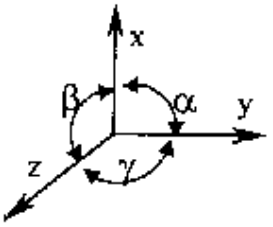
บทที่ 2
ทฤษฎี

2.1 ระบบผลึก

2.1.1 โครงสร้างผลึก [18]

โครงสร้างผลึก (crystal structure) นั้นคือการจัดเรียงตัวของไอออนในผลึกโครงสร้างผลึกจะประกอบไปด้วย หน่วยเซลล์ (unit cell) โดยที่หน่วยเซลล์ คือกลุ่มไอออน ที่จัดเรียงตัวกันเป็นโครงสร้างสามมิติแบบแลตทิซกลุ่มปริภูมิของโครงสร้างผลึกแต่ละชนิดจะบอกสมบัติความสมมาตร (symmetry) ของผลึกซึ่งโครงสร้างของผลึกและความสมมาตรของผลึกนี้จะแสดงสมบัติหลาย ๆ อย่างของผลึกนั้น ๆ เช่น การแตกร้าว แถบพลังงานโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ (band structure) และสมบัติทางแสงของผลึก (crystal optics) การศึกษาโครงสร้างผลึกมีการกำหนดแกนสมมติและมุมขึ้นภายในรูปผลึกซึ่งมีอะตอมอยู่ตามเหลี่ยมมุมต่าง ๆ ในทิศทาง 3 มิติเพื่อให้ง่ายในการศึกษาโครงสร้างผลึก ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงแกนสมมติและมุมภายในผลึกในการศึกษาโครงสร้างผลึก

โดยที่ x, y, z เป็นแกนสมมติอ้างอิงซึ่งมีจุดกำเนิด O (origin) อยู่ตรงตำแหน่งอะตอมหนึ่ง ๆ ของหน่วยเซลล์หนึ่ง α, β, γ เป็นมุมที่เกิดขึ้นภายในผลึกอยู่ระหว่างแกน x, y, z

ลักษณะของผลึกแบ่งเป็น 2 แบบคือ

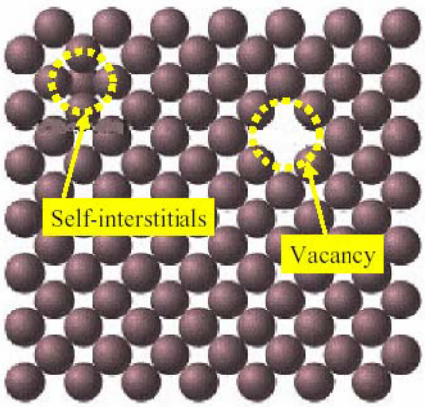
1. ผลึกเดี่ยว (single crystal) คือ ผลึกที่ไม่จับกลุ่มกัน มีการจัดเรียงตัวของอะตอมในผลึกเป็นระเบียบสมบูรณ์ ซึ่งหน่วยเซลล์ทุกหน่วยจะเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน ผลึกเดี่ยวมีทั้งในธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ขึ้นเองโดยการควบคุมอุณหภูมิและความดัน เช่น ควอตซ์โทแพซคอรันดัมและโกเมน เป็นต้น

2. แอกกริเกท (aggregates) คือ ผลึกหลายๆ ผลึกมาจับตัวกันเป็นกลุ่ม แต่ละผลึกจะมีการเรียงตัวกันของอะตอมภายในอย่างเป็นระเบียบ แต่เมื่อผลึกแต่ละกลุ่มมาจับตัวกันจะทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบขึ้น เพราะแต่ละกลุ่มผลึกมีทิศทางการเรียงตัวเฉพาะของกลุ่มแตกต่างกัน

ความไม่สมบูรณ์ของผลึก

โครงสร้างของผลึกที่มีอนุภาคหรืออะตอมเรียงตัวกันอยู่อย่างเป็นระเบียบถูกต้องตามระบบผลึกเรียกได้ว่าเป็น perfect crystals แต่โดยปกติแล้วผลึกที่สมบูรณ์นั้นหาได้ยากเพราะมักจะมีข้อบกพร่องอยู่เสมอและส่วนมากเป็นผลึกไม่สมบูรณ์เมื่อพิจารณาในระดับแลตทิซซึ่งในที่นี้จะพิจารณาถึงความไม่สมบูรณ์ในผลึกเพียง 1 ลักษณะคือความไม่สมบูรณ์แบบจุด (point defects) ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (point defects) แบ่งเป็นลักษณะต่างๆ ดังนี้

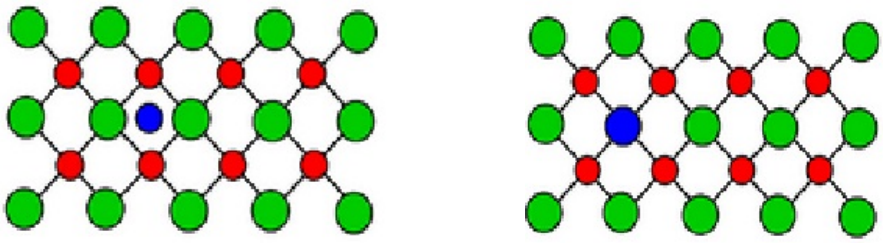
1. ช่องว่าง (vacancy) เกิดขึ้นเมื่อบางอะตอมที่ควรมีหายไป (แสดงดังรูปที่ 2.2)



รูปที่ 2.2 แสดงความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบ vacancy และinterstitials

2. การแทรกที่ในตัวเอง (self - interstitials) เกิดขึ้นเมื่อมีไอออนเกินมามากกว่าปกติทำให้ไอออนนั้นเข้าไปอยู่ระหว่างช่องว่างระหว่างไอออนภายในผลึกซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ตำแหน่งไอออนที่อยู่ใกล้เคียงบิดเบี้ยวไป แสดงดังรูปที่ 2.2

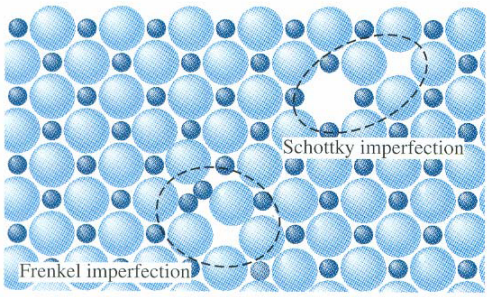
3. มลทินของผลึก (impurity atom) ได้แก่การที่มีไอออนหรือธาตุอื่นเข้ามาแทรก (interstitial impurity atom) หรือเข้ามาแทนที่ไอออนปกติ (substitutional impurity atom) แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดง impurity atom

4. Frenkel imperfection เป็นลักษณะที่ไอออนบางตำแหน่งขาดหายไปแล้วไอออนที่หายไปนั้นเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างไอออนใกล้เคียงแสดงดังรูปที่ 2.4

5. Schottky imperfection เป็นลักษณะที่ประจุบวกและประจุลบหายไปพร้อมกันแสดงดังรูปที่ 2.4

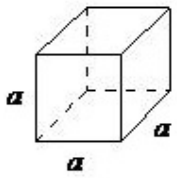
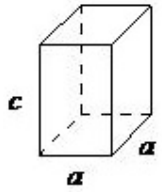
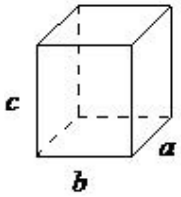
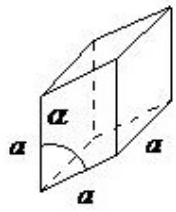
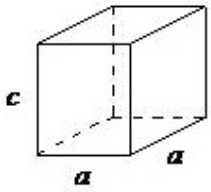
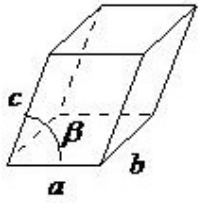
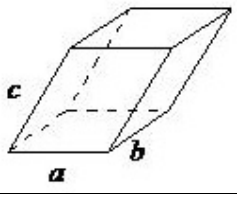


