

รายงานฉบับสมบูรณ์
การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติเชิงกายภาพของวัสดุพื้นฐาน
โดยเทคนิคสภาวะรุนแรง

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตนรักษ์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทสรุปผู้บริหาร

โครงการวิจัยนี้ต้องการศึกษาเสถียรภาพและสมบัติเชิงโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูงของธาตุโลหะซึ่งเป็นวัสดุพื้นฐาน โดยมุ่งเน้นที่ความพยายามใช้ข้อมูลจากการทดลองและการคำนวณเชิงทฤษฎีในการวิเคราะห์สมบัติและทำนายแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง วัสดุที่ได้ทำการศึกษาในช่วงแรกของโครงการนี้คือ Sr และ Ca เนื่องจากจัดอยู่ในกลุ่มโลหะในหมู่ IIA หรือที่เรียกว่าแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีการเปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงที่หลากหลายมากเนื่องจากการเกิดการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนจากชั้นอิเล็กตรอน (orbital) s ไปยังชั้น d รวมทั้งยังมีโครงสร้างที่ได้รับการค้นพบ แต่ยังไม่สามารถระบุสมมาตรที่ชัดเจนอีกเป็นจำนวนมาก โครงการนี้จึงต้องการศึกษาโครงสร้างรวมถึงสมมาตรของผลึกของธาตุโลหะเหล่านี้ซึ่งได้แก่ แคลเซียม (Ca) และสตรอนเชียม (Sr) สำหรับแคลเซียมนั้น มีการเปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างจากโครงสร้าง fcc ซึ่งมีสมมาตร $Fm\bar{3}m$ ที่ความดันที่ระดับน้ำทะเล (1 atm) ไปยังโครงสร้าง bcc ซึ่งมีสมมาตร $Im\bar{3}m$ ที่ความดัน 5.4 GPa และเปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างไปยังโครงสร้าง β -tin ซึ่งมีสมมาตร $I4_1/amd$ ที่ความดัน 33.2 GPa สุดท้ายโครงสร้าง β -tin ได้เปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างไปยังโครงสร้างที่มีสมมาตร $Pnma$ ที่ความดัน 91.8 GPa สำหรับสตรอนเชียม โครงสร้างในช่วงระดับกลางของความดัน (20 GPa - 40 GPa) ได้รับการตรวจสอบโดยการคำนวณ *ab initio* โดยใช้ Perdew Burke Ernzerhof (PBE) ฟังก์ชันนอล พบว่า โครงสร้าง fcc เปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างเป็นโครงสร้าง bcc ที่ความดัน 1.4 GPa และเปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างเป็น hcp ที่ความดัน 23.8 GPa สำหรับศักยภาพของ screened exchange-Local density Approximation (sX-LDA) ฟังก์ชันนอล พบว่าเอนทัลปีของโครงสร้าง β -tin มีพลังงานต่ำกว่าโครงสร้าง hcp ดังนั้น การใช้ศักยภาพของ sX-LDA ฟังก์ชันนอล ทำให้ผลของสตรอนเชียมสอดคล้องกับการทดลอง เนื่องจากผลการคำนวณศักยภาพของ PBE ฟังก์ชันนอลไม่สอดคล้องกับการทดลองโดยผลการวิจัยนี้ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์แล้วและอยู่ระหว่างการตรวจสอบต้นฉบับ นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของ GaAs ที่ได้รับการเจือ Mn อีกด้วยเพื่ออธิบายถึงปรากฏการณ์ทางแสงและผลของการเจือที่มีต่อโครงสร้างแถบพลังงานโดยผลงานวิจัยได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Solid State Communication แล้ว

นอกจากนี้แล้วผู้วิจัยได้ใช้เทคนิคการวิจัยที่ได้พัฒนาขึ้นมาจากกระบวนการนี้ในการศึกษาเพื่อขยายผลการวิจัยไปยังวัสดุที่มีแนวทางการประยุกต์ใช้งานเนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงสูงได้แก่ FeB_4 โดยพบว่าภายใต้สภาวะความดันสูงนั้น FeB_4 จะเกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งโครงสร้างและสมบัติโดยจะเปลี่ยนจากโลหะไปเป็นสารกึ่งตัวนำโดยผลงานวิจัยนี้เป็นความร่วมมือในการวิจัยกับคณะนักวิจัยในระดับนานาชาติ และได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร PNAS ซึ่งมี Impact factor สูงแล้ว

บทที่ 1 บทนำ

การทดลองทางฟิสิกส์เพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติของวัสดุโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรทางอุณหภูมิศาสตร์อันได้แก่อุณหภูมิและความดันเป็นที่สนใจของนักวิทยาศาสตร์จากหลายสาขาวิชามาเป็นเวลานานแล้ว ขณะที่การทดลองส่วนใหญ่มุ่งเน้นที่การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญเนื่องจากเทคโนโลยีในการควบคุมอุณหภูมินี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวางอย่างไรก็ตามในระยะสิบปีที่ผ่านมาการทดลองทางความดันมีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็วโดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์สถานะของแข็งภายใต้สภาวะความดันสูงโดยใช้ Diamond Anvil Cell การทดลองโดยใช้ตัวแปรเป็นความดันนี้มีข้อดีในการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์และในการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้อุณหภูมิคือ การเพิ่มความดันนั้นเป็นการลดปริมาตรหรือกล่าวได้ว่าเป็นการนำอะตอมโมเลกุลของสารให้เข้ามาใกล้กันมากขึ้นโดยแรงทางกลศาสตร์เพียงอย่างเดียว ทำให้การเปลี่ยนแปลงสถานะหรือการสร้างพันธะเกิดจากการปฏิสัมพันธ์ระหว่างอะตอมที่ได้รับแรงกระทำให้อยู่ใกล้กันมากกว่าที่สภาวะความดันปกติ ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมินั้นเป็นการกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยทางอ้อม กล่าวคือเมื่ออะตอมหรือโมเลกุลมีการสั่นมากขึ้นเนื่องจากได้รับการกระตุ้นจากการเพิ่มอุณหภูมิก็นจะมีการเคลื่อนตัวเข้าใกล้กันและเป็นการเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง อย่างไรก็ตามในกรณีนี้พลังงานรวมของระบบจะถูกครอบงำอย่างมากจากการสั่นที่เพิ่มขึ้นทำให้อาจกล่าวได้ว่าการศึกษากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนั้นตัวแปรที่มีผลโดยตรงและมีการครอบงำระบบน้อยกว่าคือความดัน ภายใต้สภาวะความดันสูงผลึกมีการเปลี่ยนแปลงสถานะและโครงสร้างซึ่งมีผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของผลึก การศึกษาโครงสร้างทางผลึกวิทยาของวัสดุภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิสูงซึ่งรวมเรียกว่าสภาวะรุนแรง (Extreme Conditions) จึงเป็นกระบวนการสำคัญอันจะนำไปสู่ความเข้าใจฟิสิกส์ของวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง เช่น การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างแถบพลังงานและการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในลำดับชั้นต่างๆอันเป็นผลเนื่องมาจากความดันและอุณหภูมิ ในปัจจุบันเมื่อความสนใจของการศึกษาและพัฒนาวัสดุมีมากขึ้นเพื่อสนองตอบความต้องการในการใช้งานประยุกต์ต่างๆ รวมทั้งการสังเคราะห์วัสดุระดับนาโน เหล่านี้ล้วนต้องการความเข้าใจในสมบัติทางฟิสิกส์ และ โครงสร้างของวัสดุที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ กัน โครงการวิจัยนี้ต้องการสร้างรากฐานงานวิจัยทางด้านฟิสิกส์ภายใต้สภาวะรุนแรงในประเทศไทยโดยมุ่งเน้นที่การนำเทคโนโลยีทางด้านนี้มาศึกษาโครงสร้างของโลหะ ซึ่งเป็นการนำเอาเทคโนโลยีในการวิจัยทางด้านนี้มาใช้ในการศึกษาทางด้านวัสดุศาสตร์ซึ่งเป็นสาขาที่ได้รับความสนใจสูงแต่การศึกษาโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันนี้ยังมีน้อยมากในประเทศไทยเมื่อเทียบกับในระดับนานาชาติทั้งที่ผลการศึกษามีประโยชน์ต่อการพัฒนาเทคโนโลยีของวัสดุโดยเฉพาะกับวัสดุระดับนาโนได้อย่างชัดเจน

โครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของธาตุโลหะและวัสดุพื้นฐาน ซึ่งเป็นงานวิจัยต่อเนื่องจากงานวิจัยของหัวหน้าโครงการซึ่งมีผลงานตีพิมพ์ในระดับนานาชาติแล้วอย่างมากมายโดยเฉพาะอย่างยิ่งคือการระบุโครงสร้างของ Sr ภายใต้ความดันสูงนั้นจำนวนสามโครงสร้างจากทั้งหมดที่มีการรายงานทำโครงสร้างเป็นผลงานวิจัยที่หัวหน้าโครงการ [1-3] ซึ่งในจำนวนนี้เป็นวารสารที่มี Impact Factor 3.475 ถึงสองบทความด้วยกัน นอกจากนั้นแล้วยังได้มีการขยายการศึกษาไปสู่สารกึ่งตัวนำ GaAs ซึ่งเป็นวัสดุต้นแบบที่นำไปพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แล้วพบว่าเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีช่วงกว้างของการตอบสนองต่อความยาวคลื่นแสงในช่วงต่าง ๆ มากที่สุด [4] และมีผลงานตีพิมพ์ไปแล้วถึงสองบทความ [5-6] สำหรับในส่วนของการใช้ทฤษฎีและการคำนวณเพื่อทำนายสมบัติทางฟิสิกส์ของวัสดุนั้นนอกเหนือจากการอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่สังเกตได้จากการทดลองแล้วโครงการนี้ยังต้องการขยายขอบเขตการวิจัยไปสู่การทำนายสมบัติของธาตุโลหะหมู่ IA ในสถานะของเหลวภายใต้ความดันสูงอีกด้วย ผลที่ได้จากการวิจัยนี้สามารถนำไปบูรณาการกับศาสตร์อื่นๆ ได้อย่างกว้างขวางเนื่องจากเครื่องมือที่พัฒนานี้จะเป็นเครื่องมือสำคัญในการศึกษาและสังเคราะห์วัสดุอื่นๆ ภายใต้ความดัน เช่น โลหะ และสารกึ่งตัวนำที่จะได้นำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ต่างๆต่อไป หรือแม้แต่นำไปพัฒนายาให้มีโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างออกไปเพื่อปรับสภาพการออกฤทธิ์ในร่างกายมนุษย์ให้เหมาะสมซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่ได้รับ ความสนใจสูงและเริ่มมีการทำวิจัยโดยใช้เทคนิคนี้แล้วกับการพัฒนายาบางชนิดในต่างประเทศ [7]

Diamond Anvil Cell เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สร้างสภาวะความดันสูงสำหรับการทดลองในห้องปฏิบัติการ ที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในงานวิจัยทางด้านความดันเนื่องจากเป็นอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็ก มีความทนทานสูงและมีอายุการใช้งานยาวนานและสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการทดลองวัดค่าทางฟิสิกส์ได้หลายรูปแบบ[8] สำหรับในประเทศไทยการทดลองที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงสถานะและโครงสร้างเนื่องมาจากความดันยังมีน้อยมากและยังไม่มีงานวิจัยที่มีการตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ การนำเอาเทคโนโลยีการทดลองทางด้านนี้มาใช้ในประเทศจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการพัฒนางานวิจัยทางด้านนี้ให้ทัดเทียมกับนานาชาติ ในระยะเวลาสิบปีที่ผ่านมาเทคโนโลยีทางด้านนี้ในระดับนานาชาติได้มีการพัฒนาไปอย่างมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์สถานะของแข็งภายใต้สภาวะความดันสูง[9] เนื่องจากการเข้าใจในโครงสร้างผลึกของวัสดุเป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติของวัสดุหรือนำไปสู่การทำนายสมบัติในกรณีที่มีการวัดค่าทางการทดลองไม่สามารถกระทำได้ การศึกษาโครงสร้างผลึกภายใต้สภาวะความดันสูงจึงเป็นส่วนสำคัญสำหรับการวิจัยวัสดุที่อยู่ภายใต้ความดัน ในช่วงเวลาไม่นานมานี้การศึกษาโครงสร้างของธาตุโลหะและสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะความดันสูงได้รับการสนใจอย่างมากเนื่องจากธาตุหลายชนิดมีการเปลี่ยนทั้งโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ซิลิกอน(Si)เป็นธาตุหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างมากจากการศึกษาโครงสร้างภายใต้ความดันสูงโดยมีรายงานการวิจัยพบว่าซิลิกอนมีโครงสร้างต่างๆ ที่ความดันสูงถึงหกโครงสร้างในช่วงความดันสูงถึง 50 GPa และมีการค้นพบว่าโครงสร้างสถานะที่

