โครงการวิจัยการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของธาตุโลหะภายใต้สภาวะรุนแรง

Structural phase transitions of elemental metals under extreme conditions

บทที่ 1 บทนำ

ในงานวิจัยนี้ กลุ่มผู้วิจัยได้ศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของวัสดุซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงในระดับอะตอมหรือโมเลกุลที่เป็นหน่วยที่เล็กที่สุดของวัสดุนั้นๆ การดำเนินการวิจัยเป็นการทำควบคู่กันระหว่างการทดลองในห้องปฏิบัติการและการคำนวณเชิงทฤษฎีด้วยคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง โดยในส่วนของการทดลองนั้นดำเนินการโดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิติ บวรรัตนารักษ์ ซึ่งได้สร้างห้องปฏิบัติการฟิสิกส์สภาวะรุนแรงขึ้นเป็นแห่งแรกในประเทศไทย ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และในส่วนของการคำนวณซึ่งเป็นสาระสำคัญของรายงานฉบับนี้นั้นดำเนินการโดยผู้วิจัย รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข ณ ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านฟอรัมวิทยาศาสตร์ทฤษฎี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สภาวะรุนแรง คือ สภาวะภายใต้อุณหภูมิสูงหรือความดันสูง ที่เรียกว่าสภาวะรุนแรงก็เพราะว่า ที่สภาวะเหล่านี้วัสดุจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไม่ใช่เฉพาะในระดับมหภาค แต่การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพทั้งหลายอาจเกิดมาจากการเปลี่ยนแปลงทางควอนตัมที่ระดับจุลภาค อย่างเช่น ในระดับอะตอมหรือโมเลกุล อุณหภูมิช่วงที่ทำวิจัยคือตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงจุดหลอมเหลวของวัสดุ ส่วนความดันที่ใช้ในงานวิจัยคือช่วงตั้งแต่ความดันบรรยากาศจนถึง 70 GPa (ประมาณ 7 แสนเท่าของความดันบรรยากาศ) ซึ่งเป็นความดันสูงสุดที่สามารถสร้างได้ในห้องปฏิบัติการฟิสิกส์สภาวะรุนแรง

เนื่องจากนักฟิสิกส์อธิบายสมบัติของวัสดุจากพฤติกรรมทางควอนตัมของอิเล็กตรอนในอะตอมหรือโมเลกุลที่เป็นหน่วยย่อยที่สุดที่ประกอบกันเป็นวัสดุที่เราสนใจ ดังนั้น สมบัติต่างๆ ไม่ว่าจะเป็น สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแสง หรือสมบัติแม่เหล็ก ก็มาจากพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในวัสดุนั่นเอง ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจะใช้วิธีทางทฤษฎีที่เรียกว่า “ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT)” ซึ่งเป็นรูปแบบหนึ่งของการแก้สมการควอนตัมเพื่ออธิบายพฤติกรรมของระบบที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว โดยใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นตัวแปรหลัก เพื่อนำไปคำนวณหาพลังงานของระบบ (ในที่นี้ระบบคือวัสดุต่างๆ นั่นเอง) และด้วยหลักการทางอุณหพลศาสตร์ซึ่งกล่าวว่า ระบบจะเลือกอยู่ในสถานะที่มีพลังงานต่ำสุด เมื่อเรานำหลักการนี้มาใช้วิเคราะห์ผลการคำนวณที่ได้จากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นจะทำให้เราสามารถหาสถานะของวัสดุที่เสถียรที่สุดได้

นอกจากนี้ ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ยังให้ค่าสถานะและการกระจายตัวของอิเล็กตรอน และให้ปริมาณทางฟิสิกส์สถิติของระบบอิเล็กตรอนด้วย ดังนั้น นอกจากสถานะที่เสถียรที่สุดแล้ว สมบัติทางฟิสิกส์สถิติต่างๆ ก็สามารถคำนวณได้ด้วย ทฤษฎีนี้จึงมีประโยชน์และเป็นที่นิยมมาก เพราะสามารถให้ผลการคำนวณที่สามารถนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองได้โดยตรง และในบางกรณี ทฤษฎียังให้คำทำนายผลในส่วนที่การทดลองยังไปไม่ถึงอีกด้วย ทั้งนี้ เนื่องจากการทดลองที่สภาวะรุนแรงนั้นมีค่าใช้จ่ายสูงแปรผันตามสภาพความรุนแรง อีกทั้งในการทดลองบางอย่างยังมีความเสี่ยงและมีอันตรายสูงด้วย ดังนั้น อำนาจของการคำนวณ การทำนาย หรือการคาดการณ์ผลล่วงหน้าจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมากในแง่ของการประเมินความคุ้มค่าของการดำเนินการทดลองที่มีมูลค่าสูงและความเสี่ยงอันตรายอยู่ด้วย

