้าง $S(k)$ ที่ $T = 4,400$ K $P = 180$ GPa และ $\eta = 0.59$

ตารางที่ 4.2 สัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงที่ได้จากการคำนวณ

P (GPa)	T (K)	$T^* = k_B T / V_0$	$\gamma = a/R$	C_0	C_1	C_2	C_4
93	2,200	0.3	0.590	-0.78	447.96	-511.57	94.86
		0.4	0.600	-4.56	247.26	-276.29	50.29
		0.5	0.600	-2.87	-155.00	-173.23	31.55
		0.6	0.600	-2.15	113.27	-126.55	23.05
100	2,300	0.3	0.580	-10.50	527.60	-529.90	109.72
		0.4	0.580	-4.34	259.01	-292.29	54.25
		0.5	0.580	-2.75	162.14	-182.98	33.97
		0.6	0.580	-2.06	118.43	-133.61	24.81
120	2,590	0.3	0.508	-10.78	687.09	-799.21	158.60
		0.4	0.510	-5.99	343.38	-398.48	78.90
		0.5	0.510	-3.77	215.18	-249.73	49.46
		0.6	0.510	-2.80	157.09	-182.29	36.11
130	2,780	0.3	0.490	-9.29	721.30	-848.03	171.46
		0.4	0.490	-4.15	340.34	-400.57	81.06
		0.5	0.490	-2.65	212.13	-249.64	50.53
		0.6	0.490	-1.99	154.64	-181.94	36.83
140	3,000	0.3	0.460	-13.10	856.66	-1017.23	211.31
		0.4	0.460	-5.96	409.25	-486.50	101.15
		0.5	0.460	-3.76	255.58	-303.82	63.18
		0.6	0.460	-2.79	186.30	-221.44	46.05
140	3,650	0.3	0.430	-15.08	1001.02	-1204.22	257.48
		0.4	0.430	-6.95	477.23	-574.57	122.93
		0.5	0.430	-4.37	297.90	-358.67	76.75
		0.6	0.430	-3.22	217.03	-261.28	55.92
180	4,400	0.3	0.386	-15.12	1232.71	-1516.20	338.83
		0.4	0.386	-6.70	578.03	-711.21	158.99
		0.5	0.386	-4.39	359.55	-442.39	98.91
		0.6	0.386	-3.22	261.46	-321.69	71.94

ตารางที่ 4.3 สภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่ของโลหะเหลวไฮโดรเจน

P (GPa)	T (K)	$T^* = k_B T / V_0$	$\gamma = a/R$	$S(0)$	$\kappa_T \times 10^{-11}$ (m ² /N)
93	2,200	0.3	0.590	0.079	1.54
		0.4	0.600	0.139	2.72
		0.5	0.600	0.205	4.01
		0.6	0.600	0.262	5.12
100	2,300	0.3	0.580	0.070	1.26
		0.4	0.580	0.132	2.38
		0.5	0.580	0.195	3.54
		0.6	0.580	0.250	4.52
120	2,590	0.3	0.508	0.054	0.81
		0.4	0.510	0.103	1.54
		0.5	0.510	0.154	2.31
		0.6	0.510	0.200	3.00
130	2,780	0.3	0.490	0.051	0.69
		0.4	0.490	0.101	1.38
		0.5	0.490	0.153	2.09
		0.6	0.490	0.200	2.72
140	3,000	0.3	0.460	0.043	0.53
		0.4	0.460	0.086	1.06
		0.5	0.460	0.132	1.62
		0.6	0.460	0.173	2.12
160	3,650	0.3	0.430	0.037	0.35
		0.4	0.430	0.074	0.71
		0.5	0.430	0.114	1.09
		0.6	0.430	0.150	1.43
180	4,400	0.3	0.386	0.030	0.23
		0.4	0.386	0.016	0.46
		0.5	0.386	0.095	0.72
		0.6	0.386	0.126	0.96

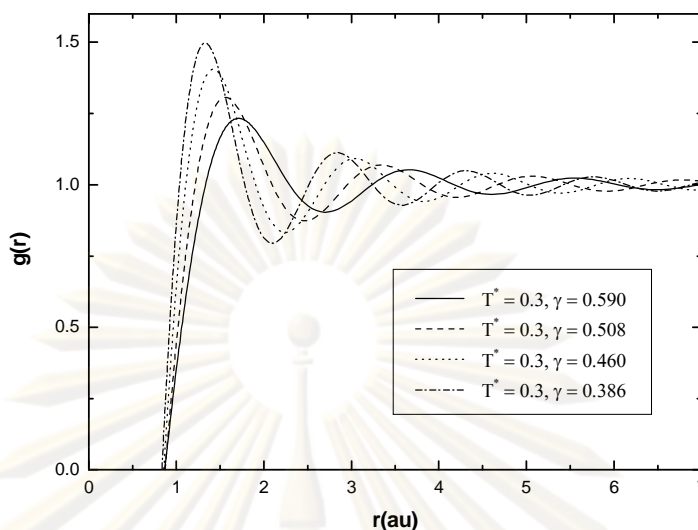
จากผลการคำนวณปัจจัยโครงสร้างรูปที่ 4.1 ถึง 4.7 และสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่ตารางที่ 4.3 เราพบว่าเมื่อเราปรับค่าของ T^* ให้เพิ่มขึ้น (V_0 ลดลง) ที่อุณหภูมิ T และความดัน P เดียวกัน จะเห็นว่าตำแหน่งของยอดแรกไม่ได้เลื่อนไปมากแต่ความสูงของยอดแรกลดลงหมายความว่าที่ค่า T^* มีค่าน้อย V_0 จะมีค่ามาก อะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนนั้นจะเข้ามาอยู่ชิดกันได้มากกว่า และจัดเรียงตัวได้เป็นระเบียบกว่าที่ค่า T^* มีค่ามาก เราสามารถทราบได้จากลักษณะของกราฟ ปัจจัยโครงสร้างที่ยอดแรกของกราฟมีลักษณะเป็นยอดแหลมในขณะที่กราฟปัจจัยโครงสร้างที่ T^* มีค่ามากยอดแรกของกราฟมีลักษณะเป็นยอดอ้วนกว่า นั่นแสดงว่าอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนอยู่ห่างกันมากกว่า ส่วนค่าสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่นั้นจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ T^* มีค่าเพิ่มขึ้นเพราะว่าระยะห่างระหว่างอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นทำให้บีบอัดได้ง่ายขึ้น ต่อไปเมื่อเราพิจารณากราฟปัจจัยโครงสร้างและสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่เมื่ออุณหภูมิ T และความดัน P มีค่าแตกต่างกันโดยที่เราให้ค่าของ T^* มีค่าเท่ากัน เราพบว่าเมื่อ อุณหภูมิ T และความดัน P มีค่าเพิ่มขึ้นจะเห็นว่าตำแหน่งยอดแรกของกราฟจะเลื่อนไปทางด้านขวาและความสูงของยอดแรกก็มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย นั่นหมายความว่าเมื่อ อุณหภูมิ T และความดัน P มีค่าเพิ่มขึ้นน่าจะทำให้อะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนเข้ามาอยู่ชิดกันได้มากขึ้นทำให้เราได้กราฟที่มียอดแรกแหลมและสูงขึ้นในส่วนของสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่กลับมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิ T และความดัน P มีค่าเพิ่มขึ้นสืบเนื่องมาจากการที่ระยะห่างระหว่างอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนมีค่าน้อยลงนั่นเองทำให้บีบอัดได้ยากขึ้น