สองที่ความดัน 12 GPa ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอลนั้นมีสมบัติเป็นโลหะ[10,11] ปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้จากการที่ความดันมีผลทำให้อะตอมเคลื่อนตัวเข้ามาอยู่ใกล้กันมากขึ้นและมีการจัดเรียงตัวของลำดับชั้นของอิเล็กตรอนเปลี่ยนไปซึ่งนอกจากมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกแล้วยังมีผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติการนำไฟฟ้าด้วย สำหรับการเปลี่ยนแปลงสมบัติภายใต้ความดันสูงนี้ไฮโดรเจน (H) ซึ่งมีการทำนายว่าจะมีสมบัติเป็นโลหะที่ความดันสูงก็ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในทางการทดลอง[12]โดยที่ถ้าไฮโดรเจนกลายเป็นธาตุที่มีสมบัติเป็นโลหะจริงตามที่ได้รับการทำนายก็จะเป็นโลหะที่มีน้ำหนักเบามากและมีความเป็นไปได้สูงที่จะนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรม

สำหรับงานวิจัยศึกษาโครงสร้างผลึกภายใต้สภาวะความดันสูงของธาตุโลหะหมู่ IA และ IIA ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางจากทั้งนักทดลองและนักทฤษฎีเนื่องจากว่าภายใต้ความดันสูงโลหะเหล่านี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงลำดับชั้นของอิเล็กตรอน กล่าวคือจากเดิมแบบที่มีลักษณะ s ไปเป็นแบบที่มีลักษณะ d [13-15] ซึ่งเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของพันธะในโครงผลึกจากเดิมที่เป็นแบบไม่มีทิศทางมาเป็นแบบมีทิศทาง ส่งผลให้จากเดิมที่โครงสร้างผลึกเป็นแบบชิดกันมากที่สุด (close pack) มาเป็นโครงสร้างแบบที่อะตอมมิได้มีการจัดเรียงตัวแบบอยู่ใกล้กันมากที่สุดปรากฏการณ์นี้ทำให้ธาตุโลหะเหล่านี้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างมากภายใต้ความดันสูง อย่างไรก็ตามโครงสร้างทางผลึกวิทยาของธาตุเหล่านี้ภายใต้ความดันสูงมีความซับซ้อนมากและส่วนใหญ่ก็ได้รับการระบุโครงสร้างที่ชัดเจนเมื่อไม่นานมานี้ ยกตัวอย่างเช่น Li-III [16], Rb-IV and Rb-VI[17], Cs-V[18], Sr-III[2], Sr-IV [1], Sr-V[3] and Ba-IV[19] สำหรับโครงสร้างที่มีความแตกต่างจากกรณีทั่วไปคือในโครงสร้างของ Sr-V และ Ba-IV กล่าวคือจากการศึกษาโครงสร้างพบว่าอะตอมของธาตุเหล่านี้มีการแยกตัวออกเป็นสองประเภทหรือมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนแตกต่างกันแล้วมีโครงสร้างแบบ Incommensurate ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของซีโอไลต์และได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากเป็นครั้งแรกที่มีการค้นพบว่าภายใต้ความดันสูงอะตอมของธาตุชนิดเดียวกันสามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็นอะตอมที่มีการจัดเรียงตัวของลำดับชั้นของอิเล็กตรอนต่างกันและมีโครงสร้างของผลึกคล้ายกับโครงสร้างของสารประกอบที่มีส่วนประกอบของอะตอมมากกว่าหนึ่งชนิดได้

สำหรับงานวิจัยทางด้านการแพทย์และเภสัชศาสตร์นั้นมีการใช้ Diamond Anvil Cell ในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของยา เช่นการปลูกผลึกของยาพาราเซตามอลที่ภายใต้ความดันสูงจากสารละลายพาราเซตามอล[20] พบว่ามีโครงสร้างคล้ายกับโครงสร้างที่อุณหภูมิต่ำ [7] รวมทั้งยังเสนอแนวทางสังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างกึ่งเสถียรที่สภาวะปกติ ภายใต้ความดันอีกด้วย สาเหตุหลักของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารเหล่านี้เกิดจากปัจจัยหลักประการหนึ่งคือการที่ลำดับชั้นของอิเล็กตรอนของอะตอมเกิดการเปลี่ยนแปลง การเข้าใจกลไกและระบบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงนี้เป็นส่วนสำคัญในการสังเคราะห์วัสดุที่มีสมบัติเฉพาะ และมีส่วนในการผลักดันการศึกษาทางทฤษฎีเกี่ยวกับการ

เปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ดังนั้นการเสริมสร้างงานวิจัยทางด้านนี้จึงเป็นส่วนสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีทางด้านวัสดุศาสตร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนของโลหะและสารกึ่งตัวนำ หรือแม้แต่ในทางเภสัชศาสตร์ และการแพทย์

บทที่ 2 ทฤษฎีพื้นฐาน

ในทางกลศาสตร์ควอนตัม สมการชโรดิงเงอร์ ประสบความสำเร็จในการอธิบายอนุภาคเดี่ยวใน ศักย์ต่างๆ สำหรับอนุภาคที่มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาจะถูกอธิบายด้วยสมการชโรดิงเงอร์ที่ขึ้นกับเวลา ซึ่ง ผลเฉลยมักจะถูกใช้ในการวิเคราะห์หาระดับพลังงานและคุณสมบัติอื่นๆของอิเล็กตรอนเดี่ยว อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้ไม่เหมาะสำหรับระบบที่ประกอบด้วยจำนวนอิเล็กตรอนมากๆ หรือที่เรียกว่า ระบบหลายอนุภาค กลศาสตร์ควอนตัมสำหรับระบบนิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยาต่อกัน สามารถแก้ปัญหาโดยใช้ สมการชโรดิงเงอร์หลายอนุภาค

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad 2.1$$

โดย $\hat{H}$ คือ แฮมิลโทเนียนของระบบสามารถเขียนในรูปของตัวดำเนินการ

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I,J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad 2.2$$

เมื่อ M และ m คือ มวลของนิวเคลียสและมวลของอิเล็กตรอน ตามลำดับ $\vec{R}$ และ $\vec{r}$ คือ ตำแหน่งของนิวเคลียสและตำแหน่งของอิเล็กตรอน ตามลำดับ พจน์ทางขวามือในสมการ 2.2 ประกอบด้วย พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอน กับอิเล็กตรอน พลังงานจลน์ของนิวเคลียส และพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส ตามลำดับ แต่ การแก้ปัญหของสมการนี้เป็นไปได้ยาก เนื่องจากถ้าระบบประกอบด้วยอนุภาค N ตัว จะทำให้ฟังก์ชันคลื่น มีระดับชั้นความเสรีถึง $3N$ จึงมีการเสนอแนวคิดที่นิวเคลียสเคลื่อนที่ช้ามากเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน ดังนั้น ψ จึงขึ้นอยู่กับเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเท่านั้น เรียกการประมาณนี้ว่า การประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) [21] จากการประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ ฟังก์ชัน คลื่นสามารถเขียนอยู่ในรูปของผลคูณระหว่างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนกับฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียส ทำให้พจน์ของพลังงานระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียสเป็นค่าคงที่ และให้ความสำคัญในส่วนของอิเล็กตรอน ดังนั้น แฮมิลโทเนียนของระบบอิเล็กตรอนที่นิวเคลียสอยู่นิ่งสามารถเขียนได้เป็น

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad 2.3$$

ซึ่งแฮมิลโทเนียนนี้ยังไม่สามารถแก้ปัญหาได้โดยตรงเนื่องจากความซับซ้อนของฟังก์ชันคลื่นใน ระบบหลายอนุภาค การประมาณฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคจึงเริ่มมีการคิดค้นโดยทฤษฎีของฮาร์ทรี (Hartree's theory) [22] ซึ่งลดรูปฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคที่ซับซ้อนให้กลายเป็นผลคูณของ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยว แต่ทฤษฎีฮาร์ทรีไม่สามารถอธิบายสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่น ของอิเล็กตรอนได้ ต่อมาฮาร์ทรีและฟอกส์ได้เสนอฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคให้อยู่ในรูปของ

Slater determinant ของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยวเพื่อแก้ปัญหาสมมติปฏิสมมาตรของอิเล็กตรอนสามารถเขียนได้ในรูปเมทริกซ์ได้เป็น

$$\psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\bar{x}_1) & \psi_2(\bar{x}_1) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_1) \\ \psi_1(\bar{x}_2) & \psi_2(\bar{x}_2) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\bar{x}_N) & \psi_2(\bar{x}_N) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_N) \end{vmatrix} \quad 2.4$$

ซึ่งทฤษฎีของฮาร์ทรีฟอกส์สามารถอธิบายระบบเล็กๆที่มีสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นและอันตรกิริยาแลกเปลี่ยน แต่ยังไม่รวมผลของสหสัมพันธ์ ระเบียบวิธีของฮาร์ทรีฟอกส์จึงไม่เหมาะที่จะใช้แก้ปัญหาในระบบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมากๆ เนื่องจากใช้ทรัพยากรในการคำนวณมาก ดังนั้น ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory) จึงมีความเหมาะสมมากกว่าที่จะใช้แก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคในของแข็งเนื่องจากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นประกอบด้วย พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ที่มีความใกล้เคียงกับระบบจริง

ฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ได้รับความนิยมและประสบความสำเร็จในการแก้ปัญหาในระบบหลายอนุภาค ซึ่งทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นระเบียบวิธีที่ใช้กฎพื้นฐานทางฟิสิกส์ แต่มีการประมาณค่าในส่วน of พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ โดยฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น [23]

ทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn Theorem)

ทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์นสำหรับระบบที่มีสถานะพื้น มีทั้งหมด 2 ข้อ คือ

1. สำหรับระบบที่มีอนุภาคที่มีแรงกระทำต่อกัน อยู่ภายใต้ศักย์ภายนอก $V_{ext}(r)$ พลังงานของระบบที่สถานะพื้นจะเป็นฟังก์ชันนัลแบบหนึ่งต่อหนึ่งของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n_0(r)$

$$E = E[n(r)] \quad 2.5$$

2. ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แท้จริงของระบบเกิดจากค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบ

$$E_0 = E[n_0(\bar{r})] \leq E[n(\bar{r})] \quad 2.6$$

ทำให้สามารถใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนฟังก์ชันคลื่นในการแก้ปัญหามหาสมการชโรดิงเงอร์ได้

สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations)

จากทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น โคห์น-ชาม [24] เขียนพลังงานรวมของระบบในรูปฟังก์ชันนัลได้ดังนี้

$$E[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad 2.7$$

โดย T_s คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

U คือ พลังงานศักย์ที่ประกอบด้วยอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน หรือ พลังงานฮาร์ตรี และพลังงานศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

E_{xc} คือ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอน

สำหรับพจน์พลังงานจลน์และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนเป็นพจน์ที่สามารถเขียนได้ในรูปแบบเชิงวิเคราะห์ ส่วนผลทุกอย่างที่นอกเหนือจากนั้นจะรวมอยู่ในพจน์พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ซึ่งไม่สามารถหาค่าแน่นอนตรงได้จึงมีการเสนอการประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่างๆ ซึ่งจะกล่าวในภายหลัง หลังจากนั้นโคห์นและชามได้หาค่าค่าสุดของฟังก์ชันนัลของสมการที่ 2.7 จะได้สมการที่มีลักษณะคล้ายกับชโรดิงเงอร์ เรียก สมการ โคห์น-ชาม เขียนได้ดังนี้

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad 2.8$$

ซึ่งเป็นการแก้ปัญหาระบบอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ภายใต้ศักย์ยังผล (Effective potential) $V_{eff}(\vec{r})$ เท่านั้น โดยพจน์ศักย์ยังผลเขียนอยู่ในรูป

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad 2.9$$

โดย $V_{ext}(\vec{r})$ คือ ศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

$V_H(\vec{r})$ คือ ศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนหรือศักย์ฮาร์ตรี

$V_{xc}(\vec{r})$ คือ ศักย์ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

เมื่อพิจารณาสมการโคห์น-ชาม จะพบว่าศักย์ยังผลขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทราบได้จากฟังก์ชันคลื่น และฟังก์ชันคลื่นคำนวณจากสมการโคห์น-ชามที่ต้องทราบค่าศักย์ยังผลก่อน ดังนั้นจึงใช้วิธีการเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์ (self-consistent field) ในการแก้ปัญหสมการโคห์น-ชาม สำหรับระบบของแข็งที่มีลักษณะเป็นคาบ จะใช้ทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) มาพิจารณาซึ่งฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ในรูปของผลคูณของคลื่นระนาบ ดังสมการ