เป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่า องค์ความรู้ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติของวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรงนี้มีประโยชน์มากในสาขาฟิสิกส์สถานะของแข็ง ธรณีฟิสิกส์ ธรณีวิทยา ควอนตัมเคมี การแพทย์ ฯลฯ เพราะสภาวะรุนแรงพบได้ที่ลึกลงไปใต้เปลือกโลก ใจกลางของดาวเคราะห์ แม้แต่กระดูกและข้อต่อของมนุษย์ก็อยู่ภายใต้ความเค้นประมาณ 5 - 10 เท่าของความดันบรรยากาศ การที่นักวิทยาศาสตร์เข้าใจสมบัติของวัสดุที่สภาวะรุนแรงจะทำให้พวกเขาเข้าใจลักษณะทางกายภาพของโลกหรือดาวเคราะห์ได้ดี เป็นประโยชน์ต่อการขุดสำรวจ และนำวัสดุที่สภาวะรุนแรงขึ้นมาใช้งาน และในมิติที่เกี่ยวข้องกับร่างกายมนุษย์และการแพทย์นั้นก็มีมากมายหลายประการ ทั้งในเรื่องของสังเคราะห์ยา การรักษาโรค วัสดุทดแทนอวัยวะ หรือวัสดุทดแทนกระดูก ฯลฯ

สภาวะรุนแรงยังอาจทำให้เกิดวัสดุใหม่ที่มีคุณสมบัติพิเศษ ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในเชิงอุตสาหกรรมหรือเชิงพาณิชย์ได้ ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อเราเข้าใจสมบัติทางฟิสิกส์ของวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรงแล้ว เราอาจควบคุมให้เกิดสภาวะที่เหมาะสมเพื่อออกแบบวัสดุชนิดใหม่ที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการได้ ตัวอย่างวัสดุสำคัญที่รู้จักกันอย่างกว้างขวางคือ เพชรซึ่งเป็นสถานะหนึ่งของคาร์บอน เพชรจะไม่เกิดในสภาวะอุณหภูมิและความดันปรกติ แต่จะเกิดภายใต้อุณหภูมิและความดันสูงๆ อย่างบริเวณที่ลึกลงไปใต้เปลือกโลก เพชรถูกนำมาใช้ประโยชน์มากมายเพราะมันมีสมบัติทางฟิสิกส์ที่น่าสนใจหลายประการ ได้แก่ มีดัชนีหักเหสูงสุด และมีความแข็งสูงสุด สมบัติเหล่านี้ทำให้เพชรมีคุณค่าทั้งในเชิงวิทยาศาสตร์และเชิงเศรษฐกิจ ในขณะที่คาร์บอนในบางอัญรูปนั้นมีสีดำด้าน เปราะ แม้คาร์บอนจะมีประโยชน์บ้างแต่ก็หาได้ง่ายและราคาถูก ที่สำคัญที่สุดคือ เพชรไม่คืนรูปกลับไปเป็นคาร์บอนได้ง่ายนักหลังจากนำขึ้นมาบนผิวโลกแล้ว ทำให้สมบัติทุกอย่างของเพชรยังคงอยู่ แม้ว่าความดันและอุณหภูมิที่ผิวโลกจะต่ำกว่าสภาวะตอนที่เกิดเพชรมากๆ อีกอัญรูปหนึ่งของคาร์บอนคือ คาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotubes) ซึ่งเกิดภายใต้ประกายไฟจากไฟฟ้าแรงสูง คาร์บอนนาโนทิวบ์มีสมบัติทางฟิสิกส์ที่น่าสนใจหลายประการ อย่างเช่น การนำความร้อนอย่างมีทิศทาง การที่สามารถจะสร้างให้เป็นตัวนำหรือกึ่งตัวนำก็ได้ อีกทั้งยังมีความแข็งแกร่ง