4.2 การคำนวณฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่

หลังจากคำนวณปัจจัยโครงสร้างและสภาพอัดที่ได้ไปแล้ว ต่อไปเราจะทำการคำนวณฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ โดยใช้พารามิเตอร์ชุดเดิมที่ได้กล่าวถึงไปแล้ว เริ่มจากสมการ (2.42) เมื่อเราทำการแปลงฟูริเยร์ย้อนกลับเราจะได้สมการของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ดังนี้

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^\infty [S(k) - 1] \frac{\sin kr}{r} k dk \quad (4.30)$$

จากสมการนี้เมื่อเราแทนสมการของปัจจัยโครงสร้างสมการ (4.9) และสมการ (4.26) ในหัวข้อที่ผ่านมาลงไปเราก็สามารถคำนวณหาฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ของโลหะเหลวไฮโดรเจนได้ เราได้



รูปที่ 4.8 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ เส้นทึบ ที่ $T = 2,200$ K $P = 93$ GPa และ $\eta = 0.46$ เส้นขีด ที่ $T = 2,590$ K $P = 120$ GPa และ $\eta = 0.51$ เส้นไขว้ปลา ที่ $T = 3,000$ K $P = 140$ GPa และ $\eta = 0.54$ เส้นขีด ไขว้ปลา ที่ $T = 4,400$ K $P = 180$ GPa และ $\eta = 0.59$

ผลการคำนวณฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ของโลหะเหลวไฮโดรเจนดังแสดงในรูปที่ 4.8 โดยการเปรียบเทียบที่แต่ละอุณหภูมิ T และความดัน P ให้ T^* มีค่าเท่ากัน เราพบว่าเมื่ออุณหภูมิ T และความดัน P มีค่าเพิ่มขึ้น ตำแหน่งยอดแรก (ตำแหน่งของอะตอมเพื่อนบ้านใกล้ที่สุด) ของกราฟฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ จะเลื่อนไปทางด้านซ้ายและความสูงของกราฟก็มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย เราพอจะตีความได้ว่าผลของอุณหภูมิ T และความดัน P ที่เพิ่มขึ้นทำให้ระยะห่างจากจุดศูนย์กลาง (จุดอ้างอิงที่มีอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนอยู่แล้ว) ถึงยอดแรกมีค่าลดลง อะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนก็จะอยู่ชิดกันมากขึ้น หมายความว่า โอกาสที่เราจะพบอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนตัวถัดไปจากอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่เป็นศูนย์กลางมีค่าเพิ่มขึ้น เราทราบได้จากการที่ยอดแรกของกราฟฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ เลื่อนไปทางด้านซ้าย ส่วนความสูงของยอดแรกที่เพิ่มขึ้นและแหลมขึ้นบ่งบอกถึงความหนาแน่นของอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นและเป็นระเบียบในการจัดเรียงตัวของอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้กราฟของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่ได้ยังสามารถใช้คำนวณหาตัวเลขโคออดิเนชัน (coordination number) หรือจำนวน

เพื่อนบ้านที่ใกล้ที่สุดได้โดยการอินทิเกรต $4\pi\rho r^2 g(r)$ ตั้งแต่ตำแหน่งของอะตอมที่เป็นศูนย์กลางถึงตำแหน่งของยอดแรก r_1 ซึ่งตัวเลขโคออดิเนชันที่ได้ก็พอจะบอกถึงโครงสร้างคร่าวๆของโลหะเหลวไฮโดรเจนได้ว่าอะตอมของโลหะเหลวที่จุดศูนย์กลางจะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่เป็นเพื่อนบ้านใกล้ที่สุดกี่อะตอม เพราะฉะนั้นเราสามารถคำนวณตัวเลขโคออดิเนชัน z ของโลหะเหลวไฮโดรเจนได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$z = \rho \int_0^{r_1} 4\pi r^2 g(r) dr \quad (4.31)$$

เราจะเริ่มคำนวณที่ $T = 2,200$ K และ $P = 93$ GPa จากกราฟของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ของโลหะเหลวไฮโดรเจนรูปที่ 4.8 จะได้ $r_1 = 1.71$ au และ $g(r_1) = 1.21148$ ตัวเลขโคออดิเนชันมีค่าเป็น

$$z = 4\pi\rho g(r_1) \int_0^{r_1} r^2 dr \quad (4.32)$$

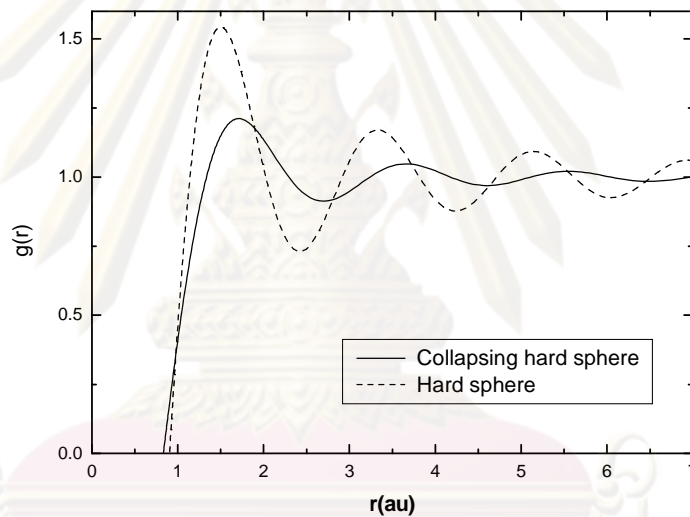
$$= \frac{4}{3} \pi \rho g(r_1) r_1^3 \quad (4.33)$$