รูปที่ 2.4 การเกิด Frenkel imperfection และ Schottky imperfection

2.1.2 การจัดกลุ่มแลตทิซ

แลตทิซของผลึกมีการจัดกลุ่มตามสมมาตรของผลึก ซึ่ง a, b, c เป็นระยะห่างระหว่างไอออน เรียกว่า สเปซแลตทิซ (space lattice) มีหน่วยเป็น Angstroms (Å) เราสามารถจัดกลุ่มแลตทิซออกเป็น 7 ระบบที่มีรูปแบบสอดคล้องกับโครงสร้างระบบผลึก (crystal structure) ดังตารางที่ 2.1

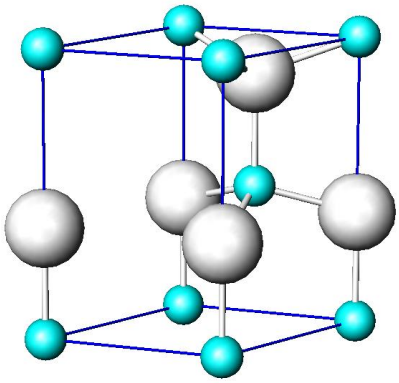
ตารางที่ 2.1 แสดงกลุ่มแลตทิซโครงสร้างระบบผลึก (crystal structure)

ระบบ	ค่าเซลล์พารามิเตอร์	โครงสร้าง
1. cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
2. tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
3. orthorhombic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90$	
4. rhombohedral	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
5. hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	
6. monoclinic	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90°, \beta \neq 90°$	
7. triclinic	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาโครสร้างซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบ wurtzite ซึ่งมีลักษณะหนึ่งหน่วยเซลล์แบบ hexagonal โดยมี space groupแบบ P63mc หรือ C_{6v}

2.2 ซิงค์ออกไซด์ [19]

ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide : ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) มีช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ผลึกของซิงค์ออกไซด์มีการจัดเรียงโครงสร้างแบบทึบที่สุดแบบรูปหกเหลี่ยมประชิด (hexagonal closed pack : hcp) ภายในโครงสร้างมีซิงค์อะตอม (zinc : Zn^{2+}) แทรกอยู่ตรงตำแหน่งกึ่งกลางระหว่างออกซิเจน (oxygen : O^{2-}) ซึ่งมีการจัดเรียงตัวแบบโพรงทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) เรียกว่า wurtzite structure ดังในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างแบบ wurtzite ของซิงค์ออกไซด์

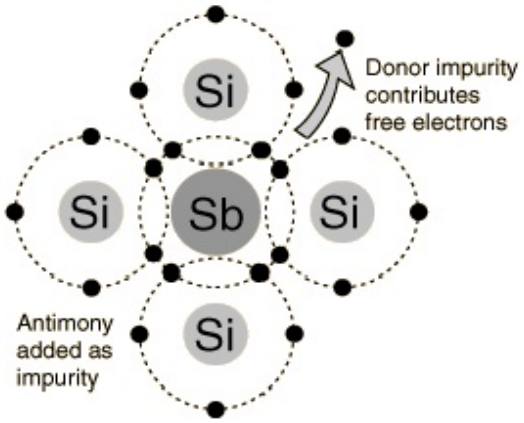
สารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูงกว่าไดอิเล็กทริกแต่ต่ำกว่าสารตัวนำลักษณะแถบพลังงาน (energy band) โดยทั่วไปจะประกอบด้วยแถบเวเลนซ์ (valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (conduction band) มีช่องว่างพลังงาน (energy gap : Eg)ซึ่งมีความกว้างไม่เกิน 4 eV กั้นระหว่างแถบทั้งสองนี้หน่วยของพลังงานคืออิเล็กตรอนโวลต์ (electron volt : eV) ซึ่งหมายถึงพลังงานที่ใช้งานในการทำให้อิเล็กตรอนหนึ่งตัววิ่งผ่านสนามศักย์ไฟฟ้า 1 โวลต์เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบเวเลนซ์ได้รับพลังงานมากพอก็จะสามารถข้ามช่องว่างพลังงานไปยังแถบการนำและทำให้เกิดการนำกระแสได้ซึ่งสารกึ่งตัวนำแบ่งออกได้เป็น 2ชนิดคือสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (intrinsic semiconductor) และสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (extrinsicsemiconductor)

1. สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์จะยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนซ์เช่นซิลิกอนหรือเจอร์มาเนียมซึ่งอยู่ในธาตุหมู่ 4A การนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำชนิดนี้อธิบายได้โดยพิจารณาแถบพลังงานที่0 องศาเคลวินสารกึ่งตัวนำมีแถบวาเลนซ์ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มแต่แถบการนำจะว่างเปล่าไม่มีพาหะประจุอยู่เลยแต่ถ้าทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ผลึกเกิดการสั่นสะเทือนและทำให้วาเลนซ์อิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนที่หลุดออกจากพันธะโควาเลนซ์กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระและสามารถเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้เนื่องจากช่องว่างพลังงานในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์มีความกว้างไม่มากนัก

ไม่จำเป็นต้องให้พลังงานสูงแก่อิเล็กตรอนอิเล็กตรอนก็สามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำได้การเคลื่อนที่ของวาเลนซ์อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะทำให้เกิดโฮล (hole) เกิดขึ้นตัวอย่างเช่นซิลิกอนที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัวเมื่อให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นพลังงานความร้อนที่ระดับอุณหภูมิห้องก็เพียงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้การที่อิเล็กตรอนกระโดดจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำจะทำให้เกิดโฮลในแถบวาเลนซ์ซึ่งโฮลที่เกิดขึ้นมีประจุเป็นบวกและเกิดอิเล็กตรอนในแถบการนำซึ่งมีประจุไฟฟ้าเป็นลบโดยเกิดเป็นคู่อิเล็กตรอนโฮล (electron – hole pair) ดังนั้นสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์จึงมีพาหะนำไฟฟ้า 2 ชนิดคืออิเล็กตรอนและโฮล

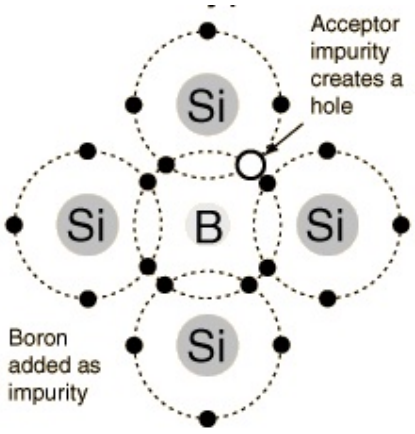
2. สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์สามารถแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าได้โดยการเติมสารเจือลงในอะตอมตัวทำละลายทำให้เกิดการละลายของแข็งแบบแทนที่หรือการแทรกสารเจือที่เติมลงไปช่วยให้อิเล็กตรอนหรือโฮลเกิดขึ้นมาในแลตทิชก่อให้เกิดการนำไฟฟ้าได้โดยสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์แบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือชนิดเอ็น (n) และชนิดพี (p)

1. สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ชนิดเอ็น (n-type semiconductor) คือสารกึ่งตัวนำที่มีพาหะประจุลบมากกว่าพาหะประจุบวกเพราะมีอิเล็กตรอนเพิ่มมาจากสารเจือตัวอย่างเช่นพลวง (Sb) ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัวถูกเติมลงไปในซิลิกอน (Si) ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัวดังรูปที่ 2.6 อิเล็กตรอนจากสองอะตอมจับคู่กันด้วยพันธะโควาเลนซ์ 4 พันธะและจะเหลือวาเลนซ์อิเล็กตรอนของพลวง 1 ตัวดึงดูดกับนิวเคลียสอย่างหลวมๆ เมื่อให้พลังงานค่าหนึ่งก็จะกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระและสามารถนำกระแสได้เรียกพลวงว่าตัวให้ (donor) โดยมีระดับพลังงานอยู่ใต้แถบการนำเรียกว่าระดับตัวให้ (donor level: *Ed*)