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad 2.10$$

โดย $\vec{k}$ คือ เวกเตอร์คลื่น (wave vector) ซึ่งภายใต้เงื่อนไขของทฤษฎีบทของบล็อค ค่าเจาะจงและฟังก์ชันคลื่น ต้องเป็นไปตามสมการ

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \quad 2.11$$

โดย $\vec{G}$ คือ เวกเตอร์ของโครงผลึกส่วนกลับ (Reciprocal lattice vector) และค่า $\vec{G}$ ที่มากที่สุดสัมพันธ์กับพลังงานคutoff (cut off energy)

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 \vec{G}_{max}^2}{2m} \quad 2.12$$

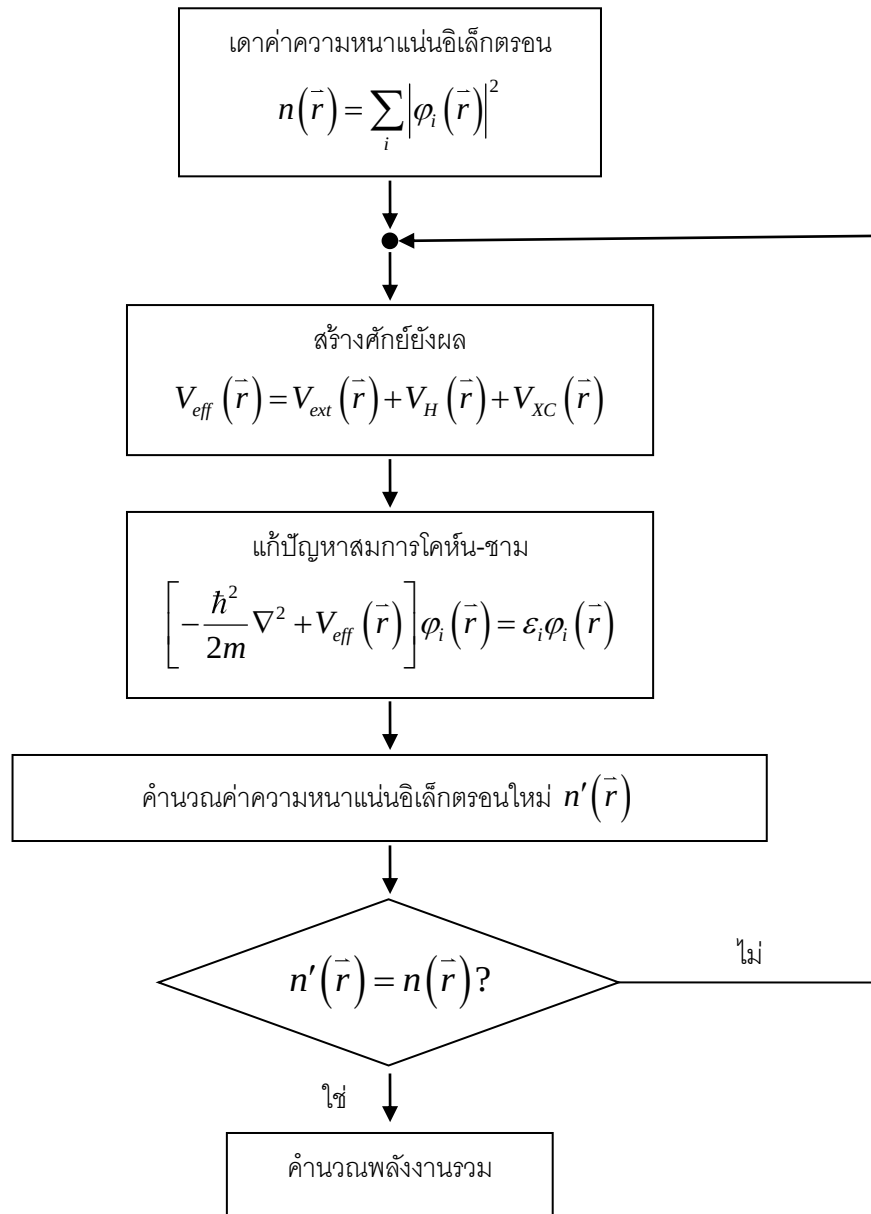
และฟังก์ชันคลื่นที่มีลักษณะเป็นคาบถูกให้นิยามเป็นผลรวมของเซตฐานคลื่นระนาบ จึงเขียนฟังก์ชันคลื่นได้ในลักษณะ

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j c_j(\vec{k}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad 2.13$$

โดย $c_j(\vec{k})$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของฐานนั้นๆ ซึ่งค่าเริ่มต้นของค่า $c_j(\vec{k})$ จะสุ่มตัวเลขเพื่อนำมาคำนวณหาค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนจากสมการ

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad 2.14$$

เพื่อนำไปสร้างศักย์ยังผลในสมการ 2.9 จากนั้นจึงแก้ปัญหามสมการโคห์น-ฮามในสมการ 2.8 โดยใช้เมทริกซ์ ซึ่งจะได้ค่าเจาะจงออกมาและเซตคำตอบของ $\{c_j\}$ ใหม่ จึงนำไปคำนวณหาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่ในสมการ 2.14 แล้วเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเก่า เมื่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าไม่ต่างจากเดิม จะหยุดกระบวนการ และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นจะเป็นค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น หลังจากนั้นจะใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนี้ไปคำนวณหาพลังงานรวมของระบบที่สถานะพื้นในสมการ 2.7 แต่ถ้าเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแล้วพบว่าค่าทั้งสองต่างกัน จะนำค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนไปสร้างศักย์ยังผลและเข้าสู่กระบวนการทำซ้ำต่อไปจนกว่าค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าไม่ต่างจากค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในรอบก่อน สามารถแสดงเป็นแผนภาพได้ดังภาพที่ 2.4

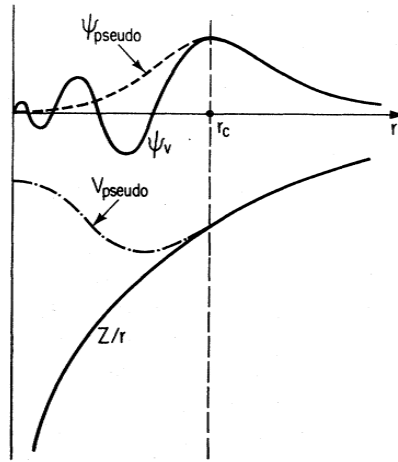


ภาพที่ 2.4 แผนภาพแสดงกระบวนการวิธีเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์

การประมาณค่าศักย์เทียม

เนื่องจากอิเล็กตรอนวงนอก (valence electron) มักส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีและสมบัติทางฟิสิกส์มากกว่าอิเล็กตรอนแกน (core electron) จึงมีการเสนอศักย์เทียมมาแทนศักย์ยังผล เพื่อลดจำนวนคลื่นระนาบที่ต้องใช้ โดยลักษณะของศักย์เทียมแสดงได้ดังภาพที่ 2.5 โดยศักย์เทียมจะมีลักษณะฟังก์ชันคลื่นหลังจากระยะอิเล็กตรอนแกนเหมือนกับฟังก์ชันคลื่นจริง และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของศักย์เทียมที่ระยะก่อนระยะอิเล็กตรอนแกนจะเท่ากับค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจริง เมื่อนำมาพิจารณาในสมการ

2.13 จะเห็นว่า ลักษณะฟังก์ชันคลื่นของศักย์เทียมเป็นผลรวมของคลื่นระนาบซึ่งใช้จำนวนคลื่นระนาบน้อยกว่าฟังก์ชันคลื่นจริง



ภาพที่ 2.5 เส้นทึบแสดงฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทุกตัวและศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน เส้นประแสดงฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียมโดย r_c คือ ระยะของอิเล็กตรอนแกน (core electron) [25]

โดยทั่วไป ศักย์เทียม จะเขียนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนวงนอกดังสมการ

$$n(\vec{r}) = \sum_n \left[|\phi_n(\vec{r})|^2 + \sum_{ij} Q_{ij}(\vec{r}) \langle \phi_n | \beta_j \rangle \langle \beta_i | \phi_n \rangle \right] \quad 2.15$$

ซึ่ง β_i คือ ฟังก์ชันหลักที่ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของนิวเคลียส และ $Q_{ij}(\vec{r})$ คือ ฟังก์ชันเสริมหาได้จาก

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) - \phi_j^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad 2.16$$

โดย ϕ_i คือ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมด และ ϕ_j คือ ฟังก์ชันคลื่นเทียม ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้พิจารณาความแตกต่างในการเลือกใช้ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ (ultrasoft pseudopotential) ซึ่งจะไม่พิจารณาเงื่อนไข $Q_{ij}(\vec{r}) = 0$ และแบบนอร์ม-คอนเซิร์ฟเวทิฟ (norm-conservative pseudopotential) ที่พิจารณาเงื่อนไข $Q_{ij}(\vec{r}) = 0$ เข้าไปด้วย

การประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

ในส่วน of พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์เป็นพจน์ที่ไม่สามารถหาค่าแน่นอนตรงได้ ในงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local density Approximation) [24] และแบบผลต่าง

ทั่วไป (Generalized Gradient Approximation) [26] สำหรับการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local density Approximation) โดยสมมุติพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง $\vec{r}$ มีค่าเท่ากับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนที่ทราบค่าแล้วในอิเล็กตรอนแก๊ส สามารถเขียนในรูปทั่วไปคือ

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n(\vec{r})) \quad 2.17$$

และ

$$\frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\partial (n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n(\vec{r})))}{\partial n(\vec{r})} \quad 2.18$$

กับ

$$\varepsilon_{XC}(n(\vec{r})) \equiv \varepsilon_{\text{homo}}[n(\vec{r})] \quad 2.19$$

โดย $\varepsilon_{\text{homo}}[n(\vec{r})]$ คือ พจน์ของพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ต่ออนุภาคของอิเล็กตรอนแก๊สที่มีความหนาแน่นสม่ำเสมอ ซึ่งมีการคิดค้นอธิบาย $\varepsilon_{XC}(n(\vec{r}))$ โดยใช้ระเบียบวิธีที่ต่างกันออกไป ในงานวิจัยนี้เลือกฟังก์ชันนัลชนิด CA-PZ (Ceperley, Alder - Perdew and Zunger) [27] และสำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนของการประมาณแบบผลต่างทั่วไป (Generalized Gradient Approximation) ซึ่งสามารถเขียนในรูปทั่วไปคือ

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) \quad 2.20$$

เป็นการพัฒนามาจากการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA) โดยการเพิ่มพจน์ของอนุพันธ์ของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $\nabla n(\vec{r})$ โดยเลือกฟังก์ชันนัลชนิด PBE (Perdew, Burke, and Ernzerhof) [28]

พลังงานคัทออฟและ K-point

จำนวนของเซตฐาน (G_j) ถูกนิยามโดยพลังงานคัทออฟ ซึ่งถ้าจำนวนของเซตฐาน (G_j) มีมากมายไม่สิ้นสุดจะทำให้ได้ผลเฉลยจากสมการโคห์น-ชามที่ถูกต้องแม่นยำ แต่ในทางปฏิบัติไม่สามารถทำได้เนื่องจากขอบเขตของการคำนวณ ดังนั้นจึงต้องประมาณค่าพลังงานคัทออฟที่เหมาะสม

จำนวนของ k-point เป็นสัดส่วนกับปริมาตรของเซลล์พื้นฐาน (primitive cell) ในของแข็ง จำนวนของโคห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbital) ขึ้นอยู่กับขนาดของการเลือกใช้จำนวน k-point สำหรับ

ระเบียบวิธีของมองฮอส์ท-แพ็ค (Monkhorst-pack method) [29] สามารถเขียนฟังก์ชัน $f(\vec{r})$ ตลอดทั้งเซลล์ หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ (first Brillouin zone) ได้ดังนี้

$$f(\vec{r}) = \frac{V}{8\pi^3} \int_{BZ} F(\vec{k}) d\vec{k} = \sum_j w_j F(\vec{k}_j) \quad 2.21$$

เมื่อ $F(\vec{k})$ คือฟูเรียร์ทรานสฟอร์มของ $f(\vec{r})$
 V คือ ปริมาตรของเซลล์
 w_j คือ ปัจจัยถ่วง