$$= \frac{4}{3} \pi (0.025)(1.21148)(1.71)^3 \quad (4.34)$$

$$= 0.63 \quad (4.35)$$

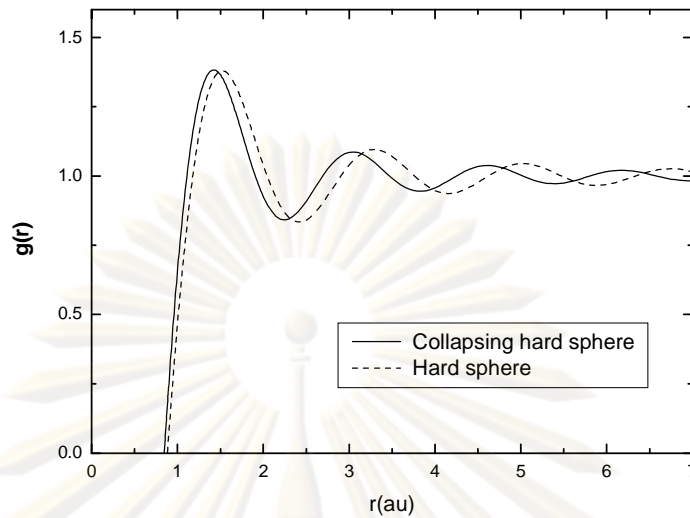
ตัวเลขโคออดิเนชันที่คำนวณได้หมายความว่า อะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่เป็นศูนย์กลางถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่เป็นเพื่อนบ้านใกล้ที่สุดอยู่ 0.63 อะตอม ที่ $T = 2,590$ K และ $P = 120$ GPa จะได้ $r_1 = 1.56$ au และ $g(r_1) = 1.28606$ ตัวเลขโคออดิเนชันมีค่าเป็น 0.57 หมายความว่า อะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่เป็นศูนย์กลางถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่เป็นเพื่อนบ้านใกล้ที่สุดอยู่ 0.57 อะตอม ที่ $T = 3,000$ K และ $P = 140$ GPa จะได้ $r_1 = 1.42$ au และ $g(r_1) = 1.38279$ ตัวเลขโคออดิเนชันมีค่าเป็น 0.48 หมายความว่า อะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่เป็นศูนย์กลางถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่เป็นเพื่อนบ้านใกล้ที่สุดอยู่ 0.48 อะตอม ที่ $T = 4,400$ K และ $P = 180$ GPa จะได้ $r_1 = 1.33$ au

และ $g(r_1) = 1.47702$ ตัวเลขโคออดิเนชันมีค่าเป็น 0.47 หมายความว่า อะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่เป็นศูนย์กลางถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่เป็นเพื่อนบ้านใกล้ที่สุดอยู่ 0.47 อะตอม

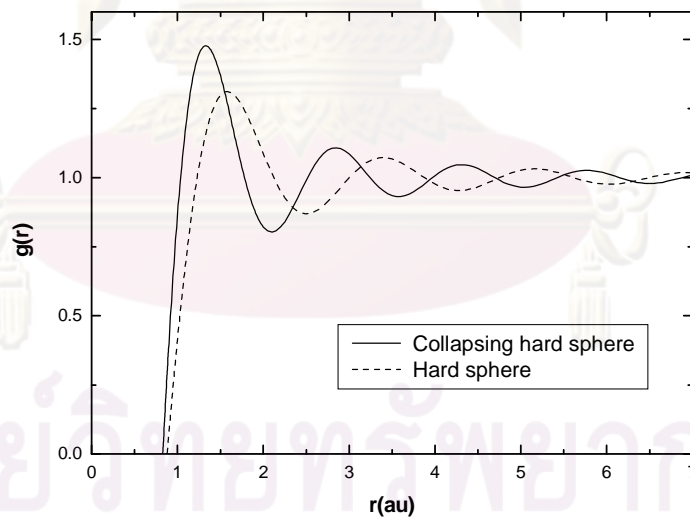


รูปที่ 4.9 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่ $g(r)$ ที่ $T = 2,200$ K $P = 93$ GPa และ $\eta = 0.46$ เส้นทึบคำนวณโดยใช้ศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ $T^* = 0.3$ $\gamma = 0.590$ เส้นขีดคำนวณโดยใช้ศักย์ทรงกลมแข็ง

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.10 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่อ $g(r)$ ที่ $T = 3,000$ K $P = 140$ GPa และ $\eta = 0.54$ เส้นทึบ คำนวณโดยใช้ศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ $T^* = 0.3$ $\gamma = 0.460$ เส้นขีด คำนวณโดยใช้ศักย์ทรงกลมแข็ง



รูปที่ 4.11 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่อ $g(r)$ ที่ $T = 4,000$ K $P = 180$ GPa และ $\eta = 0.59$ เส้นทึบ คำนวณโดยใช้ศักย์ทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้ $T^* = 0.3$ $\gamma = 0.386$ เส้นขีด คำนวณโดยใช้ศักย์ทรงกลมแข็ง

จากรูปที่ 4.9 ถึง 4.11 เมื่อเปรียบเทียบผลการคำนวณของเรากับผลการคำนวณของรังสรรค์ที่ใช้ ศักย์ทรงกลมแข็ง พบว่าเมื่อ อุณหภูมิ และความดันมีค่าเพิ่มขึ้น ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคูที่คำนวณโดยใช้ศักย์ทรงกลมแข็ง จะทำให้ตำแหน่งของยอดแรกเลื่อนไปทางด้านขวาและความสูงของยอดแรกก็มีค่าลดลงด้วย ส่วนการคำนวณของเราตำแหน่งของยอดแรกจะเลื่อนไปทางด้านซ้ายและความสูงของยอดแรกก็มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งถ้าเราเปรียบเทียบที่ตำแหน่งของยอดแรกก็จะพบว่าที่ $T = 2,200 \text{ K}$ $P = 93 \text{ GPa}$ และ $T = 4,000 \text{ K}$ $P = 180 \text{ GPa}$ ตำแหน่งของยอดแรกจะแตกต่างกันเล็กน้อยส่วนตำแหน่งของยอดถัดไปจะเกิดการเลื่อนของตำแหน่งออกไป แต่ที่ $T = 3,000 \text{ K}$ $P = 140 \text{ GPa}$ ตำแหน่งของยอดแรกมีค่าใกล้เคียงกันเช่นเดียวกับตำแหน่งของยอดถัดไป จากผลการคำนวณของเราพอจะบอกได้ว่าผลของความดันจะเด่นกว่าผลของอุณหภูมิเพราะว่าจากการทดลองของเวียร์และคณะสามารถคำนวณความหนาแน่นออกมาและให้ค่าที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจากกราฟของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคูที่เราคำนวณได้ก็บ่งบอกว่าเมื่ออุณหภูมิและความดันมีค่าเพิ่มขึ้นตำแหน่งของยอดแรกจะเลื่อนไปทางด้านซ้ายและความสูงของยอดแรกก็มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย นั่นคืออะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนอยู่ชิดกันมากขึ้นทำให้ความหนาแน่นที่คำนวณได้มีค่าเพิ่มขึ้น