รูปที่ 2.6 แสดงคู่อิเล็กตรอนในพันธะโควาเลนซ์ของผลึกซิลิกอน

2. สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ชนิดพี (p-type semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีการเติมสารเจือเพื่อให้มีพาหะประจุบวกมากกว่าพาหะประจุลบตัวอย่างเช่นการเติมธาตุหมู่ 3A อันได้แก่โบรอน (B)ลงในซิลิกอนเมื่ออะตอมซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัวของสารเจือมีพันธะโควาเลนซ์กับอะตอมที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัวทำให้เกิดโฮล 1 โฮลขึ้นในโครงสร้างและพร้อมที่จะรับอิเล็กตรอนจึงเรียกสารเจือเหล่านี้ว่า ตัวรับ (acceptor) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยมีระดับพลังงานเหนือแถบวาเลนซ์อิเล็กตรอนเล็กน้อยเรียกว่าระดับตัวรับ (acceptor level : Ea) อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์เข้าไปอยู่ในระดับตัวรับนี้ได้ง่ายกว่าเข้าไปอยู่ในแถบการนำเนื่องจากใช้พลังงานน้อยกว่าเมื่ออิเล็กตรอนออกไปจากแถบวาเลนซ์แล้วจะทำให้เกิดโฮลที่มีสภาพเคลื่อนที่ได้ซึ่งทำให้มีการนำไฟฟ้าเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำชนิดนี้



รูปที่ 2.7 แสดงคู่อิเล็กตรอนและโฮลในพันธะโควาเลนซ์ของผลึกซิลิกอน

2.3 เคมีคอมพิวเตอร์ (computational chemistry)

การวิจัยทางเคมีในปัจจุบันนี้มีการวิจัยแบบใหม่ที่ผู้วิจัยไม่ต้องทดลองในห้องปฏิบัติการและอยู่กับสภาวะแวดล้อมที่มีสารเคมีอยู่รอบตัวนั่นคือเทคนิคการวิจัยที่มีชื่อเรียกว่า เคมีคอมพิวเตอร์ ซึ่งเป็นสาขาหนึ่งของวิชาเคมีโดยใช้เครื่องคอมพิวเตอร์และซูเปอร์คอมพิวเตอร์ในการคำนวณ มีการใช้ทฤษฎีในทางกลศาสตร์ควอนตัม เคมีคอมพิวเตอร์นี้สามารถคำนวณได้ในระดับโมเลกุลจนถึงอะตอมของสาร เทคนิคนี้ดูสมบัติเฉพาะตัวของสารเหล่านั้น รวมถึงสามารถทำนายโครงสร้างของสารเคมีเหล่านั้นได้

2.4 กลศาสตร์คลื่น

ในปี ค.ศ. 1926 ได้มีนักฟิสิกส์ชาวออสเตรีย คนหนึ่งชื่อ โชรดิงเจอร์ (Erwing Schrödinger) ได้นำแนวความคิดเรื่องทวิภาพของคลื่นและอนุภาค ไปพัฒนาจนกลายเป็น กลศาสตร์คลื่น (wave mechanics) ซึ่งเป็นรูปแบบหนึ่งของกลศาสตร์ควอนตัม ซึ่งหลักของกลศาสตร์คลื่นคือสมการคลื่นของสมการโชรดิงเจอร์ (Schrödinger's wave equation) สามารถนำไปคำนวณหาสมบัติของสสารทางเคมีได้โดยผ่านตัวดำเนินการ (operater) ต่างๆ ซึ่งฟังก์ชันคลื่นนี้เป็นสิ่งที่เกี่ยวข้องกับระบบของเคมีคอมพิวเตอร์

2.5 สมการโชรดิงเจอร์ [20]

ในทฤษฎีควอนตัมนั้น เนื่องจากอนุภาคมีการประพฤติตัวเสมือนคลื่น ทำให้เราไม่สามารถระบุตำแหน่งที่แน่นอนได้ แต่เราสามารถอธิบายด้วยฟังก์ชันคลื่น (wave function, Ψ) โดยความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคที่ตำแหน่งใด ๆ ณ เวลาใด ๆ (probability density) สามารถอธิบายได้ด้วยฟังก์ชัน $|\Psi^2|$ ฟังก์ชันคลื่นและพลังงานรวมของระบบใดๆ สามารถหาได้จากการแก้สมการคลื่นของโชรดิงเจอร์ในการคำนวณจากการช่วยเหลือของโปรแกรมสำหรับการสร้างแบบจำลองโมเลกุลทางเคมี (Molecular Modeling Program) ต่างๆ โดยสามารถคำนวณหาสมบัติต่างๆ ได้เช่น ค่าพลังงาน, สมบัติทางโครงสร้างของโมเลกุล, ค่าสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ เป็นต้น ด้วยการอาศัยหลักการพื้นฐานของการแก้สมการโชรดิงเงอร์ (Schrödinger Equation) แสดงในสมการนี้

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

เมื่อ H คือ ตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน (Harmiltonian Operator)
Ψ คือ ฟังก์ชันคลื่น (Wave Function) ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของอนุภาคในระบบและสปินโมเมนตัมเชิงมุม (Spin Angular Momentum)
E คือ ค่าพลังงาน (Energy) ของระบบ

ตัวดำเนินการฮามิลโตเนียนแสดงค่าในเทอมของพลังงานจลน์ (Kinetic Energy) และพลังงานศักย์ (Potential Energy) แสดงในสมการที่ 2.2

$$H = T + V \tag{2.2}$$

เมื่อ T คือ ตัวดำเนินการพลังงานจลน์ (Kinetic Energy Operator) เป็นการ

บอกถึงการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบ

V คือ ตัวดำเนินการพลังงานศักย์ (Potential Energy Operator) เป็นแรงกระทำแบบคูลอมบ์ (Coulomb Interaction)

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_i \frac{1}{m_i}\nabla^2$$

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_i \frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \tag{2.3}$$

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของ Plank (6.6×10^{-34} J·s)

m_i คือ มวลของอนุภาค i

∇^2 คือ ตัวดำเนินการลาพลาเซียน (Laplacian Operator)

$$V = \sum_{i<j}\left(\frac{e_i e_j}{r_{ij}}\right) \tag{2.4}$$

เมื่อ e_i, e_j คือ ประจุสำหรับอิเล็กตรอน e_i มีค่าเท่ากับ $-e$ และสำหรับนิวเคลียส e_i มีค่าเท่ากับ $+Z_i e$ เมื่อ Z_i คือ เลขอะตอม (Atomic Number)

r_{ij} คือ ระยะห่างระหว่าง e_i และ e_j

โดยสมการโชรดิงเงอร์แบ่งออกเป็น 2 กรณีคือ สมการที่ไม่ขึ้นกับเวลา และสมการที่ขึ้นกับเวลา ซึ่งการคำนวณทางเคมีเชิงคำนวณจะสามารถหาค่าพลังงานและสมบัติทางโครงสร้าง โดยใช้สมการโชรดิงเงอร์ที่ไม่ขึ้นกับเวลาตามสมการที่ 2.5 ทำให้ระบบของโมเลกุลมีตัวดำเนินการฮามิลโตเนียนดังนี้

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_\alpha \sum_{\beta\rangle\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i\rangle j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \tag{2.5}$$

เมื่อ i, j คือ อิเล็กตรอน

α, β คือ นิวเคลียส

คือ เลขอะตอม

$r_{\alpha\beta}$ คือ ระยะห่างระหว่างนิวเคลียส α และ β

$r_{i\alpha}$ คือ ระยะห่างระหว่าง อิเล็กตรอน i และ Nuclei α

r_{ij} คือ ระยะห่างระหว่าง อิเล็กตรอน i และ j

โดยในเทอมแรกและเทอมที่สองแสดงตัวดำเนินการพลังงานจลน์ของนิวเคลียสและอิเล็กตรอนตามลำดับ ส่วนเทอมที่สาม คือ แรงผลัก (Repulsion) ระหว่างนิวเคลียส สำหรับเทอมที่สี่ คือ แรงดึงดูดแบบคูลอมบ์ (Coulomb Attraction) ระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส และเทอมสุดท้ายเป็นแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนเมื่อตัวดำเนินการฮามิลโตเนียนของระบบมีความยุ่งยากและมีความซับซ้อน จึงต้องอาศัยการประมาณค่าเข้ามาช่วยในการหาฟังก์ชันคลื่นในระบบโมเลกุล