และความยืดหยุ่นสูงมาก ซึ่งสมบัติเหล่านี้จะนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานในหลากหลายสาขา ไม่ว่าจะเป็นเชิงวัสดุศาสตร์ การแพทย์ วิศวกรรมศาสตร์ ฯลฯ

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้เลือกโลหะสตรอนเทียม (Strontium, Sr) เป็นวัสดุที่จะทำการศึกษา เพราะสตรอนเทียมมีการใช้งานหลากหลายมาก อย่างเช่น ใช้ในสารประกอบเซรามิกส์ทำให้มีสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวด (superconductors) เป็นสารแม่เหล็ก (magnetic compounds) หรือเป็นวัสดุที่เปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้า (thermoelectric materials) และเนื่องจากสตรอนเทียมเป็นธาตุโลหะที่มีฟิสิกส์ที่น่าสนใจหลายประการ อย่างเช่น สตรอนเทียมมีการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างหลายชุดภายใต้ความดันสูง จากผลทดลองของห้องปฏิบัติการฟิสิกส์สภาวะรุนแรง (T. Bovornratanaraks, et.al., 2006) พบว่า สตรอนเทียมมีสถานะเป็นของแข็งที่มีโครงผลึกแบบ fcc ที่อุณหภูมิห้องและความดันปรกติ เมื่อความดันเพิ่มขึ้นเป็น 3.5 GPa สตรอนเทียมจะเปลี่ยนแปลงโครงผลึกเป็นแบบ bcc และเมื่อเพิ่มความดันสูงขึ้นอีกพบว่า สตรอนเทียมมีการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างอีกหลายครั้ง โดยที่ 26 GPa เปลี่ยนเป็น Sr-III ที่ 35 GPa เปลี่ยนเป็น Sr-IV และที่ 46 GPa เปลี่ยนเป็น Sr-V (H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, 1984) สาเหตุของการเปลี่ยนสถานะนั้นเชื่อว่ามาจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากที่มีออร์บิทอลแบบ s-p มาเป็นแบบ d (H. L. Skriver, 1982, R. Ahuja, B. Johansson, and O. Eriksson, 1998)

ในรายละเอียดของการศึกษาโครงสร้างนั้นพบว่า ที่ความดันไม่สูงมาก ได้มีผู้วิจัยคำนวณการเปลี่ยนสถานะแบบ fcc-bcc ด้วยวิธี DFT และได้ผลใกล้เคียงกับการทดลอง (H. L. Skriver, 1982, F. Jona and P. M. Marcus, 2006, R. H. Mutlu, 1996, V. L. Sliwko, et.al. 1996) แต่สำหรับสถานะที่ความดันสูงขึ้น Sr-III นั้น นักวิจัยเคยเชื่อว่า Sr-III มีโครงสร้างแบบ distorted simple cubic แต่จากการศึกษาต่อมา มีผู้เสนอว่าโครงสร้างเป็นแบบ orthorhombic (M. Winzenick and W. B. Holzapfel, 1996) และในสถานะนี้ยังปรากฏว่ามีโครงสร้างที่ไม่สามารถระบุได้แน่ชัดอยู่ด้วย มีผู้ศึกษาต่อมาเสนอว่า ถ้านำโครงสร้างที่ไม่สามารถระบุชนิดได้นี้ออกไป Sr-III จะมีโครงผลึกแบบ tetragonal แบบในดีบุกที่มีสถานะเป็น β-tin (D. R. Allan,, et.al., 1998) ที่ความดันสูงขึ้นสตรอนเทียมจะมีโครงสร้างเป็น Sr-IV ที่ซับซ้อนซึ่งเป็นแบบ monoclinic มี space group แบบ Ia มี 12 อะตอมต่อเซลล์หนึ่งหน่วยและมีความสัมพันธ์ทางโครงผลึกกับโครงสร้างแบบ β-tin (T. Bovornratanaraks, et.al., 2006) และที่ความดันสูงสุดที่ห้องปฏิบัติการสามารถผลิตได้นั้น สตรอนเทียมมีสถานะเป็น Sr-V ซึ่งมีโครงผลึกแบบ incommensurate คล้ายกับที่พบใน Ba-IV เรียกโครงสร้างนี้ว่า แขก-เจ้าบ้าน (guest-host structure) (M. I. McMahon, et al., 2000)