4.3 การคำนวณสภาพต้านทานไฟฟ้า

สำหรับการคำนวณสภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะเหลวไฮโดรเจนในหัวข้อนี้เราจะใช้ ทฤษฎีของดรูด์ (Drude) และทฤษฎีของไซแมน (Ziman) [40] ประกอบกัน ทฤษฎีของดรูด์ กล่าวว่าโลหะตัวนำประกอบด้วยอิเล็กตรอนอิสระ(อิเล็กตรอนที่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระไม่ได้อยู่ภายใต้อิทธิพลของแรงใดๆ) จำนวนมากเคลื่อนที่อย่างไร้ระเบียบและไม่มีทิศทางที่แน่นอน ในขณะที่ไม่มีสนามไฟฟ้า \vec{E} หรือ เกรเดียนต์ความร้อน ทำให้ความเร็วเฉลี่ยของอิเล็กตรอนทุกตัวมีค่าเท่ากับศูนย์จึงทำให้ไม่มีการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น หรือกระแสไฟฟ้าสุทธิมีค่าเท่ากับศูนย์ แต่ถ้าเราให้ \vec{E} แก่โลหะตัวนำ \vec{E} จะออกแรงกระทำกับอิเล็กตรอนอิสระทำให้อิเล็กตรอนอิสระเหล่านั้นเกิดความเร่งและมีการชนกับอะตอม (ไอออน) สิ่งเจือปนเนื่องจากความไม่สมบูรณ์ของแลตทิซ และโฟนอนในโลหะตัวนำ เวลาของการชนเฉลี่ยเป็น $t = \tau$ เมื่อ τ คือ เวลาผ่อนคลาย

(relaxation time) และได้รับความเร็วลอยเลื่อนเป็น \vec{v}_D ดังนั้นสมการการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ภายใต้อิทธิพลของ \vec{E} จากกฎข้อที่สองของนิวตัน คือ

$$m \left(\frac{d\vec{v}_D}{dt} + \frac{\vec{v}_D}{\tau} \right) = -e\vec{E} \quad (4.36)$$

โดยที่ m คือ มวลของอิเล็กตรอน และ e คือ ประจุของอิเล็กตรอน โดยระบบที่พิจารณาเป็นการชนแบบไม่ขึ้นกับเวลา $\dot{\vec{v}}_D = 0$ ทำให้เราสามารถเขียน \vec{v}_D จากสมการ (4.36) ได้เป็น

$$\vec{v}_D = -\frac{e\vec{E}\tau}{m} \quad (4.37)$$

จากนิยามของความหนาแน่นกระแส (current density) ดังนี้

$$\vec{J} = -en\vec{v}_D \quad (4.38)$$

เมื่อแทนสมการ (4.36) ลงในสมการ (4.37) จะได้ความหนาแน่นกระแสเป็น

$$\vec{J} = \frac{e^2 n \tau}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (\text{กฎของโอห์ม}) \quad (4.39)$$

โดยที่ n คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ N/V ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้า σ ในทฤษฎีของดรูว์ เขียนได้เป็น

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m} \quad (4.40)$$

หรือเขียนในรูปของสภาพต้านทานไฟฟ้า ρ ซึ่งเป็นส่วนกลับของสภาพนำไฟฟ้า σ ได้เป็น

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{e^2 n \tau} \quad (4.41)$$

จากนิยามของวิถีเสรีเฉลี่ย (mean free path) Λ ระหว่างการชนเป็น

$$\Lambda = v_F \tau \quad (4.42)$$

และอาศัยนิยามนี้ทำให้เราเขียนสมการ (4.41) ใหม่ได้เป็น

$$\rho = \frac{mv_F}{ne^2\Lambda} \quad (4.43)$$

โดยที่ v_F คือ ความเร็วแฟร์มี (Fermi velocity) มีค่าเท่ากับ $\hbar k_F/m$ เมื่อ $\hbar = h/2\pi$ และ k_F คือ รัศมีแฟร์มี (Fermi radius) มีค่าเท่ากับ $(3\pi^2 n)^{1/3}$ ในส่วนของวิถีเสรีเฉลี่ย Λ จะคำนวณโดยใช้สูตรทั่วไปซึ่งมีอยู่แล้วดังนี้

$$\frac{1}{\Lambda} = N_i 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \zeta(\theta) \sin \theta d\theta \quad (4.44)$$

โดยที่ N_i คือ จำนวนของสิ่งเจือปนอื่นที่ไม่ใช่อิเล็กตรอน และ $\zeta(\theta)$ คือ ภาคตัดขวางการกระเจิง (scattering cross section) ในกรณีของการนำไฟฟ้าสำหรับระบบที่ไร้ระเบียบ เช่น โลหะเหลวอย่างง่าย (simple liquid metal) เป็นต้น ไชแมนเป็นคนแรกที่อธิบายการนำไฟฟ้าของโลหะเหลวโดยอยู่บนพื้นฐานของแบบจำลองอิเล็กตรอนอิสระ (free electron model) ไชแมนได้คำนวณค่าของ $\zeta(\theta)$ ออกมาโดยใช้การประมาณของบอร์น (Born approximation) ในทฤษฎีควอนตัมและอันตรกิริยาที่กระทำต่ออิเล็กตรอนเป็นแบบสมมาตรทรงกลม ค่าของ $\zeta(\theta)$ ที่ได้เป็นดังนี้

$$\zeta(\theta) = \frac{3}{8} |U(k)|^2 \frac{n}{\hbar v_F \varepsilon_F} \quad (4.45)$$

โดยที่ ε_F คือ พลังงานแฟร์มี (Fermi energy) มีค่าเท่ากับ $\hbar^2 k_F^2/2m$ และ $U(k)$ คือ ศักย์เทียมที่เห็นโดยอิเล็กตรอนในปริภูมิโมเมนตัม เมื่อแทนค่าสมการ (4.45) ลงในสมการ (4.44) และอินทิเกรตเราจะได้

$$\frac{1}{\Lambda} = 4\pi N_i \frac{3n}{8\hbar v_F \varepsilon_F} |U(k)|^2 \quad (4.46)$$

เนื่องจากการมีสหสัมพันธ์ในของเหลวทำให้ไชแมน เขียน $|U(k)|^2$ ใหม่ได้เป็น

$$|U(k)|^2 = \frac{1}{N_i} |U(k)|^2 S(k) \quad (4.47)$$

โดยที่

$$|U(k)|^2 S(k) = \frac{1}{4k_F^4} \int_0^{2k_F} k^3 S(k) |U(k)|^2 dk \quad (4.48)$$

ดังนั้นสมการ (4.46) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{3\pi m}{2\hbar} \frac{1}{v_F \varepsilon_F} |U(k)|^2 S(k) \quad (4.49)$$

$$= \frac{3\pi m^2 n}{\hbar^4 k_F^3} |U(k)|^2 S(k) \quad (4.50)$$

เพราะฉะนั้นเมื่อแทนสมการ (4.50) ลงในสมการ (4.43) เราจะได้สูตรสำหรับคำนวณค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะเหลวไฮโดรเจน ดังนี้

$$\rho = \frac{3\pi m^2}{4e^2 n \hbar^3 k_F^6} \int_0^{2k_F} k^3 S(k) |U(k)|^2 dk \quad (4.51)$$