สามารถเขียนกระจาย k-point อย่างสม่ำเสมอในพื้นที่ได้เป็น $\vec{k}_j = x_{1j}\vec{b}_1 + x_{2j}\vec{b}_2 + x_{3j}\vec{b}_3$ โดย $\vec{b}_i$ คือเวกเตอร์ในปริภูมิส่วนกลับ (reciprocal space) การเลือกใช้จำนวน k-point ที่มากมายไม่มีที่สิ้นสุดจะทำให้ได้ผลเฉลยที่ถูกต้องแม่นยำ ซึ่งในทางปฏิบัติไม่สามารถทำได้ จึงต้องเลือกใช้จำนวน k-point ที่เหมาะสมในการคำนวณ

สมการสถานะ (Equation of state)

จากการแก้ปัญหามสมการโคห์น-ฮามจนได้ผลเฉลยเพื่อนำไปหาค่าพลังงานรวมของระบบที่ปริมาตรต่างๆ โดยพลังงานรวมสามารถเขียนอยู่ในรูปของปริมาตร เรียกว่า สมการสถานะ ซึ่งสมการสถานะที่นิยมใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงอุณหภูมิคงที่ คือ สมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน (Birch-Murnaghan Equation of state) [30] โดยเริ่มจากเมอร์นาแกนคิดค้นสมการสถานะของเมอร์นาแกน (Murnaghan Equation of state) ดังแสดงในสมการ

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad 2.22$$

โดย E_0 คือ พลังงานรวมที่ความดันเป็นศูนย์
 V_0 คือ ปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์
 B_0 คือ ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์
 B'_0 คือ อนุพันธ์ของมอดูลัสเชิงปริมาตรเทียบกับความดัน ที่ความดันเป็นศูนย์

หลังจากนั้นมีการพัฒนาสมการสถานะของเมอร์นาแกนโดยเบริชและเมอร์นาแกน ดังนี้

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0 V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad 2.23$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกนลำดับที่สาม (the third order Birch-Murnaghan equation of state) จาก $-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = P$ ทำให้ได้สมการสถานะซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตร คือ

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad 2.24$$

พลังงานเสรีกิบส์ (Gibbs free energy, G) เป็นตัวแปรสถานะทางอุณหพลศาสตร์ที่ใช้ในการบ่งบอกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันสูงได้จากสมการ

$$G = E + PV - TS \quad 2.25$$

และ

$$G = H - TS \quad 2.26$$

โดย S คือ เอนโทรปี

H คือ เอนทัลปี

สำหรับทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่นซึ่งคำนวณที่อุณหภูมิเป็นศูนย์ ดังนั้นพลังงานเสรีกิบส์จะลดเหลือเพียงเอนทัลปี โดยโครงสร้างที่เสถียรที่ความดันต่างๆสามารถสังเกตได้จากเอนโทรปีที่ต่ำสุด การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างลำดับที่หนึ่ง (first order phase transition) จะเกิดขึ้นภายใต้เงื่อนไข $\Delta G = 0$ และ $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ โดยที่ปริมาตรจะต้องมีค่าไม่ต่อเนื่องกันระหว่างสองโครงสร้างที่พิจารณา ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างลำดับที่สอง (second order phase transition) ปริมาตรจะมีค่าต่อเนื่องกันระหว่างสองโครงสร้างที่พิจารณา

การคำนวณสมบัติทางไฟฟ้า

หลังจากการแก้ปัญหасมการโคห์น-แฮม จะได้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและศักย์ยังผล ซึ่งทำให้แฮมิลโทเนียนมีความสมบูรณ์ในสมการ 2.8 และจากทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) ระดับพลังงานอธิบายได้ในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ ซึ่งระดับพลังงานในแต่ละเวกเตอร์คลื่น $\vec{k}$ สามารถหาได้โดย

$$\langle \psi_{nk} | H | \psi_{nk} \rangle = E_{nk} \quad 2.27$$

ซึ่งการอธิบายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ดำเนินไปตามทิศทางที่มีสมมาตรสูงในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับเรียกว่า โครงสร้างแถบพลังงาน และความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน

(density of state) คือ จำนวนสถานะที่อิเล็กตรอนจะครอบครองได้ ซึ่งความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานใดๆ สามารถหาได้จากผลรวมของโครงสร้างแถบพลังงานที่ระดับพลังงานนั้นๆ

การคำนวณสมบัติเชิงแสง

ในการคำนวณสมบัติเชิงแสง สามารถอธิบายได้ด้วยค่าคงที่ไดโพลีกริกที่สามารถเขียนในรูปเชิงซ้อนได้

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2 \quad 2.28$$

โดย ε_2 คือ ส่วนจินตภาพของค่าคงที่ไดโพลีกริก สามารถหาได้จาก

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{\mathbf{k},v,c} \left| \langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle \right|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - E) \quad 2.29$$

ซึ่ง ครรชนีหักท (N) คือ อัตราส่วนของความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าภายในวัสดุนั้นเทียบกับความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในสุญญากาศสามารถอธิบายในรูปเชิงซ้อน คือ

$$N = n + ik \quad 2.30$$

ในส่วนของจินตภาพของครรชนีหักทจะสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

$$\eta = \frac{k\omega}{c} \quad 2.31$$

ซึ่งสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะเป็นตัวบ่งบอกพลังงานที่สูญเสียไปเมื่อคลื่นเดินทางผ่านวัสดุ และสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว หาได้จาก

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad 2.32$$

บทที่ 3 รายละเอียดการคำนวณ

เพื่อความสมบูรณ์ เราจะกล่าวถึงรายละเอียดทางเทคนิคของการคำนวณพอสังเขป โดยฟังก์ชันศักย์แบบ PAW จะกำหนดให้อิเล็กตรอนในแถบพลังงาน 4s 4p 5s เป็นอิเล็กตรอนชั้นนอกสุด (valence states) และรัศมีของนิวเคลียสของสตรอนเทียมใช้รัศมีเทียมนที่ 2.5 อังสตรอม สำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ เราใช้ฟังก์ชันนัลแบบ generalized-gradient approximation (GGA) และ Spin exchange local density approximation (sx-LDA) 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

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

สมการสถานะนี้จะนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ปริมาตร ความดัน และนำไปสู่การคำนวณเอนทัลปีต่อไป โดยเมื่อได้โครงสร้างที่เสถียรแล้วจะได้ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้า เช่น โครงสร้างแถบพลังงานโดยอาศัยทฤษฎีที่ได้กล่าวไว้แล้วโดยละเอียดในบทที่สอง

บทที่ 4 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์

การเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างของโลหะ stronเทียมจาก FCC เป็น BCC

เมื่อนำชุดข้อมูลของโลหะ stronเทียมทั้งสองโครงสร้างที่คำนวณ ไปเข้ารูปด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน

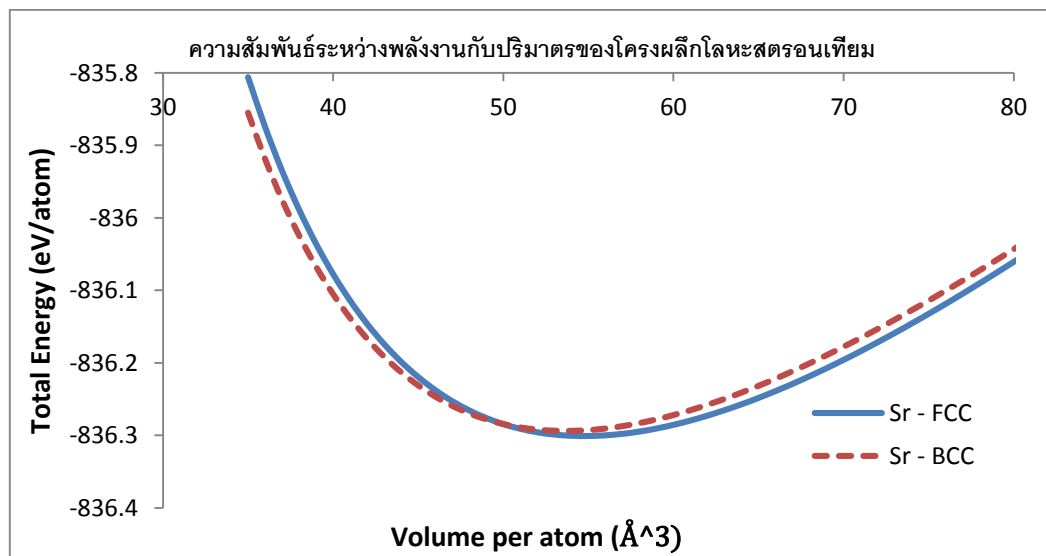
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

โดยตัวแปรที่ได้จากการเข้ารูปกราฟถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.1

	โครงสร้างแบบ FCC	โครงสร้างแบบ BCC
B_0 (GPa)	6.9543×10^{-2}	6.8208×10^{-2}
B'_0	3.3211	3.5021
E_0 (eV)	-836.2992	-836.2923
V_0 (Å ³)	54.8176	53.6727

ตารางที่ 4.1 แสดงตัวแปรจากการเข้ารูปกราฟด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน ในหน่วย eV และ Å³

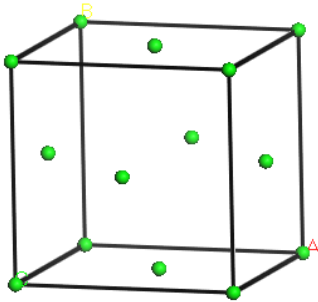
เมื่อนำชุดข้อมูลทั้งสองมาลงจุดเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมต่อหนึ่งหน่วยอะตอมและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ต่อหนึ่งหน่วยอะตอม



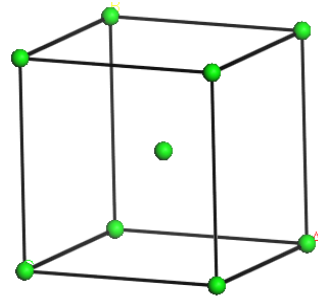
รูป 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ของโลหะ stronเทียม 2 โครงสร้าง

ในห้องปฏิบัติการ โลหะ stronเทียมจะมีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC ณ สภาวะแวดล้อมปกติ แต่เมื่อบีบอัดปริมาตรของโลหะ stronเทียมด้วยความดันจากภายนอก โลหะ stronเทียมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างไปเป็น BCC จากรูป 4.1 จะเห็นว่า เมื่อลดขนาดของปริมาตรจนถึงจุดที่

เส้นโค้งทั้งสองตัดกัน โลหะสตรอนเทียมมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC เนื่องจากโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ BCC จะมีพลังงานต่อหนึ่งหน่วยอะตอมต่ำกว่าโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ FCC ที่ปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ต่อหนึ่งหน่วยอะตอมเท่ากัน เมื่อพิจารณาค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะเชิงโครงสร้าง โดยคำนวณผ่านโปรแกรม Maple พบว่า โลหะสตรอนเทียมจะเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC ที่ค่าความดันประมาณ 1.02 GPa โดยตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการคำนวณในโครงงานนี้กับข้อมูลที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ



รูปที่ 4.2 โครงสร้างผลึกแบบ FCC ของโลหะ



รูปที่ 4.3 โครงสร้างผลึกแบบ BCC ของโลหะ

	ค่าที่คำนวณ ได้	ค่าที่วัดได้ จากการทดลอง [1]
ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่มี ลักษณะโครงสร้างแบบ FCC ณ ความดัน 0 GPa (Å)	6.0273	6.0785
ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่มี ลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ขณะเกิดการ เปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก FCC เป็น BCC (Å)	4.6416	4.4069
ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยน สถานะทางโครงสร้าง (GPa)	1.02	3.50

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการคำนวณและจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ

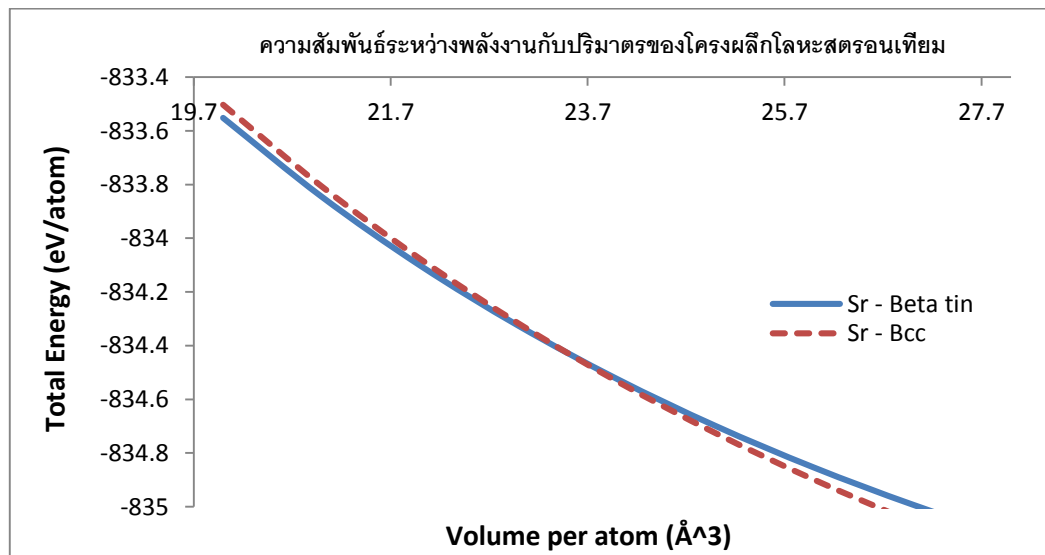
ที่มาของข้อมูลจากการทดลอง:

[1] T. Bovornratamaraks (2001). **High-Pressure Structural Studies of Strontium**. Ph.D. The University of Edinburgh.

จากตารางที่ 4.2 ที่สภาวะปกติ ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่คำนวณได้มีค่า $6.0273 \text{ \AA}$ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลองซึ่งมีค่า $6.0785 \text{ \AA}$ จะเห็นว่าค่าคงที่แลตทิซที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าเพียง 0.84% ของค่าที่วัดได้จากการทดลอง ทั้งนี้ค่าความดันที่เหินหวานำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ FCC ไปสู่โครงสร้างแบบ BCC ที่ได้จากการคำนวณนั้นมีค่าต่ำกว่าค่าที่วัดได้จากการทดลองประมาณ 2.50 GPa เนื่องจากว่าในการคำนวณแบบ “แอ็บ อินนิโซ” เราพิจารณาอะตอมที่สถานะพื้น (อุณหภูมิ 0 K) และใช้การประมาณของบอร์น-ออฟเพนไฮเมอร์ ส่งผลให้พจน์พลศาสตร์ของนิวเคลียสไม่ถูกนำมาพิจารณา ดังนั้นโดยทั่วไป ค่าความดันที่ได้จากการคำนวณจึงควรให้ค่าที่ต่ำกว่าค่าความดันที่วัดได้จากการทดลองซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้ และเมื่อพิจารณาโลหะสตรอนเทียมขณะเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้าง ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ที่คำนวณได้คือ $4.6416 \text{ \AA}$ ซึ่งมีค่ามากกว่าเพียง 5.3% ของค่าคงที่แลตทิซที่วัดได้จากการทดลอง ดังนั้นวิธีการคำนวณแบบ “แอ็บ อินนิโซ” สามารถนำมาใช้ศึกษาการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมจากโครงสร้างแบบ FCC ไปสู่โครงสร้างแบบ BCC ได้

การเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างสู่ Sr-III

เมื่อนำชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ $\beta - \text{tin}$ ที่ได้จากการไปเข้ารูปด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน และนำมาเปรียบเทียบกับชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ได้กราฟดังรูปที่ 4.4



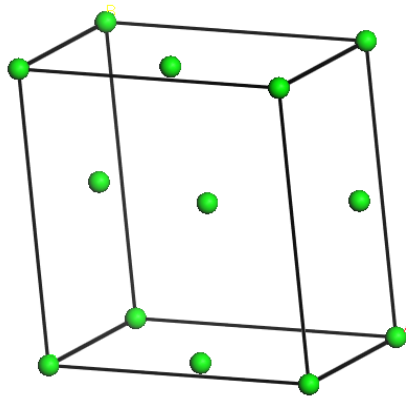
รูปที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ของโลหะสตรอนเทียม 2 โครงสร้าง

ตัวแปรที่ได้จากการเข้ารูปกราฟของทั้ง 2 โครงสร้างถูกแสดงในตารางที่ 4.3

	โครงสร้างแบบ β – tin	โครงสร้างแบบ BCC
B_0 (GPa)	7.5017×10^{-2}	1.2568×10^{-1}
B'_0	2.5613	1.8934
E_0 (eV)	-836.0259	-836.2847
V_0 (Å ³)	52.3182	50.3188

ตารางที่ 4.3 แสดงตัวแปรจากการเข้ารูปกราฟด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน ในหน่วย eV และ Å³

เช่นเดียวกับการทดลองที่ 1 จากรูป 4.4 เห็นว่า หลังจากที่โลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างแบบ BCC ถ้าเราเพิ่มความดันในระบบให้สูงขึ้น โลหะสตรอนเทียมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างขึ้นอีกครั้งหรือมีการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างจาก BCC ไปสู่ Sr-III ซึ่งเชื่อว่ามีลักษณะโครงสร้างแบบ β – tin ทั้งนี้ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้าง จาก BCC ไปสู่ Sr-III เมื่อคำนวณด้วยโปรแกรม Maple พบว่าค่าความดันดังกล่าวมีค่าประมาณ 31.96 GPa ทั้งนี้การเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้มาจากการคำนวณในโครงงานนี้กับข้อมูลที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการถูกแสดงในตารางที่ 4.4 และ 4.5



รูปที่ 4. 5 โครงสร้างผลึกแบบ β – tin ของโลหะสตรอนเทียม

ค่าคงที่แลตทิซ	ค่าที่คำนวณได้	ค่าที่วัดได้จากการทดลอง [1]
a (Å)	5.50004	5.53002
c (Å)	2.99334	2.96748
c/a	0.5442	0.5366

ตารางที่ 4.4 แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอน (β – tin) ที่ความดัน 35 GPa

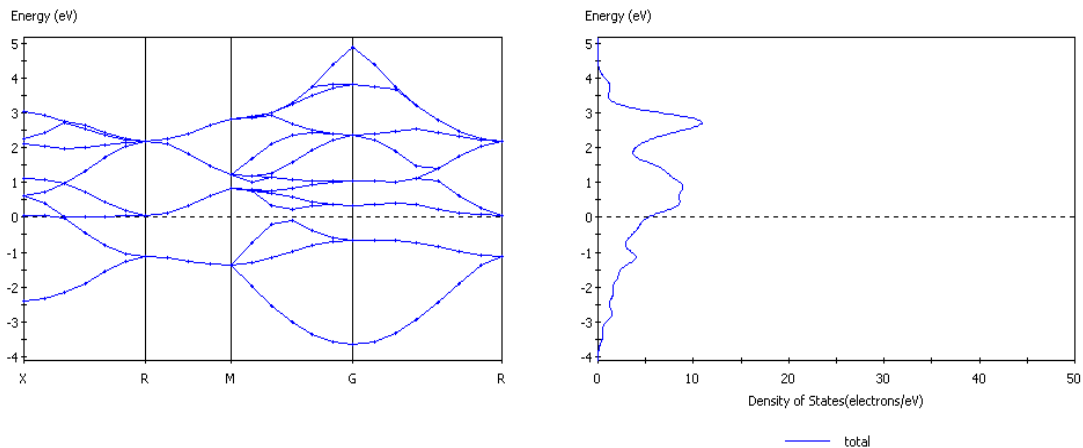
	ค่าที่คำนวณได้	ค่าที่วัดได้จากการทดลอง [1]
ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้าง (GPa)	31.96	24.4 - 26.8

ตารางที่ 4.5 แสดงการเปรียบเทียบค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก BCC สู่ β – tin

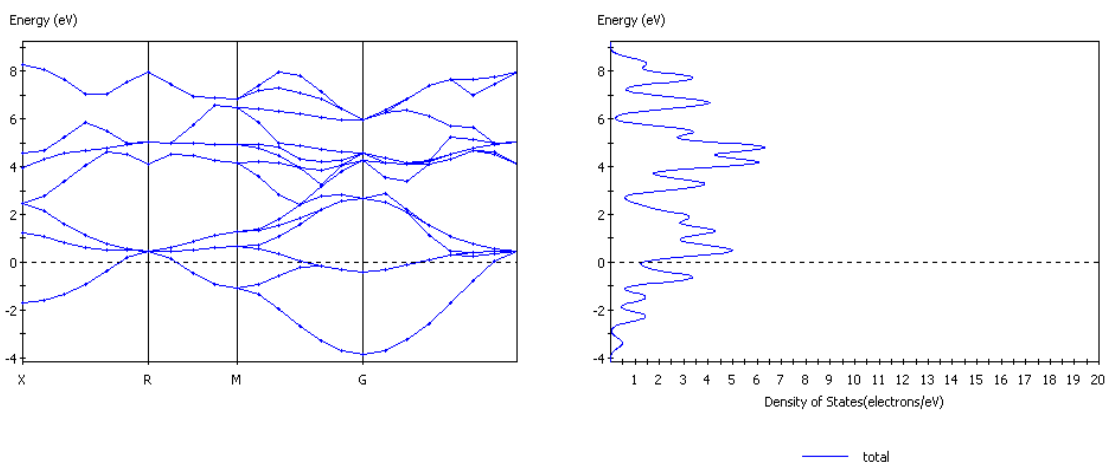
จากตารางที่ 4 ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ที่ได้จากการคำนวณของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ β – tin มีค่าใกล้เคียงเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการโดยมีความแตกต่างกันไม่เกิน 1 % นอกจากนี้อัตราส่วนระหว่าง c/a ที่คำนวณได้ ณ ความดัน 35 GPa มีค่าสูงกว่าค่าที่คำนวณได้จากการทดลองเพียง 1.4 % ซึ่งชี้ให้เห็นว่า การคำนวณแบบ “แฮ็บ อินนิซิ” สามารถนำมาใช้คำนวณโครงสร้างแบบ β – tin ของโลหะสตรอนเทียมได้ เพราะฉะนั้นค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก BCC สู่ β – tin ก็ควรจะสามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนแปลง (ความชัน) ของกราฟเส้นโค้งระหว่างพลังงานรวมกับปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ [ค] เช่นเดียวกับในกรณีการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ FCC เป็น BCC จากตารางที่ 4.5 ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ BCC สู่ β – tin ที่คำนวณได้มีค่า 31.96 GPa ในขณะที่ค่าความดันที่ได้จากการทดลองอยู่ในช่วง 24.4 ถึง 26.8 GPa ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากที่ความดันสูงขึ้น (ปริมาตรของโลหะสตรอนเทียมเล็กกว่า 23 Å³ ลงมาโดยประมาณ) ค่าพลังงานรวมของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ BCC และ β – tin มีค่าใกล้เคียงกันมาก โดยค่าความต่างของพลังงานรวมอยู่ระหว่าง 0.01 ถึง 0.04 eV ค่าการเปลี่ยนแปลงของกราฟเส้นโค้งระหว่างพลังงานรวมและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์จึงมีค่าสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าความดันที่คำนวณได้เกิดความผิดพลาดและมีค่าสูงกว่าค่าความดันที่ได้จากการทดลอง อย่างไรก็ตาม จากการทดลองในห้องปฏิบัติการพบว่า ช่วงความดันที่ Sr-III เริ่มปรากฏจนกระทั่งเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างขึ้นอีกครั้งมีค่าอยู่ระหว่าง 24.4 ถึง 37 GPa ประกอบกับที่กล่าวไว้ข้างต้นว่า ค่าความดันที่

เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างสู่ β - tin ที่ได้จากการคำนวณคือ 31.96 GPa นั้นอยู่ในช่วงความดันดังกล่าว ดังนั้นค่าความดันที่ได้จากคำนวณนี้สามารถยอมรับได้

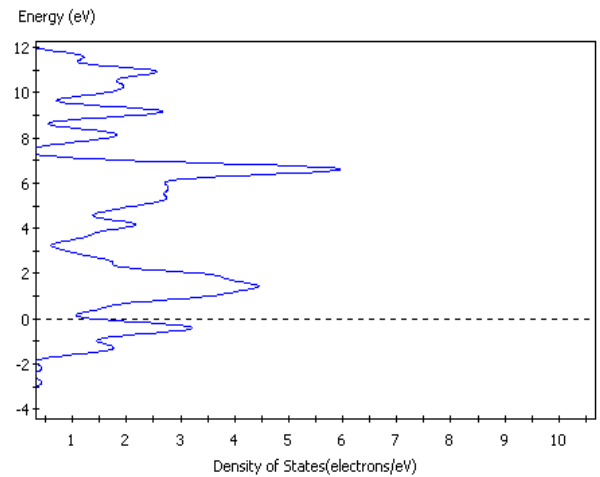
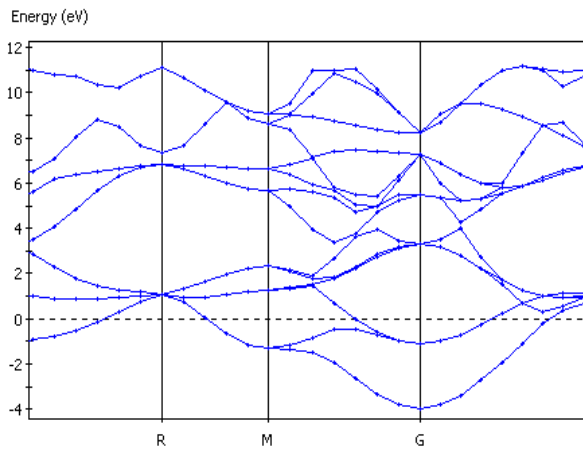
โครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ



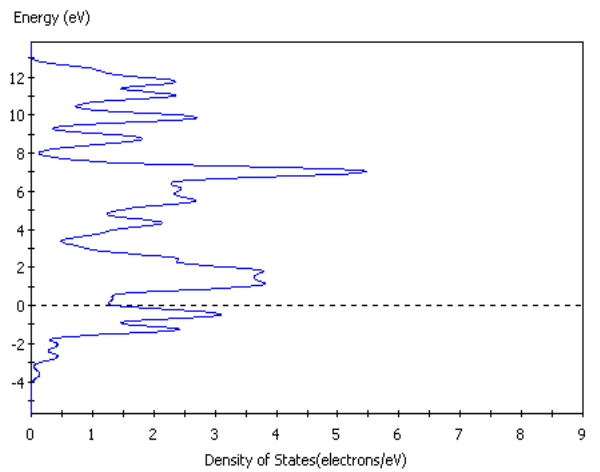
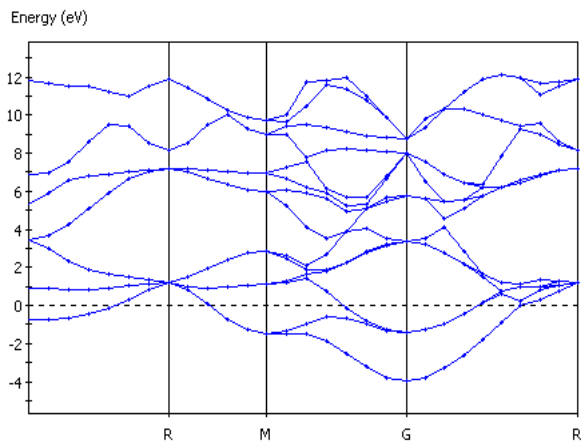
รูป 4.6 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ
สตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 5 electrons/eV



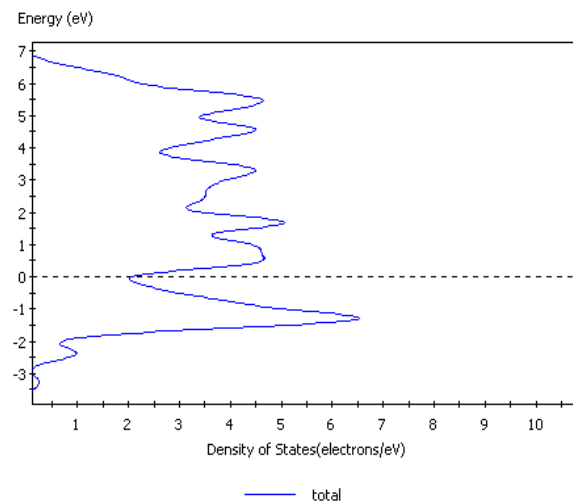
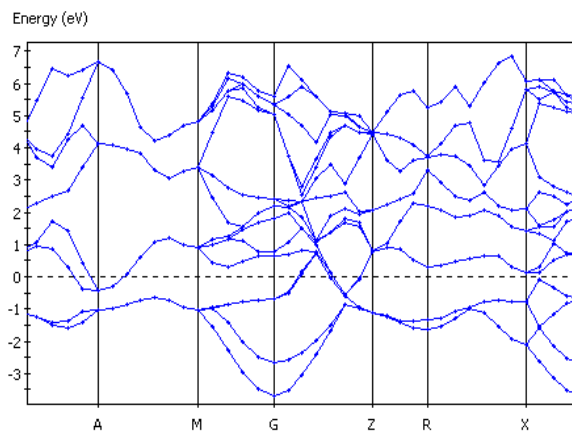
รูป 4.7 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ
สตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 1 electron/eV



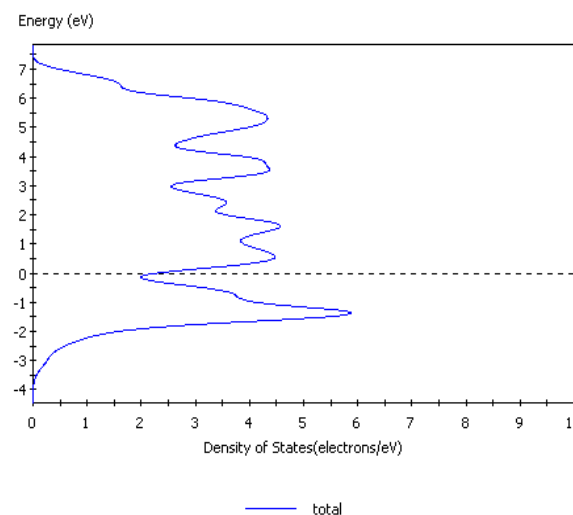
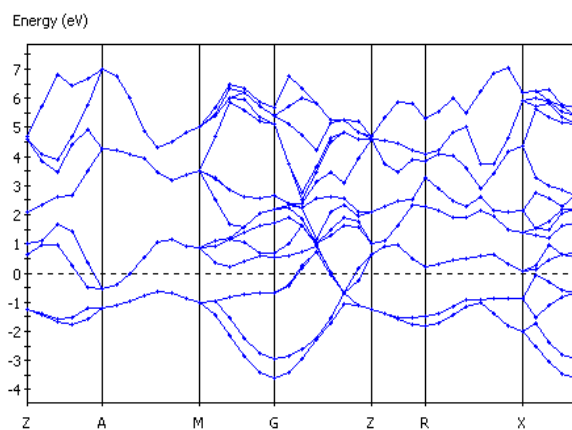
รูป 4.8 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ
 สตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 17.0 GPa
 โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 1 electron/eV



รูป 4.9 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ
 สตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 23.0 GPa
 โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่าประมาณ 1 electron/eV



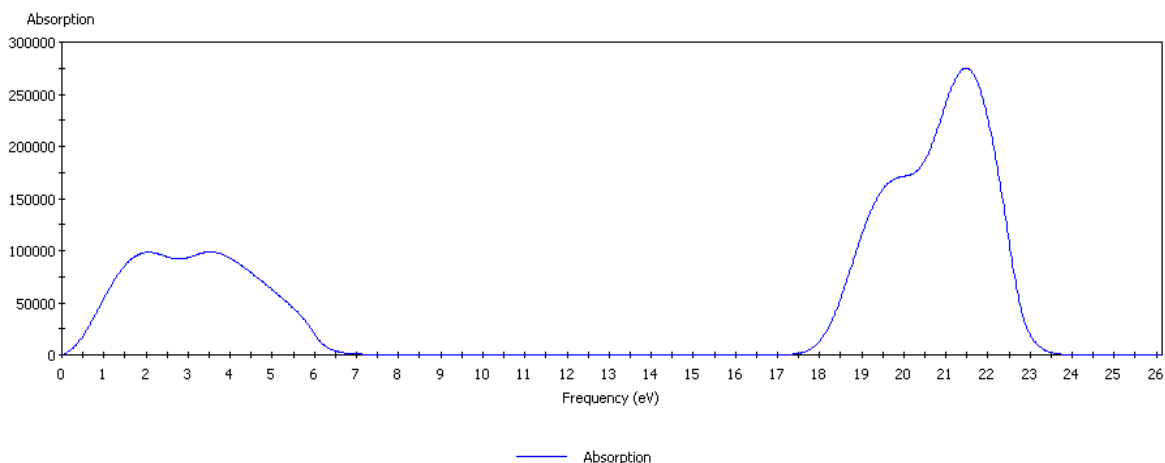
รูป 4.10 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ
สตรอนเทียม (β - tin) ที่ความดัน 32.0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 2 electrons/eV



รูป 4.11 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ
สตรอนเทียม (β - tin) ที่ความดัน 37.0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 2 electrons/eV

รูป 4.6 ถึง 4.11 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นสถานะของโลหะสตรอนเทียม ภายใต้สภาวะความดันที่แตกต่างกัน เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะสตรอนเทียมที่สภาวะความดันปกติ (รูป 4.6) จะเห็นว่าระดับพลังงาน Fermi (เส้นประ) นั้นปรากฏอยู่ที่กึ่งกลางแถบพลังงาน โดยระดับพลังงานที่อยู่ต่ำกว่าระดับพลังงาน Fermi จะถูกเติมเต็มด้วยอิเล็กตรอน ในขณะที่ระดับพลังงานที่อยู่เหนือกว่าระดับพลังงาน Fermi ขึ้นไปจะไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลย และไม่มีปรากฏของช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) โครงสร้างแถบพลังงานลักษณะนี้เป็นโครงสร้างแถบพลังงานของโลหะ เพราะฉะนั้นจึงบอกได้ว่าโลหะสตรอนเทียมประพฤติตัวเป็นโลหะ ณ สภาวะความดันปกติ ซึ่งโครงสร้างแถบพลังงานลักษณะดังกล่าวยังคงปรากฏในโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC และ β -tin (รูป 4.6 ถึง 4.11) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC, BCC และ β -tin พบว่าที่ระดับพลังงาน Fermi (เส้นประ) ค่าความหนาแน่นสถานะมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ หรือก็คือมีสถานะให้อิเล็กตรอนอยู่ได้ ซึ่งให้เห็นว่าโลหะสตรอนเทียมมีสภาพความเป็นโลหะซึ่งให้ผลที่สอดคล้องจากการวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงาน ดังนั้นจึงบอกได้ว่า ถึงแม้โลหะสตรอนเทียมจะมีการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูงแต่โลหะสตรอนเทียมยังคงประพฤติตัวเป็นโลหะดังเช่นที่สภาวะปกติ

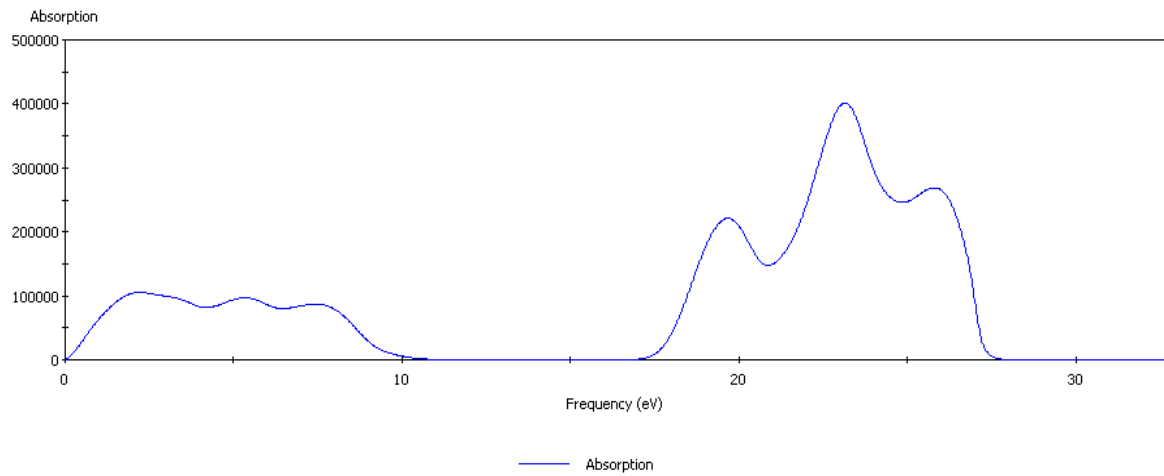
สมบัติทางแสง (Optical properties) จากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม CASTEP



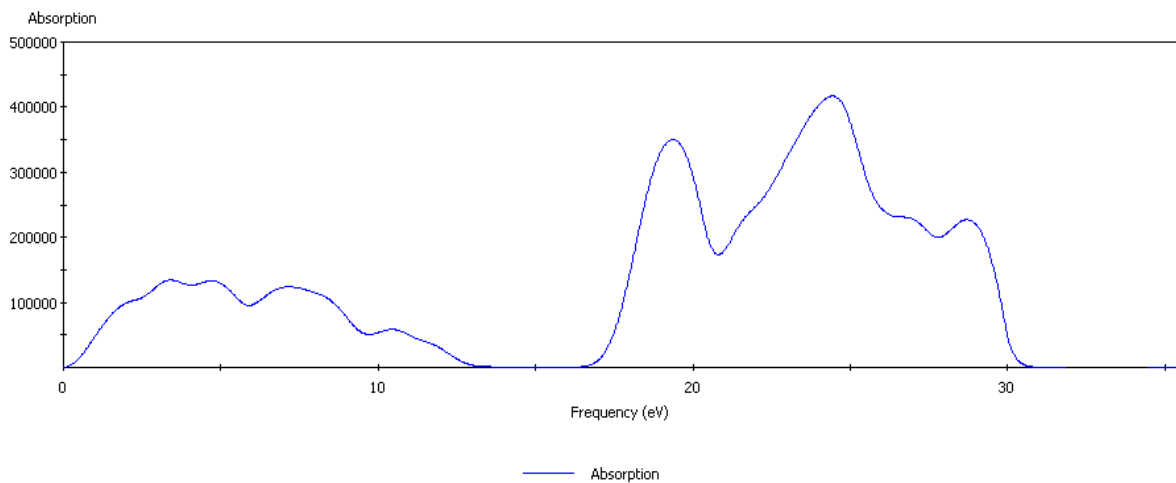
รูป 4.12 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่

ความดัน 0 GPa

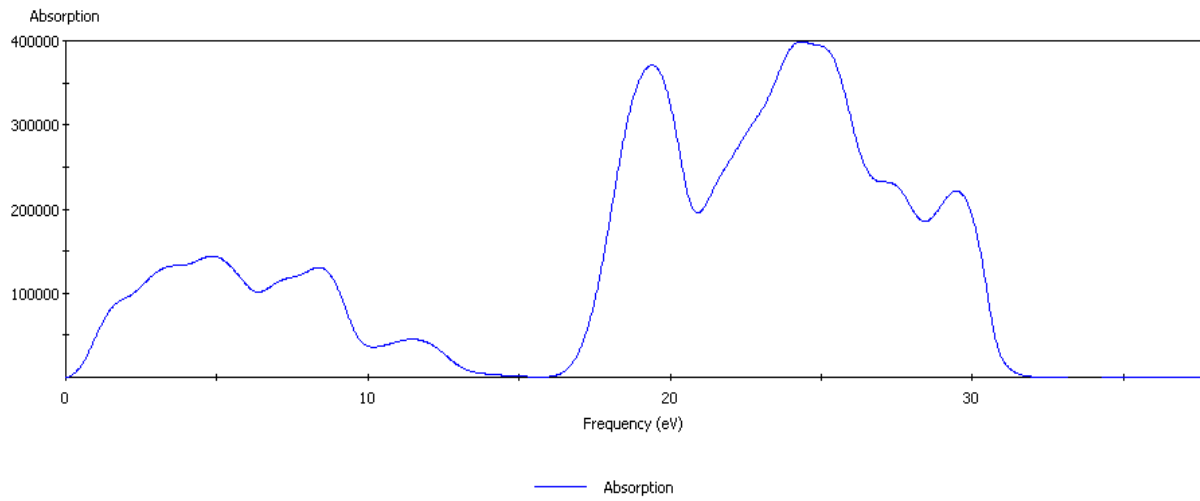
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 23.5 eV



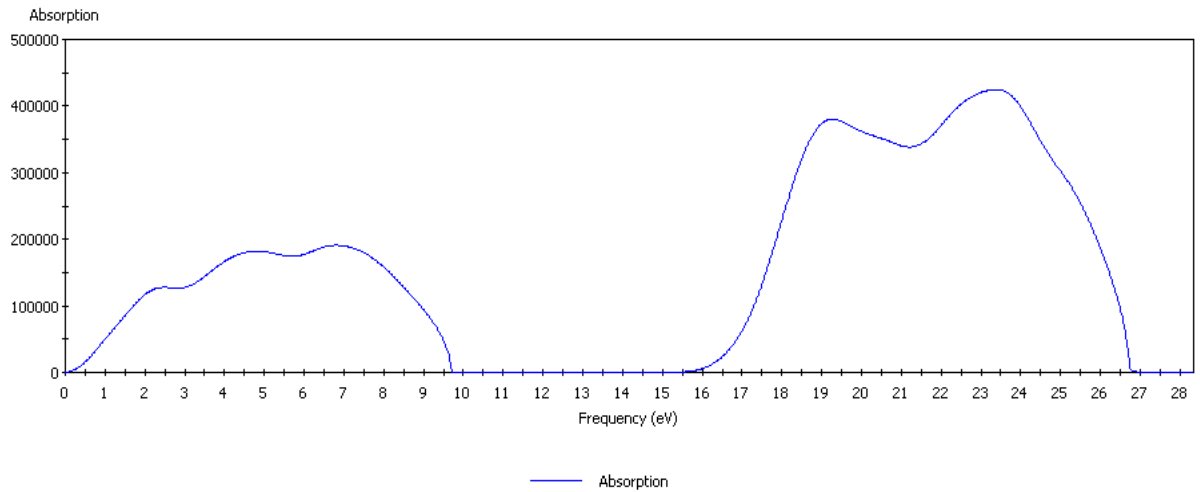
รูป 4.13 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่
ความดัน 3.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 27.5 eV



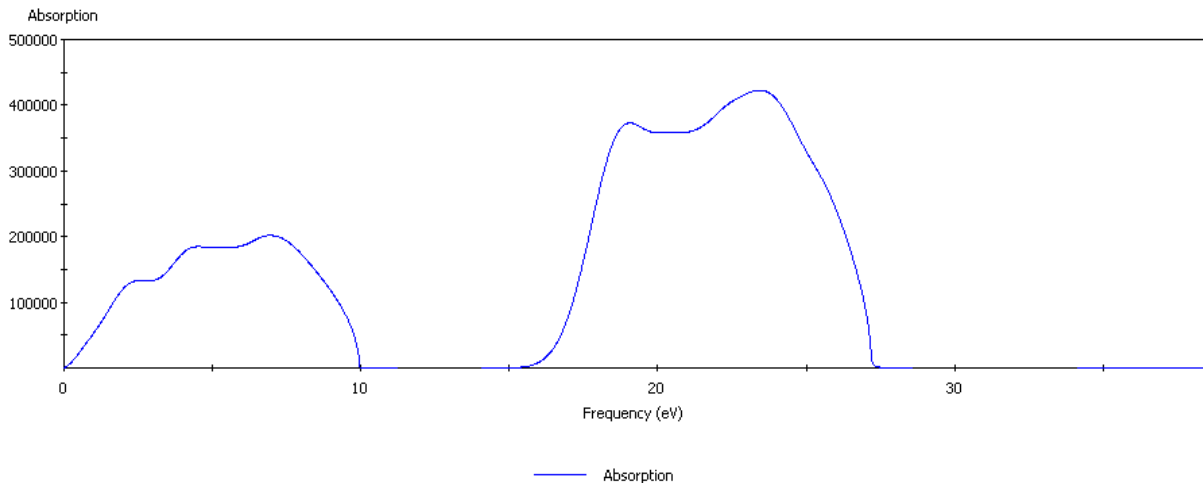
รูป 4.14 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่
ความดัน 17.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 30.5 eV



รูป 4.15 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่
ความดัน 23.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 31.5 eV



รูป 4.16 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (β - tin)
ที่ความดัน 32.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 26.5 eV

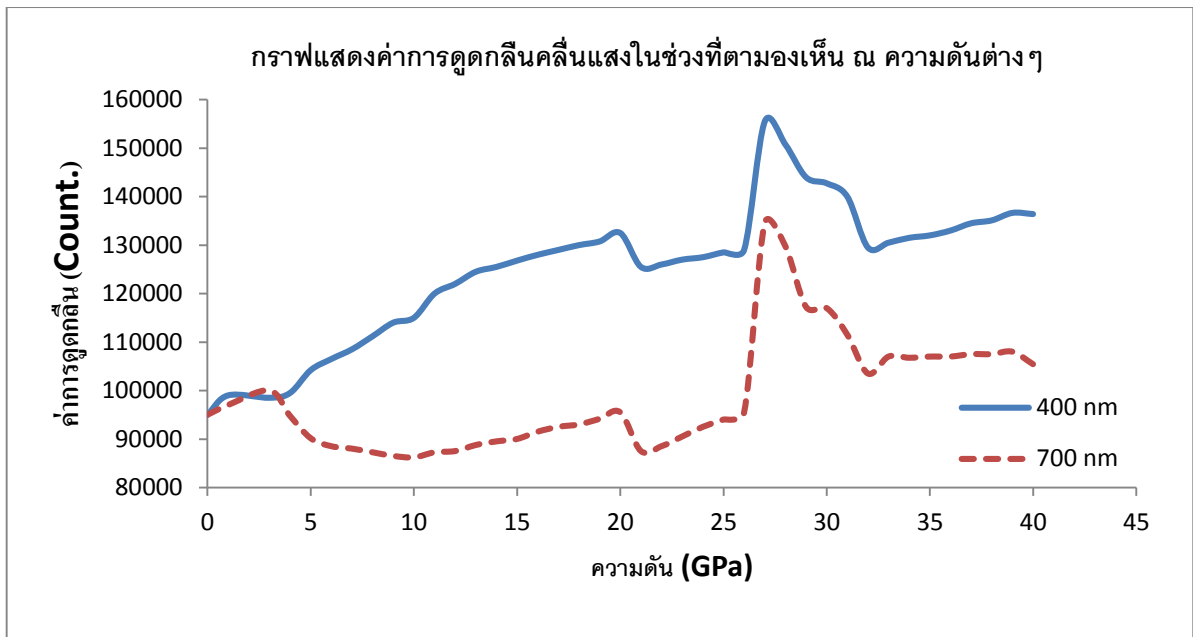


รูป 4.17 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (β – tin) ที่ความดัน 37.0 GPa โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 27.0 eV

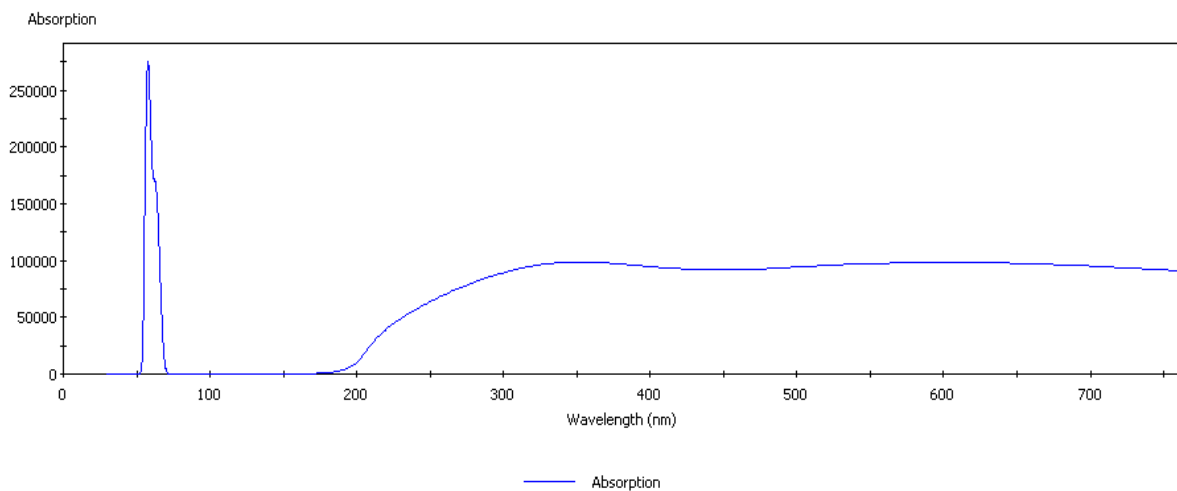
รูป 4.12 ถึง 4.17 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของโลหะสตรอนเทียมภายใต้สภาวะความดันที่แตกต่างกัน จากการวิเคราะห์พบว่า ค่าพลังงานสูงสุดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่โลหะสตรอนเทียมดูดกลืนได้มีค่าสูงขึ้นเมื่อโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC และมีค่าลดลงเมื่อโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างไปเป็น Sr-III ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างแบบ β -tin ทั้งนี้ในช่วงความดันที่โลหะสตรอนเทียมทั้ง 3 โครงสร้าง(FCC, BCC และ β -tin) มีความเสถียร ค่าพลังงานสูงสุดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนโดยโลหะสตรอนเทียมจะมีค่าสูงขึ้นและมีช่วงพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้กว้างขึ้นตามค่าความดันที่เพิ่มขึ้น

การดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นของโลหะสตรอนเทียม

จากการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของโลหะสตรอนเทียมภายใต้ความดันต่างๆ เมื่อพิจารณาค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วง 400-700 nm ซึ่งเป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) และนำมาลงจุดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนและความดัน ได้กราฟดังรูป 4.18

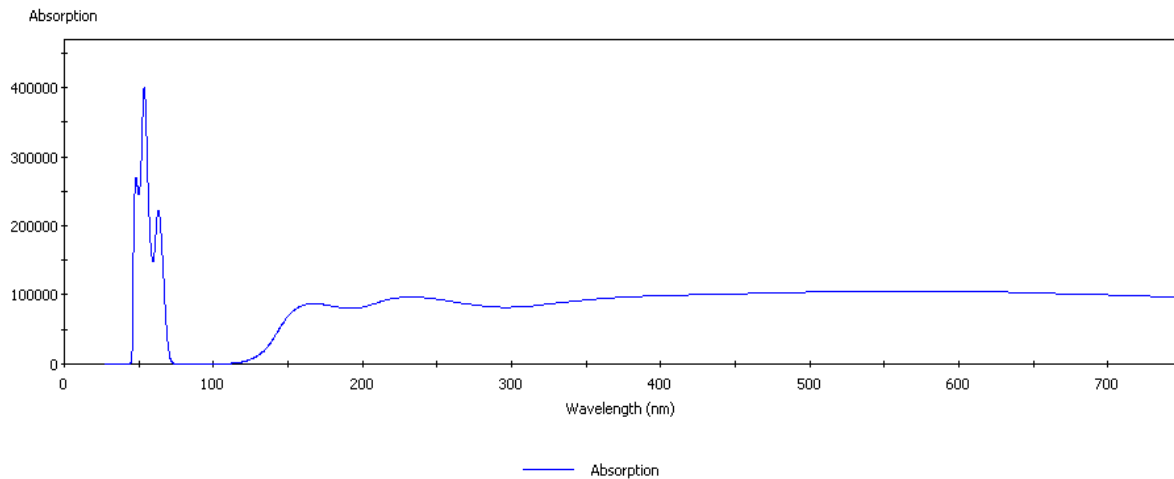


รูป 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ณ ความดันต่างๆ ของโลหะสตรอนเทียม

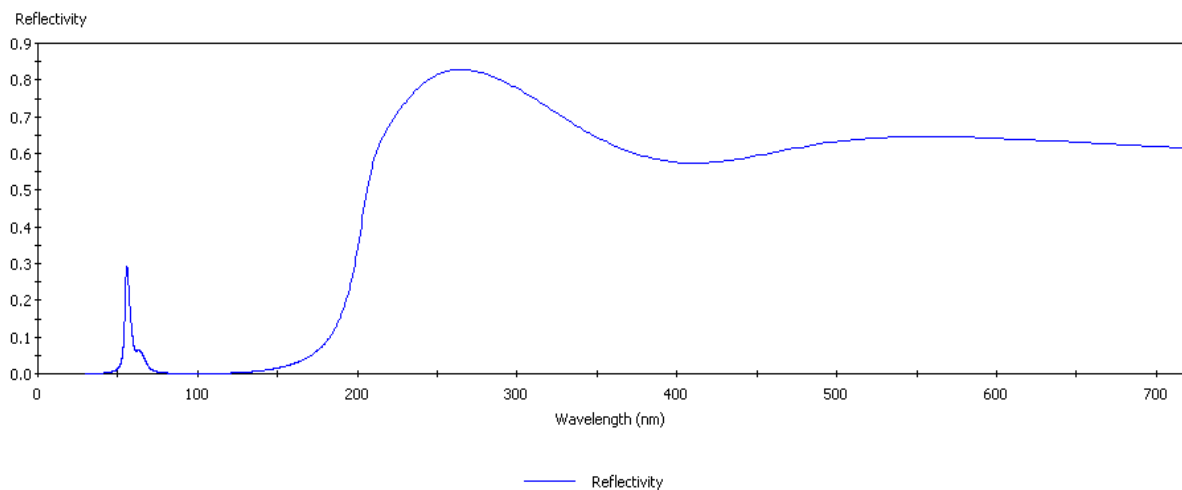


รูป 4.19 แสดงค่าการดูดกลืนแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa

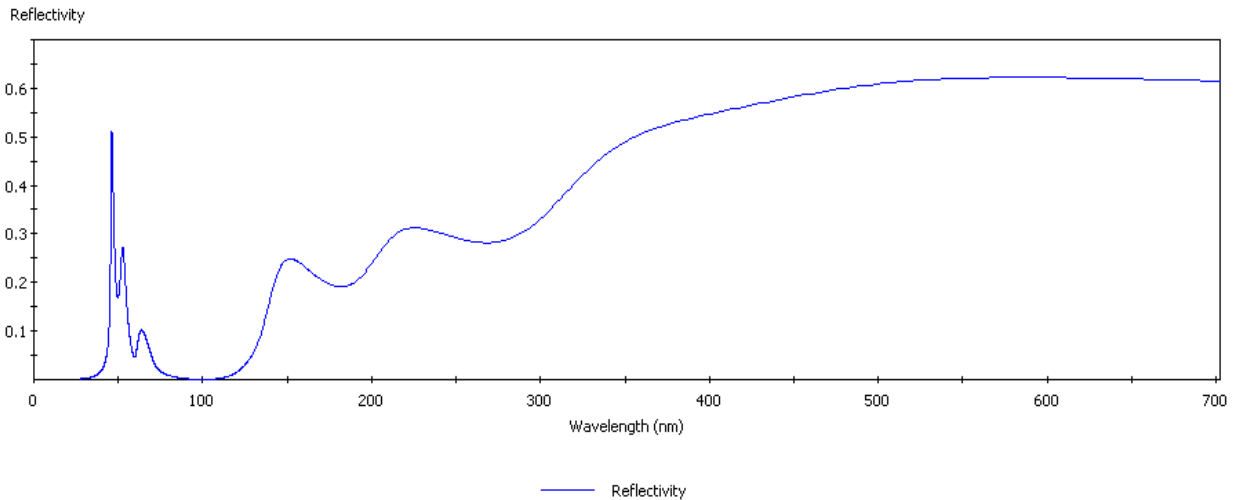
โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้ดีที่สุดมีความยาวคลื่นประมาณ 57.5 nm



รูป 4.20 แสดงค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้ดีที่สุดมีความยาวคลื่นประมาณ 53.5 nm



รูป 4.21 แสดงสภาพการสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa



รูป 4.22 แสดงสภาพการสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa

จากรูป 4.18 จะเห็นว่าในช่วงความดันตั้งแต่ 0 ถึง 3 GPa ค่าการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็นของโลหะสตรอนเทียมมีค่าใกล้เคียงกัน (ดูรูป 4.19 และ 4.20 ประกอบ) โดยการดูดกลืนแสงในช่วงนี้มีค่าสูงระดับหนึ่ง ซึ่งทำให้คาดเดาได้ว่าในช่วงความดันดังกล่าว เราควรจะมีมองเห็นโลหะสตรอนเทียมเป็นสีเทาและมีลักษณะทึบแสง เมื่อพิจารณาควบคู่กับสภาพสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ช่วงความยาวคลื่นต่างๆ (รูป 4.21 และ 4.22) พบว่าโลหะสตรอนเทียมน่าจะมีลักษณะผิวที่มีความมันวาว เนื่องจากสภาพการสะท้อนคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็นอยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 0.7 นอกจากนี้ยังพบว่า ในช่วงความดันตั้งแต่ 0 ถึง 40 GPa โลหะสตรอนเทียมมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นสูงสุดที่ความดัน 27 GPa โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 400 และ 700 nm มีค่าเท่ากับ 155500 และ 134550 หน่วย ตามลำดับ

บทที่ 4 สรุปผลการศึกษา

การคำนวณแบบ “แอ็บ อินิซิโอ” สามารถนำมาใช้ศึกษาการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมภายใต้สภาวะความดันสูงได้ โดยจากการคำนวณโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจากโครงสร้าง fcc เปลี่ยนวิฤภาคเชิงโครงสร้างเป็นโครงสร้าง bcc ที่ความดัน 1.4 GPa และเปลี่ยนวิฤภาคเชิงโครงสร้างเป็น hcp ที่ความดัน 23.8 GPa สำหรับศักย์ของ screened exchange-Local density Approximation (sX-LDA) ฟังก์ชันนอล พบว่าเอนทัลปีของโครงสร้าง β -tin มีพลังงานต่ำกว่าโครงสร้าง hcp ดังนั้น การใช้ศักย์ของ sX-LDA ฟังก์ชันนอล ทำให้ผลของสตรอนเทียมสอดคล้องกับการทดลอง เนื่องจากผลการคำนวณศักย์ของ PBE ฟังก์ชันนอล ไม่สอดคล้องกับการทดลองเมื่อพิจารณาโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะพบว่า โลหะสตรอนเทียมยังคงรักษาสภาพความเป็นโลหะ แม้จะมีการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะความดันสูง นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนและสภาพสะท้อนคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็น (400-700 nm) โดยพิจารณาในช่วงความดันตั้งแต่ 0 ถึง 3 GPa พบว่าเราควรจะเห็นโลหะสตรอนเทียมเป็นสีเทา ทึบแสง และผิวควรมีลักษณะที่มันวาว ทั้งนี้ในช่วงความดัน 0 ถึง 40 GPa โลหะสตรอนเทียมมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นสูงสุด ที่ความดัน 27 GPa โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 400 และ 700 nm มีค่าเท่ากับ 155500 และ 134550 หน่วย ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาจำนวนอะตอมข้างเคียงพบว่า จำนวนอะตอมข้างเคียงในโลหะสตรอนเทียมที่สภาวะความดันสูงมีค่าลดลง คือ มีจำนวนอะตอมข้างเคียงเป็น 12, 8 และ 6 สำหรับโครงสร้างแบบ FCC, BCC และ β - tin ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากการเปลี่ยนทางโคจรของอิเล็กตรอนจาก s-orbital ไปสู่ d-orbital นั่นเอง

เอกสารอ้างอิง

- [1] **T. Bovornratanaraks et al.**, *Phys. Rev. B*, **73**, 144112 (2006)
- [2] D.R. Allan, R.J. Nemes, M.I. McMahon, S.A. Belmonte and **T. Bovornratanaraks**, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 236 (1998)
- [3] M.I. McMahon, **T. Bovornratanaraks**, D.R. Allan, S.A. Belmonte and R.J. Nemes, *Phys. Rev. B*, **61**, 3135 (2000)
- [4] H.W. Shock, *Appl. Surf. Science*, **92**, 606 (1996)
- [5] **T. Bovornratanaraks et al.**, *J. Phys: Condens Matter*, **22** 355801(2010)
- [6] **T. Bovornratanaraks et al.**, *J. Phys Conf. Ser.* **215** 012008 (2010)
- [7] F.P.A. Fabbiani et al. *Chem Commun.*, 3004 (2003)
- [8] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 65 (1983)
- [9] R.J. Hemley, N.W. Ashcroft, *Physics Today* , 26-32, August 1998
- [10] M.I. McMahon, R.J. Nemes, *Phys. Rev. B*, **47**, 8337 (1993)
- [11] M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen and K. Takemura, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1197 (1999)
- [12] S.T. Weir, A.C. Mitchell and W.J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1860 (1996)
- [13] B. Vasvari, A.O.E. Animalu and V. Heine, *Phys. Rev. Rev.*, **154**, 535 (1967)
- [14] H.L. Skriver, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1798 (1982)
- [15] H.L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **31**, 1909 (1985)
- [16] M. Hanfland, K. Syassen, N.E. Christensen and D.L. Novikov, *Nature*, **408**, 184 (2000)
- [17] U. Schwarz, A. Grechnik, K. Syassen, I. Lao and M. Hanfland, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4085 (1999)
- [18] U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland and K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2711 (1998)
- [19] R.J. Nemes, D.R. Allan, M.I. McMahon and S.A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4081 (1999)
- [20] F.P.A. Fabbiani et al. *Cryst. Eng. Comm* **6**(82), 504-511 (2004)
- [21] Born, M. and Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys. (Leipzig)* **84** (1927) : 457.
- [22] A. Szabo, N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. *Mineola*, New York (1996).
- [23] Hohenberg, P., and Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **136** (1964) : 864.
- [24] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140** (4A) (1965) : A1133.

- [25] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) : 1045.
- [26] Perdew, J.P., et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46 (1991) : 6671.
- [27] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many0electron systems. *Phys. Rev. B* 23 (10) (1981) : 5048.
- [28] . J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* 77, (1996) : 3865.
- [29] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integration, *Physical Review B* 13 (1976) : 5188.
- [30] F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Physical Review B* 71 (1947) : 809.
- [31] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, and M.C. Payne, First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) : 2717.
- [32] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, and J. Rebizant, Behavior of Actinide Dioxides Under Pressure: UO_2 and ThO_2 , *Physical Review B* 70 (2004) : 014113.
- [33] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 202.

บทความวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์