

## บทที่ 2 ทฤษฎีฟังก์ชันคลื่นความหนาแน่น

ในระบบที่เรียกว่าวัสดุควบแน่น (condensed matter) นั้น ได้แก่ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซที่หนาแน่นมากๆ บางชนิด นักฟิสิกส์เชื่อว่าสมบัติต่างๆ ที่วัสดุควบแน่นนี้แสดงออกมาจะสะท้อนมาจากพฤติกรรมในระดับจุลภาคของระบบนั้นๆ ซึ่งคำว่าระดับจุลภาคในที่นี้นั้นลงลึกไปถึงระดับอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมหรือโมเลกุลของวัสดุนั้น โดยพฤติกรรมของอิเล็กตรอนสามารถอธิบายได้โดยทฤษฎีควอนตัม ดังสมการแฮมิลโทเนียน (Hamiltonian)

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$m$  คือมวลของอิเล็กตรอน  $e$  คือค่าประจุของอิเล็กตรอน  $Z$  เป็นเลขอะตอมของนิวเคลียส  $\mathbf{r}_i$  เป็นเวกเตอร์บอกตำแหน่งของอิเล็กตรอน และ  $\mathbf{R}_I$  เป็นเวกเตอร์บอกตำแหน่งของนิวเคลียสของอะตอม โดยพจน์แรกอธิบายพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พจน์ที่สองอธิบายพลังงานศักย์ดึงดูดแบบคูลอมบ์ (Coulomb attractive potential) ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสของอะตอม พจน์สุดท้ายคือพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนที่ผลักกันเอง อย่างไรก็ตาม อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่เหมือนกันทุกตัว (identical particles) และมีสปิน  $\frac{1}{2}$  ดังนั้น อิเล็กตรอนจะสามารถสลับที่กันได้และจะมีแรงผลัทางสถิติเนื่องจากหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) อยู่ด้วยซึ่งปรากฏการณ์นี้และแรงผลัแบบนี้ไม่สามารถจำลองด้วยสมการควอนตัมง่ายๆ ได้ นักฟิสิกส์เรียกพลังงานที่มาจากปรากฏการณ์นี้รวมๆ กันว่า พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (exchange-correlation energy)

นอกจากนี้ พลังงานจากพลศาสตร์ของอะตอมหรือโมเลกุลก็จะละไว้ไม่พูดถึงจนถึงส่วนสุดท้ายของบทนี้ เหตุผลทางฟิสิกส์คือ อะตอมมีมวลมากกว่าอิเล็กตรอนหลายพันหลายหมื่นหรืออาจจะหลายแสนเท่า ดังนั้น ในสภาวะทั่วไป อิเล็กตรอนจะไม่รับรู้ถึงการเคลื่อนไหวของอะตอมเลย นั่นคือเราสามารถคำนวณระบบอิเล็กตรอนและคำนวณพลศาสตร์ของอะตอมแยกกันได้ แต่สำหรับสตรอนเทียม นั้นอย่างที่ได้อธิบายไว้ในบทนำคือ เมื่อความดันสูงขึ้น การทดลองตัวนำยิ่งยวดแสดงให้เห็นว่า อิเล็กตรอนมีอันตรกิริยากับนิวเคลียสมากขึ้น (S. Mizobata et al., 2007) โดยผ่านทางอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ พลศาสตร์ของอะตอมจึงมีความสำคัญและจะได้อธิบายถึงในโอกาสต่อไป

สมการควอนตัมตั้งต้นของเรานั้นเป็นสมการของวัตถุหลายชิ้น โดยการหาคำตอบที่เป็นฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอิเล็กตรอน ดังนี้

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots, \mathbf{r}_i, \dots) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots, \mathbf{r}_i, \dots)$$

การแก้ปัญหาด้วยการใช้วิธีนี้ตรงๆ นั้นมีปัญหาค่อนข้างมาก โดยเฉพาะเมื่อเรามีทรัพยากรในการคำนวณที่จำกัด ทั้งในแง่ของ ประสิทธิภาพของเครื่องคำนวณ เวลา และแรงงานมนุษย์ ดังนั้น ใน