จากสมการของสภาพต้านทานไฟฟ้าที่เราได้ยังเหลืออีกปริมาณที่เราต้องรู้คือ ศักย์เทียม (pseudopotentials) ที่เห็นโดยอเล็กตรอน โดยเราจะใช้ศักย์เทียมยังผลจากงานของเฟเบอร์ (Faber) [41] ซึ่งเป็นการรวมผลของอันตรกิริยาที่เกิดจากไอออนกับไอออนเป็นคู่ เรียกว่า ศักย์คู่ทางตรง (direct pair potential) $U_d(k)$ และรวมอันตรกิริยาเนื่องจากไอออนตัวอื่นๆ ทั้งหมดที่แวดล้อมอยู่ในระบบด้วย เรียกว่า ศักย์คู่ทางอ้อม (indirect pair potential) $U_i(k)$ เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$U(k) = U_d(k) + U_i(k) \quad (4.52)$$

$$= \frac{4\pi e^2 Z}{k^2} + \frac{4\pi e^2 Z}{k^2} \left(\frac{1}{\varepsilon(k)} - 1 \right) \quad (4.53)$$

$$= \frac{4\pi e^2 Z}{k^2} \frac{1}{\varepsilon(k)} \quad (4.54)$$

โดยที่ Z คือ เลขอะตอม และ $\varepsilon(k)$ คือ ฟังก์ชันไดอิเล็กทริก (dielectric function) โดยในงานนี้ เราจะใช้ฟังก์ชันไดอิเล็กทริกของ โทมัส-แฟร์มี (Thomas-Fermi) มีค่าเท่ากับ $1 + 1/\lambda^2 k^2$ เมื่อ

$\lambda^2 = \pi \hbar^2 k_F^2 / 3nme^2$ กรณีของโลหะเหลวไฮโดรเจน $Z = 1$ ดังนั้นศักย์เทียมที่เห็นโดยอิเล็กตรอนกลายเป็น

$$U(k) = 4\pi e^2 \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2 k^2} \quad (4.55)$$

เพราะฉะนั้นเมื่อแทนสมการปัจจัยโครงสร้าง และสมการ (4.55) ลงในสมการ (4.51) เราก็สามารถคำนวณหาสภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะเหลวไฮโดรเจนได้แล้ว

ตารางที่ 4.4 สภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะเหลวไฮโดรเจนที่คำนวณโดยใช้แบบจำลองทรงกลมแข็งแบบยุบตัวได้และแบบจำลองทรงกลมแข็ง

P (GPa)	T (K)	Resistivity ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	
		Collapsing hard sphere	Hard sphere [39]
93	2,200	35,786	155
100	2,300	13,334	156
120	2,590	19,476	158
130	2,780	17,321	157
140	3,000	13,943	172
160	3,650	10,603	10
180	4,400	7,710	4

จากการคำนวณสภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะเหลวไฮโดรเจนของเราดังตารางที่ 4.4 พบว่าเมื่อความดัน และอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของไฮโดรเจนเหลวมีค่าเพิ่มขึ้นทำให้ระยะระหว่างอะตอมของไฮโดรเจนเหลวมีค่าลดลง วิถีเสรีเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้น ช่องว่างพลังงานมีค่าลดลง สภาพ

ต้านทานไฟฟ้าจึงมีค่าลดลง ไฮโดรเจนเหลวจึงนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบผลที่เราคำนวณได้ กับผลจากการคำนวณของรังสรรค์ที่ใช้ศักย์ทรงกลมแข็ง ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลง เช่นเดียวกันแต่ค่าเชิงตัวเลขที่คำนวณออกมาได้ค่อนข้างที่จะแตกต่างกันมาก ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ การทดลองของเวียร์และคณะ สภาพต้านทานไฟฟ้าของไฮโดรเจนเหลวที่เราคำนวณได้มี แนวโน้มที่ลดลงแบบเอกโปเนนเชียล เช่นเดียวกับผลจากการทดลอง แต่ลดลงเพียงหนึ่งอันดับใน ขณะที่การทดลองลดลงถึงสี่อันดับ ส่วนการคำนวณของรังสรรค์มีแนวโน้มที่ลดลงแบบเอกโปเนน เชียลเช่นเดียวกันโดยลดลงไปสองอันดับ ที่ความดัน 140 GPa เป็นความดันที่ไฮโดรเจนเหลวเข้าสู่ ความเป็นโลหะ สภาพต้านทานไฟฟ้าเหลือเพียง $500 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ส่วนการคำนวณของเราที่ความดัน เดียวกันนี้ สภาพต้านทานไฟฟ้าของไฮโดรเจนเหลวมีค่า $13,943 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ซึ่งให้ค่าที่มากกว่าค่าที่ ได้จากการทดลองมาก ส่วนการคำนวณของรังสรรค์มีค่า $172 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ซึ่งก็ยิ่งน้อยกว่าค่าที่ได้ จากการศึกษาทดลอง แต่จากการทดลองเมื่อเพิ่มความดันขึ้นไปอีกจนถึง 180 GPa ซึ่งเป็นความดัน สูงสุดที่ใช้ในการทดลอง สภาพต้านทานไฟฟ้าของไฮโดรเจนเหลวยังคงที่อยู่ ที่ $500 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ เหมือนเดิมน่าจะเป็นเพราะสภาพอัดได้ที่ลดลงทำให้ไฮโดรเจนเหลวบีบอัดได้ยากขึ้น ระเบียบวิธีเสรี เฉลี่ยจึงไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลง สภาพต้านทานไฟฟ้าจึงมีค่าคงที่ แต่ถ้าเราสามารถเพิ่มความ ดันได้มากกว่านี้อาจจะทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้าของไฮโดรเจนเหลวลดลงไปอีกจนอาจจะไม่ เหลือสภาพต้านทานเลยก็เป็นได้กลายเป็นตัวนำยิ่งยวดในที่สุด

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปและวิเคราะห์

ผลที่เราคำนวณได้ในบทที่ 4 นี้เราใช้ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรงจากแบบจำลองทรงกลม แข็งแบบยุบตัวได้จากงานของเคลบานอฟและคณะ ซึ่งใกล้เคียงกับศักร์จริงมากกว่าแบบจำลอง ทรงกลมแข็งมาใช้ในการคำนวณค่า ปัจจัยโครงสร้าง สภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่ ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่อ และสภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะเหลวไฮโดรเจน ซึ่งเป็นของเหลวอย่างง่ายที่เราใช้ศึกษาในวิทยานิพนธ์นี้ จากผลการคำนวณปัจจัยโครงสร้างและสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิคงที่ ที่ อุณหภูมิ และความดันเดียวกันแต่ค่าของ T^* แตกต่างกัน พบว่าผลของ T^* ที่เพิ่มขึ้นทำให้ ระยะห่างระหว่างอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นจึงบีบอัดได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าเปรียบเทียบกันที่แต่ละ อุณหภูมิ และความดันแต่ค่าของ T^* มีค่าเท่ากัน เราพบว่าผลของ อุณหภูมิ และความดันที่เพิ่มขึ้นกลับทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนมีค่า ลดลงและการจัดเรียงตัวของอะตอมของโลหะเหลวไฮโดรเจนดูจะเป็นระเบียบมากขึ้นจึงบีบอัดได้ ยากขึ้น ในส่วนผลของฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่อโดยเปรียบเทียบกันที่แต่ละ อุณหภูมิ และความดันแต่ค่าของ T^* มีค่าเท่ากัน เราพบว่าผลของ อุณหภูมิ และความดันที่เพิ่มขึ้นให้ผลที่สอดคล้อง กับปัจจัยโครงสร้างและสภาพอัดได้ที่อุณหภูมิกิ่งที่ ที่ได้คำนวณไปแล้ว ผลที่เราคำนวณได้ยังสรุป ไม่ได้ว่าถูกต้องหรือเหมาะสมกับการประยุกต์ใช้กับโลหะเหลวไฮโดรเจน ยังต้องรอผลจากการ ทดลองมาเปรียบเทียบ