2.6 การประมาณค่าบอร์น–ออบเพนไฮเมอร์(Born – Oppenheimer Approximation)

สมการโชรดิงเจอร์สามารถหาผลเฉลยที่ถูกต้อง (Exact Solution) ได้เฉพาะอะตอมไฮโดรเจนหรือไอออนที่คล้ายคลึงกับอะตอมไฮโดรเจน (Hydrogen–liked atom) เท่านั้น สำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไปนั้น สมการโชรดิงเจอร์ไม่สามารถหาผลเฉลยที่ถูกต้องได้ ทำให้มีการประมาณค่าต่างๆ เพื่อใช้ในการแก้สมการโชรดิงเจอร์ของระบบโมเลกุล การแก้สมการโชรดิงเจอร์สามารถทำให้ง่ายขึ้น โดยอาศัยการประมาณค่าที่เรียกว่า การประมาณค่าบอร์น-ออบเพนไฮเมอร์ (Born–Oppenheimer Approximation) โดยพิจารณาว่ามวลของนิวเคลียสมีค่ามากกว่ามวลของอิเล็กตรอนมาก ($m_\alpha >> m_e$) เมื่อการประมาณค่าแบบบอร์น-ออบเพนไฮเมอร์จะแยกการพิจารณาการเคลื่อนที่ของนิวเคลียสและอิเล็กตรอนออกจากกันจึงสามารถประมาณว่านิวเคลียสหยุดนิ่งเนื่องจากนิวเคลียสมีน้ำหนักที่มากกว่าอิเล็กตรอนหรือไม่มีพลังงานจลน์ทำให้สมการที่ 2.5 ในเทอมแรกหายไปและเทอมที่สามมีค่าคงที่เนื่องจากเป็นพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียส ซึ่งการประมาณค่าสามารถทำได้โดยการจำกัดตำแหน่งในการเคลื่อนที่ของนิวเคลียสไปยังตำแหน่งอื่นๆ เพื่อคำนวณฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนซ้ำๆ เพื่อหาพลังงานสำหรับการจัดเรียงของนิวเคลียสที่เป็นไปได้ทั้งหมด จากนั้นพิจารณาค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดซึ่งจะแสดงถึงรูปร่างของโมเลกุลที่เสถียร ดังนั้นจึงเหลือเพียงการแก้สมการในส่วนของอิเล็กตรอนเท่านั้น โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ในสนามของนิวเคลียส ฮามิลโตเนียนของอิเล็กตรอนขึ้นกับตำแหน่งของนิวเคลียสไม่ได้ขึ้นกับโมเมนตัมของนิวเคลียส เรียกว่า H_{elec} (Purely Electron Hamiltonian)โดยสมการที่ 2.6 และ 2.7 แสดงสมการโชรดิงเงอร์และฮามิลโตเนียนที่พิจารณาเฉพาะส่วนของอิเล็กตรอนตามลำดับโดยสมการ 2.7 ขึ้นอยู่กับส่วนของอิเล็กตรอนและสามารถอธิบายพฤติกรรมต่อการระบุพฤติกรรมการสปินของอิเล็กตรอน

$$H_{elec}\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec} \tag{2.6}$$

$$H_{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i\neq j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \qquad (2.7)$$

2.7 Hartree-Fock method

ระเบียบวิธีฮาทรี-ฟอกซ์ เป็นพื้นฐานการคำนวณสำหรับระบบที่มีหลายอิเล็กตรอน โดยฮามิลโตเนียนสำหรับ n อิเล็กตรอนแสดงในสมการที่ 2.7 ซึ่งเทอมที่สองเป็นพลังงานศักย์ของแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอน และนิวเคลียสอะตอมกลางซึ่งมีประจุ Z ($Z = n$) ในขณะที่เทอมสุดท้ายเป็นพลังงานศักย์จากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน โดยที่ i มากกว่า j เพื่อหลีกเลี่ยงการนับแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนซ้ำ 2 ครั้ง และตัดเทอม $\frac{e'^2}{r_{ij}}$ จากนั้นการพิจารณาการสปินของอิเล็กตรอนตามหลักการของเพาลี โดยไม่ให้อิเล็กตรอนมากกว่า 2 ตัวอยู่ในที่ว่างของออร์บิทัลเดียวกัน และอิเล็กตรอนทั้งสองต้องมีสปินที่ต่างกันจึงทำให้ระบบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าสองตัวจะมีเลขควอนตัมในการอธิบายอิเล็กตรอนต่างกันเช่น ฮีเลียม จะประกอบไปด้วยอิเล็กตรอนที่มีเลขควอนตัมที่ไม่เหมือนกัน จึงสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นของอะตอมฮีเลียมปกติได้เป็น

$$\Psi He(1,2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) \qquad (2.8a)$$

หรือ
$$\Psi He(1,2) = 1s\alpha(2)1s\beta(1) \qquad (2.8b)$$

ฟังก์ชันคลื่นทั้ง 2 สมการนี้เป็นไปตามหลักการจำกัดจำเพาะของเพาลี แต่ไม่ถูกต้องนักเพราะฟังก์ชันคลื่นในลักษณะดังกล่าว เช่น ในสมการที่ 2.8a จะต้องระบุลงไปว่าอิเล็กตรอนตัวที่ 1 อยู่ในออร์บิทัล 1s ด้วยฟังก์ชันสปิน α (m_s = +1/2) และอิเล็กตรอนตัวที่ 2 อยู่ในออร์บิทัล1s ด้วยฟังก์ชันสปิน β (m_s = -1/2) ซึ่งทำไม่ได้เพราะอิเล็กตรอนเป็นอนุภาคเอกลักษณ์ไม่สามารถบอกได้ว่าอิเล็กตรอนตัวใดมี m_s = +1/2 และตัวใดมี m_s = -1/2 ดังนั้นต้องเขียนฟังก์ชันคลื่นในลักษณะใหม่โดยนำสมการ 2.8a และ 2.8b มาบวกลบกันและพิจารณาผลที่ได้ดังนี้

$$\Psi He(2,1) + \Psi He(1,2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) + 1s\alpha(2)1s\beta(1) \qquad (2.9)$$

$$\Psi He(2,1) - \Psi He(1,2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1) \qquad (2.10)$$

จากสมการ 2.9 และ 2.10 แสดงถึงฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้ง 2 อิเล็กตรอนที่ไม่สามารถบอกความแตกต่างได้ ซึ่งบอกได้เพียงว่าอิเล็กตรอนตัวหนึ่งอยู่ในออร์บิทัล1s ด้วยฟังก์ชันสปิน α และอิเล็กตรอนอีกตัวอยู่ในออร์บิทัล 1s ด้วยฟังก์ชันสปิน β แต่ไม่ทราบว่าแต่ละอิเล็กตรอนมีสปินแบบใดและเมื่อสลับตำแหน่ง 1 กับ 2 ในสมการ 2.9 จะได้ว่า

$$\Psi He(2,1)+\Psi He(1,2)=1s\alpha(2)1s\beta(1)+1s\alpha(1)1s\beta(2) \tag{2.11}$$

ซึ่งผลที่ได้เหมือนเดิมคือ ได้ฟังก์ชันเดิมกลับมา จึงเรียกสมการ 2.11 ว่าสมมาตร (Symmetric) ต่อการสลับตำแหน่งของอิเล็กตรอนในทำนองเดียวกันเมื่อสลับตำแหน่ง 1 กับ 2 ในสมการ 2.10 จะได้ว่า

$$\begin{aligned}\Psi He(2,1)-\Psi He(1,2)&=1s\alpha(2)1s\beta(1)-1s\alpha(1)1s\beta(2)\\&=-(1s\alpha(1)1s\beta(2)-1s\alpha(2)1s\beta(1))\end{aligned} \tag{2.12}$$