ที่น่าสนใจเป็นพิเศษคือ ความไม่สอดคล้องกันระหว่างการทดลองในสตรอนเทียมที่เป็นอิสระต่อกัน และความไม่สอดคล้องกับการศึกษาทางทฤษฎีที่มีมาก่อนนั้น โดยมีผู้ที่เคยเสนอว่า Sr-III น่าจะเป็นโครงสร้างแบบ base-centered orthorhombic และมีโอกาสเกิดพอๆ กับแบบ β-tin

(Ahuja, B. Johansson, and O. Eriksson, 1998) และความดันการเปลี่ยนสถานะจาก bcc-Sr-III จากการคำนวณคือ 40 GPa ซึ่งค่านี้ยังไม่สอดคล้องกับผลการทดลองที่ 26 GPa มากนัก นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังพบจากการคำนวณว่า Sr-III และ Sr-IV นั้นไม่เสถียรในเชิงพลังงานเทียบกับ Sr-V นั่นหมายความว่า ถ้าผลการคำนวณถูกต้อง มันจะทำนายว่าสตรอนเทียมจะต้องเปลี่ยนสถานะเป็น Sr-V เลยโดยไม่ต้องผ่าน Sr-III และ Sr-IV (A. Phusittrakool, 2008) ซึ่งคำทำนายนี้ไม่สอดคล้องกับผลการทดลอง

นอกจากนี้ สตรอนเทียมยังมีความน่าสนใจอื่นๆ อีกมาก อย่างเช่น สตรอนเทียมมีสมบัติเชิงกล (mechanical properties) และการสั่นที่แปลกประหลาด (anomalous anharmonicity) (V.G. Vaks and A.Y.Trefilov, 1988, V.G. Vaks et al., 1991, Y. Xie et al., 2007, Y. Xie et al., 2008) การเป็นตัวนำยิ่งยวดที่เข้มแข็งขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น (S. Mizobata et al., 2007) เมื่อรวมกับองค์ความรู้ที่ว่า ผลการคำนวณหลายอย่างยังไม่สอดคล้องกับผลการทดลอง ทำให้เกิดคำถามหรือโจทย์ในการวิจัยว่า สมบัติเชิงกลของสตรอนเทียมอาจมีส่วนในการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างภายใต้ความดันสูง ทั้งนี้ เพราะว่าการเป็นตัวนำยิ่งยวดเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน (electron-phonon interaction) ยิ่งความเป็นตัวนำยิ่งยวดเข้มแข็งขึ้นเท่าใด อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอนก็ยิ่งแข็งแรงขึ้นเท่านั้น โฟนอนซึ่งเป็นควอนตัมของการสั่นของวัสดุนั้นเชื่อมโยงโดยตรงกับสมบัติเชิงกลของวัสดุนั้น ดังนั้นจึงมีเหตุให้เชื่อได้ว่า สมบัติเชิงกลอาจเป็นองค์ประกอบที่สำคัญที่สามารถใช้อธิบายหรือเติมเต็มสิ่งที่งานทฤษฎีในอดีตไม่สามารถใช้อธิบายผลการทดลองได้ ทำให้ผู้วิจัยมั่นใจว่าเราอาจค้นพบหลักการหรือองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับพฤติกรรมของสตรอนเทียมภายใต้สภาวะรุนแรงได้

รายงานการวิจัยนี้จะแบ่งเป็น 4 ส่วนใหญ่ๆ คือ

1. ส่วนของบทนำ ซึ่งได้กล่าวไปแล้วในบทนี้
2. ส่วนของหลักการของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น และการคำนวณสมบัติทางฟิสิกส์และสมบัติทางอุณหพลศาสตร์อื่นๆ
3. ส่วนของผลการคำนวณและการเปรียบเทียบกับผลการทดลอง
4. ส่วนการสรุปผลการวิจัย