ส่วนการคำนวณสภาพต้านทานไฟฟ้าของเราที่ได้ค่ามากกว่าค่าจากการทดลองมากอาจ สืบเนื่องมาจากแบบจำลองและทฤษฎีที่เราใช้อาจจะไม่เหมาะสมกับโลหะเหลวไฮโดรเจน และอีก เหตุผลหนึ่งคือ เราคิดว่าไฮโดรเจนเหลวเมื่อถูกอัดมากๆ โมเลกุลของไฮโดรเจนจะสามารถ เปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนอะตอมเดี่ยวเท่านั้น แต่ในความเป็นจริงอาจจะเป็นโมเลกุลหรือเฟสผสมก็ได้ หรือบางที่เราอาจจะต้องหาแบบจำลองและทฤษฎีใหม่ๆมาคำนวณ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- [1] Ornstein, L. S.; and Zernike, F. Accidental deviation of density opalescence at critical point of a single substance. Proc. Acad. Sci. 17 (1914): 793.
- [2] Percus, J. K.; and Yevick, G. J. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinate. Phys. Rev. 110 (1958): 1-13.
- [3] Wigner, E.; and Huntington, H. B. On the possibility of metallic modification of hydrogen. J. Chem. Phys. 3 (1935): 764-770.
- [4] Weir, S. T.; Mitchell, A. C.; and Nellis, W. J. Metallization of fluid molecular hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar). Phys. Rev. Lett. 76 (1996): 1860-1863.
- [5] Klebanov, I.; Ginchitskii, N.; and Gritsay, P. State equation for the three-dimensional system of collapsing hard sphere. Mod. Phys. Lett. 22 (2008): 3153-3157.
- [6] Wertheim, M. S. Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard sphere. Phys. Rev. Lett. 10 (1963): 321-323.
- [7] Wertheim, M. S. Analytic solution of the Percus-Yevick equation. J. Math. Phys. 5 (1964): 643-651.
- [8] Ryzhov, V. N.; and Stishov, S. M. A liquid-liquid phase transition in the collapsing hard sphere system. JETP. 95 (2002): 710-713.
- [9] Ryzhov, V. N.; and Stishov, S. M. Repulsive step potential: A model for a liquid-liquid phase transition. Phys. Rev. E 67 (2004): 102011-102014.
- [10] Kirkwood, J. G. Statistical mechanics of fluid mixtures. J. Chem. Phys. 3 (1935): 300-313.
- [11] Yvon, J. Actualites Scientifiques et Industrielles. Paris: Hermann et Cie, 1935.
- [12] Born, M.; and H.S. Green, H. S. A General kinetic theory of liquids. I. The molecular distribution functions. Proc. Roy. Soc. (London) A 188 (1946): 10-18.
- [13] Mayer, J. E. Integral equations between distribution function of molecules. J. Chem. Phys. 15 (1947): 187-201.
- [14] Anderson, H. C.; Chandler, D.; and Week, J. D. Roles of repulsive and attractive force in liquids: The optimized random phase approximation. J. Chem. Phys. 56 (1972): 3812-3822.

- [15] Largo, J.; and Solana, J. R. Theory and computer simulation of the zero- and first-order perturbative contributions to the pair correlation function of square-well fluids. Fluid. Phase. Equilib. 212 (2003): 11-29.
- [16] Xu, H.; and Hansen, J. P. Density functional theory of pair correlations in metallic hydrogen. Phys. Rev. E 57 (1998): 211-223.
- [17] Mandel, F. Numerical solution of the Percus–Yevick equation for the Lennard–Jones (6–12) and hard sphere potential. J. Chem. Phys. 52 (1970): 3315-3323.
- [18] Tago, Y. Spatial structure and thermodynamic properties of a classical fluid of hard sphere with attractive square wells. J. Chem. Phys. 58 (1973): 2096-2109.
- [19] Chen, M. Perturbative solution of the Percus-Yevick integral equation for a general class of intermolecular potential. J. Math. Phys. 20 (1979): 254-259.
- [20] Nezbeda, I. Analytic solution of Percus-Yevick equation for fluid of hard sphere. Czech. J. Phys. B 24 (1974): 55-62.
- [21] Nezbeda, I. Percus-Yevick theory for the system of hard sphere with a square-well attraction. Czech. J. Phys. B 27 (1977): 247-254.
- [22] Henderson, D.; and Chen, M. Perturbative solution to order $\beta\epsilon$ of the Percus-Yevick equation for the square-well potential. J. Math. Phys. 16 (1975): 2042-2049.
- [23] Chihara, J. Structure factor and electronic structure of compressed liquid rubidium. Phys. Rev. B 58 (1998): 5314–5321.
- [24] Chen, H. C.; and Lai, S. K. Structure and thermodynamics of liquid alkali metals in variational modified hypernetted–chain theory. Phys. Rev. A 45 (1992): 3831– 3840.
- [25] Lado, F.; Foiles, S. M.; and Ashcroft, N. W. Solutions of the reference–hypernetted–chain equation with minimized free energy. Phys. Rev. A 28 (1983): 2374-2379.
- [26] Singh, H. B.; and Holz, A. Structure factor of liquid alkali metals. Phys. Rev. A 28 (1983): 1108-1113.
- [27] Herrera, J. N.; Cummings, P. T.; and Ruiz–Estrada, H. Static structure factor for simple liquid metals. Mol. Phys. 96 (1999): 835–847.
- [28] Tang, Y.; and Lu, B. C. Y. First-order radial distribution functions based on the mean spherical approximation for square-well, Lennard–Jones, and Kihara