ซึ่งได้ฟังก์ชันเดิมเช่นกันแต่มีเครื่องหมายตรงข้าม จึงเรียกสมการ 2.12 ว่าปฏิสมมาตร (Antisymmetric) ต่อการสลับตำแหน่งของอิเล็กตรอนดังนั้นฟังก์ชันในสมการที่ 2.11 และ 2.12 จะแทนฟังก์ชันคลื่นของอะตอมฮีเลียมได้ปกติ แต่ในธรรมชาติมีเพียงอะตอมฮีเลียมที่มีฟังก์ชันแบบปฏิสมมาตรเท่านั้นดังนั้นฟังก์ชันคลื่นที่ถูกต้องของอะตอมฮีเลียมปกติจึงเป็นในสมการ 2.12 คือ

$$\Psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left|1s\alpha(1)1s\beta(2)-1s\alpha(2)1s\beta(1)\right| \tag{2.13}$$

โดยค่าคงที่ $\frac{1}{\sqrt{2}}$ คือค่าคงที่ของนอร์มาไลซ์ ซึ่งใช้ได้กับระบบที่มีอิเล็กตรอนหลายตัวอีกด้วย ดังนั้นหลักการกีดกันของเพาลีอาจกล่าวได้ใหม่ว่า ฟังก์ชันคลื่นรวมของระบบที่มีอิเล็กตรอน 2 ตัวขึ้นไปจะต้องปฏิสมมาตรต่อการสลับตำแหน่งของอิเล็กตรอน 2 ตัวใดๆ สมการ 2.13 อาจเขียนใหม่ในรูปตัวกำหนด (Determinant) ได้ว่า

$$\Psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}1s\alpha(1) & 1s\beta(1)\\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2)\end{vmatrix} \tag{2.14}$$

สมการ 2.14 เป็นอีกรูปแบบหนึ่งในการเขียนแทนฟังก์ชันคลื่นสำหรับอิเล็กตรอนจาก J.C Slater เราจึงเรียกตัวกำหนดสมการ 2.14 ว่าตัวกำหนดสเลเตอร์(Slater Determinant) สามารถเขียนในรูปทั่วไปได้ดังนี้

$$\Psi(x_1,x_2,\ldots,x_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}X_i(x_1) & X_i(x_2) & \cdots & X_i(x_N)\\ X_j(x_1) & X_j(x_2) & \cdots & X_j(x_N)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ X_k(x_1) & X_k(x_2) & \cdots & X_k(x_N)\end{vmatrix} \tag{2.15}$$

โดยที่ $$\Psi(1,2,\ldots,N) = X_1(1)X_2(2)\ldots X_N(N) \quad (2.16)$$

ซึ่งออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital, MO) สามารถจำลองขึ้นจากการรวมเชิงเส้นตรง (Linear Combination) ของออร์บิทัลเชิงอะตอม (Atomic Orbital, AO) ในแต่ละนิวเคลียสนั่นคือ LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbital to Form Molecular Orbital) โดยฟังก์ชันคลื่นของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดจากการรวมกันเชิงเส้นตรง สำหรับ N ออร์บิทัลเชิงอะตอมสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\Psi_i = c_{1i}\phi_1 + c_{2i}\phi_2 + \ldots + c_{Ni}\phi_N \quad (2.17)$$

หรือ $$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^{k} c_{\mu i}\phi_\mu \quad (2.18)$$

เมื่อ Ψ_i คือ ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ i

$c_{\mu i}$ คือ สัมประสิทธ์โมเลกุล (Molecular Coefficient)

ϕ_μ คือ ออร์บิทัลเชิงอะตอมที่ μหรือ Basis Function

โดยที่ k จะต้องมากกว่าหรือเท่ากับครึ่งหนึ่งของจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดของระบบที่กำลังพิจารณา Hamiltonian สำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัว สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2.7

ถ้าให้ ϕแทน Antisymmetric Normalized Wavefunctionพลังงานของระบบจะอยู่ในรูปของอินทริกรัลแสดงในสมการ 2.19

$$E' = \int \phi^* H \phi d\tau \quad (2.19)$$

โดยมี คือ Complex Conjugate ของ ϕ จากนั้นทำการอินทิเกรตครอบคลุมพิกัดของอิเล็กตรอนทั้งหมด ซึ่งถ้า ϕ เป็นฟังก์ชันคลื่นแม่นตรง (Exact Wavefunction, Ψ) สำหรับสภาวะพื้นค่าพลังงานที่ได้ในสมการ 2.12 จะเป็นพลังงานแม่นตรงของระบบแต่ถ้า ϕเป็นฟังก์ชันอื่นๆ จะทำให้ได้ค่าพลังงาน E' ที่ได้จากการอินทิเกรตมีค่ามากกว่าค่าพลังงานแม่นตรงของระบบ E เสมอ (Upper Bound to The Exact Energy)

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = E$$
$$E' = \int \phi^* H \phi d\tau \geq E \quad (2.20)$$

ค่า E' สามารถทำให้ต่ำลง (Minimize) ได้และเมื่อ E' ต่ำที่สุดจะทำให้ ϕ ใกล้เคียง Ψ มากที่สุด ทฤษฎี Hartree-Fock นี้ในระบบอะตอมจะมีอิเล็กตรอน N ตัว เราต้องพิจารณาเทอมแรกเป็นพลังงานศักย์จากแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอน และประจุของนิวเคลียสรวม เทอมสุดท้ายเป็นพลังงานศักย์จากแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอน ในการประมาณค่านั้นสำหรับสองพจน์แรกจะถูกแทนด้วย H^{core} ซึ่งจะกล่าวในลำดับต่อไป ส่วนพจน์สุดท้ายเป็นพจน์ของพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนจะแยกพิจารณาออกเป็น 2 กลุ่ม คือ อิเล็กตรอนที่เราสนใจตัวใดตัวหนึ่งกับอิเล็กตรอนตัวที่เหลือทั้งหมดจะถูกพิจารณาความสัมพันธ์เป็นแบบอิเล็กตรอนกับสนามไฟฟ้าของอิเล็กตรอนตัวที่เหลือ เพื่อให้พิจารณาได้ง่ายจึงจัดรูปอย่างง่ายในรูปสมการ Hartree – Fock

$$F|X_i\rangle = \varepsilon_i|X_i\rangle \tag{2.21}$$

เมื่อ F คือ Fock Operator

โดยสมการ Hartree-Fockจำเป็นต้องแก้ด้วยวิธีวนรอบ (Iteration) เพื่อให้เป็นสมการ Pseudo Eigenvalue แต่ต่อมา Roothaan และ Hall เสนอวิธีการแก้สมการ Hartree-Fock ด้วย Basis Function ผลที่ได้คือ

$$\sum_{\upsilon=1}^{N}(F_{\mu\upsilon} - \varepsilon_i S_{\mu\upsilon})c_{\upsilon i} = 0 \qquad \text{เมื่อ} \quad \mu = 1,2,\ldots,N \tag{2.22}$$

ซึ่งสามารถเขียนในรูปสมการเมทริกซ์ที่เรียกสมการ Roothaan-Hall ดังนี้

$$Fc = Sc\varepsilon \tag{2.23}$$

เมื่อ $S_{\mu\upsilon}$ คือ สมาชิกของ Overlap Matrix

ε_i คือ พลังงานหนึ่งอิเล็กตรอนของออร์บิทัลเชิงโมเลกุล Ψ_i หรือพลังงานออร์บิทัล

$F_{\mu\upsilon}$ คือ สมาชิกของ Fock Matrix

โดย $$F_{\mu\upsilon} = H_{\mu\upsilon}^{core} + \sum_{\lambda=1}^{N}\sum_{\sigma=1}^{N} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\upsilon|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\upsilon\sigma)\right] \tag{2.24}$$

$$S_{\mu\upsilon} = \int \phi_\mu^*(1)\phi_\mu(1)d\vec{r}_1 \tag{2.25}$$

เมื่อ $H_{\mu\upsilon}^{core}$ แสดงพลังงานของอิเล็กตรอนเดี่ยวภายในสนามของนิวเคลียส

$$H_{\mu\upsilon}^{core} = \iint \phi_{\mu}^{*}\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{1A}}\right]\phi_{\upsilon}(1)d\vec{r}_1 \tag{2.26}$$

$P_{\lambda\sigma}$ คือ Density Matrix ของอิเล็กตรอนเดี่ยว

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{i=1}^{occ} c_{\lambda i}{}^{*}\lambda_{\iota} c_{\sigma i} \tag{2.27}$$

คือ อินทริกรัลของแรงผลักระหว่างคู่อิเล็กตรอน (Two-Electron Integrals)

$$(\mu\upsilon|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}^{*}(1)\phi_{\upsilon}(1)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\phi_{\lambda}^{*}(2)\phi_{\sigma}(2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{2.28}$$

โดย Occupied (occ) คือออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ซึ่งเลข 2 ในสมการ 2.27แสดงถึงการมี 2 อิเล็กตรอนในแต่ละออร์บิทัลเชิงโมเลกุล และเครื่องหมายดอกจัน (*) หมายถึง Complex Conjugate โดยพลังงานของอิเล็กตรอน (Electronic Energy) มาจากสมการนี้

$$E^{ee} = \frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{N}\sum_{\upsilon=1}^{N} P_{\mu\upsilon}\left[F_{\mu\upsilon}\right] \tag{2.29}$$

เมื่อรวมสมการ 2.27 กับสมการแรงผลักระหว่างนิวเคลียสจะได้พลังงานรวมของระบบ (Total Energy)

$$E^{nr} = \sum_{\alpha}\sum_{\beta>\alpha}\frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e'^2}{r_{\alpha\beta}} \tag{2.30}$$

โดยความสัมพันธ์กันของสมการ Roothaan-Hall จะไม่มีความสัมพันธ์เชิงเส้น เนื่องจาก Fock Matrix $(f_{\mu\upsilon})$ ขึ้นกับสัมประสิทธิ์ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล $c_{\mu i}$ ทำให้ต้องแก้ไขด้วยวิธี วนรอบ (Iteration)แบบที่เรียกว่า Self-Consistent-Field (SCF) บางครั้งจึงนิยมเรียกระเบียบวิธี Hartree-Fock ว่า SCF

ถ้าคำนวณ SCF ของโครงสร้างอะตอมหรือโมเลกุลด้วยระเบียบวิธี Hartree-Fock จะทำให้ได้พลังงานที่ต่างจากพลังงานจริงเนื่องจากบางส่วนของความขัดแย้งในการตัดผลของรีเลติวิตี(Relativity), สปินออร์บิทัล(Spin-Orbital) และการคู่ควบ (Coupling) ซึ่งมีขนาดใหญ่สำหรับ Core อิเล็กตรอนด้วยพลังงานจลน์สูง ขนาดของความแตกต่างที่เหลือนี้เรียกพลังงานสหสัมพันธ์ (Correlation Energy)

2.8 Density-Functional Theory (DFT)

Density-Functional Theory (DFT) สามารถใช้อธิบายฟังก์ชันคลื่นของระบบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัว ซึ่งทฤษฎีทาง Density-Functional Theory เกิดขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1964โดยการตีพิมพ์งานวิจัยของ Hohenberg and Kohnซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นเป็นครั้งแรกว่า เราสามารถเขียนพลังงานรวมของระบบ และ สมบัติอื่นๆ ของระบบ ในรูปฟังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density, $\rho(r)$) โดยที่อนุภาคเคลื่อนที่อยู่ในศักย์ภายนอก (External Potential, V_{ext}) สำหรับค่าพลังงานที่สภาวะพื้นได้มาจากฟังก์ชันพลังงานที่ต่ำที่สุด ซึ่งสามารถหาได้จากสมการ 2.31

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \tag{2.31}$$

โดยที่เทอมแรกแสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและ External Potentialส่วนเทอมที่สองคือฟังก์ชันของความหนาแน่นอิเล็กตรอนซึ่งประกอบไปด้วยผลรวมพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนและผลของแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนซึ่งพลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบ (Minimum Energy) จะมีความสัมพันธ์กับสภาวะพื้นที่แท้จริงของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนดังนั้นการเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอน จะนำมาใช้ในการคำนวณค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบโดยคำตอบที่ดีที่สุดสัมพันธ์กับพลังงานที่ต่ำที่สุดและถ้าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนไม่ถูกต้องค่าพลังงานจะให้ค่าสูงกว่าพลังงานที่แท้จริงต่อมา Kohn-Shamได้เสนอฟังก์ชัน $F[\rho(r)]$ ซึ่งแสดงดังสมการที่ 2.32

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \tag{2.32}$$

เมื่อ $E_{KE}[\rho(r)]$ คือ พลังงานจลน์ของระบบที่ไม่มีแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนและความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเดียวกัน โดยที่ค่าของพลังงานมีค่าน้อยมากสามารถรวมกับค่าพลังงาน exchange และ correlation

$E_H[\rho(r)]$ คือ Hartree Electrostatic Energy

$E_{XC}[\rho(r)]$ คือ เทอมที่เกิดจาก exchange และ correlation

โดย
$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^{N} \int \Psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \Psi_i(r) dr \tag{2.33}$$

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \tag{2.34}$$

จากสมการ 2.33และ 2.34 สามารถหาค่าพลังงานในระบบ N-electron จาก Kohn-Sham ได้ในสมการที่ 2.35

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] = & \sum_{i=1}^{N} \int \Psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \Psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \\ & + E_{XC}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^{M} \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr \end{aligned} \tag{2.35}$$

โดยที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอน ของระบบสามารถหาได้จากสมการดังนี้

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(r)|^2 \tag{2.36}$$

สำหรับสมการทั่วไปของ Kohn-Sham สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2.37

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}[r_1] \right\} \Psi_i(r_1) = \varepsilon_i \Psi_i(r_1) \tag{2.37}$$

เมื่อ V_{XC} คือ ฟังก์ชันของเทอม Exchange-Correlation

ε_i คือ Orbital Energy

โดย
$$V_{XC}[r] = \left(\frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta[\rho(r)]} \right) \tag{2.38}$$

สำหรับการแก้สมการของ Kohn-Sham สามารถทำได้โดยการสมมติความหนาแน่นอิเล็กตรอน เพื่อคำนวณหาฟังก์ชันของเทอม Exchange-Correlation และทำการแก้สมการเพื่อหา Ψ_i หลังจากนั้นนำ

Ψ_i ที่คำนวณได้ก่อนหน้านี้ไปคำนวณหาความหนาแน่นอิเล็กตรอน ใหม่แล้วนำความหนาแน่นอิเล็กตรอน ($\rho(r)$) ใหม่ที่คำนวณได้ไปแทนที่ ที่สมมติขึ้น กระบวนนี้ทำซ้ำจนกว่าจะได้ Ψ_i ที่เหมาะสม โดยที่ Ψ_i ที่คำนวณได้ใหม่ต้องมีค่าใกล้เคียงหรือเท่ากับ Ψ_i อันเดิม จุดสำคัญในการคำนวณโดย DFT คือ Exchange-Correlation Functional โดยใช้ฟังก์ชันในการประมาณเทอม Exchange-Correlation

2.8.1 The local Density Approximation (LDA) [21]

จากสมการ 2.37เราไม่สามารถทราบค่าของฟังก์ชัน Exchange-Correlation, V_{XC} ที่แท้จริงได้ ทำให้ในการคำนวณต้องมีการประมาณค่า Exchange-Correlation, V_{XC} โดยการประมาณค่าที่ง่ายและได้รับความนิยมคือวิธีLDAโดยที่ $E_{XC}[\rho(r)]$ ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นอิเล็กตรอนแต่ละจุดในพื้นที่ สำหรับการประมาณค่า $E_{XC}[\rho(r)]$ คำนวณมาจาก homogeneous electron gas ซึ่งแนวคิดนี้เป็นของ Kohn และ Shamโดยสามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2.39

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]d^3r \tag{2.39}$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ คือ พลังงานแลกเปลี่ยน (*exchange*) และ พลังงานสหสัมพันธ์ (*correlation*) ต่ออนุภาคของ homogeneous electron gas กับความหนาแน่นอิเล็กตรอน ซึ่ง $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ สามารถเขียนอยู่ในรูปผลรวมของพลังงาน พลังงานแลกเปลี่ยน และ พลังงานสหสัมพันธ์ ดังสมการที่ 2.40