การแก้ปัญหาที่ เราจึงเปลี่ยนมุมมองในการคำนวณใหม่ โดยแทนที่จะพยายามแก้สมการแฮมิลโทเนียนตรงๆ เราก็มองสมการนี้ในเชิงพลังงานซึ่งเป็นค่าจริงและวัดได้จากการทดลอง และพลังงานนี้เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งความหนาแน่นนี้อาจจะเป็นฟังก์ชันของตำแหน่งอีกทีหนึ่ง นักคณิตศาสตร์เรียกฟังก์ชันของฟังก์ชันว่า “ฟังก์ชันนัล” (functional) ทฤษฎีนี้จึงมีชื่อเรียกว่า “ทฤษฎีฟังก์ชันนัลของความหนาแน่น (ของอิเล็กตรอน)” (density functional theory) โดยสมการพื้นฐานของทฤษฎีนี้คือ

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

โดย  $n(\mathbf{r})$  เป็นฟังก์ชันที่ระบุความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง  $\mathbf{r}$  ต่างๆ  $E[n]$  คือพลังงานรวมของระบบหลายอิเล็กตรอนและเป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน  $T[n]$  คือพลังงานจลน์รวมของระบบ  $U[n]$  เป็นพลังงานศักย์ทั้งหมดที่มีในระบบไม่ว่าจะมาจากแรงผลักระหว่างเหล่านีออนหรือมาจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนกับศักย์ภายนอก  $v_{ext}(\mathbf{r})$  เป็นศักย์ภายนอก ใช้เมื่อระบบอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กภายนอก

เพื่อให้เห็นที่มาที่ไปของทฤษฎีอย่างชัดเจนมากขึ้น เราจะพูดถึงรายละเอียดของพจน์ต่างๆ ในสมการนี้อีกสักเล็กน้อย ประการแรก ถ้าระบบอิเล็กตรอนอธิบายได้ด้วยฟังก์ชันคลื่น  $\psi_i(\mathbf{r})$  ความหนาแน่น  $n(\mathbf{r})$  หาได้จาก

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

ถัดมา พจน์ที่อธิบายพลังงานจลน์จะเขียนในรูปของฟังก์ชันคลื่นได้ดังนี้

$$T[n] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r})\nabla_i^2\psi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

ส่วนพจน์ที่อธิบายพลังงานศักย์มีสองส่วนคือศักย์จากคูโลมบ์ เขียนได้ดังนี้

$$U_C[n] = \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

และพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n)d\mathbf{r}$$

โดยมีฟังก์ชัน  $\epsilon_{xc}(n)$  เป็นพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนหนึ่งตัว ความแม่นยำของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์จะขึ้นกับความละเอียดแม่นยำที่ใช้ในการประมาณ  $\epsilon_{xc}(n)$  ซึ่งในปัจจุบันมีแบบจำลองให้เลือกใช้มากมาย

เมื่อเรารวมพจน์ทั้งหมดนี้เข้าด้วยกัน เราจะได้สมการที่อธิบายพลังงานรวมของระบบซึ่งเป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และจากหลักการที่ว่าระบบจะเลือกอยู่ในสภาวะ

ที่มีพลังงานต่ำที่สุด หากเราทำการหาค่าต่ำสุดของสมการพลังงานนี้ เราก็จะได้คำตอบทันที และแคลคูลัสของการแปรผัน (calculus of variation) เราพบว่าพลังงานจะมีค่าต่ำสุดก็ต่อเมื่อ ฟังก์ชันคลื่นเป็นไปตามสมการนี้

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

โดย  $V_{eff}(\mathbf{r})$  เป็นศักย์ที่เกิดจากผลรวมของศักย์คูโลมบ์  $V_C$  ศักย์จากพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์  $V_{xc}$  และศักย์ภายนอกระบบ  $V_{ext}$  สมการนี้มีหน้าตาใกล้เคียงกับสมการตั้งต้นมาก แต่ความหมายทางฟิสิกส์ต่างกันมาก เพราะเป็นสมการสำหรับอิเล็กตรอนหนึ่งตัวเคลื่อนที่ในศักย์ยังผล  $V_{eff}(\mathbf{r})$  เท่านั้น การแก้สมการแบบนี้สำหรับอิเล็กตรอนหนึ่งตัวง่ายกว่าการแก้สมการสำหรับระบบหลายอิเล็กตรอนมากๆ ผู้ที่เสนอสมการนี้คือ โคนและชาม (W. Kohn and L. Sham) เราจึงเรียกสมการนี้ว่า สมการของโคน-ชาม (Kohn-Sham equation) และเรียกฟังก์ชันคลื่นจากสมการนี้ว่า ออร์บิทัลของโคน-ชาม (Kohn-Sham orbital)