- fluids. J. Chem. Phys. 100 (1994): 3079–3084.
- [29] Tang, Y. On the first- order mean spherical approximation. J. Chem. Phys. 118 (2003): 4140–4148.
- [30] Bretonnet, J. L.; and Derouiche, A. Analytic form for the one-component plasma structure factor. Phys. Rev. B 38 (1988): 9255-9256.
- [31] Sarkisov, G.; Tikhonov, D.; Malinsky, J.; and Magarshak, Y. Martynov-Sarkisov integral equation for the simple fluids. J. Chem. Phys. 99 (1993): 3926-3932.
- [32] Lang, A.; Kahl, G.; Likos, C. N.; Lowen, H.; and Watzlawek, M. Structure and thermodynamics of square-well and square-shoulder fluids. J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999): 10143-10161.
- [33] Ravi, S.; Kalidoss, M.; Srinivasamoorthy, R.; and Amoros, J. A new empirical structure factor for real liquids using internal pressure. Fluid. Phase. Equilib. 178 (2001): 33-44.
- [34] Farzi, N.; and Safari, R. Derivation of structure factor $S(Q)$, and direct correlation function $C(Q)$, of liquid alkali metals and simple fluids using the LIR. Fluid. Phase. Equilib. 236 (2005): 212-221.
- [35] Tejero, C. F.; and Lopez de haro, M. Direct correlation function of the hard-sphere fluid. Mol. Phys. 105 (2007): 2999-3004.
- [36] Khanpour, M.; Parsafar, G. A.; and Najafi, B. Calculation of thermodynamic properties of simple fluids using a new derived pair correlation function. Fluid. Phase. Equilib. 254 (2007): 138-143.
- [37] Yuste, S. B.; and Saneos, A. Radial distribution function for hard spheres. Phys. Rev. A 43 (1991): 54185-423.
- [38] Mendoub, E. B. E.; Wax, J. F.; Charpentier, I.; and Jakse, N. Integral equation study of the square-well fluid for varying attraction range. Mol. Phys. 24 (2008): 2667-2675.
- [39] รั้งสรรค์ โทญจนาทนิกร. ฟังก์ชันการกระจายแบบคู่อินไฮโดรเจนเหลว, วิทยานิพนธ์ปริญญา
มหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย, 2544.

[40] Ziman, J. M. A theory of electrical properties of liquid metals. 1. The monovalent metals. *Phil. Mag.* 6 (1961): 1013-1034.

[41] Faber, T. E. *IAEA-SMR-46/125*,---: 645.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บรรณานุกรม

- [1] Hill, T. L. Statistical Mechanics: Principles and select application. New York: McGraw-Hill, 1965.
- [2] Reif, F. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. Singapore: McGraw-Hill, 1965.
- [3] Grossman, L. M. Thermodynamics and Statistical Mechanics. New York: McGraw-Hill, 1969.
- [4] Reed, T. M., and Gubbins, K. E. Apply Statistical Mechanics: Thermodynamic and Transport Properties of Fluids. New York: McGraw-Hill, 1973.
- [5] Egelstaff, P. A. An Introduction to the Liquid State. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1994.
- [6] Srivastava, S. K., and March, N. H. Condensed Matter Disordered Solids. Singapore: World Scientific, 1995.
- [7] Reichl, L. E. A Modern Course in Statistical Physics. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [8] Mazenko, G. F. Equilibrium Statistical Mechanics. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [9] March, N. H., and Tosi, M. P. Introduction to Liquid State Physics. Singapore: World Scientific, 2002.
- [10] Tritt, T. M. Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Application. New York: Kluwer Academic, 2004.
- [11] Hansen, J.-P., and McDonal, I. R. Theory of Simple Liquids. 3nd ed. London: Academic Press, 2006.
- [12] Quinn, J. J., and Yi, K. S. Solid State Physics: Principles and Modern Application. Berlin: Springer, 2009.



ภาคผนวก (Appendices)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก (Appendix A)
โปรแกรม Mathematica สำหรับคำนวณค่า

1 สัมประสิทธิ์ของฟังก์ชันสหสัมพันธ์ทางตรง

```

Clear[γ, η]
Clear[f10, f11, f13, f20, f21]
Clear[f22, f23, Y1, Y4, α, AA, BB, RR, SS]
Clear[C0, C1, C2, C4]
γ = 0.59;
T* = 0.3;
ε1 = Exp[-1 / T*];
ε2 = 1 - ε1;
η = 0.46;
f10 = ∫01 (C0 + C1 x + C2 x2 + C4 x4) dx;
f11 = ∫01 x (C0 + C1 x + C2 x2 + C4 x4) dx;
f13 = ∫01 x3 (C0 + C1 x + C2 x2 + C4 x4) dx;
f20 = ∫11+γ (C0 + C1 x + C2 x2 + C4 x4) dx;
f21 = ∫11+γ x (C0 + C1 x + C2 x2 + C4 x4) dx;
f22 = ∫11+γ x2 (C0 + C1 x + C2 x2 + C4 x4) dx;
f23 = ∫11+γ x3 (C0 + C1 x + C2 x2 + C4 x4) dx;
Y1 = ε1 ε2 ∫0γ ∫1+x1+γ x (C0 + C1 y + C2 y2 + C4 y4) (C0 + C1 (x - y) + C2 (x - y)2 + C4 (x - y)4) dy dx;
Y4 = ε1 ε2 ∫0γ ∫1+x1+γ x4 (C0 + C1 y + C2 y2 + C4 y4) (C0 + C1 (x - y) + C2 (x - y)2 + C4 (x - y)4) dy dx;
α = 1 + 24 η (f11 + ε2 f21);
AA = 12 η (ε1 f20 (f10 + ε2 f20) -  $\frac{1}{24}$  Y4 - α ε1 f22 - 24 η Y1 f20) - C0 == 0;
BB = α (1 + 12 η ε1 f21) - C1 == 0;
RR = -2 η (12 η f13 + 12 η ε2 f23 - 144 η Y1 + 6 f10 + 3 f20 (2 ε2 + α ε1)) - C2 == 0;
SS =  $\frac{\eta}{2}$  α - C4 == 0;
NSolve[{AA == 0, BB == 0, RR == 0, SS == 0}, {C0, C1, C2, C4}]

```

2 ปัจจัยโครงสร้าง

```

Clear[ρ, γ]
Clear[C0, C1, C2, C4, cor, SF]
ab = 1;
rs = 2.123;
ρ = 3 / (4 π rs3 ab3);
γ = 0.59;
T* = 0.3;
ε1 = Exp[-1 / T*];
ε2 = 1 - ε1;
C0 = -0.78;
C1 = 447.96;
C2 = -511.57;
C4 = 94.86;
cor[k_] =
  1 / k6 4 π
  (-24 C4 + 2 C2 k2 - C0 k4 + ((C0 + C1) k4 + C2 k2 (-2 + k2) + C4 (24 - 12 k2 + k4)) Cos[k] -
  k ((C1 + 2 C2) k2 + 4 C4 (-6 + k2)) Sin[k] -
  (C0 k4 (Cos[k] - Cos[k (1 + γ)]) +
  C1 k3 (k Cos[k] - k (1 + γ) Cos[k (1 + γ)] - Sin[k] + Sin[k (1 + γ)]) +
  C4 ((24 - 12 k2 + k4) Cos[k] - (24 - 12 k2 (1 + γ)2 + k4 (1 + γ)4) Cos[k (1 + γ)] -
  4 k (-6 + k2) Sin[k] + 4 k (1 + γ) (-6 + k2 (1 + γ)2) Sin[k (1 + γ)]) +
  C2 k2 ((-2 + k2) Cos[k] - (-2 + k2 (1 + γ)2) Cos[k (1 + γ)] +
  2 k (-Sin[k] + (1 + γ) Sin[k (1 + γ)])) ε2;
SF[k_] = Abs[1 / (1 - ρ cor[k])];
Plot[SF[k], {k, 0.1, 25.5}, PlotRange -> {0, 1.6}, PlotStyle -> Red, Frame -> True]