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \tag{2.40}$$

โดยที่ในเทอมของพลังงานแลกเปลี่ยนสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.41

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x\rho(r)^{1/3}, C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \tag{2.41}$$

สำหรับเทอมของพลังงานสหสัมพันธ์สามารถคำนวณได้หลากหลายวิธี เช่น Vosko-Wilk-Nusair (VWN), Perdew-Zunger (PZ81) , Cole-Perdew (CP)และ Perdew-Wang (PW92)

2.8.2 The generalized gradient approximation (GGA) [22]

การประมาณค่าแบบ LDA สามารถอธิบายได้ดีในระบบที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนคงที่ แต่ไม่สามารถอธิบายระบบที่มีการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นอิเล็กตรอนได้ เช่น ระบบที่เป็นโมเลกุลที่มีความซับซ้อน ซึ่งปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการพิจารณาการไล่ระดับของความหนาแน่นอิเล็กตรอนเรียกวิธีนี้ว่า generalized gradient approximation (GGA) ซึ่งสามารถคำนวณค่า $E_{XC}[\rho(r)]$ ได้จากสมการที่ 2.42

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]\rho(r)d^3r \tag{2.42}$$

2.9 Plane wave [23]

การคำนวณฟังก์ชันคลื่นสำหรับระบบขยาย (extended system) ยังคงมีความซับซ้อน สำหรับปัญหานี้สามารถแก้ไขโดยการสมมติให้ระบบที่สนใจแทนด้วยกล่องของอะตอมที่มีการซ้ำกันเป็นคาบ (periodic system)ทั้งในแนวแกน x y และ z ซึ่งขนาดของกล่องจะถูกแทนด้วยเวกเตอร์ a_1 a_2 และ a_3 ซึ่งปริมาตรของกล่องสามารถหาได้จากสมการที่ 2.43

$$\Omega_c = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) \tag{2.43}$$

ซึ่งเวกเตอร์ทั้งสามเป็นเวกเตอร์ในผลึกจริง โดยที่เวกเตอร์ของผลึก (R) เกิดจากผลรวมของเวกเตอร์ primitive latticeดังสมการที่ 2.44

$$R = N_1a_1 + N_2a_2 + N_3a_3 \tag{2.44}$$

โดยที่ N_1, N_2, N_3 คือ ค่าคงที่จำนวนจริง
สำหรับฟังก์ชันคลื่นของระบบที่มีการซ้ำกันเป็นคาบ สามารถเขียนอยู่ในรูปสมการที่ 2.45

$$\Psi_{nk} = e^{ik\cdot r}u_{nk}(r) \tag{2.45}$$

โดยที่ $u_{nk}(r)$ คือ ฟังก์ชันคาบ (periodic function)

ในทางคณิตศาสตร์ การที่บอกว่าฟังก์ชัน $u_{nk}(r)$ มีลักษณะเป็นคาบนั้น หมายความว่ามีสมบัติการซ้ำกันดังสมการที่ 2.46

$$u_{nk}(r+R)=u_{nk}(r) \tag{2.46}$$

ซึ่ง R ก็คือค่าระยะคาบ หมายความว่า เมื่อทำการเลื่อนตำแหน่งเป็นระยะทาง R ฟังก์ชัน $u_{nk}(r)$ ก็ยังคงเป็นฟังก์ชันเดิม ซึ่งการเขียนฟังก์ชันคลื่นในสมการที่ (2.45) นั้น เสนอขึ้นมาโดย Bloch ซึ่งเรียกว่า Bloch's theorem โดยที่ r คือ ตำแหน่งของผลึก k คือ wave vector, n คือ band index สำหรับฟังก์ชันคลื่นในสมการที่ สามารถเขียนอยู่ในรูปผลรวมของ plane wave ได้ดังสมการที่ 2.47

$$\Psi_{nk}(r)=\sum_{G}u_{nk,G}e^{i(G+k)r} \tag{2.47}$$

โดยที่ G คือ Reciprocal lattice vectors หาได้จากสมการที่ 2.48

$$G=N_1b_1+N_2b_2+N_3b_3 \tag{2.48}$$

สำหรับค่า b_1, b_2 และ b_3 สามารถหาได้จากสมการ 2.49, 2.50 และ 2.51

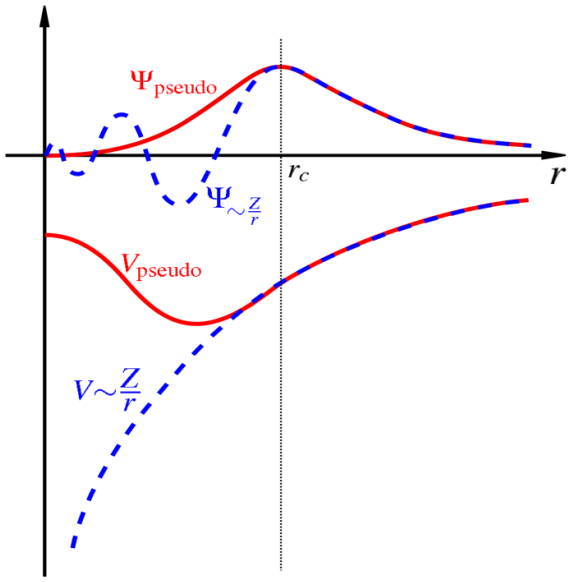
$$b_1=2\pi\frac{a_2\times a_3}{a_1\cdot(a_2\times a_3)} \tag{2.49}$$

$$b_2=2\pi\frac{a_3\times a_1}{a_1\cdot(a_2\times a_3)} \tag{2.50}$$

$$b_3=2\pi\frac{a_1\times a_2}{a_1\cdot(a_2\times a_3)} \tag{2.51}$$

3.0 ศักย์เทียม (pseudopotential)

ในทางวัสดุศาสตร์อิเล็กตรอนสามารถแบ่งออกเป็นสองประเภทคือ อิเล็กตรอนวงใน (core electrons) และอิเล็กตรอนวงนอกสุด (valence electrons) ซึ่งอิเล็กตรอนวงนอกสุดจะมีบทบาทมากกว่าอิเล็กตรอนวงใน สำหรับฟังก์ชันคลื่นแบบ plane wave มีข้อจำกัดทางด้าน E_{cutoff} จึงไม่สามารถอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนวงในได้ เพื่อแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นศักย์ของอิเล็กตรอนวงในจะแทนที่ด้วยฟังก์ชันศักย์เทียม (pseudopotential, $V^{PS}(r)$) โดยที่ฟังก์ชันคลื่นเทียม (pseudo wavefunction, $\Psi^{PS}(r)$) ที่ตำแหน่งมากกว่าค่าระยะรัศมีอิเล็กตรอนวงใน (core radius, r_c) จะต้องสอดคล้องกับฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมด $(\Psi(r))$ ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงศักย์เทียมและฟังก์ชันคลื่นเทียม

จากรูปที่ 2.8 เส้นประแสดงถึงฟังก์ชันคลื่นและศักย์ของระบบจริง ส่วนเส้นทึบแสดงถึงฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียม โดยจะพบว่าในระยะที่น้อยกว่าค่าระยะรัศมีอิเล็กตรอนวงใน (core radius, r_c) ฟังก์ชันคลื่นเทียมมีความซับซ้อนที่น้อยกว่าฟังก์ชันคลื่นในระบบ สำหรับระยะที่มากกว่าค่าระยะรัศมีอิเล็กตรอนวงใน (core radius, r_c) ฟังก์ชันคลื่นเทียมต้องสามารถอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนได้ดีเทียบเท่ากับฟังก์ชันคลื่นของระบบจริง โดยฟังก์ชันคลื่นเทียมสามารถหาได้จากการแก้สมการของ Kohn-Sham โดยการแทนที่ฟังก์ชันคลื่น $(\Psi(r))$ ด้วยฟังก์ชันคลื่นเทียม $\Psi^{PS}(r)$ ภายใต้เงื่อนไขที่ว่าค่า eigenvalues ของทั้งสองเท่ากัน $(\varepsilon_l^{AE} = \varepsilon_l^{PS})$ สำหรับศักย์เทียมสามารถหาได้จากสมการที่ 2.52

$$V^{PS} = V_{loc}^{PS}(r) + V_{nl}^{PS}(r) \tag{2.52}$$

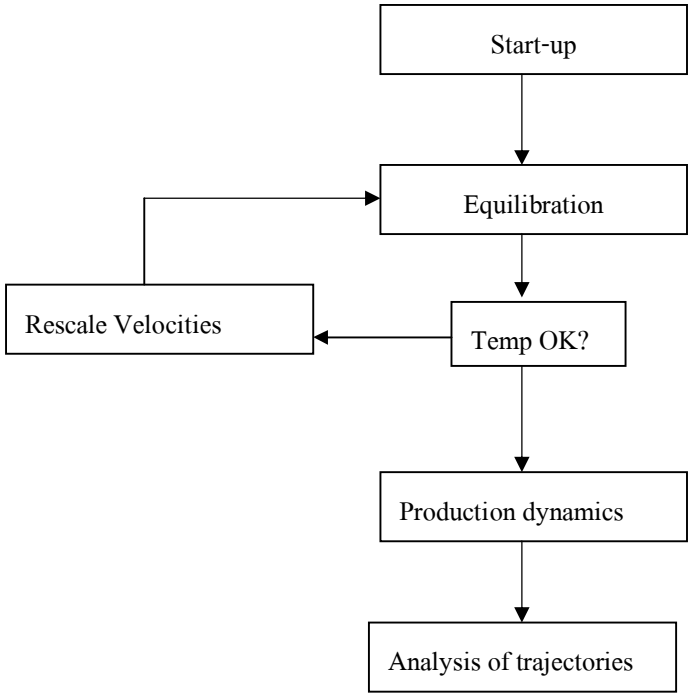
โดยที่ V_{loc}^{PS} คือ local potential

V_{nl}^{PS} คือ nonlocal potential โดยมีค่าเท่ากับ $\sum_l |\beta_l\rangle V_l \langle\beta_l|$

ฟังก์ชันศักย์เทียมช่วยลดความซับซ้อนที่เกิดจากอัตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนวงในสุดกับนิวเคลียสที่พบในสมการของโชรดิงเจอร์ โดยการแทนที่เทอมของศักย์ทางคูลอมบ์ (Coulombic potential) ของอิเล็กตรอนวงในสุดด้วยฟังก์ชันศักย์ ซึ่งทำให้ช่วยลดขนาดฟังก์ชันพื้นฐานและช่วยลดจำนวนอิเล็กตรอนในการคำนวณ

3.1 พลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamic) [24]

พลศาสตร์ระดับโมเลกุล (Molecular dynamics, MD) เป็นรูปแบบหนึ่งของการจำลองทางคอมพิวเตอร์ เพื่อศึกษาการเคลื่อนที่ของอนุภาค โดยให้อนุภาคหรือโมเลกุลเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันในช่วงเวลาหนึ่ง ในการคำนวณสมบัติต่างๆของระบบที่เราสนใจ สามารถทำด้วยการแก้ปัญหาทางคณิตศาสตร์ของสมการการเคลื่อนที่ (equations of motion) ของนิวตันสำหรับหลักการแก้สมการทางคณิตศาสตร์นั้นมีมากมายอาทิเช่น Verlet algorithm, leapfrog และ Gear predictor-corrector algorithm เป็นต้น โดยที่โปรแกรม CPMD ใช้การแก้ปัญหาทางคณิตศาสตร์ของ Verlet algorithm โดยทั่วไปแล้วในการศึกษาพลศาสตร์ระดับโมเลกุลแบ่งออก 3 ส่วน คือ เริ่มต้น (start-up) อีควิลิเบรชัน (equilibration) และการเก็บข้อมูลเพื่อทำการคำนวณ (production) แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9แสดงแผนผังการคำนวณทางพลศาสตร์ระดับโมเลกุล

โดยที่แต่ละส่วนมีหน้าที่ดังต่อไปนี้

1. เริ่มต้น (start-up) เป็นการกำหนดค่าตัวแปรที่ใช้ในการคำนวณ เช่น จำนวนอนุภาค อุณหภูมิ ตำแหน่งของอนุภาค และ ความเร็วของอนุภาคเริ่มต้น

2. ปรับโครงสร้างของระบบ (equilibration) เพื่อให้ได้โครงสร้างและความเร็วของอนุภาคที่สอดคล้องกับอุณหภูมิที่กำหนด โดยที่มีการคำนวณแรงกระทำระหว่างอนุภาค ตำแหน่งของอนุภาค ความเร็วของอนุภาค และ อุณหภูมิของระบบ

3. การเก็บข้อมูล (production) เป็นการเก็บข้อมูลเพื่อนำไปทำการคำนวณสมบัติของสาร

สำหรับการศึกษาพลศาสตร์ระดับโมเลกุลสามารถอธิบายได้ดังนี้จะเริ่มด้วยการกำหนดตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคในระบบโดยใช้จำนวนของอนุภาค อุณหภูมิ เป็นตัวกำหนดตำแหน่งแลความเร็วของอนุภาคในระบบ โดยที่ตำแหน่งของอนุภาคขึ้นอยู่กับระบบที่เราสนใจ เช่น face center cubic (fcc), body center cubic (bcc), hexagonal closet pack (hcp) เป็นต้น ในทำนองเดียวกันกับความเร็วของอนุภาคในระบบต้องมีการกำหนดความเร็วและทิศทางการเคลื่อนที่แบบสุ่มเช่นกันเมื่อได้กำหนดเงื่อนไขเริ่มต้นเป็นที่เรียบร้อยจากนั้นอนุภาคในระบบจะเคลื่อนที่ไประยะเวลาหนึ่งเพื่อลดผลกระทบที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของอนุภาคในตอนต้น จึงทำการคำนวณหาแรงลัพธ์ที่กระทำต่อแต่ละอนุภาค จากนั้นจึงจะสามารถคำนวณความเร็วและตำแหน่งอนุภาคเมื่อเวลาผ่านไป *dt* โดยอาศัยสมการ การเคลื่อนที่ของระบบอนุภาคตาม verlet algorithm ดังสมการที่ 2.53 และ 2.54

$$\vec{v}_i(t+dt) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i}{m_i}dt \tag{2.52}$$

$$\vec{r}_i(t+dt) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t+dt)dt \tag{2.53}$$

สมการข้างต้นคือสมการที่ใช้ในกระบวนการการศึกษาการเคลื่อนที่ของระบบอนุภาคโดยอาศัยการจำลองโดยสอดคล้องกับขั้นตอนวิธี (algorithm) ที่เรียกว่า verlet algorithm ซึ่งเป็นพื้นฐานที่ใช้ในการศึกษาทางด้าน molecular dynamics โดยที่ตำแหน่งและความเร็วของอนุภาคที่ได้จากการคำนวณก่อนหน้ามาเป็นค่าเริ่มต้นในการจำลองชุดถัดไป และมีการเก็บข้อมูลของอนุภาคที่เวลาต่างๆ สำหรับช่วงเวลาควรเลือกช่วงเวลาให้เหมาะสม ซึ่งถ้าเลือกช่วงเวลาที่สั้นไปอาจส่งผลให้อนุภาคเกิดการซ้อนทับกัน หรือ ช่วงเวลามากเกินไปส่งผลให้การคำนวณใช้เวลามากขึ้น นอกจากนี้ยังประกอบไปด้วยเงื่อนไขแบบคาบ โดยใช้เทคนิคการจำลองระบบลอมหรือระบบเงาของระบบจริง เมื่ออนุภาคใดเคลื่อนที่ออกจากระบบจริง แล้วอนุภาคเงาของอนุภาคจริงนั้นๆ ในระบบเงาจะเคลื่อนที่เข้าสู่ระบบจริง เพื่อควบคุมจำนวนของอนุภาคในระบบ สำหรับการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบสามารถทำได้โดยการแก้สมการการเคลื่อนที่ของอนุภาคโดยวิธีการทางคณิตศาสตร์เพื่อหาตำแหน่งและความเร็ว