เมื่อเราทราบคำตอบของสมการโคน-ชามแล้ว เราสามารถคำนวณพลังงาน โครงสร้างแถบพลังงาน (energy band structure) และการกระจายตัวของประจุ (charge distribution) ของอิเล็กตรอนได้ และเราสามารถคำนวณฟังก์ชันแบ่งส่วน (partition function) ได้จากสมการ

$$Z = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

ซึ่งฟังก์ชันนี้นำไปสู่สมบัติอื่นๆ ทางฟิสิกส์สถิติและอุณหพลศาสตร์ได้ นอกจากนี้ เรายังสามารถคำนวณแรงที่อะตอมหรือโมเลกุลกระทำต่อกันเนื่องจากการที่อะตอม หรือโมเลกุลนั้นมีระบบอิเล็กตรอนอยู่ด้วย โดยคำนวณแรงระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลและความเค้นได้จากทฤษฎีบทของ เฮลล์มานน์-ไฟน์แมน (Hellmann Feynman theorem)

$$F_I = - \left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \psi \right\rangle$$

โดยแรงระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลนี้สามารถนำไปใช้คำนวณโครงสร้างผลึกที่เหมาะสมที่สุด (optimized structures) และนำไปคำนวณสมบัติทางพลศาสตร์อื่นๆ ของอะตอมหรือโมเลกุล อย่างเช่น ค่าโมดูลัสของความยืดหยุ่น (Bulk modulus) ค่าคงที่ของความยืดหยุ่น (elastic constants) ค่าความถี่ของโฟนอน (phonon frequencies) รวมไปถึงโครงสร้างการสั่นของโฟนอน (phonon dispersion curve) ด้วย

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ใช้เทคนิคการคำนวณที่เรียกว่า “projector augmented wave” (PAW) จากโปรแกรมเชิงพาณิชย์ชื่อ VASP 4.6 (G. Kresse and J. Hafner, 1993) โดยได้รับ

ความร่วมมือให้ใช้โปรแกรมและทรัพยากรคอมพิวเตอร์จากทีมวิจัยวัสดุความแน่นของศาสตราจารย์ Rajeev Ahuja จากมหาวิทยาลัยแห่งเมืองอูปลาลา (Uppsala university) ประเทศสวีเดน

เพื่อความสมบูรณ์ เราจะกล่าวถึงรายละเอียดทางเทคนิคของการคำนวณพอสังเขป โดยฟังก์ชันศักย์แบบ PAW (P.E. Blöchl, 1994, G. Kresse, and J. Joubert, 1999) จะกำหนดให้อิเล็กตรอนในแถบพลังงาน 4s 4p 5s เป็นอิเล็กตรอนชั้นนอกสุด (valence states) และรัศมีของนิวเคลียสของสตรอนเทียมใช้รัศมีเทียมที่ 2.5 อังสตรอม สำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ เราใช้ฟังก์ชันนัลแบบ generalized-gradient approximation (GGA) (Perdew and Wang, 1991) ในการอธิบาย สำหรับพารามิเตอร์อื่นๆ ในการคำนวณได้แก่ ค่า energy cutoff กำหนดไว้ที่ 500 eV การเลือกจุดใน irreducible Brillouin zone เพื่อการอินทิเกรตใช้วิธี Monkhorst-Pack scheme โดยเลือก 195 จุดสำหรับโครงสร้างแบบ fcc และ bcc 168 จุด สำหรับ Sr-III และ 60 จุดสำหรับ Sr-IV และ 81 จุดสำหรับ Sr-V

ความเสถียรของโครงสร้างที่สภาวะความดันสูงนั้นจะพิจารณาจาก เอนทัลปี (enthalpy) ที่ความดันใดๆ โดยสถานะที่เสถียรที่สุดจะมีเอนทัลปีต่ำสุด การคำนวณจะให้ค่าพิกัดพลังงานกับปริมาตรอย่างน้อย 10 พิกัด ผู้วิจัยต้องนำชุดของพิกัดนี้มาคำนวณสมการสถานะ (equation of states, EOS) โดยใช้สมการของ Birch-Murnaghan (F. Birch, 1947)

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \right\}$$

สมการสถานะนี้จะนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ปริมาตร ความดัน และนำไปสู่การคำนวณเอนทัลปีต่อไป