```

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3 สภาพัฒน์ได้ที่อุณหภูมิตั้งที่

```

Clear[ρ, γ, ρ0]
Clear[C0, C1, C2, C4]
Clear[kb, T, κT, SF0]
ab = 1;
rs = 2.123;
ρ = 3 / (4 π rs3 ab3);
γ = 0.59;
T* = 0.3;
ε1 = Exp[-1 / T*];
ε2 = 1 - ε1;
C0 = -0.78;
C1 = 447.96;
C2 = -511.57;
C4 = 94.86;
kb = 1.38 × 10-23;
T = 2200;
ρ0 = 6.02 × 1029 × 0.28;
SF0 =
1 /
(1 +
1 / 3 π ρ
(6 C0 + 4 C1 + 3 C2 + 2 C4 +
γ (6 C0 (2 + γ) + 4 C1 (3 + 3 γ + γ2) +
(2 + γ) (3 C2 (2 + 2 γ + γ2) + 2 C4 (3 + 6 γ + 7 γ2 + 4 γ3 + γ4))) ε2))
κT = SF0 / (ρ0 kb T)

```

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4 ฟังก์ชันการแจกแจงแบบคู่

```

Clear[ρ, γ]
Clear[C0, C1, C2, C4, cor]
Clear[SF, hr]
ab = 1;
rs = 2.123;
ρ = 3 / (4 π rs3 ab3);
γ = 0.59;
T* = 0.3;
ε1 = Exp[-1 / T*];
ε2 = 1 - ε1;
C0 = -0.78;
C1 = 447.96;
C2 = -511.57;
C4 = 94.86;
cor[k_] =
  1 / k6 4 π
  (-24 C4 + 2 C2 k2 - C0 k4 + ((C0 + C1) k4 + C2 k2 (-2 + k2) + C4 (24 - 12 k2 + k4)) Cos[k] -
  k ((C1 + 2 C2) k2 + 4 C4 (-6 + k2)) Sin[k] -
  (C0 k4 (Cos[k] - Cos[k (1 + γ)]) +
  C1 k3 (k Cos[k] - k (1 + γ) Cos[k (1 + γ)] - Sin[k] + Sin[k (1 + γ)]) +
  C4 ((24 - 12 k2 + k4) Cos[k] - (24 - 12 k2 (1 + γ)2 + k4 (1 + γ)4) Cos[k (1 + γ)] -
  4 k (-6 + k2) Sin[k] + 4 k (1 + γ) (-6 + k2 (1 + γ)2) Sin[k (1 + γ)]) +
  C2 k2 ((-2 + k2) Cos[k] - (-2 + k2 (1 + γ)2) Cos[k (1 + γ)] +
  2 k (-Sin[k] + (1 + γ) Sin[k (1 + γ)])) ε2);
SF[k_] = 1 / (1 - ρ cor[k]);
hr[r_] = 1 / r 1 / (2 π2 ρ) NIntegrate[k Sin[k r] (SF[k] - 1), {k, 0, 1.587}];
Plot[hr[x rs ab] + 1, {x, 0.1, 7}, PlotRange -> {0, 1.6}, Frame -> True,
PlotStyle -> RGBColor[0, 0, 1]]

```

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5 สภาพต้านทานไฟฟ้า

```

Clear[ρ, γ, m, e, h, hb]
Clear[C0, C1, C2, C4, cor, SF]
Clear[Uef, US, Λ, resist]
m = 9.109534 × 10-28;
e = 4.80325 × 10-10;
h = 6.626075 × 10-27;
hb = 1.05459 × 10-27;
ab = 1;
rs = 2.123;
ρ = 3 / (4 π rs3 ab3);
γ = 0.59;
T* = 0.3;
ε1 = Exp[-1 / T*];
ε2 = 1 - ε1;
C0 = -0.78;
C1 = 447.96;
C2 = -511.57;
C4 = 94.86;
cor[k_] =
  1 / k6 4 π (-24 C4 + 2 C2 k2 - C0 k4 + ((C0 + C1) k4 + C2 k2 (-2 + k2) + C4 (24 - 12 k2 + k4)) Cos[k] -
  k ((C1 + 2 C2) k2 + 4 C4 (-6 + k2)) Sin[k] -
  (C0 k4 (Cos[k] - Cos[k (1 + γ)]) +
  C1 k3 (k Cos[k] - k (1 + γ) Cos[k (1 + γ)] - Sin[k] + Sin[k (1 + γ)]) +
  C4 ((24 - 12 k2 + k4) Cos[k] - (24 - 12 k2 (1 + γ)2 + k4 (1 + γ)4) Cos[k (1 + γ)] -
  4 k (-6 + k2) Sin[k] + 4 k (1 + γ) (-6 + k2 (1 + γ)2) Sin[k (1 + γ)]) +
  C2 k2 ((-2 + k2) Cos[k] - (-2 + k2 (1 + γ)2) Cos[k (1 + γ)] +
  2 k (-Sin[k] + (1 + γ) Sin[k (1 + γ)])) ε2);
SF[k_] = Abs[1 / (1 - ρ cor[k])];
kf = 3√(3 π2 ρ);
λ = √(h2 kf2 / (12 ρ m e2 π));
Uef[k_] = 4 π e2 λ2 / (1 + λ2 k2);
US = 1 / (4 kf4) NIntegrate[Uef[k]2 × SF[k] × k3, {k, 0.1 kf, 2 kf};
Λ = hb4 kf3 / (3 π m2 ρ US);
resist = 3 π m2 / (e2 ρ hb3 kf2) US 106

```

ภาคผนวก ข (Appendix B)
ตารางแสดงความสัมพันธ์ระหว่างหน่วย SI กับหน่วย CGS

Quantity	Symbol	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	$10^7 / (4\pi \text{ c}^2)$
Conductivity	σ_e	σ_e	$\sigma_e / 4\pi \epsilon_0$
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	$1.67261 \times 10^{-24} \text{ g}$	$1.67261 \times 10^{-27} \text{ kg}$

ที่มา:

- 1 Jackson, J.D. Classical Electrodynamics. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1975.
- 2 Holliday, D., Resnick, R., and Krane, K. S. Physics. 5nd ed. v. 2. New York: John Wiley & Sons, 2002.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นาย พีระพล ชินรัตน์ เกิดเมื่อวันที่ 14 มกราคม 2528 ที่ จังหวัดมหาสารคาม จบปริญญาตรี จากภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน สาขาวิชาฟิสิกส์ ปีการศึกษา 2549 และเข้าศึกษาต่อปริญญาโทภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปี พ.ศ. 2550



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย