รายงานฉบับสมบูรณ์
แผนงานวิจัยโครงสร้างและคุณสมบัติของวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิติ บวรรัตนารักษ์
รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข
รองศาสตราจารย์ ดร.นคร ไพศาลกิตติสกุล

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทสรุปผู้บริหารของแผนงานวิจัยวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง

แผนงานวิจัยนี้เป็นการดำเนินการวิจัยปีที่สองของแผนงานซึ่งได้ดำเนินการไปด้วยดี โดยโครงการวิจัยย่อยทั้งสามโครงการมีการบูรณาการทำงานวิจัยได้เป็นอย่างดีทั้งในเชิงผลการทดลองและการใช้ฟิสิกส์ทฤษฎีเพื่อศึกษากลไกการเปลี่ยนแปลงต่างๆภายใต้สภาวะรุนแรงและมีพลวัตรในการทำไปสู่การแก้ปัญหาใหม่ๆที่เกิดขึ้นระหว่างการวิจัย โดยปีที่สองนี้นั้นการศึกษาวิจัยของทั้งสามโครงการมุ่งเน้นที่การใช้ฟิสิกส์ทฤษฎีเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้สภาวะรุนแรงรวมทั้งทำการทำนายสมบัติทางกายภาพของวัสดุที่ทำการศึกษา โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการศึกษาวัสดุในตระกูลสารกึ่งตัวนำ โลหะ และโลหะออกไซด์รวมทั้งกลุ่มวัสดุนาโน โดยในโครงการวิจัยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุนาโนนั้นคณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกนาโนซีเรียมไดออกไซด์ ซึ่งในการศึกษาโดยอาศัยการคำนวณเชิงทฤษฎีนั้นได้ขยายผลการศึกษาไปสู่การเจือโดยอะตอมของธาตุเหล็กด้วย เนื่องจากมีรายงานการศึกษาความของกว้างแถบพลังงานว่ามีการเปลี่ยนไปอย่างมีนัยสำคัญเมื่อมีการเจือโดยธาตุเหล็ก อย่างไรก็ตามยังไม่มีการศึกษาเชิงทฤษฎีที่สามารถระบุถึงกลไกการเปลี่ยนแปลงของช่องว่างแถบพลังงานดังกล่าวอันจะมีผลไปถึงการออกแบบสารกึ่งตัวนำแบบปรับแถบพลังงานได้ (Tunable Bandgap) สำหรับโครงการวิจัยวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรงนั้น คณะผู้วิจัยได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูงของโลหะ Sr โดยใช้ชุดข้อมูลการศึกษาจากการทดลองซึ่งได้รับการสนับสนุนงบประมาณในการศึกษาวิจัยในปีงบประมาณก่อนหน้านี้ หลังจากนั้นจึงทำการวิเคราะห์กลไกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยละเอียด จากการศึกษาพบว่าเมื่อใช้ฟิสิกส์ทฤษฎีในการศึกษานั้นลำดับการเกิดการเปลี่ยนแปลงจะมีรูปแบบแตกต่างจากการทดลองอย่างชัดเจน และเป็นสิ่งที่นักวิจัยกลุ่มอื่นๆก็ประสบปัญหาแบบเดียวกัน เมื่อได้ทำการศึกษาถึงลำดับชั้นพลังงานที่เกิดการเปลี่ยนแปลงภายใต้ความดันสูงจึงพบว่าในโลหะกลุ่ม IIA นั้นจะเกิดการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนจากออบิทอลแบบ s ไปยัง ออบิทอลแบบ d ดังนั้นภายใต้สภาวะความดันสูงนั้นจึงต้องให้ความสำคัญกับลำดับที่ในการเข้าจองสถานะในลำดับชั้นพลังงานต่างๆ จากผลการศึกษานี้คณะผู้วิจัยจึงได้สร้างแนวทางการศึกษาแบบเป็นระบบโดยใช้ฟังก์ชั่นนัลแบบ sx-LDA ไว้และผลการวิจัยรวมทั้งข้อเสนอแนะนี้อยู่ในระหว่างการส่งตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ สำหรับโครงการวิจัยสมบัติของกลุ่มโลหะนาโนนั้น คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาโครงสร้างและสมบัติของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุทรานซิชั่นในแถว 4d อันประกอบด้วยความยาวพันธะเฉลี่ย, พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมและสัดส่วนของอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆ โดยใช้วิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นโดยใช้เซตฐานเป็นแบบคลื่นระนาบและพบว่ากลุ่มอนุภาคโลหะนาโนเหล่านี้มีแนวโน้มการรวมตัวที่เป็นระบบโดยผลการวิจัยอยู่ในระหว่างการเขียนบทความเพื่อการส่งตีพิมพ์ต่อไป

โครงการวิจัยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกนาโนภายใต้สภาวะรุนแรง

บทที่ 1 บทนำ

โครงการวิจัยนี้ต้องการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติของผลึกนาโนโลหะและโลหะออกไซด์ภายใต้ความดันสูงโดยใช้เทคนิคและเครื่องมือที่ได้รับการพัฒนามาก่อนหน้านี้ ในการดำเนินการวิจัยนี้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเทคนิครามานสเปคโตรสโคปีในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก หลังจากนั้นจึงใช้การคำนวณโดยเทคนิคฟังก์ชั่นแนลความหนาแน่นเพื่อทำการทำนายโครงสร้างที่มีเสถียรภาพและสมบัติอื่นๆ ผลึกนาโนที่เลือกทำการศึกษาในปีแรกนี้คือเงิน (Ag) และซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) โดยในการดำเนินการวิจัยผู้วิจัยได้มุ่งประเด็นการศึกษาผลึกนาโนของเงินโดยสนใจการรวมตัวกันของผลึกนาโนและผลที่เกิดขึ้นเมื่อทำการวัดโดยเทคนิคทางแสงเช่นเทคนิคการวัดรามานสเปคตรัม เนื่องจากในผลึกนาโนของเงินนั้นมีเสถียรภายภายใต้ความดันสูงมากโดยยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อทดลองด้วยความดันสูงที่สุดที่เครื่องมือของผู้วิจัยสามารถดำเนินการได้ในเชิงการทดลอง การวิจัยจึงได้ใช้เทคนิคการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชั่นแนลความหนาแน่นซึ่งปัจจุบันยังอยู่ในระหว่างการดำเนินการ ส่วนที่สองที่ได้ดำเนินการศึกษาทางการทดลองไปแล้วคือการศึกษาผลของขนาดอนุภาคนาโน CeO_2 ต่อการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูง โดยได้ทำการศึกษาการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในอนุภาคนาโนกลุ่มที่มีขนาดต่างๆกัน 4 กลุ่มขนาดและพบว่าความดันในการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกนาโนที่มีขนาดเล็กลงจะทีความดันเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างต่ำลงซึ่งตรงกันข้ามกับผลึกนาโนในโลหะออกไซด์บางชนิด เช่น ZnO ที่มีความดันในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสูงขึ้นเมื่อมีขนาดอนุภาคลดลง การศึกษาผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม พบว่าผงผลึก CeO_2 ทั้งสามขนาด เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ไปเป็นโครงสร้างแบบ α - $PbCl_2$ ในช่วงความดันที่แตกต่างกัน โดยพบว่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของผงผลึก CeO_2 แต่ละขนาดนั้นมีช่วงกว้าง จึงไม่สามารถระบุค่าที่ชัดเจนได้ อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยที่เคยรายงานว่าพบว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดัน 22.3 GPa ซึ่งมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนโครงสร้างของผลึกเดี่ยว CeO_2 ที่ความดันประมาณ 31 GPa แสดงให้เห็นว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าจะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดันต่ำกว่า ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่า ผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างในช่วงความดัน 19.59 – 22.30 GPa ในทำนองเดียวกัน ผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างในช่วงความดันที่มากกว่าผงผลึก CeO_2 ที่มี

ขนาดอนุภาค 9 – 15 nm แต่น้อยกว่าผลึกเดี่ยว CeO_2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลจากงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆที่เคยรายงานมาก่อนหน้านี้

เมื่อพิจารณาถึงแนวโน้มของปริมาตรที่ลดลงเทียบกับปริมาตรที่ความดันบรรยากาศ พบว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีอนุภาคขนาดเล็กเมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง ปริมาตรจะลดลงมากกว่าผลึก CeO_2 ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ รายงานวิจัยฉบับนี้จึงเน้นการศึกษาเชิงทฤษฎีเพื่อทำความเข้าใจในกลไกการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในผลึก CeO_2 และหาแนวโน้มรวมทั้งปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความดันที่จุดเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยใช้เทคนิคการคำนวณเชิงทฤษฎีด้วยทฤษฎีฟังก์ชั่นแนลความหนาแน่น

บทที่ 2 ทฤษฎีพื้นฐาน

ในทางกลศาสตร์ควอนตัม สมการชโรดิงเจอร์ ประสบความสำเร็จในการอธิบายอนุภาคเดี่ยวในศักย์ต่างๆ สำหรับอนุภาคที่มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาจะถูกอธิบายด้วยสมการชโรดิงเจอร์ที่ขึ้นกับเวลา ซึ่งผลเฉลยมักจะถูกใช้ในการวิเคราะห์หาระดับพลังงานและคุณสมบัติอื่นๆของอิเล็กตรอนเดี่ยว อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้ไม่เหมาะสำหรับระบบที่ประกอบด้วยจำนวนอิเล็กตรอนมากๆ หรือที่เรียกว่า ระบบหลายอนุภาค กลศาสตร์ควอนตัมสำหรับระบบนิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยาต่อกัน สามารถแก้ปัญหาโดยใช้สมการชโรดิงเจอร์หลายอนุภาค

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

โดย $\hat{H}$ คือ แฮมิลโทเนียนของระบบสามารถเขียนในรูปของตัวดำเนินการ

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

เมื่อ M และ m คือ มวลของนิวเคลียสและมวลของอิเล็กตรอน ตามลำดับ $\bar{R}$ และ $\bar{r}$ คือ ตำแหน่งของนิวเคลียสและตำแหน่งของอิเล็กตรอน ตามลำดับ พจน์ทางขวามือในสมการ 2.2 ประกอบด้วยพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน พลังงานจลน์ของนิวเคลียส และพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส ตามลำดับ แต่การแก้ปัญหาของสมการนี้เป็นไปได้ยาก เนื่องจากถ้าระบบประกอบด้วยอนุภาค N ตัว จะทำให้ฟังก์ชันคลื่นมีระดับขั้นความเสรีถึง 3N จึงมีการเสนอแนวคิดว่านิวเคลียสเคลื่อนที่ช้ามากเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน ดังนั้น ψ จึงขึ้นอยู่กับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเท่านั้น เรียกการประมาณนี้ว่า การประมาณของบอร์น-ออพเปนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) [1] จากการประมาณของบอร์น-ออพเปนไฮเมอร์ ฟังก์ชันคลื่นสามารถเขียนอยู่ในรูปของผลคูณระหว่างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนกับฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียส ทำให้พจน์ของพลังงานระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียสเป็นค่าคงที่ และให้ความสำคัญในส่วนของอิเล็กตรอน ดังนั้น แฮมิลโทเนียนของระบบอิเล็กตรอนที่นิวเคลียสอยู่นิ่งสามารถเขียนได้เป็น

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{\left|r_i - R_I\right|} + \frac{1}{2}\sum_{i,j(j\neq i)}\frac{e^2}{\left|r_i - r_j\right|} \tag{2.3}$$

ซึ่งแฮมิลโทเนียนนี้ยังไม่สามารถแก้ปัญหาได้โดยตรงเนื่องจากความซับซ้อนของฟังก์ชันคลื่นในระบบหลายอนุภาค การประมาณฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคจึงเริ่มมีการคิดค้นโดยทฤษฎีของฮาร์ทรี (Hartree's theory) [2] ซึ่งลดรูปฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคที่ซับซ้อนให้กลายมาเป็นผลคูณของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยว แต่ทฤษฎีฮาร์ทรีไม่สามารถอธิบายสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนได้ ต่อมาฮาร์ท

รีและฟอกค์ได้เสนอฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคให้อยู่ในรูปของSlater determinant ของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยวเพื่อแก้ปัญหาสมบัติปฏิสมมาตรของอิเล็กตรอน สามารถเขียนได้ในรูปเมทริกซ์ได้เป็น

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

ซึ่งทฤษฎีของฮาร์ทรีฟอกค์สามารถอธิบายระบบเล็กๆที่มีสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นและอันตรกิริยาแลกเปลี่ยน แต่ยังไม่รวมผลของสหสัมพันธ์ ระเบียบวิธีของฮาร์ทรีฟอกค์จึงไม่เหมาะที่จะใช้แก้ปัญหาระบบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมากๆ เนื่องจากใช้ทรัพยากรในการคำนวณมาก ดังนั้น ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory) จึงมีความเหมาะสมมากกว่าที่จะใช้แก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคในของแข็งเนื่องจากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นประกอบด้วย พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ที่มีความใกล้เคียงกับระบบจริง

ฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ได้รับความนิยมและประสบความสำเร็จในการแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาค ซึ่งทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นระเบียบวิธีที่ใช้กฎพื้นฐานทางฟิสิกส์แต่มีการประมาณค่าในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ โดยฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น [3]

ทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn Theorem)

ทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์นสำหรับระบบที่มีสถานะพื้น มีทั้งหมด 2 ข้อ คือ

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

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

2. ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แท้จริงของระบบเกิดจากค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบ

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

ทำให้สามารถใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนฟังก์ชันคลื่นในการแก้ปัญหาสมการชโรดิงเจอร์ได้

สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations)

จากทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น โคห์น-ชาม [4] เขียนพลังงานรวมของระบบในรูปฟังก์ชันนัลได้ดังนี้

$$E[n]=T_s[n]+U[n]+E_{XC}[n] \qquad 2.7$$

โดย T_s คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

U คือ พลังงานศักย์ที่ประกอบด้วยอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน หรือ พลังงานฮาร์ทรี และพลังงานศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

E_{XC} คือ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอน

สำหรับพจน์พลังงานจลน์และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนเป็นพจน์ที่สามารถเขียนได้ในรูปแบบเชิงวิเคราะห์ ส่วนผลทุกอย่างที่นอกเหนือจากนั้นจะรวมอยู่ในพจน์พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ซึ่งไม่สามารถหาค่าแม่นตรงได้จึงมีการเสนอการประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่างๆ ซึ่งจะกล่าวในภายหลัง หลังจากนั้นโคห์นและชามได้หาค่าต่ำสุดของฟังก์ชันนัลของสมการที่ 2.7 จะได้สมการที่มีลักษณะคล้ายกับชโรดิงเจอร์เรียก สมการโคห์น-ชาม เขียนได้ดังนี้

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

ซึ่งเป็นการแก้ปัญหาระบบอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ภายใต้ศักย์ยังผล (Effective potential) $V_{eff}\left(\bar{r}\right)$ เท่านั้น โดยพจน์ศักย์ยังผลเขียนอยู่ในรูป

$$V_{eff}\left(\bar{r}\right)=V_{ext}\left(\bar{r}\right)+V_H\left(\bar{r}\right)+V_{XC}\left(\bar{r}\right) \qquad 2.9$$

โดย $V_{ext}\left(\bar{r}\right)$ คือ ศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

$V_H\left(\bar{r}\right)$ คือ ศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนหรือศักย์ฮาร์ทรี

$V_{XC}\left(\bar{r}\right)$ คือ ศักย์ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

เมื่อพิจารณาสมการโคห์น-ชาม จะพบว่า ศักย์ยังผลขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทราบได้จากฟังก์ชันคลื่น และฟังก์ชันคลื่นคำนวณจากสมการโคห์น-ชามที่ต้องทราบค่าศักย์ยังผลก่อน ดังนั้นจึงใช้วิธีการเซลฟ์คอนซิสแตนฟิลด์ (self-consistent field) ในการแก้ปัญหาสมการโคห์น-ชาม สำหรับระบบของแข็งที่มีลักษณะเป็นคาบ จะใช้ทฤษฎีบทของบลอค (Bloch'stheorem) มาพิจารณาซึ่งฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ในรูปของผลคูณของคลื่นระนาบ ดังสมการ

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

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

$$E\left(\vec{k}\right)=E\left(\vec{k}+\vec{G}\right) \qquad 2.11$$

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

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

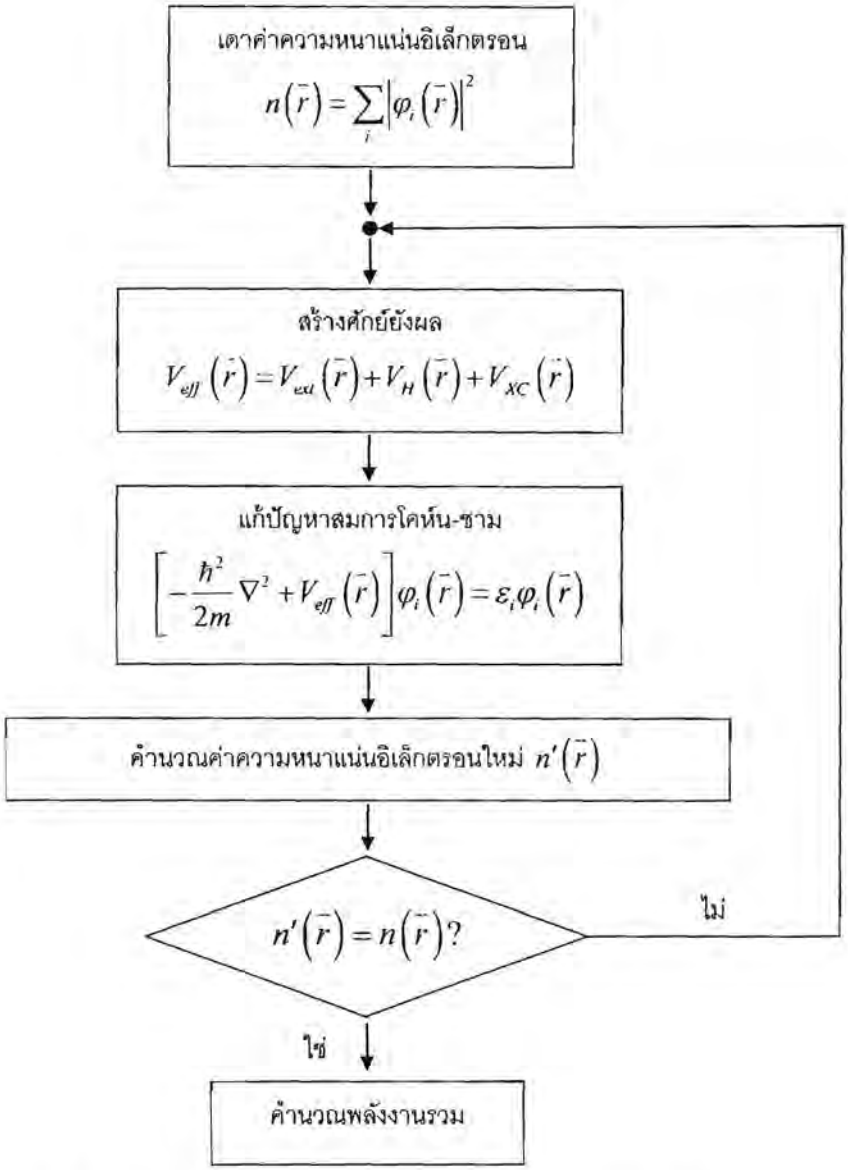
และฟังก์ชั่นคลื่นที่มีลักษณะเป็นคาบถูกให้นิยามเป็นผลรวมของเซตฐานคลื่นระนาบ จึงเขียนฟังก์ชั่นคลื่นได้ในลักษณะ

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

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

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

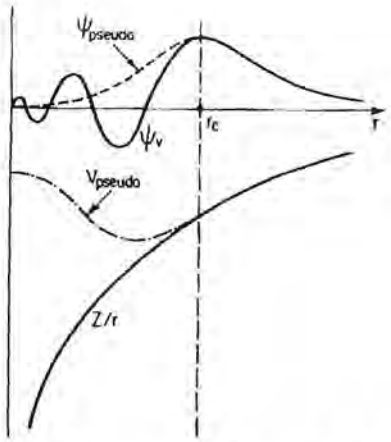
เพื่อนำไปสร้างศักย์ยังผลในสมการ 2.9 จากนั้นจึงแก้ปัญหาสมการโคห์น-ชามในสมการ 2.8 โดยใช้เมทริกซ์ ซึ่งจะได้ค่าเจาะจงออกมาและเซตคำตอบของ $\{c_j\}$ ใหม่ จึงนำไปคำนวณหาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่ในสมการ 2.14 แล้วเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเก่า เมื่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าไม่ต่างจากเดิม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



ภาพที่ 2.4 แผนภาพแสดงกระบวนการวิธีเซลฟ์คอนซิสแตนฟิลด์

การประมาณค่าศักย์เทียม

เนื่องจากอิเล็กตรอนวงนอก (valence electron) มักส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีและสมบัติทางฟิสิกส์มากกว่าอิเล็กตรอนแกน (core electron) จึงมีการเสนอศักย์เทียมมาแทนศักย์ยังผล เพื่อลดจำนวนคลื่นระนาบที่ต้องใช้ โดยลักษณะของศักย์เทียมแสดงได้ดังภาพที่ 2.5 โดยศักย์เทียมจะมีลักษณะฟังก์ชันคลื่นหลังจากระยะอิเล็กตรอนแกนเหมือนกับฟังก์ชันคลื่นจริง และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของศักย์เทียมที่ระยะก่อนระยะอิเล็กตรอนแกนจะเท่ากับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจริง เมื่อนำมาพิจารณาในสมการ 2.13 จะเห็นว่าลักษณะฟังก์ชันคลื่นของศักย์เทียมเป็นผลรวมของคลื่นระนาบซึ่งใช้จำนวนคลื่นระนาบน้อยกว่าฟังก์ชันคลื่นจริง



ภาพที่ 2.5 เส้นทึบแสดงฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทุกตัวและศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน

เส้นประแสดงฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียมโดย r_c คือ ระยะของอิเล็กตรอนแกน (core electron) [5]

โดยทั่วไป ศักย์เทียม จะเขียนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนวงนอกดังสมการ

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

ซึ่ง β_i คือ ฟังก์ชันหลักที่ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของนิวเคลียส และ $Q_{ij}(\bar{r})$ คือ ฟังก์ชันเสริมหา ได้จาก

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

โดย φ_i คือ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมด และ ϕ_i คือ ฟังก์ชันคลื่นเทียม ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้พิจารณาความแตกต่างในการเลือกใช้ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ (ultrasoft psuedopotential) ซึ่งจะไม่พิจารณาเงื่อนไข $Q_{ij}(\bar{r}) = 0$ และแบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ (norm-conservative psuedopotential) ที่พิจารณาเงื่อนไข $Q_{ij}(\bar{r}) = 0$ เข้าไปด้วย

การประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

ในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์เป็นพจน์ที่ไม่สามารถหาค่าแม่นตรงได้ ในงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local density Approximation) [4] และแบบผลต่างทั่วไป (Generalized Gradient Approximation) [6] สำหรับการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local density Approximation) โดยสมมุติพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง $\bar{r}$ มีค่าเท่ากับพลังงาน

แลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนที่ทราบค่าแล้วในอิเล็กตรอนแก๊ส สามารถเขียนในรูปทั่วไปคือ

$$E_{XC}^{LDA}\left[n(\bar{r})\right]=\int d^3rn(\bar{r})\varepsilon_{XC}\left(n(\bar{r})\right) \qquad 2.17$$

และ

$$\frac{\delta E_{XC}\left[n(\bar{r})\right]}{\delta n(\bar{r})}=\frac{\partial\left(n(\bar{r})\varepsilon_{XC}\left(n(\bar{r})\right)\right)}{\partial n(\bar{r})} \qquad 2.18$$

กับ

$$\varepsilon_{XC}\left(n(\bar{r})\right)\equiv\varepsilon_{homo}\left[n(\bar{r})\right] \qquad 2.19$$

โดย $\varepsilon_{homo}\left[n(\bar{r})\right]$ คือ พจน์ของพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ต่ออนุภาคของอิเล็กตรอนแก๊สที่มีความหนาแน่นสม่ำเสมอ ซึ่งมีการคิดค้นอธิบาย $\varepsilon_{XC}\left(n(\bar{r})\right)$ โดยใช้ระเบียบวิธีที่ต่างกันออกไป ในงานวิจัยนี้เลือกฟังก์ชันนัลชนิด CA-PZ (Ceperley, Alder - Perdew and Zunger) [7] และสำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนของการประมาณแบบผลต่างทั่วไป (Generalized Gradient Approximation) ซึ่งสามารถเขียนในรูปทั่วไปคือ

$$E_{XC}^{GGA}\left[n(\bar{r})\right]=\int d^3rn(\bar{r})\varepsilon_{XC}\left(n(\bar{r}),\nabla n(\bar{r})\right) \qquad 2.20$$

เป็นการพัฒนามาจากการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA) โดยการเพิ่มพจน์ของอนุพันธ์ของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $\nabla n(\bar{r})$ โดยเลือกฟังก์ชันนัลชนิด PBE (Perdew, Burke, and Ernzerhof) [8]

พลังงานคัทออฟฟ์และ K-point

จำนวนของเซตฐาน (G_j) ถูกนิยามโดยพลังงานคัทออฟฟ์ ซึ่งถ้าจำนวนของเซตฐาน (G_j) มีมากมายไม่สิ้นสุดจะทำให้ได้ผลเฉลยจากสมการโคห์น-ชามที่ถูกต้องแม่นยำ แต่ในทางปฏิบัติไม่สามารถทำได้เนื่องจากขอบเขตของการคำนวณ ดังนั้นจึงต้องประมาณค่าพลังงานคัทออฟฟ์ที่เหมาะสม

จำนวนของ k-point เป็นสัดส่วนกับปริมาตรของเซลล์พื้นฐาน (primitive cell) ในของแข็ง จำนวนของโคห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbital) ขึ้นอยู่กับขนาดของการเลือกใช้จำนวน k-point สำหรับระเบียบวิธีของมองออสท์-แพ็ค (Monkhorst-pack method) [9] สามารถเขียนฟังก์ชัน $f(\bar{r})$ ตลอดทั้งเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ (first Brillouin zone) ได้ดังนี้

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

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)

จากการแก้ปัญหาสมการโคห์น-ชามจนได้ผลเฉลยเพื่อนำไปหาค่าพลังงานรวมของระบบที่ปริมาตรต่างๆ โดยพลังงานรวมสามารถเขียนอยู่ในรูปของปริมาตร เรียกว่า สมการสถานะ ซึ่งสมการสถานะที่นิยมใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงอุณหภูมิคงที่ คือ สมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน (Birch-Murnaghan Equation of state) [10] โดยเริ่มจากเมอร์นาแกนคิดค้นสมการสถานะของเมอร์นาแกน (Murnaghan Equation of state) ดังแสดงในสมการ

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

โดย E_0 คือ พลังงานรวมที่ความดันเป็นศูนย์

V_0 คือ ปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์

B_0 คือ ค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์

B_0' คือ อนุพันธ์ของมอดุลัสเชิงปริมาตรเทียบกับความดัน ที่ความดันเป็นศูนย์

หลังจากนั้นมีการพัฒนาสมการสถานะของเมอร์นาแกนโดยเบริชและเมอร์นาแกน ดังนี้

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16}\left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}-1\right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}-1\right]^2\left[6-4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}\right]\right\} \qquad 2.23$$

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

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

พลังงานเสรีกิบส์ (Gibbs free energy, G) เป็นตัวแปรสถานะทางอุณหพลศาสตร์ที่ใช้ในการบ่งบอกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันสูงได้ จากสมการ

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

และ

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

โดย S คือ เอนโทรปี

H คือ เอนทัลปี

สำหรับทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นซึ่งคำนวณที่อุณหภูมิเป็นศูนย์ ดังนั้นพลังงานเสรีกิบส์จะลดเหลือเพียงเอนทัลปี โดยโครงสร้างที่เสถียรที่ความดันต่าง ๆสามารถสังเกตได้จากเอนโทปีที่ต่ำสุด 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

หลังจากการแก้ปัญหาสมการโคห์น-ชาม จะได้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและศักย์ยังผล ซึ่งทำให้แฮมิลโทเนียนมีความสมบูรณ์ในสมการ 2.8 และจากทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) ระดับพลังงานอธิบาย ได้ในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ ซึ่งระดับพลังงานในแต่ละเวกเตอร์คลื่น $\bar{k}$ สามารถหาได้โดย

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

ซึ่งการอธิบายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ดำเนินไปตามทิศทางที่มีสมมาตรสูงในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับเรียกว่า โครงสร้างแถบพลังงาน และความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน (density of state) คือ จำนวนสถานะที่อิเล็กตรอนจะครอบครองได้ ซึ่งความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานใด ๆ สามารถหาได้จากผลรวมของโครงสร้างแถบพลังงานที่ระดับพลังงานนั้น ๆ

การคำนวณสมบัติเชิงแสง

ในการคำนวณสมบัติเชิงแสง สามารถอธิบายได้ด้วยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถเขียนในรูปเชิงซ้อนได้

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

โดย ε_2 คือ ส่วนจินตภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สามารถหาได้จาก

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

ซึ่ง ดรรชนีหักห (N) คือ อัตราส่วนของความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าภายในวัสดุนั้นเทียบกับความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในสุญญากาศสามารถอธิบายในรูปเชิงซ้อน คือ

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

ในส่วนของจินตภาพของดรรชนีหักเหจะสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

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

ซึ่งสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะเป็นตัวบ่งบอกพลังงานที่สูญเสียไปเมื่อคลื่นเดินทางผ่านวัสดุ และสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว หาได้จาก

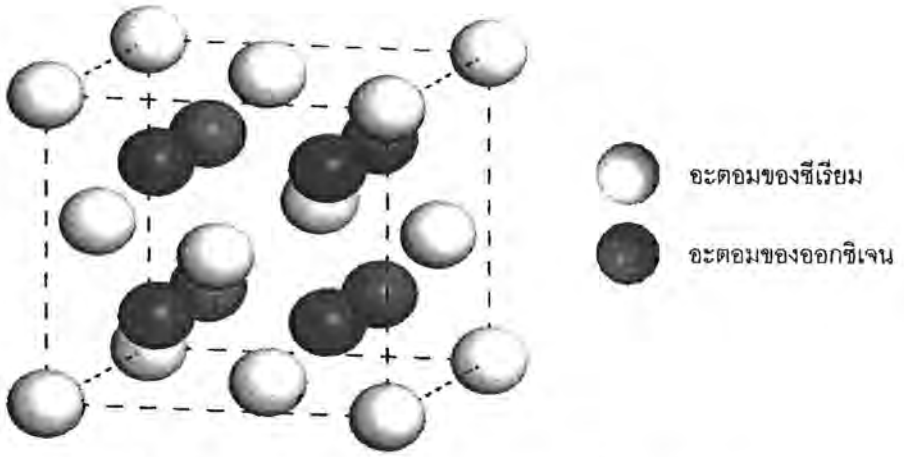
$$R = \left|\frac{1-N}{1+N}\right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad 2.32$$

บทที่ 3 รายละเอียดการคำนวณ

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดการคำนวณสมบัติต่างๆของโลหะออกไซด์ภายใต้ความดันสูง ซึ่งทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นวิธีที่เหมาะสมในการศึกษาสมบัติทางกายภาพของโลหะของแข็งภายใต้ความดันสูงโดยไม่คิดผลจากอุณหภูมิ ในงานวิจัยชิ้นนี้เป็นการศึกษาการเปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความสูง เพื่อรายงานสมบัติเชิงโครงสร้าง อันประกอบด้วย ค่าคงที่โครงผลึก ค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร และโครงสร้างของวัสดุ ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง การลดลงของปริมาตร สมบัติทางไฟฟ้า อันประกอบด้วย โครงสร้างแถบพลังงาน ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนและการประมาณช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเพื่อหาแนวโน้ม สมบัติเชิงแสง อันประกอบด้วย ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว ความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ และนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา อีกทั้งยังศึกษาผลจากการโดปเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ด้วยปริมาณ 3% และ 12.5%

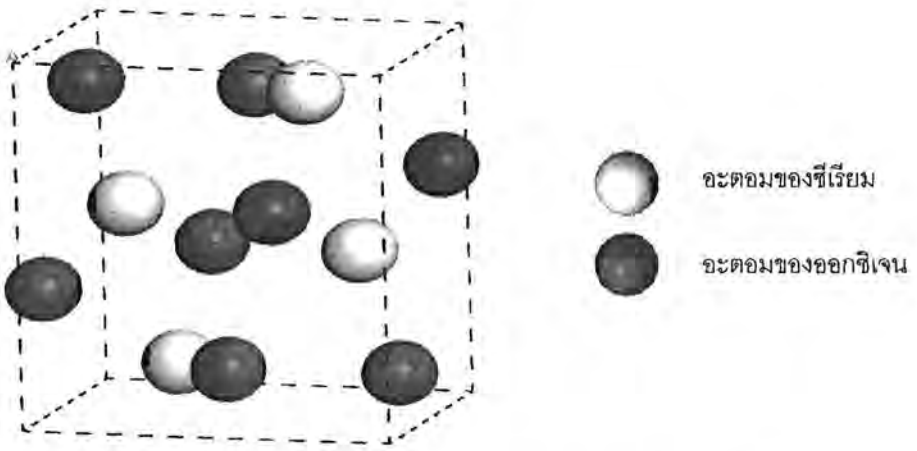
ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้เลือกใช้ระเบียบวิธีเซลฟ์คอนซิสแตนฟิลด์ในโปรแกรม Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [11] จากแผนภาพ 2.4 แสดงกระบวนการวิธีเซลฟ์คอนซิสแตนฟิลด์ สมบัติของระบบที่สถานะพื้นหาได้จากการแก้ปัญหาสมการโคห์น-ชามจากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (DFT) โดยการประมาณพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์เลือกใช้แบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA-Local Density Approximation) ที่พัฒนาโดย Ceperley, Alder, Perdew และ Zunger (CA-PZ) ซึ่งเป็นการนำความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมาประมาณค่าพลังงาน และ แบบผลต่างทั่วไป (GGA-Generalized Gradient Approximation) ที่พัฒนาโดย Perdew, Burke และ Ernzerhof (PBE) ซึ่งเป็นการนำความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและอนุพันธ์ของอิเล็กตรอนมาประมาณค่าพลังงาน เลือกการคำนวณที่ไม่คิดผลจากการโพลาไรซ์ของสปิน (non-spin polarized) และไม่คิดผลของสัมพัทธภาพ (relativistic effect) เลือกใช้ศักย์เทียม (pseudopotential) แบบอัลตราซอลฟ์ และ นอร์ม-คอนเซอเวทีฟ มาพิจารณาเปรียบเทียบผลจากงานวิจัยที่ผ่านมาเพื่อการเลือกใช้กระมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ และศักย์เทียมที่เหมาะสม

ซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) เป็นโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่สภาวะปกติมีหมู่สมมาตร (space group) $Fm\bar{3}m$ ซึ่งในหนึ่งเซลล์หน่วย (unit cell) ประกอบด้วยอะตอมของซีเรียม 4 อะตอม และ อะตอมของออกซิเจน 8 อะตอม โดยมีตำแหน่งของอะตอมซีเรียมอยู่ที่ (0, 0, 0) และตำแหน่งของออกซิเจนอยู่ที่ (0.25, 0.25, 0.25) ดังแสดงในภาพ 3.1



ภาพที่ 3.1 โครงสร้างแบบฟลูออไรด์ของซีเรียมไดออกไซด์

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ที่สภาวะความดันสูง ซีเรียมไดออกไซด์มีโครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก ที่มีหมู่สมมาตร (space group) *Pnma* ซึ่งในหนึ่งเซลล์หน่วย (unit cell) ประกอบด้วย อะตอมของซีเรียม 4 อะตอม และ อะตอมของออกซิเจน 8 อะตอม ดังแสดงในภาพ 3.2

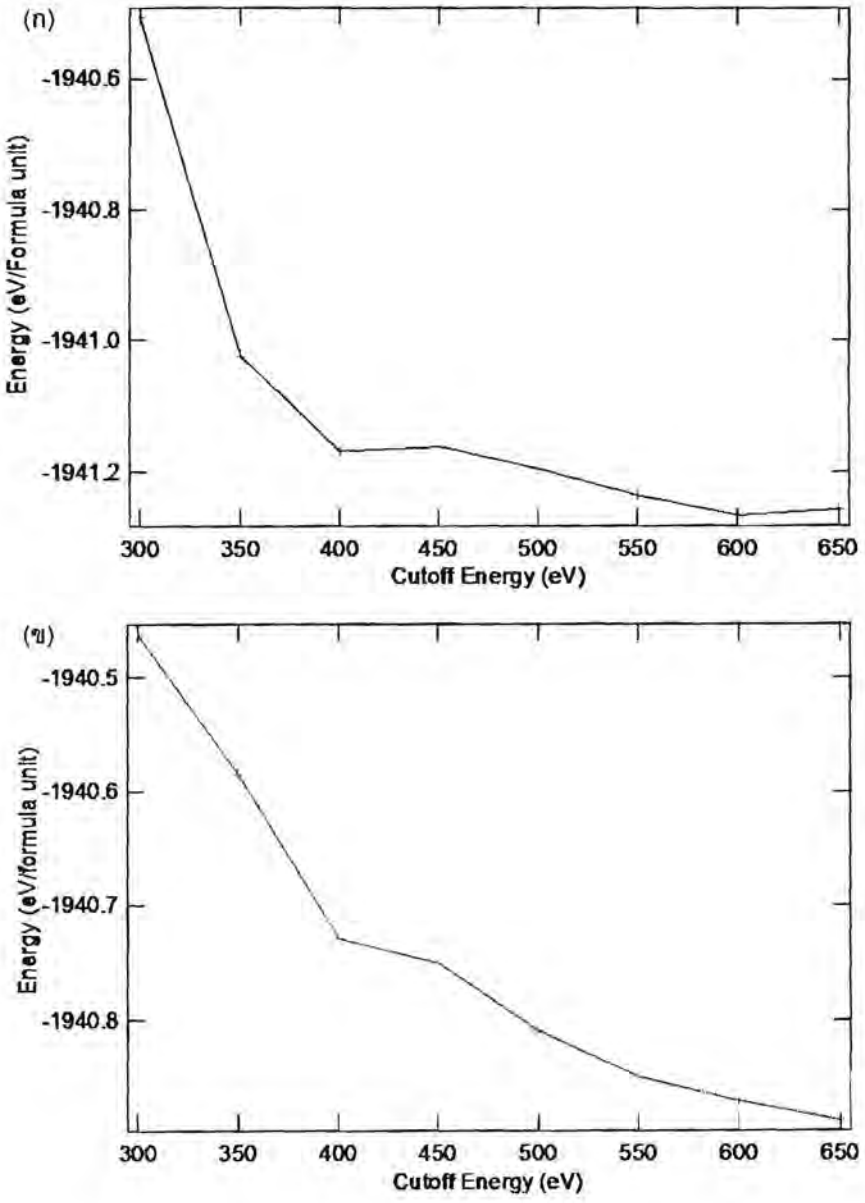


ภาพที่ 3.2 โครงสร้างแบบออร์โทรอมบิกของซีเรียมไดออกไซด์

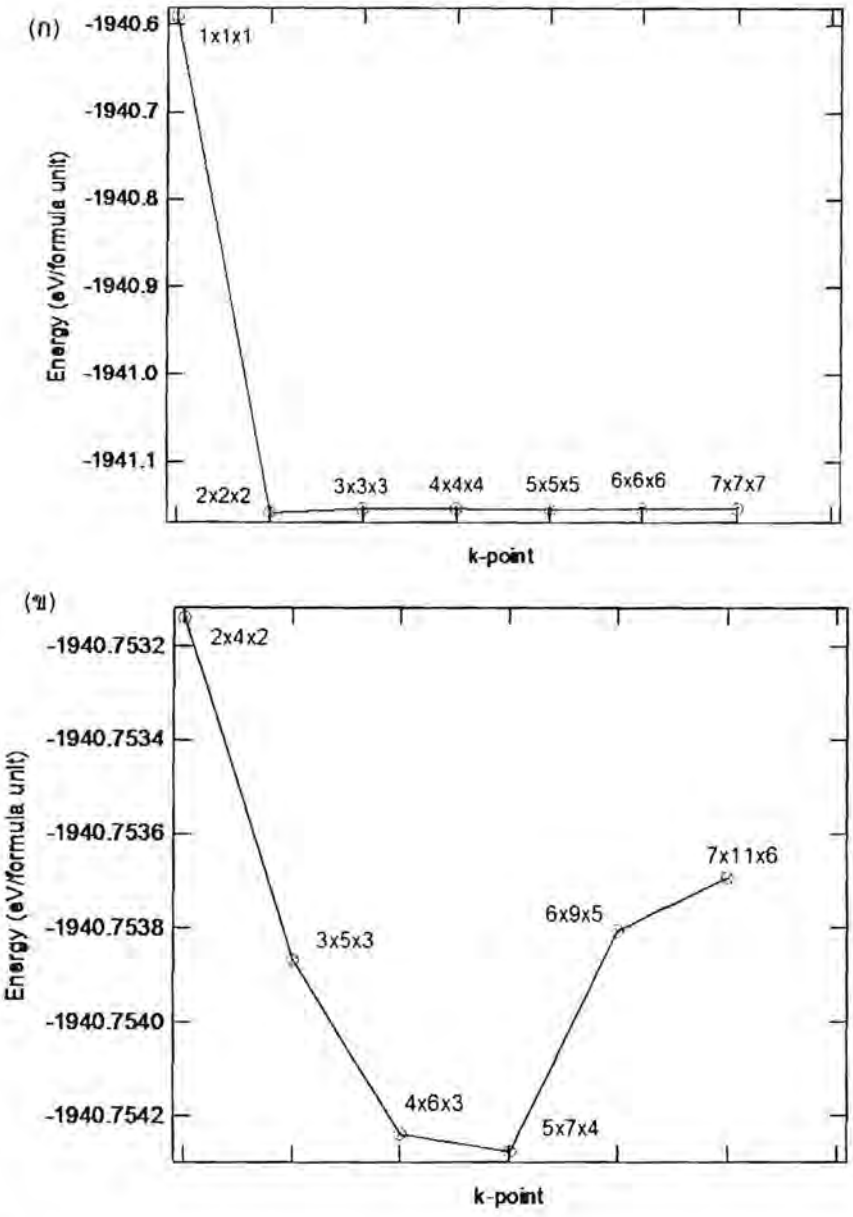
ในส่วนของการเลือกพลังงานคัทออฟฟ์ (cutoff energy) จะทำการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมในการคำนวณ โดยจะเริ่มจากพลังงานคัทออฟฟ์ 300 eV และเพิ่มขึ้นทีละ 50 eV จนถึง 650 eV จะได้ผลดังภาพที่ 3.3 (ก) สำหรับโครงสร้างแบบฟลูออไรด์ และ (ข)

สำหรับโครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก ดังนั้น จึงเลือกใช้พลังงานคัทออฟฟ์ที่ 500 eV ในการคำนวณ เปรียบเทียบกับพลังงานรวมที่คำนวณได้ในการเลือกพลังงาน คัทออฟฟ์ที่ 550 eV มีความแตกต่างกันประมาณ 0.04 eV/formula unit

ในส่วนของการเลือก k-point ได้ทำการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมในการคำนวณเช่นกัน ซึ่งผลการทดสอบจะได้ดังผลภาพที่ 3.4 (ก) สำหรับโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ และ (ข) สำหรับโครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก ดังนั้น จึงเลือกใช้ k-point 5x5x5 กับ 4x6x3 สำหรับโครงสร้างแบบฟลูออไรต์และโครงสร้างแบบออร์โทรอมบิกตามลำดับ เปรียบเทียบกับพลังงานรวมที่คำนวณได้ในการเลือกจำนวน k-point ที่สูงกว่า มีความแตกต่างกันประมาณ 0.002 eV/formula unit



ภาพที่ 3.3 การทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนแปลงพลังงานคัทออฟฟ์สำหรับ (ก) โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (ข) โครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก

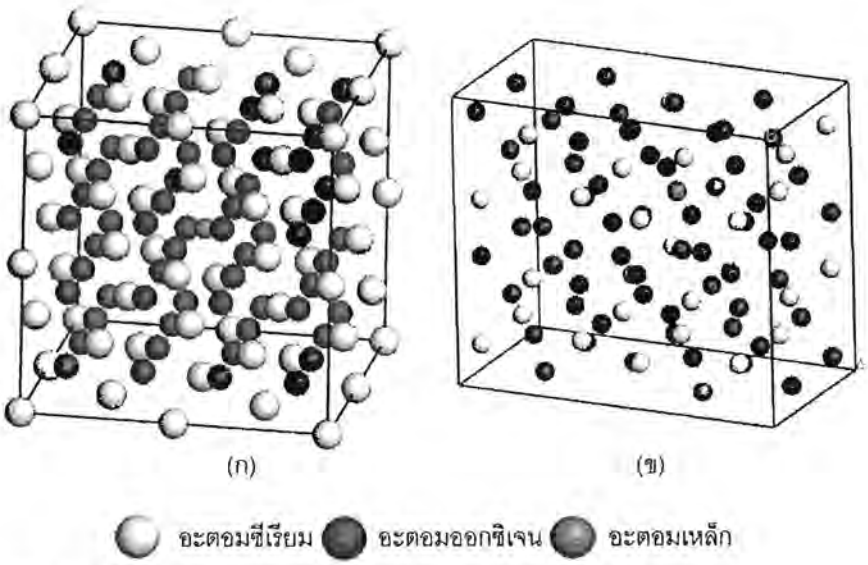


ภาพที่ 3.4 การทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนแปลงจำนวน k-point สำหรับ (ก) โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (ข) โครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก

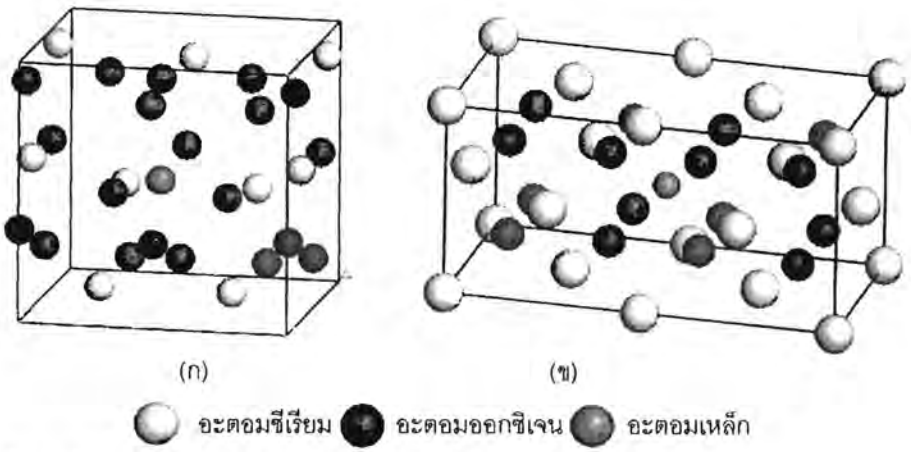
เมื่อทราบค่าพิกัดของอะตอมซีเรียมและออกซิเจนที่อยู่ในตำแหน่งสมดุล และพลังงานรวมของระบบที่ความดันต่าง ๆจากการคำนวณของโปรแกรมแล้วนำมาปรับให้พอดีกับสมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกนลำดับที่สามเพื่อหาค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร และหาโครงสร้างที่เสถียรที่ความดันต่าง ๆจากการคำนวณเอนโทรปีที่ต่ำที่สุดในแต่ละความดัน ทำให้ทราบความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และปริมาตรที่ลดลงได้ จากนั้นจึง

คำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน (band structure) เพื่อนำมาวิเคราะห์หาช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy band gap) ในแต่ละความดัน รวมทั้ง ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน เพื่อนำมาอธิบายระดับชั้นพลังงานในโครงสร้างแถบพลังงานและคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพื่อมาวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของซีเรียมไดออกไซด์

ในส่วนของการโดปเหล็กลงไปในซีเรียมไดออกไซด์ ได้เลือกโดปเหล็กในปริมาณ 3% และ 12.5% ทำได้โดย นำเซล์เริ่มต้นของซีเรียมไดออกไซด์มาสร้างต่อกันเป็นเซลล์ขนาดใหญ่ สำหรับการโดปเหล็กในปริมาณ 3% และ 12.5 % จะใช้เซลล์ 2x2x2 และ 2x1x1 จากนั้นแทนที่อะตอมของซีเรียมด้วยอะตอมของเหล็ก 1 ตัว ดังแสดงภาพที่ 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ ซึ่งอะตอมสีม่วงคือ อะตอมของเหล็กที่เข้าไปแทนที่อะตอมของซีเรียม พลังงานคัทออฟฟ์ที่เลือกใช้ คือ 500 eV และใช้ k-point 2x2x2 และ 5x5x2 สำหรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 3% และ 12.5% ตามลำดับ สำหรับโครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก k-point ที่เลือกใช้คือ 2x3x2 และ 2x7x4 สำหรับซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 3% และ 12.5% ตามลำดับ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์เป็นแบบผลต่างทั่วไป และศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ มาคำนวณพลังงานรวมของระบบที่ความดันต่าง ๆเพื่อหาผลที่เกิดจากการโดปเหล็กทำให้สมบัติเชิงโครงสร้างเปลี่ยนไปอย่างไร การแทนที่ของอะตอมของเหล็กในอะตอมของซีเรียมส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าอย่างไร และสมบัติเชิงแสงเปลี่ยนไปหรือไม่เมื่อมีเหล็กเพิ่มเข้ามา



ภาพที่ 3.5 โครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก 3%
(ก) โครงสร้างแบบลูกบาศก์ (ข) โครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก



ภาพที่ 3.6 โครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก 12.5%
(ก) โครงสร้างแบบลูกบาศก์ (ข) โครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก

บทที่ 4 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์

เนื่องจากในปีแรกของโครงการนี้ได้นำเสนอถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูงของซีเรียมไดออกไซด์ไปโดยละเอียดทั้งในเชิงการทดลองและการคำนวณทางทฤษฎี ในบทนี้จะกล่าวถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กด้วยปริมาณ 3% และ 12.5% ภายใต้ความดันสูง

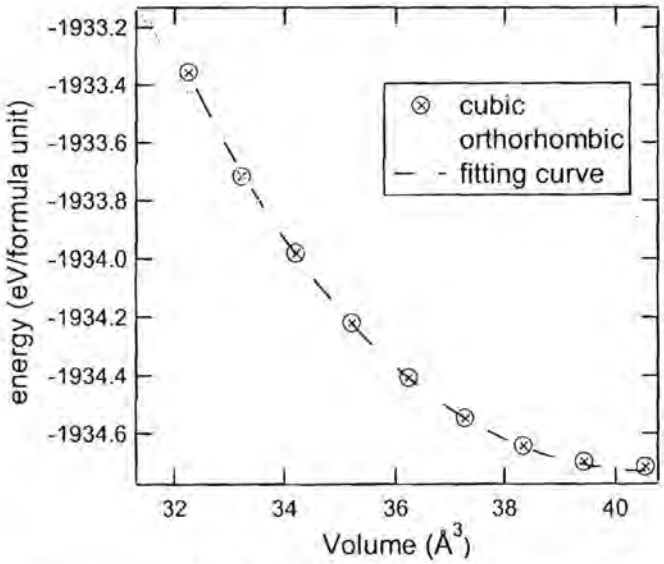
โครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กภายใต้ความดันสูง

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการทดลองโดปเหล็กในซีเรียมไดออกไซด์แต่ยังไม่มีทางด้านการคำนวณจึงเป็นที่น่าสนใจที่จะทำการคำนวณเพื่อหาสมบัติต่างๆของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กเพื่อศึกษาผลที่เกิดจากการโดปเหล็กเข้าไปภายใต้ความดันสูง สำหรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ค่าคงที่โครงผลึกและปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กในปริมาณต่างๆเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าอะตอมของออกซิเจนและซีเรียมที่อยู่ใกล้เคียงกับอะตอมของเหล็กจะเข้ามาใกล้กับอะตอมของเหล็กมากยิ่งขึ้น เนื่องจากอะตอมของเหล็กมีขนาดเล็กกว่าอะตอมของซีเรียม และในการแทนที่อะตอมของซีเรียมด้วยอะตอมของเหล็กทำให้ค่าคงที่โครงผลึกและปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กมีค่าลดลง จาก 5.467 Å เมื่อซีเรียมไดออกไซด์ยังไม่มีการโดปเป็น 5.453 Å และ 5.386 Å เมื่อความเข้มข้นของเหล็กในการโดปเพิ่มขึ้นเป็น 3% และ 12.5% ตามลำดับ

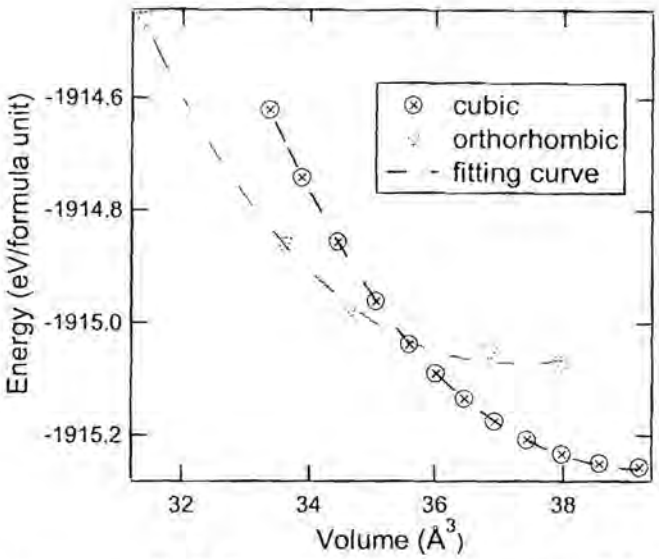
ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่โครงผลึกและปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กที่ความดันบรรยากาศ

วัสดุ	a_0 (Å)	ปริมาตร (Å^3)	ระเบียบวิธี
CeO_2	5.467	163.4	CASTEP
$Ce_{0.97}Fe_{0.03}O_2$	5.453	162.1	
$Ce_{0.875}Fe_{0.125}O_2$	5.386	156.7	
CeO_2	5.41	158	วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [12]
$Ce_{0.99}Fe_{0.01}O_2$	5.39	156	
$Ce_{0.97}Fe_{0.03}O_2$	5.37	154	
$Ce_{0.95}Fe_{0.05}O_2$	5.40	157	
CeO_2	5.41015	158.354	วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [13]
$Ce_{0.995}Fe_{0.005}O_2$	5.40783	158.150	
$Ce_{0.99}Fe_{0.01}O_2$	5.41133	158.457	

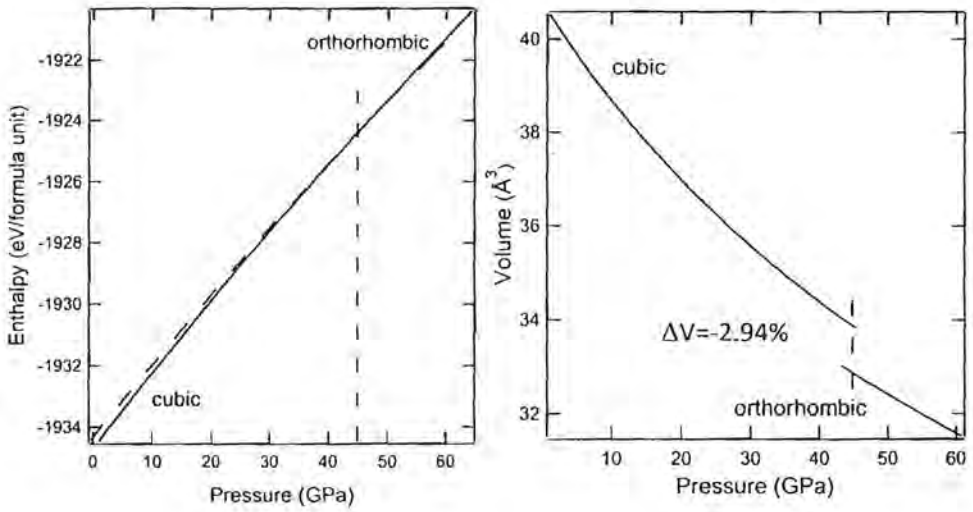
ผลการคำนวณพลังงานรวมของการโดปเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ในปริมาณ 3% และ 12.5% ภายใต้ความดันสูง นำมาปรับให้เข้ากับสมการสถานะเบริช-เมอร์นาแกน แสดงในภาพที่ 4.2 และภาพที่ 4.3 พบว่า พลังงานรวมจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ เนื่องจากความเป็นระเบียบของซีเรียมไดออกไซด์ลดลงจากการแทนที่ของอะตอมเหล็กทำให้อะตอมข้างเคียงเข้ามาใกล้อะตอมเหล็กมากขึ้น และการหาความเสถียรภาพของโครงสร้างสามารถดูได้จากเอนทัลปีต่ำสุดที่ความดันต่างๆ ซึ่งแสดงในกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน ในภาพที่ 4.4-4.5 (ก) พบว่าสำหรับการโดปเหล็กในซีเรียมไดออกไซด์ด้วยปริมาณ 3% และ 12.5% โครงสร้างแบบลูกบาศก์เปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก ที่ความดัน 44.8 GPa และ 14.5 GPa ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ทำให้ปริมาตรลดลง 2.94% และ 5.76% ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.4-4.5 (ข)



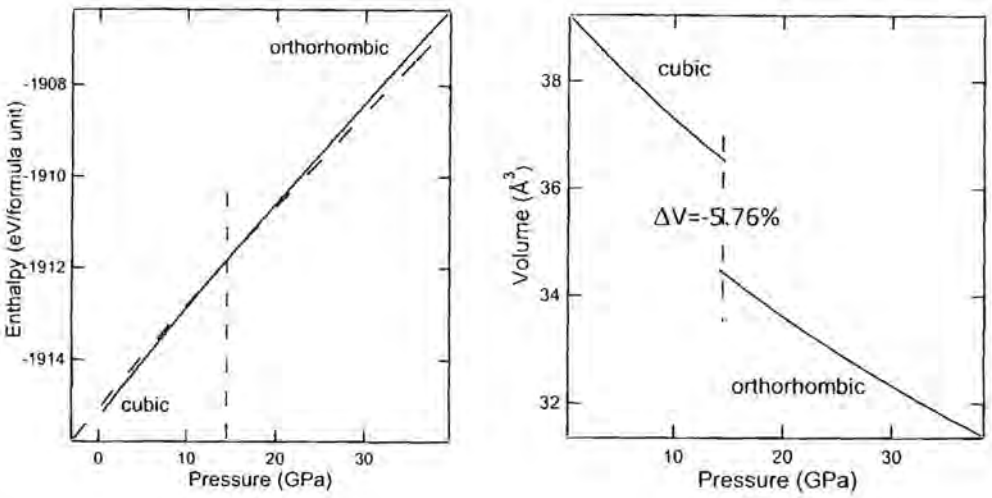
ภาพที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 3%



ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 12.5%



ภาพที่ 4.4 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 3%



ภาพที่ 4.5 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปีกับความดัน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาตรของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 12.5%

ตารางที่ 4.2 ความดันในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและปริมาตรที่ลดลงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

วัสดุ	Transition Pressure (GPa)	ΔV (%)
CeO_2	27.7	6.61
$Ce_{0.97}Fe_{0.03}O_2$	44.8	2.94
$Ce_{0.875}Fe_{0.125}O_2$	14.5	5.76
CeO_2 (การทดลอง) [3]	31.5	7.5±0.7

สมบัติทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

ในการคำนวณหาระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในโครงสร้างของแถบพลังงาน ของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปเหล็ก ที่ความดันบรรยากาศ พบว่ามีลักษณะไม่ต่างจากโครงสร้างแถบพลังงานของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ แต่เมื่อคำนวณหาช่องว่างระหว่างแถบพลังงานระหว่างสถานะของอิเล็กตรอนของออกซิเจนออร์บิทัล 2p กับ อิเล็กตรอนของซีเรียมออร์บิทัล 5d หรือช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า พบว่า ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลง เมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.8 สำหรับซีเรียมไดออกไซด์ จะมีช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า 5.82 eV และจะลดลงเป็น 4.76, 3.83 eV เมื่อโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 3% และ 12.5% ตามลำดับ เช่นเดียวกับช่องว่างระหว่างแถบพลังงานระหว่างสถานะของอิเล็กตรอน

ของออกซิเจนออร์บิทัล 2p กับ อิเล็กตรอนของซีเรียมออร์บิทัล 4f หรือ ช่องว่างพลังงานทางแสง พบว่า ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลง เมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.3 สำหรับซีเรียมไดออกไซด์ จะมีช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า 2.24 eV และจะลดลงเป็น 1.06, 0.68 eV เมื่อโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 3% และ 12.5% ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากอะตอมของเหล็กที่อยู่ในซีเรียมออกไซด์

ตารางที่ 4.3 ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

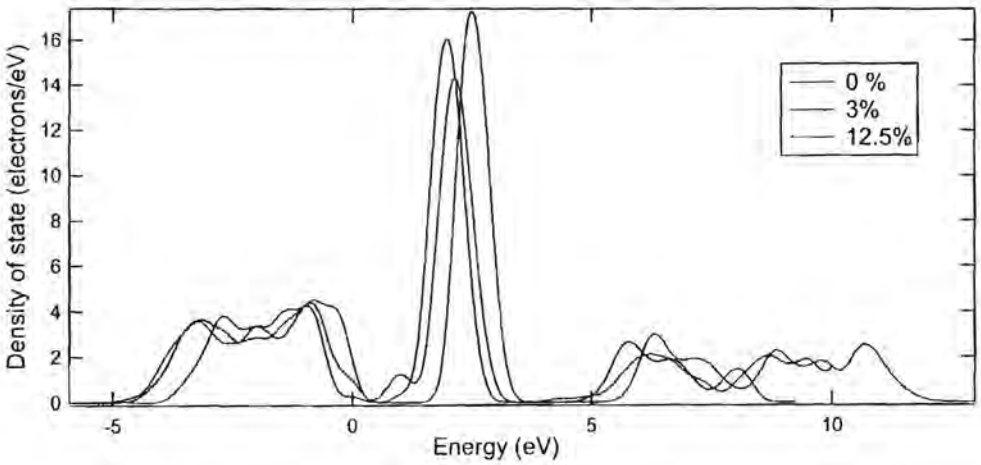
วัสดุ	ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า (eV)
CeO2(exp)	6
CeO_2	5.82
$Ce_{0.97}Fe_{0.03}O_2$	4.76
$Ce_{0.875}Fe_{0.125}O_2$	3.83

ตารางที่ 4.4 ช่องว่างพลังงานทางแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

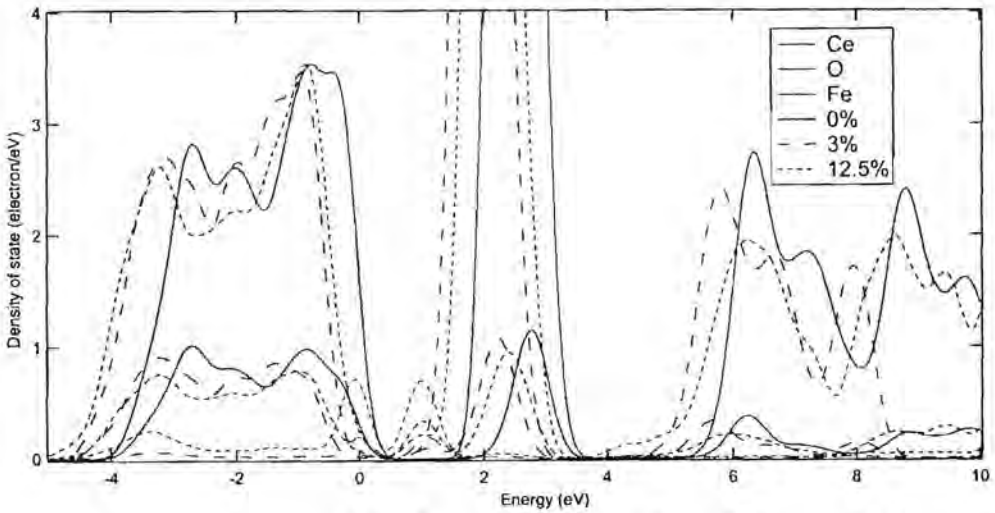
วัสดุ	ช่องว่างพลังงานทางแสง (eV)
CeO2(exp)	3
CeO_2	2.24
$Ce_{0.97}Fe_{0.03}O_2$	1.06
$Ce_{0.875}Fe_{0.125}O_2$	0.68

เมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กที่ปริมาณต่างๆบริเวณใกล้กับพลังงานเฟอร์มี ดังแสดงในภาพที่ 4.6 พบว่า อะตอมของเหล็ก ทำให้แถบนำกระแสมีพลังงานต่ำลง จึงทำให้ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้ามีค่าลดลง และแถบพลังงานของออร์บิทัล 4f มีค่าลดลงเมื่อโดปเหล็กในปริมาณ 3% และจะเห็นการเพิ่มขึ้นของแถบพลังงานบริเวณขอบล่างอย่างชัดเจนเมื่อโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 12.5% ทำให้ช่องว่างพลังงานทางแสงลดลงเมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น โดยจะสังเกตได้ชัดเจนเมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กที่ปริมาณต่างๆโดยแยกคิดเป็นอะตอมและขยายพิจารณาในช่วงใกล้พลังงานเฟอร์มี ดังแสดงในภาพที่ 4.7 พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กเข้าไป ทำให้ความหนาแน่นสถานะของอะตอมซีเรียมที่แถบนำกระแสมีการเปลี่ยนแปลงไป คือ เมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้นจะเกิดแถบพลังงานที่บริเวณขอบบนแถวพลังงานเฟอร์มีของอิเล็กตรอนของอะตอมเหล็ก

เพิ่มสูงขึ้นทำให้ ระดับชั้นพลังงานสูงสุดของแถบวาเลนซ์มีพลังงานเพิ่มขึ้น เห็นได้จากการขยายของแถบวาเลนซ์ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้น ความแตกต่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำกระแสลดลง นั่นคือ ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็ก และในกรณีช่องว่างพลังงานทางแสงจะพบว่า ในบริเวณเหนือพลังงานเฟอร์มีที่เป็นความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล 4f จะมีสถานะของอิเล็กตรอนของเหล็กเพิ่มเข้ามาที่ขอบล่างของความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล 4f ของอะตอมซีเรียมทำให้ช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบพลังงานของออร์บิทัล 4f ของซีเรียมที่รวมกับเหล็กลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณเหล็กในการโดป ความหนาแน่นสถานะของอะตอมเหล็กจะเพิ่มขึ้นด้วย ทำให้ความแตกต่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบพลังงานของออร์บิทัล 4f ลดลง นั่นคือ ช่องว่างพลังงานทางแสงลดลง เมื่อความเข้มเข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น



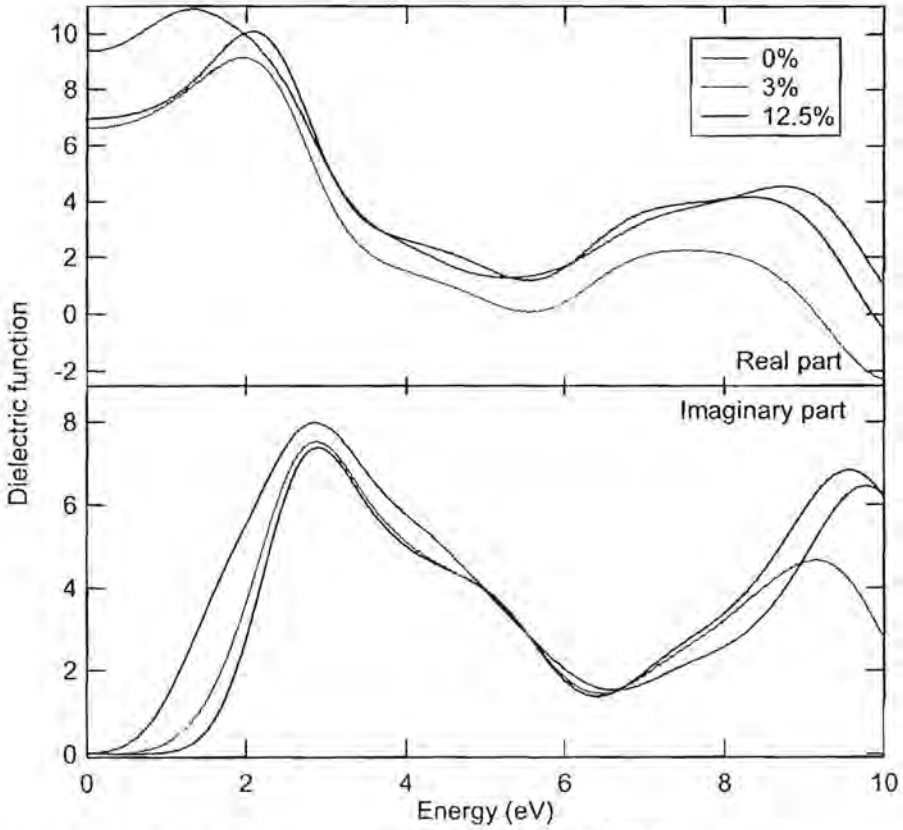
ภาพที่ 4.6 ความหนาแน่นสถานะของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก



ภาพที่ 4.7 ความหนาแน่นสถานะของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กโดยแยกคิดเป็นอะตอม

สมบัติเชิงแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

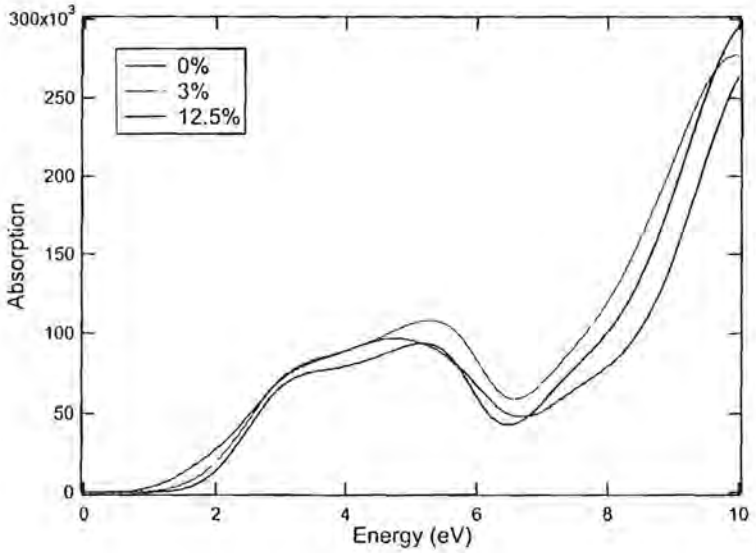
ฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริกทั้งในส่วนของค่าจริงและค่าจินตภาพของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กในปริมาณ 3% และ 12.5% แสดงในภาพที่ 4.8 พบว่า เมื่อมีเหล็กเพิ่มเข้าไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริกเล็กน้อย ในส่วนค่าจินตภาพของฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริกที่มีผลต่อสมบัติเชิงแสง เช่น ความสามารถในการดูดกลืนแสง สัมประสิทธิ์ในการดูดกลืนแสงพบว่า โครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ลักษณะกราฟของฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กซึ่งค่าจินตภาพของค่าไดอิเล็กทริกจะนำไปหาความสามารถในการดูดกลืนแสงและสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวต่อไป



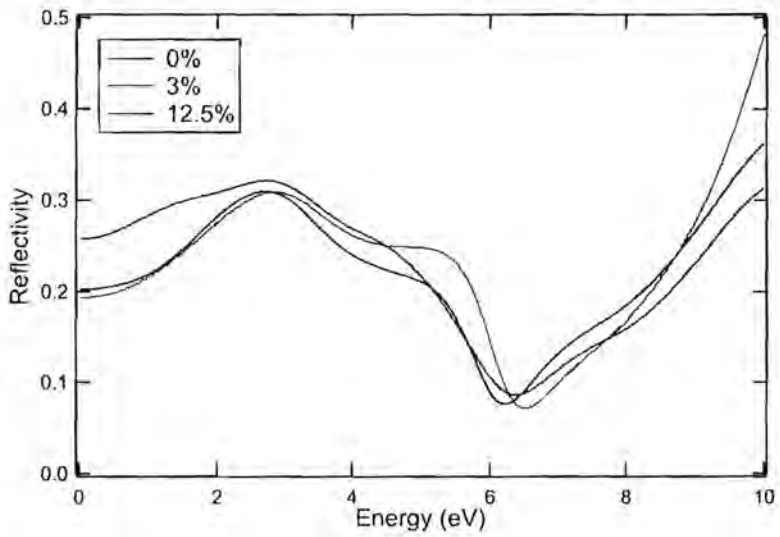
ภาพที่ 4.8 ค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

การเพิ่มการโดปเหล็กในซีเรียมไดออกไซด์ทำให้ความสามารถในการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.9 พบว่า ลักษณะกราฟความสามารถในการดูดกลืนแสงที่พลังงานต่างๆ มีความใกล้เคียงกันแต่ปริมาณเพิ่มขึ้น ในแต่ละปริมาณการโดปของเหล็ก และเมื่อพิจารณาการเริ่มดูดกลืนแสงที่บริเวณ 2 eV จะพบว่า การโดปเหล็กจะทำให้พลังงานที่เริ่มดูดกลืนแสงลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็ก ซึ่งสอดคล้องกับช่องว่าง

พลังงานทางแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปดังแสดงในตารางที่ 4.4 ที่ลดลงจาก 2.24 eV ของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์เป็น 1.06 และ 0.68 eV เมื่อโดปเหล็กในปริมาณ 3% และ 12.5% ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาลักษณะกราฟบริเวณพลังงาน 2 eV และ 6 eV ยังแสดงให้เห็นว่าเป็นช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรงทั้งช่องว่างพลังงานทางแสงและช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า ผลของการโดปเหล็กต่อสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวดังแสดงในภาพที่ 4.10 พบว่า สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวที่พลังงานต่างๆ มีค่าใกล้เคียงกันและจะมีการสะท้อนน้อยลงที่บริเวณพลังงาน 6 eV เมื่อเพิ่มปริมาณการโดปเหล็กเป็น 3% และ 12.5% จะทำให้สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวที่พลังงานต่างๆ เพิ่มขึ้นเล็กน้อย



ภาพที่ 4.9 การดูดกลืนแสงของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก



ภาพที่ 4.10 สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็ก

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาการเปลี่ยนสมบัติทางกายภาพของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูงด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นโดยใช้เซตฐานแบบคลื่นระนาบ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่และผลต่างทั่วไป และใช้ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์และนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพของซีเรียมไดออกไซด์ อาทิ สมบัติเชิงโครงสร้าง อันประกอบด้วย ค่าคงที่โครงผลึก ค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร และโครงสร้างของวัสดุเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงความดัน สมบัติทางไฟฟ้า อันประกอบด้วย โครงสร้างแถบพลังงาน ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนและช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน สมบัติเชิงแสงอันประกอบด้วย ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว ความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ ที่มีผลมาจากการเปลี่ยนแปลงความดันและโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป ทั้งนี้ยังศึกษาผลจากการโดปเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ในปริมาณ 3% และ 12.5% ต่อสมบัติทางกายภาพต่างๆอีกด้วย ซึ่งสรุปผลได้ดังนี้

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูง พบว่า ที่ความดันบรรยากาศ ซีเรียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ที่มีหมู่สมมาตร $Fm\bar{3}m$ มีค่าคงที่โครงผลึกประมาณ 5.410 Å และค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรประมาณ 194 GPa จะมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์เป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โทรอมบิก ที่มีหมู่สมมาตร $Pnma$ ที่ความดันประมาณ 23.8 GPa และ 28.0 GPa สำหรับการคำนวณด้วยพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบความหนาแน่นเฉพาะที่และความหนาแน่นแบบผลต่างทั่วไปตามลำดับ ทำให้ปริมาตรลดลงประมาณ 6.74% เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าค่าคงที่โครงผลึก ความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากลูกบาศก์เป็นออร์โทรอมบิกมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมา แสดงว่าการใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นสามารถอธิบายระบบที่ต้องการศึกษาได้ แต่การคำนวณหาค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรมีความแตกต่างมาก เนื่องจากการประมาณศักย์เทียมที่ใช้เพียงอิเล็กตรอนวงนอกทำให้ลดค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรลงไปมากเมื่อเทียบกับการพิจารณาอิเล็กตรอนทั้งหมด สำหรับการเลือกใช้พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไปเหมาะสมต่อระบบที่ต้องการศึกษาเนื่องจากซีเรียมและออกซิเจนมีจำนวนอิเล็กตรอนต่างกันมาก ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแต่ละบริเวณมีความแตกต่างกันซึ่งพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไปได้เพิ่มพจน์ของอนุพันธ์ของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเข้าไปด้วย และในการเลือกใช้ศักย์เทียม พบว่าศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์และนอร์ม-คอนเซอเวทีฟให้ผลไม่ต่างกัน แต่ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ใช้เวลาในการคำนวณน้อยกว่าเนื่องจากการประมาณศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์เป็นการลด

เงื่อนไขบางส่วนออกจากการประมาณศักย์เทียมแบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ จึงควรเลือกใช้ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ในระบบที่ต้องการศึกษานี้

ทั้งนี้ในการพิจารณาสมบัติทางไฟฟ้า จากโครงสร้างแถบพลังงาน พบว่า ซีเรียมไดออกไซด์เป็นฉนวนไฟฟ้าเนื่องจากมีช่องว่างพลังงานไฟฟ้า คือ ช่องว่างแถบพลังงานระหว่างอะตอมของออกซิเจนในออร์บิทอล 2p กับอะตอมของซีเรียมในออร์บิทอล 5d ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์สูง คือ 5.82 eV และจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามความดันอย่างต่อเนื่องในอัตรา 0.01 eV/GPa จนกระทั่งเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ช่องว่างของแถบพลังงานลดลงเป็น 4.92 eV และจะเพิ่มขึ้นช้าๆอย่างต่อเนื่องตามความดันต่อไป แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความดันไปทำให้แถบวาเลนซ์มีขนาดกว้างขึ้นและแถบนำกระแสขยับสูงขึ้นทำให้ช่องว่างของแถบพลังงานเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดัน และในส่วนช่องว่างระหว่างแถบพลังงานระหว่างอะตอมของออกซิเจนในออร์บิทอล 2p กับอะตอมของซีเรียมในออร์บิทอล 4f เรียกว่า ช่องว่างพลังงานทางแสงมีค่า 2.24 eV ที่ความดันเป็นศูนย์และเพิ่มขึ้นเรื่อยๆจนกระทั่งเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นแบบออร์โทรอมบิกทำให้ช่องว่างพลังงานทางแสงลดลงเป็น 1.60 eV และจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความดัน และในการพิจารณาขอบบนของแถบวาเลนซ์กับขอบล่างของแถบนำกระแสแสดงให้เห็นว่า ทั้งสองโครงสร้างมีช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง

ทางด้านสมบัติเชิงแสงโดยการคำนวณฟังก์ชันค่าไดอิเล็กทริก พบว่าที่ความดันเป็นศูนย์ โครงสร้างแบบลูกบาศก์ของซีเรียมออกไซด์เริ่มดูดกลืนแสงที่พลังงานประมาณ 2 eV และจะเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับช่องว่างพลังงานทางแสง รวมทั้งความสามารถในการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นด้วย ที่พลังงานประมาณ 6 eV ซีเรียมไดออกไซด์เริ่มดูดกลืนแสงอีกครั้ง และจะเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า ลักษณะกราฟการดูดกลืนแสงยังบ่งบอกว่า ช่องว่างพลังงานทางแสงเป็นแบบไม่ตรงเช่นเดียวกับช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้า เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นแบบออร์โทรอมบิกจะทำให้ความสามารถในการดูดกลืนช่วงพลังงาน 2-8 eV เพิ่มขึ้น และจะมีความสามารถในการดูดกลืนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดัน สำหรับสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว เมื่อเพิ่มความดันกราฟสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวที่พลังงานต่างๆมีค่าใกล้เคียงกันที่พลังงานต่างๆและมีการเลื่อนไปทางพลังงานที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก จะทำให้สัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวเปลี่ยนแปลงไป โดยมีค่ามากในช่วงพลังงาน 2-8 eV

ในส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลจากการโดปเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ พบว่า เมื่ออะตอมของเหล็กเข้ามาแทนที่อะตอมของซีเรียม ทำให้ค่าคงที่โครงผลึกลดลง เนื่องจากอะตอมของเหล็กมีขนาดเล็กกว่าอะตอมของซีเรียม ทำให้อะตอมบริเวณข้างเคียงอะตอมของเหล็กเคลื่อนเข้ามาใกล้อะตอมของเหล็กมากขึ้น โครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ที่ถูกโดปด้วยเหล็กปริมาณ 3% และ 12.5% ที่ความดันบรรยากาศเป็นแบบลูกบาศก์ที่มีหมู่

สมมาตร $Fm\bar{3}m$ และจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โทรอมบิก ที่มีหมู่สมมาตร $Pnma$ ที่ความดันประมาณ 44.8 GPa และ 14.5 GPa ตามลำดับ ซึ่งการโดปเหล็กทำให้ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าลดลงจาก 5.82 eV สำหรับซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ เมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้นเป็น 3% และ 12.5% ช่องว่างพลังงานทางไฟฟ้าลดลงเหลือ 4.76 และ 3.83 eV ตามลำดับ โดยเหล็กจะไปทำให้เพิ่มแถบวาเลนซ์ให้มีระดับชั้นพลังงานสูงขึ้น และแถบพลังงานกว้างขึ้นส่งผลให้ช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำกระแสลดลง ในขณะเดียวกัน ช่องว่างพลังงานทางแสงจะลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กเกิดจากเหล็กไปเพิ่มความหนาแน่นสถานะของอิเล็อตรอนในออร์บิทัล 4f ของซีเรียม ทำให้ช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบพลังงานในออร์บิทัล 4f ลดลง และการโดปเหล็กได้ส่งผลต่อสมบัติเชิงแสงคือ ซีเรียมไดออกไซด์จะเริ่มดูดกลืนแสงที่พลังงาน 1.06 และ 0.68 eV เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กเป็น 3% และ 12.5% ตามลำดับสอดคล้องกับช่องว่างพลังงานทางแสง ซึ่งเกิดจากเหล็กไปเพิ่มความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนที่บริเวณแถบพลังงานเหนือเฟอร์มี ทำให้ช่องว่างพลังงานทางแสงลดลง รวมทั้งความสามารถในการดูดกลืนแสงและสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิวเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มขึ้น โดยผลการศึกษาวิจัยนี้อยู่ระหว่างการรอพิจารณารับตีพิมพ์ในวารสารวิจัยระดับนานาชาติ ซึ่งได้แสดงเป็นเอกสารแนบท้ายรายงานฉบับนี้

เอกสารอ้างอิง

[1] Born, M. and Oppenheimer, R. Zur Quantenthorie der Molekeln. *Ann. Phys* (Leipzig) 84 (1927) : 457.

[2] A. Szabo, N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. *Mineola*, New York (1996).

[3] Hohenberg, P., and Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 136 (1964) : 864.

[4] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) : A1133.

[5] 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.

[6] Perdew, J.P., et al. Atoms, molecules, solids, and serfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B 46* (1991) : 6671.

[7] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many0electron systems. *Phys. Rev. B* 23 (10) (1981) : 5048.

[8] . J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* 77, (1996) : 3865.

[9] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integration, *Physical Review B* 13 (1976) : 5188.

[10] F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Physical Review B* 71 (1947) : 809.

[11] 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.

[12] 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.

[13] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.*53 (1984) 202.

โครงการวิจัยวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง

บทที่ 1 บทนำ

วัสดุที่ได้รับการศึกษาในโครงการนี้คือโลหะสตรอนเทียมซึ่งเป็นโลหะหมู่ IIA ที่มีการศึกษาภายใต้สภาวะรุนแรงมาแล้วอย่างมากมายในเชิงการทดลอง อย่างไรก็ตามที่ผ่านมานั้นมีการศึกษาเชิงทฤษฎีน้อยมาในโลหะชนิดนี้ และที่น่าแปลงยิ่งกว่านั้นคือโครงสร้างภายใต้ความดันสูงส่วนใหญ่ที่ถูกค้นพบโดยการทดลองนั้นเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเฉพาะและไม่พบในวัสดุอื่นๆที่ความดันปกติ 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 นอกจากนี้สตรอนเทียมยังมีความน่าสนใจอื่นๆ 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 ในปีนี้นั้นการศึกษาวิจัยได้มุ่งเน้นต่อไปที่สมบัติและกลไกการเปลี่ยนแปลงของโลหะสตรอนเซียม 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 สำหรับศักย์ของ screened exchange-Local density Approximation (sX-LDA) ฟังก์ชันนอล พบว่าเอนทาลปีของโครงสร้าง β-tin มีพลังงานต่ำกว่าโครงสร้าง hcp ดังนั้น การใช้ศักย์ของ sX-LDA ฟังก์ชันนอล ทำให้ผลของสตรอนเซียมสอดคล้องกับการทดลอง เนื่องจากผลการคำนวณศักย์ของ PBE ฟังก์ชันนอลไม่สอดคล้องกับการทดลอง ผลการวิจัยส่วนนี้อยู่ในระหว่างรอผลการตอบรับเพื่อตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ

บทที่ 2 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

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

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

m คือมวลของอิเล็กตรอน e คือค่าประจุของอิเล็กตรอน Z เป็นเลขอะตอมของนิวเคลียส $\boldsymbol{r}_i$ เป็นเวคเตอร์บอกตำแหน่งของอิเล็กตรอน และ $\boldsymbol{R}_I$ เป็นเวคเตอร์บอกตำแหน่งของนิวเคลียสของอะตอม โดยพจน์แรกอธิบายพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พจน์ที่สองอธิบายพลังงานศักย์ดึงดูดแบบคูลอมบ์ (Coulomb attractive potential) ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสของอะตอม พจน์สุดท้ายคือพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนที่ผลักกันเอง อย่างไรก็ดีอิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่เหมือนกันทุกตัว (identical particles) และมีสปิน ½ ดังนั้นอิเล็กตรอนจะสามารถสลับที่กันได้และจะมีแรงผลักทางสถิติเนื่องจากหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) อยู่ด้วยซึ่งปรากฏการณ์นี้และแรงผลักแบบนี้ไม่สามารถจำลองด้วยสมการควอนตัมง่ายๆ ได้ นักฟิสิกส์เรียกพลังงานที่มาจากปรากฏการณ์นี้รวมๆ กันว่า พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (exchange-correlation energy)

นอกจากนี้พลังงานจากพลศาสตร์ของอะตอมหรือโมเลกุลก็จะละไว้ไม่พูดถึงจนกระทั่งถึงส่วนสุดท้ายของบทนี้ เหตุผลทางฟิสิกส์คือ อะตอมมีมวลมากกว่าอิเล็กตรอนหลายพันหลายหมื่นหรืออาจจะหลายแสนเท่า ดังนั้น ในสภาวะทั่วไป อิเล็กตรอนจะไม่รับรู้ถึงการเคลื่อนไหวของอะตอมเลย นั่นคือเราสามารถคำนวณระบบอิเล็กตรอนและคำนวณพลศาสตร์ของอะตอมแยกกันได้ แต่สำหรับสตรอนเทียมนั้น อย่างที่ได้กล่าวไว้ในบทนำคือเมื่อความดันสูงขึ้น การทดลองตัวนำยิ่งยวดแสดงให้เห็นว่า อิเล็กตรอนมีอันตรกิริยากับนิวเคลียสมากขึ้น (S. Mizobata et al., 2007) โดยผ่านทางอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ พลศาสตร์ของอะตอมจึงมีความสำคัญและจะได้กล่าวถึงในโอกาสต่อไป

สมการควอนตัมตั้งต้นของเรานั้นเป็นสมการของวัตถุหลายชิ้น โดยการหาคำตอบที่เป็นฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอิเล็กตรอน ดังนี้

$$\widehat{H}\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3 \ldots, \boldsymbol{r}_i, ..) = E\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3 \ldots, \boldsymbol{r}_i, ..)$$

การแก้ปัญหาด้วยการใช้วิธีนี้ตรงๆ นั้นมีปัญหาค่อนข้างมาก โดยเฉพาะเมื่อเรามีทรัพยากรในการคำนวณที่จำกัด ทั้งในแง่ของ ประสิทธิภาพของเครื่องคำนวณ เวลา และแรงงานมนุษย์ ดังนั้น ในการแก้ปัญหานี้ เราจึงเปลี่ยนมุมมองในการคำนวณใหม่ โดยแทนที่จะพยายามแก้สมการแฮมิลโทเนียนตรงๆ เราก็มองสมการนี้ในเชิงพลังงานซึ่งเป็นค่าจริงและวัดได้จากการทดลอง และพลังงานนี้เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งความหนาแน่นนี้อาจจะเป็นฟังก์ชันของตำแหน่งอีกทีหนึ่ง นักคณิตศาสตร์เรียกฟังก์ชันของฟังก์ชันว่า "ฟังก์ชันนัล" (functional) ทฤษฎีนี้จึงมีชื่อเรียกว่า "ทฤษฎีฟังก์ชันนัลของความหนาแน่น (ของอิเล็กตรอน)" (density functional theory) โดยสมการพื้นฐานของทฤษฎีนี้คือ

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

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

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

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

ถัดมา พจน์ที่อธิบายพลังงานจลน์จะเขียนในรูปของฟังก์ชันคลื่นได้ดังนี้

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

ส่วนพจน์ที่อธิบายพลังงานศักย์มีสองส่วนคือศักย์จากคูลอมบ์ เขียนได้ดังนี้

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

และพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

$$E_{xc}[n] = \int n(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}(n)d\boldsymbol{r}$$

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

เมื่อเรารวมพจน์ทั้งหมดนี้เข้าด้วยกัน เราจะได้สมการที่อธิบายพลังงานรวมของระบบซึ่งเป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และจากหลักการที่ว่าระบบจะเลือกอยู่ในสภาวะที่มีพลังงานต่ำที่สุด หากเราทำการหาค่าต่ำสุดของสมการพลังงานนี้ เราก็จะได้คำตอบทันที และแคลคูลัสของการแปรผัน (calculus of variation) เราพบว่าพลังงานจะมีค่าต่ำสุดก็ต่อเมื่อ ฟังก์ชันคลื่นเป็นไปตามสมการนี้

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

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

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

$$Z = \sum_i \psi_i^*(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r})e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_BT}}$$

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

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

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

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 เพื่อการอินทีเกรตใช้วิธี 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)

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

สมการสถานะนี้จะนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ปริมาตร ความดัน และนำไปสู่การคำนวณเอนทัลปีต่อไป

บทที่ 3 ผลการวิจัย

การเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมจาก FCC เป็น BCC

เมื่อนำชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมทั้งสองโครงสร้างที่คำนวณ ไปเข้ารูปด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน

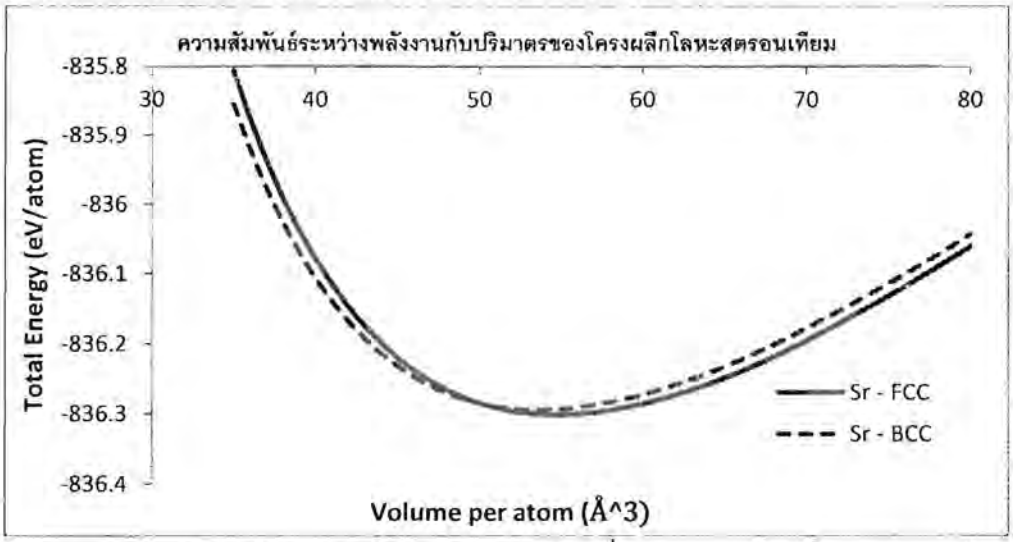
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'}\left(\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1\right) - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1}$$

โดยตัวแปรที่ได้จากการเข้ารูปกราฟถูกแสดงไว้ในตารางที่ 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 1 แสดงตัวแปรจากการเข้ารูปกราฟด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน ในหน่วย eV และ $Å^3$

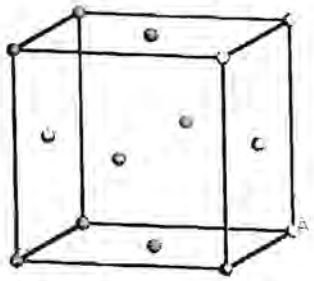
เมื่อนำชุดข้อมูลทั้งสองมาลงจุดเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมต่อหนึ่งหน่วยอะตอมและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ต่อหนึ่งหน่วยอะตอม



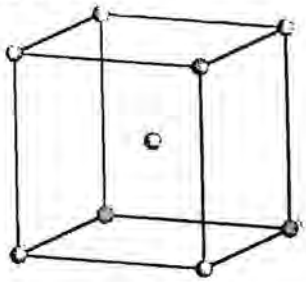
รูป 1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ของโลหะสตรอนเทียม 2 โครงสร้าง

ในห้องปฏิบัติการ โลหะสตรอนเทียมจะมีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC ณ สภาวะแวดล้อมปกติ แต่เมื่อบีบอัดปริมาตรของโลหะสตรอนเทียมด้วยความดันจากภายนอก โลหะสตรอนเทียมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างไปเป็น BCC จากรูป 1 จะเห็นว่าเมื่อลดขนาดของปริมาตรจนถึงจุดที่เส้นโค้งทั้งสองตัดกัน โลหะสตรอนเทียมมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC เนื่องจากโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ

BCC จะมีพลังงานต่อหนึ่งหน่วยอะตอมต่ำกว่าโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ FCC ที่ปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ต่อหนึ่งหน่วยอะตอมเท่ากัน เมื่อพิจารณาค่าความดันที่เหนียวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะเชิงโครงสร้าง โดยคำนวณผ่านโปรแกรม Maple พบว่า โลหะสตรอนเทียมจะเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC ที่ค่าความดันประมาณ 1.02 GPa โดยตารางที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการคำนวณในโครงงานนี้กับข้อมูลที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ



รูป 2 โครงสร้างผลึกแบบ FCC ของโลหะสตรอนเทียม



รูป 3 โครงสร้างผลึกแบบ BCC ของโลหะสตรอนเทียม

	ค่าที่คำนวณได้	ค่าที่วัดได้จากการทดลอง [1]
ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC ณ ความดัน 0 GPa (Å)	6.0273	6.0785
ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ขณะเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก FCC เป็น BCC (Å)	4.6416	4.4069
ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้าง (GPa)	1.02	3.50

ตารางที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบข้อมูลที่มาจากการคำนวณและจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ

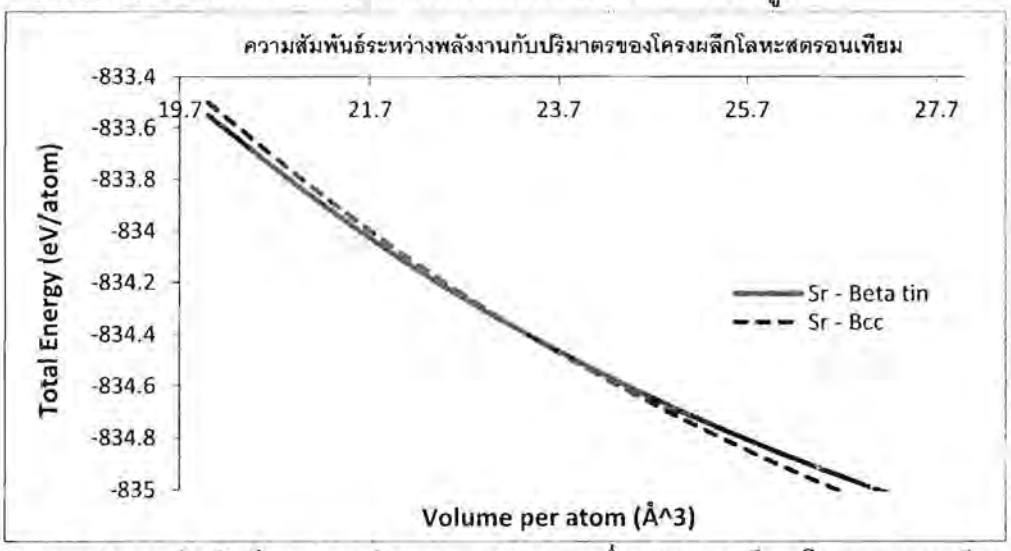
ที่มาของข้อมูลจากการทดลอง:

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

จากตารางที่ 2 ที่สภาวะปกติ ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่คำนวณได้มีค่า 6.0273 Å เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลองซึ่งมีค่า 6.0785 Å จะเห็นว่าค่าคงที่แลตทิซที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าเพียง 0.84% ของค่าที่วัดได้จากการทดลอง ทั้งนี้ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ FCC ไปสู่โครงสร้างแบบ BCC ที่ได้จากการคำนวณนั้นมีค่าต่ำกว่าค่าที่วัดได้จากการทดลองประมาณ 2.50 GPa เนื่องจากว่าในการคำนวณแบบ "*แอ็บ อินนิโซ*" เราพิจารณาระบบที่สถานะพื้น (อุณหภูมิ 0 K) และใช้การประมาณของบอร์น-ออพเพนไฮเมอร์ ส่งผลให้พจน์พลศาสตร์ของนิวเคลียสไม่ถูกนำมาพิจารณา ดังนั้นโดยทั่วไป ค่าความดันที่ได้จากการคำนวณจึงควรให้ค่าที่ต่ำกว่าค่าความดันที่วัดได้จากการทดลองซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้ และเมื่อพิจารณาโลหะสตรอนเทียมขณะเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้าง ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ที่คำนวณได้คือ 4.6416 Å ซึ่งมีค่ามากกว่าเพียง 5.3% ของค่าคงที่แลตทิซที่วัดได้จากการทดลอง ดังนั้นวิธีการคำนวณแบบ "แอ็บ อินนิโซ" สามารถนำมาใช้ศึกษาการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมจากโครงสร้างแบบ FCC ไปสู่โครงสร้างแบบ BCC ได้

การเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างสู่ Sr-III

เมื่อนำชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ $\beta - \text{tin}$ ที่ได้จากการไปเข้ารูปด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน และนำมาเปรียบเทียบกับชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ได้กราฟดังรูป 4



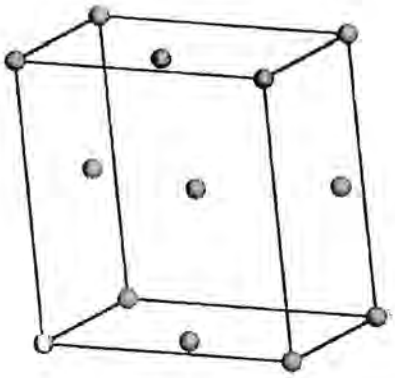
รูป 4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ของโลหะสตรอนเทียม 2 โครงสร้าง

ตัวแปรที่ได้จากการเข้ารูปกราฟของทั้ง 2 โครงสร้างถูกแสดงในตารางที่ 3

	โครงสร้างแบบ $\beta - tin$	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 3 แสดงตัวแปรจากการเข้ารูปกราฟด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน ในหน่วย eV และ $Å^3$

เช่นเดียวกับการทดลองที่ 1 จากรูป 4 เห็นว่า หลังจากที่โลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างแบบ BCC ถ้าเราเพิ่มความดันในระบบให้สูงขึ้น โลหะสตรอนเทียมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างขึ้นอีกครั้งหรือมีการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างจาก BCC ไปสู่ Sr-III ซึ่งเชื่อว่ามีลักษณะโครงสร้างแบบ $\beta - tin$ ทั้งนี้ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างจาก BCC ไปสู่ Sr-III เมื่อคำนวณด้วยโปรแกรม Maple พบว่าค่าความดันดังกล่าวมีค่าประมาณ 31.96 GPa ทั้งนี้การเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้มาจากการคำนวณในโครงงานนี้กับข้อมูลที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการถูกแสดงในตารางที่ 4 และ 5



รูป 5 โครงสร้างผลึกแบบ $\beta - tin$ ของโลหะสตรอนเทียม

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

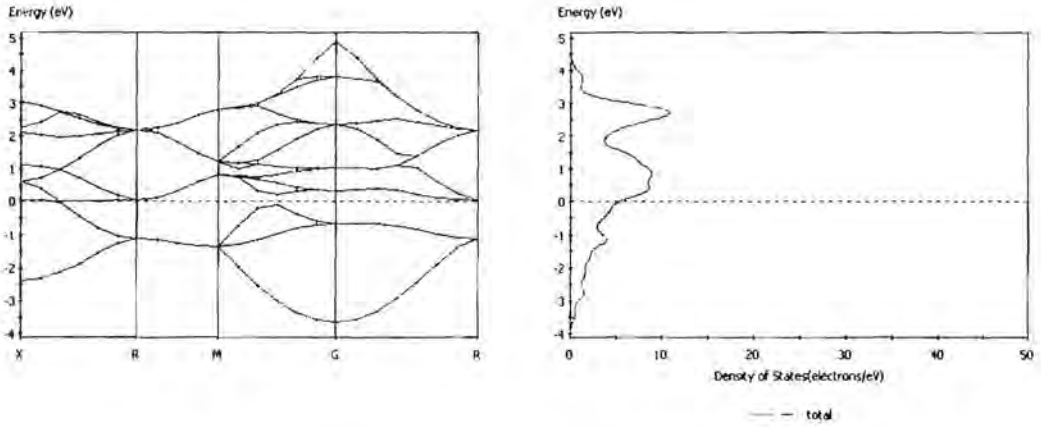
ตารางที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอน ($\beta - tin$) ที่ความดัน 35 GPa

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

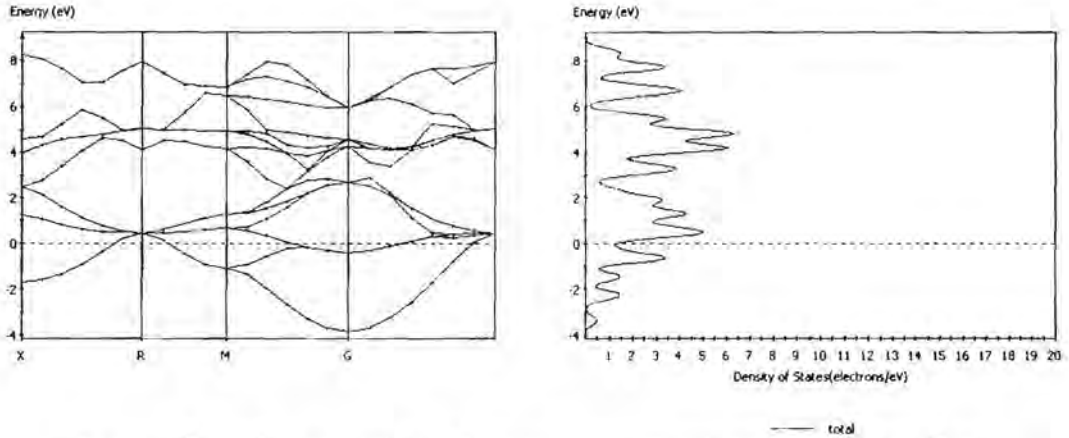
ตารางที่ 5 แสดงการเปรียบเทียบค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก BCC สู่ $\beta - \mathrm{tin}$

จากตารางที่ 4 ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ที่ได้จากการคำนวณของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ $\beta - \mathrm{tin}$ มีค่าใกล้เคียงเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการโดยมีความแตกต่างกันไม่เกิน 1 % นอกจากนี้อัตราส่วนระหว่าง c/a ที่คำนวณได้ ณ ความดัน 35 GPa มีค่าสูงกว่าค่าที่คำนวณได้จากการทดลองเพียง 1.4 % ซึ่งชี้ให้เห็นว่า การคำนวณแบบ "*แอ็บ อินนิโช*" สามารถนำมาใช้คำนวณโครงสร้างแบบ $\beta - \mathrm{tin}$ ของโลหะสตรอนเทียมได้ เพราะฉะนั้นค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก BCC สู่ $\beta - \mathrm{tin}$ ก็ควรจะสามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนแปลง(ความชัน) ของกราฟเส้นโค้งระหว่างพลังงานรวมกับปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ [ค] เช่นเดียวกับในกรณีการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ FCC เป็น BCC จากตารางที่ 4.5 ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ BCC สู่ $\beta - \mathrm{tin}$ ที่คำนวณได้มีค่า 31.96 GPa ในขณะที่ค่าความดันที่ได้จากการทดลองอยู่ในช่วง 24.4 ถึง 26.8 GPa ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากที่ความดันสูงขึ้น(ปริมาตรของโลหะสตรอนเทียมเล็กกว่า 23 $\mathrm{Å}^3$ ลงมาโดยประมาณ) ค่าพลังงานรวมของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ BCC และ $\beta - \mathrm{tin}$ มีค่าใกล้เคียงกันมาก โดยค่าความต่างของพลังงานรวมอยู่ระหว่าง 0.01 ถึง 0.04 eV ค่าการเปลี่ยนแปลงของกราฟเส้นโค้งระหว่างพลังงานรวมและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์จึงมีค่าสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าความดันที่คำนวณได้เกิดความผิดพลาดและมีค่าสูงกว่าค่าความดันที่ได้จากการทดลอง อย่างไรก็ตาม จากการทดลองในห้องปฏิบัติการพบว่า ช่วงความดันที่ Sr-III เริ่มปรากฏจนกระทั่งเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างขึ้นอีกครั้งมีค่าอยู่ระหว่าง 24.4 ถึง 37 GPa ประกอบกับที่กล่าวไว้ข้างต้นว่า ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างสู่ $\beta - \mathrm{tin}$ ที่ได้จากการคำนวณคือ 31.96 GPa นั้นอยู่ในช่วงความดันดังกล่าว ดังนั้นค่าความดันที่ได้จากคำนวณนี้สามารถยอมรับได้

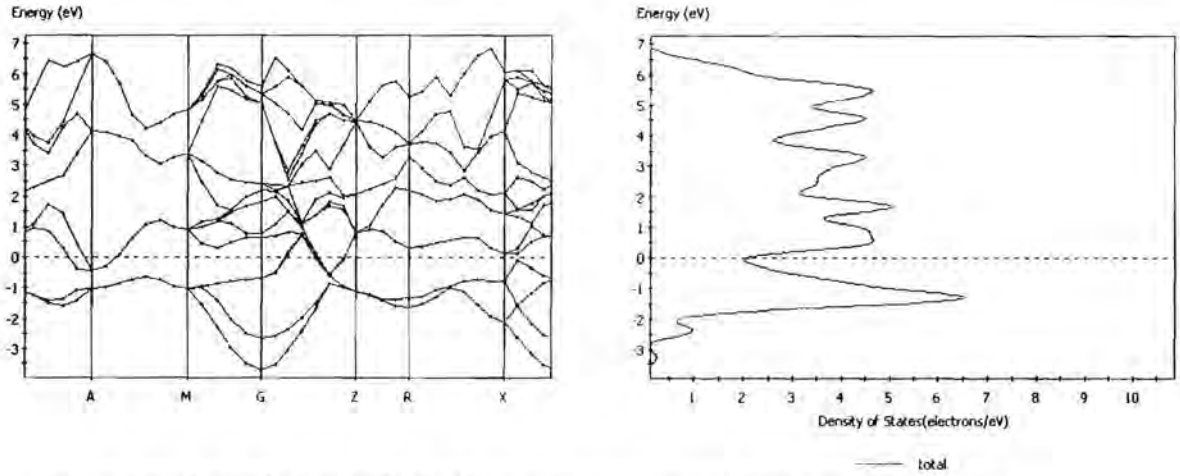
โครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ



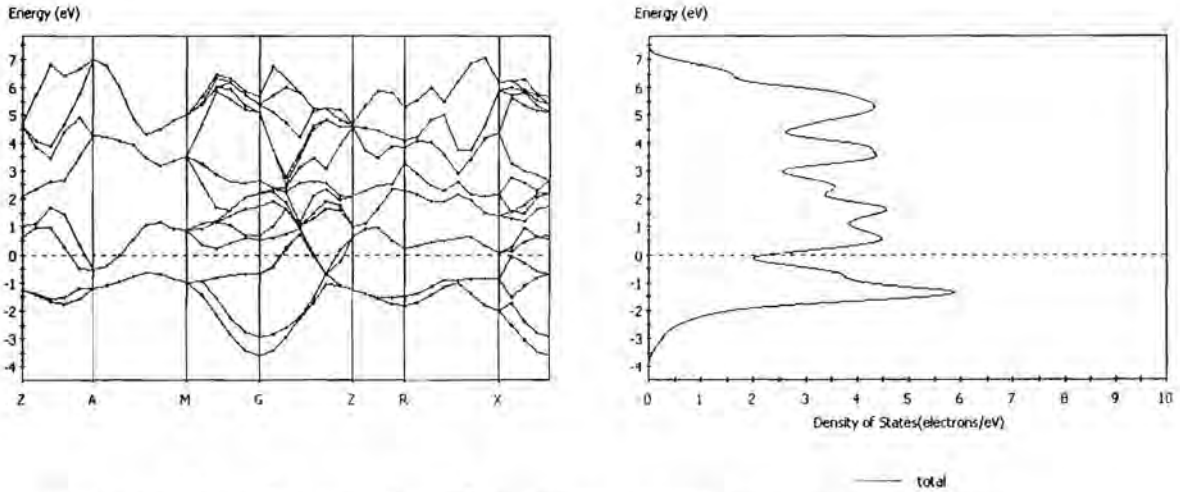
รูป 6 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 5 electrons/eV



รูป 7 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 1 electron/eV



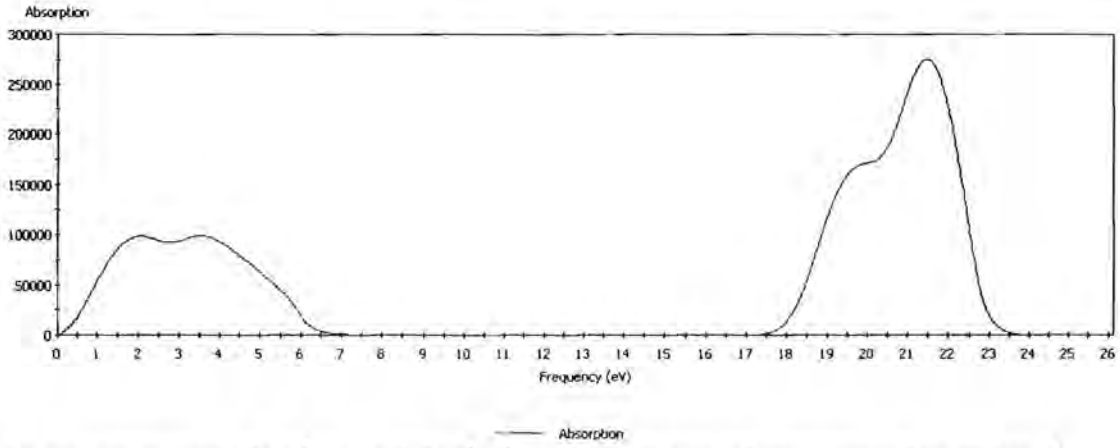
รูป 10 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะสตรอนเทียม ($\beta - tin$) ที่ความดัน 32.0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 2 electrons/eV



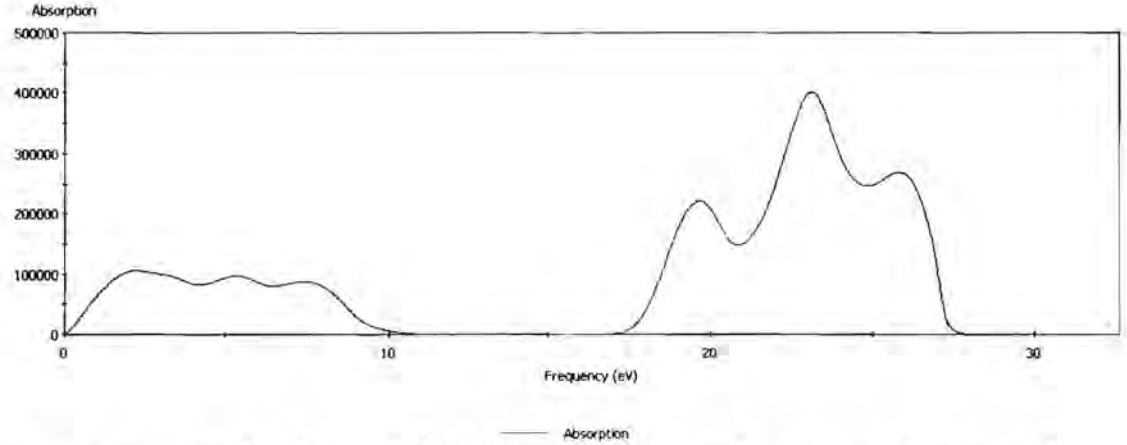
รูป 11 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะสตรอนเทียม ($\beta - tin$) ที่ความดัน 37.0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 2 electrons/eV

รูป 6 ถึง 11 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นสถานะของโลหะสตรอนเทียมภายใต้สภาวะความดันที่แตกต่างกัน เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะสตรอนเทียมที่สภาวะความดันปกติ (รูป 6) จะเห็นว่าระดับพลังงาน Fermi (เส้นประ) นั้นปรากฏอยู่ที่กึ่งกลางแถบพลังงาน โดยระดับพลังงานที่อยู่ต่ำกว่าระดับพลังงาน Fermi จะถูกเติมเต็มด้วยอิเล็กตรอนในขณะที่ระดับพลังงานที่อยู่เหนือกว่าระดับพลังงาน Fermi ขึ้นไปจะไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลย และไม่มีการปรากฏของช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) โครงสร้างแถบพลังงานลักษณะนี้เป็นโครงสร้างแถบพลังงานของโลหะ เพราะฉะนั้นจึงบอกได้ว่าโลหะสตรอนเทียมประพฤติตัวเป็นโลหะ ณ สภาวะความดันปกติ ซึ่งโครงสร้างแถบพลังงานลักษณะดังกล่าวยังคงปรากฏในโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC และ β-tin (รูป 6 ถึง 11) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC, BCC และ β-tin พบว่าที่ระดับพลังงาน Fermi (เส้นประ) ค่าความหนาแน่นสถานะมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ หรือก็คือมีสถานะให้อิเล็กตรอนอยู่ได้ ชี้ให้เห็นว่าโลหะสตรอนเทียมมีสภาพความเป็นโลหะซึ่งให้ผลที่สอดคล้องจากการวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงาน ดังนั้นจึงบอกได้ว่า ถึงแม้โลหะสตรอนเทียมจะมีการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูงแต่โลหะสตรอนเทียมยังคงประพฤติตัวเป็นโลหะดังเช่นที่สภาวะปกติ

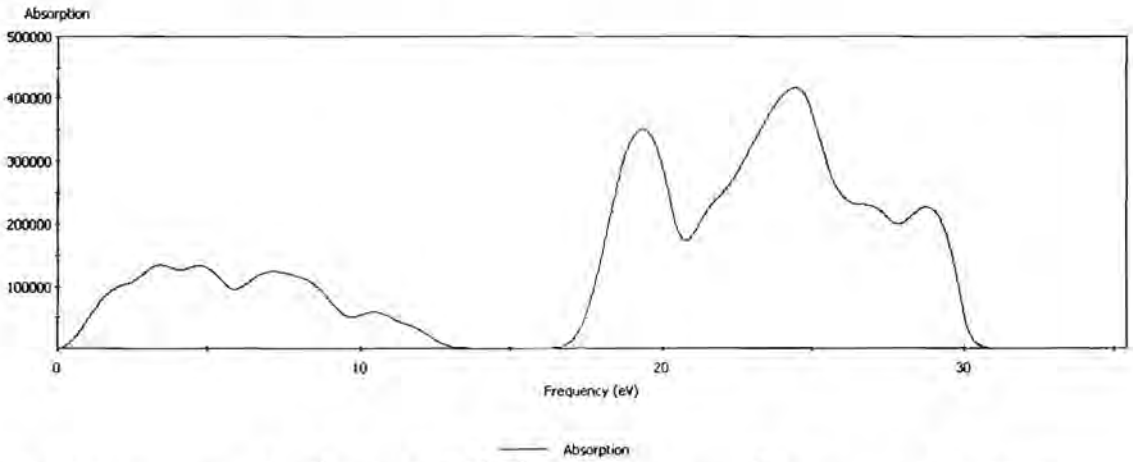
สมบัติทางแสง (Optical properties) จากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม CASTEP



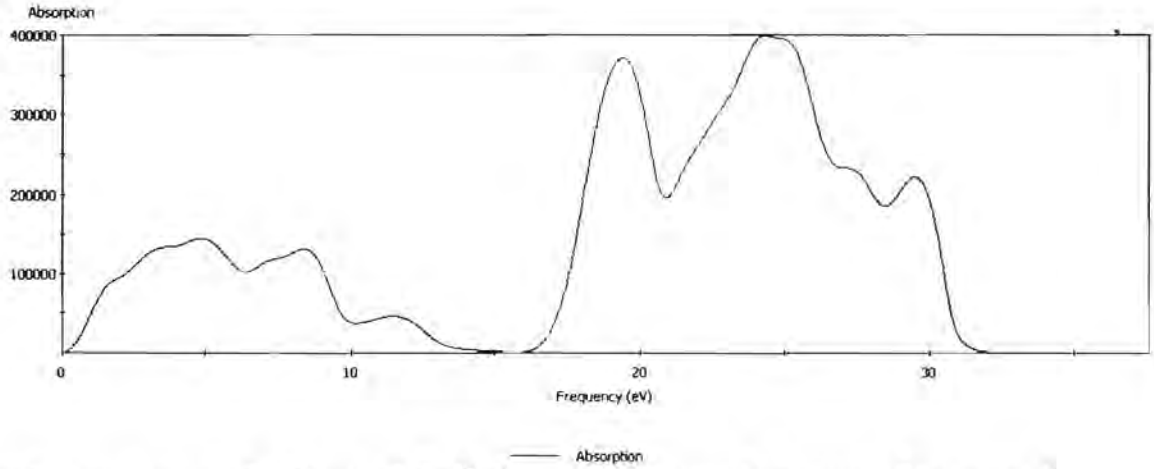
รูป 12 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่าง ๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 23.5 eV



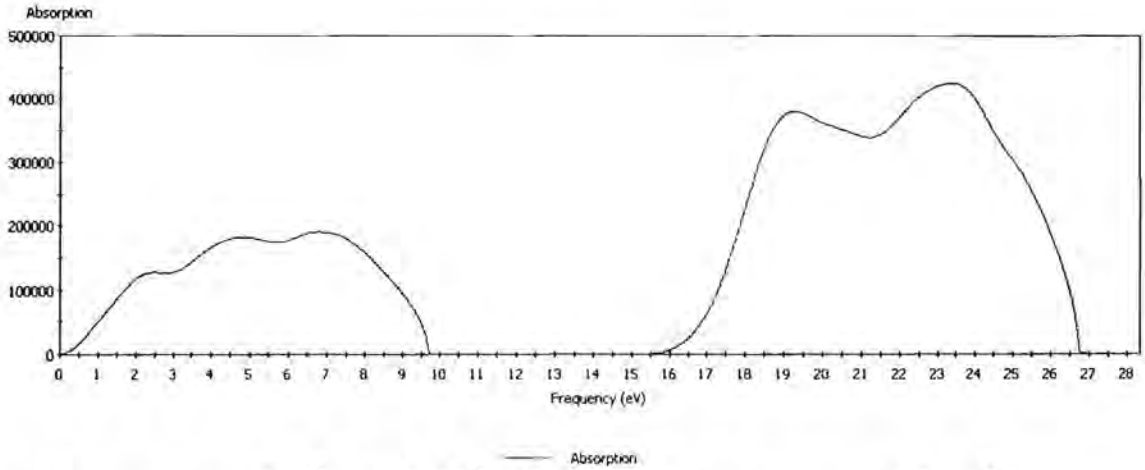
รูป 13 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 27.5 eV



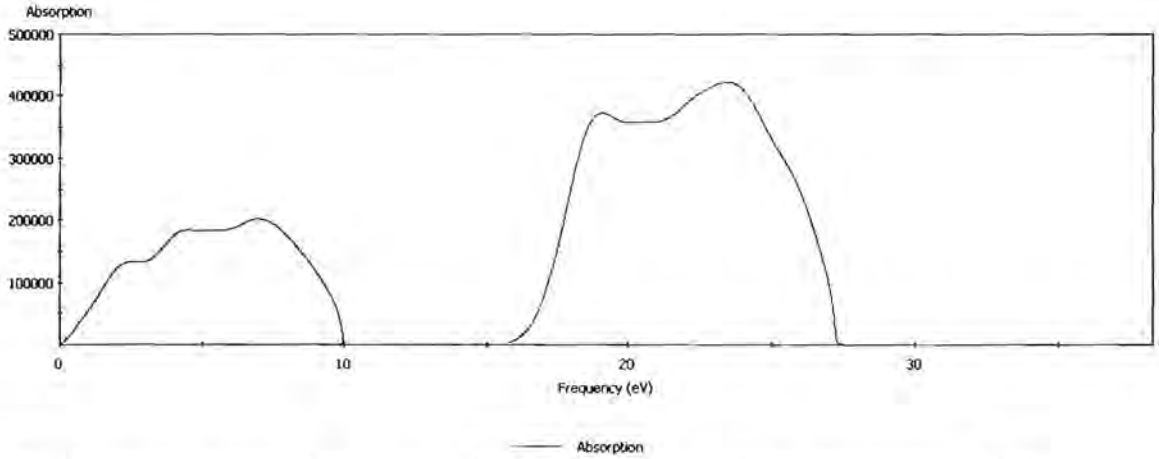
รูป 114 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 17.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 30.5 eV



รูป 15 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 23.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 31.5 eV



รูป 16 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (β – tin) ที่ความดัน 32.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 26.5 eV

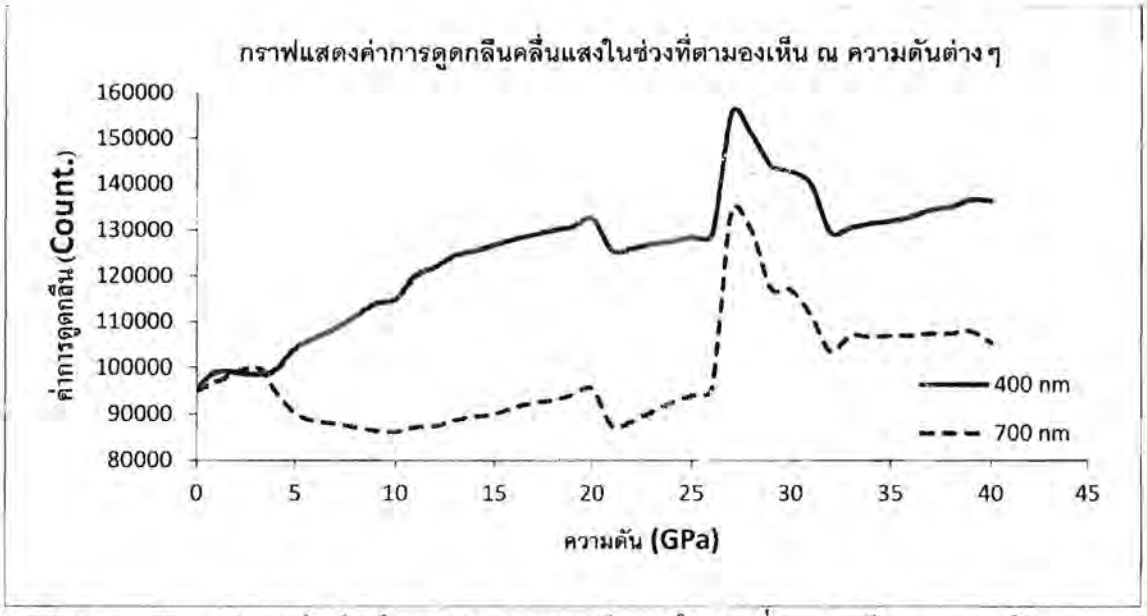


รูป 17 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (β – tin) ที่ความดัน 37.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 27.0 eV

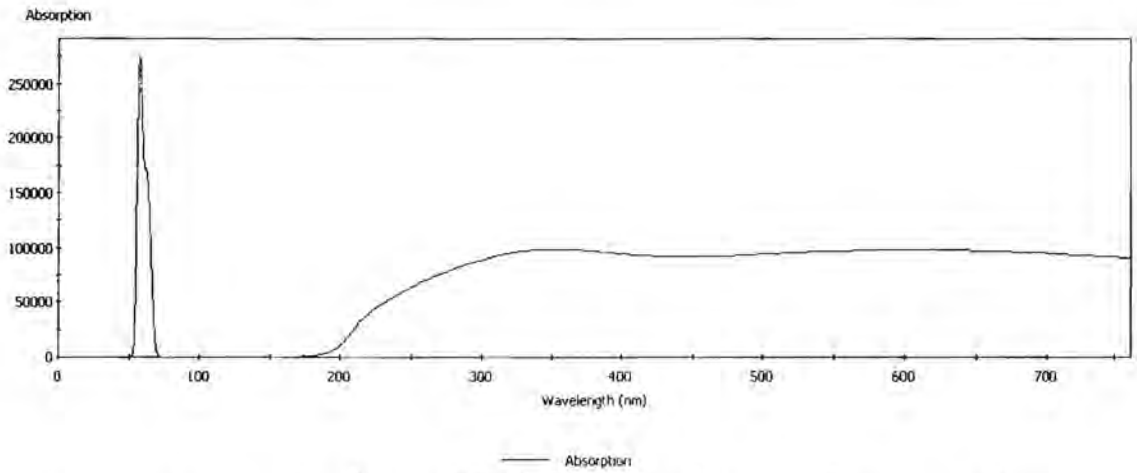
รูป 12 ถึง 17 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของโลหะสตรอนเทียมภายใต้สภาวะความดันที่แตกต่างกัน จากการวิเคราะห์พบว่า ค่าพลังงานสูงสุดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่โลหะสตรอนเทียมดูดกลืนได้มีค่าสูงขึ้นเมื่อโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC และมีค่าลดลงเมื่อโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างไปเป็น Sr-III ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างแบบ β-tin ทั้งนี้ในช่วงความดันที่โลหะสตรอนเทียมทั้ง 3 โครงสร้าง(FCC, BCC และ β-tin) มีความเสถียร ค่าพลังงานสูงสุดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนโดยโลหะสตรอนเทียมจะมีค่าสูงขึ้นและมีช่วงพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้กว้างขึ้นตามค่าความดันที่เพิ่มขึ้น

การดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นของโลหะสตรอนเทียม

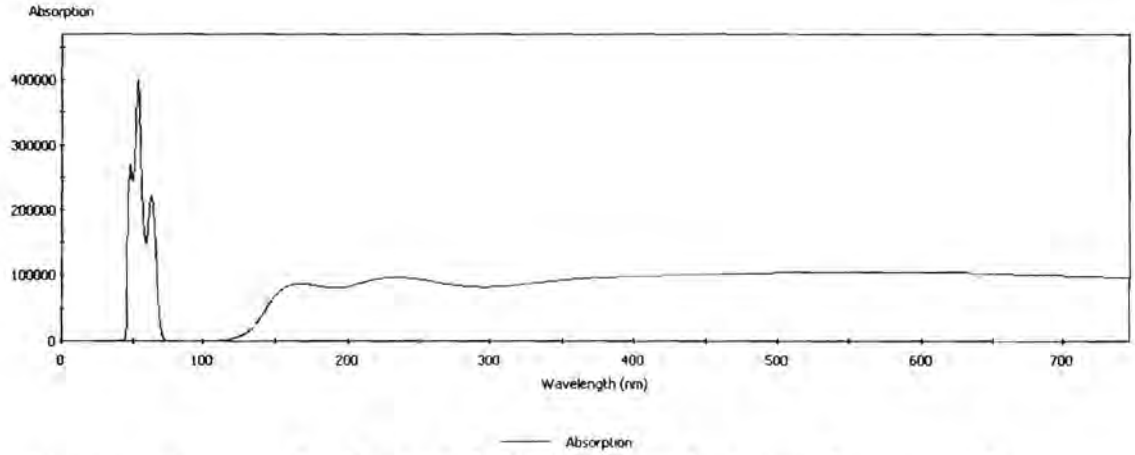
จากการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของโลหะสตรอนเทียมภายใต้ความดันต่างๆ เมื่อพิจารณาค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วง 400-700 nm ซึ่งเป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) และนำมาลงจุดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนและความดัน ได้กราฟดังรูป 18



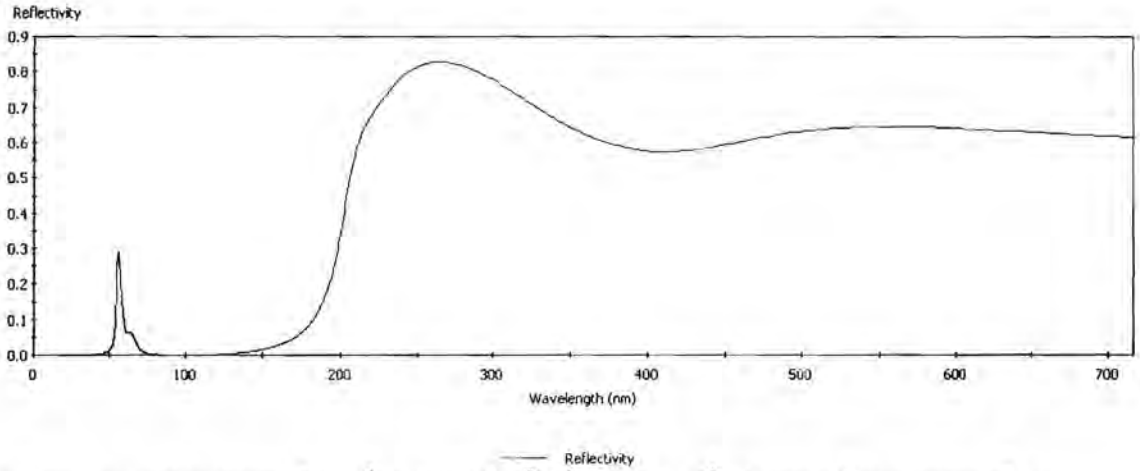
รูป 18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ณ ความดันต่างๆ ของโลหะสตรอนเทียม



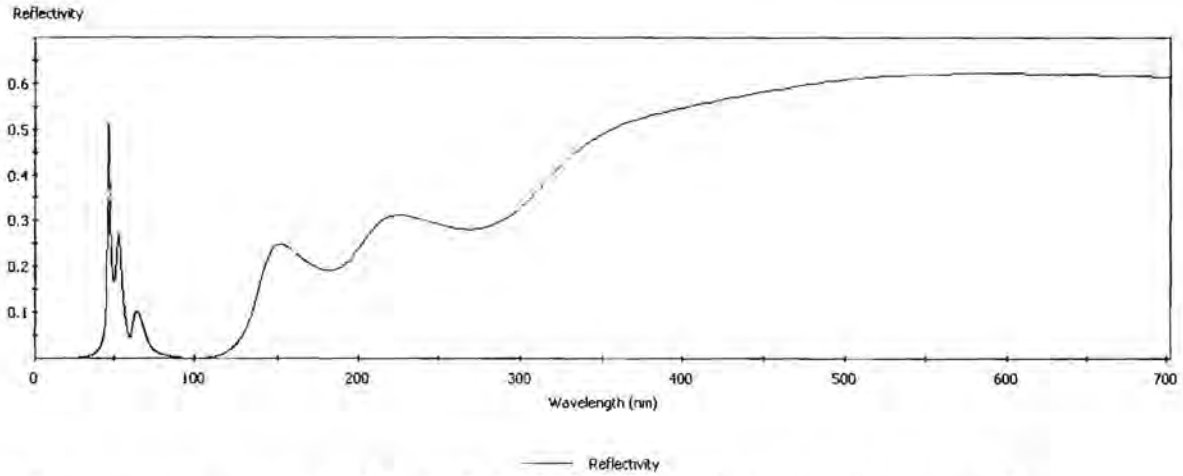
รูป 19 แสดงค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa
โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้ดีที่สุดมีค่าความยาวคลื่นประมาณ 57.5 nm



รูป 20 แสดงค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa
โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้ดีที่สุดมีค่าความยาวคลื่นประมาณ 53.5 nm



รูป 21 แสดงสภาพการสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa



รูป 22 แสดงสภาพการสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa

จากรูป 18 จะเห็นว่าในช่วงความดันตั้งแต่ 0 ถึง 3 GPa ค่าการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็นของโลหะสตรอนเทียมมีค่าใกล้เคียงกัน (ดูรูป 19 และ 20 ประกอบ) โดยการดูดกลืนแสงในช่วงนี้มีค่าสูงระดับหนึ่ง ซึ่งทำให้คาดเดาได้ว่าในช่วงความดันดังกล่าว เราควรจะมองเห็นโลหะสตรอนเทียมเป็นสีเทาและมีลักษณะทึบแสง เมื่อพิจารณาควบคู่กับสภาพสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ช่วงความยาวคลื่นต่างๆ (รูป 21 และ 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

เอกสารอ้างอิง

1. T. Bovonratanaraks, D. R. Allan, S. A. Belmonte, M. I. Mcmahon and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. B* **73**, 144112 (2006).
2. H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, *Phys. Lett. A* **100**, 191 (1984).
3. H. L. Skriver, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1768 (1982).
4. R. Ahuja, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **58**, 8152 (1998).
5. F. Jona and P. M. Marcus, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 4623 (2006).
6. R. H. Mutlu, *Phys. Rev. B* **54**, 16321 (1996).
7. V. L. Sliwko, P. Mohn, K. Schwarz and P. Blaha, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 799 (1996).
8. M. Winzenick and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **53**, 2151 (1996).
9. D. R. Allan, R. J. Nelmes, M. I. McMahon, S. A. Belmonte and T. Bovonratanaraks, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 236 (1998).
10. M. I. McMahon, T. Bovornratanaraks, D. R. Allan, S. A. Belmonte, and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. B* **61**, 3135 (2000).
11. A. Phusittrakool, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja and U. Pinsook, *Phys. Rev. B* **77**, 174118 (2008).
12. V.G. Vaks and A.Y. Trefilov, *Phys. Lett. A* **127**, 37 (1988).
13. V.G. Vaks, M.I. Katsnelson and A.V. Trefilov, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 1409 (1991).
14. Y. Xie, J.S.Tse and G. Zou, *Phys. Rev. B* **75**, 064102 (2007).
15. Y. Xie, Y.M. Ma and G.T. Zou, *New J. Phys.* **10**, 063022 (2008).
16. S. Mizobata, T. Matsuoka and K. Shimizu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, Suppl. A 23 (2007).
17. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993); G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
18. P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994); G. Kresse, and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
19. J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 13244 (1992).
20. F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
21. J. Donohue, *The Structure of the Elements*, New York: Wiley (1974).

22. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys vol 2*, Oxford: Pergramon (1967).
23. E. A. Brandes and G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed, Oxford: Butterworth-Heinemann (1992).
24. L. Pollack, J. P. Perdew, J. He, M. Marques, F. Nogueira and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **54**, 4519 (1996).
25. D. B. McWhan and A. Jayaraman, *Appl. Phys. Lett.* **3**, 129 (1963).
26. J. Mizuki and C. Stassis, *Phys. Rev B* **35**, 8372 (1985).
27. H. Katzke and P. Toledano, *Phys. Rev. B* **75**, 174103 (2007).

โครงการวิจัยสมบัติของกลุ่มโลหะนาโน

บทที่ 1 บทนำ

โครงการนี้ดำเนินการศึกษาโดยใช้วิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นโดยใช้เซตฐาน (basis set) แบบคลื่นระนาบ ทำการคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้างของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุโลหะทรานซิชันแถว 4d อันประกอบด้วย โครงสร้างของคลัสเตอร์, ความยาวพันธะเฉลี่ย, พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมและโครงสร้างอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์ โดยโครงสร้างที่นำมาคำนวณจะเลือกจากโครงสร้างที่หลากหลายแล้วจึงทำการหาโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุด (optimized structure) เมื่อทำการคำนวณสมบัติในคลัสเตอร์ของธาตุต่างๆแล้วจึงทำการเปรียบเทียบแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงสมบัติต่างๆของคลัสเตอร์ในธาตุแถวนี้เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของจำนวนอิเล็กตรอน โดยแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมและความยาวพันธะเฉลี่ยที่คำนวณได้อาจเกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะตามทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล (molecular orbital theory) นอกจากนี้จะทำการคำนวณสมบัติของคลัสเตอร์เหล่านี้ในธาตุที่อยู่ในหลักเดียวกับเงินคือ Cu และ Au เนื่องจากธาตุทั้งสองนี้มีโครงสร้างอิเล็กตรอนชั้นนอกแบบเดียวกับเงิน เพื่อที่จะช่วยให้สามารถแยกแยะคลัสเตอร์ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกันออกจากกันได้ในทางการทดลอง จึงได้ทำการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ (polarizability) ของโครงสร้างใน 2 มิติ และ 3 มิติ ของคลัสเตอร์เหล่านั้นด้วย

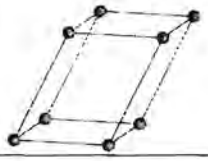
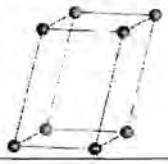
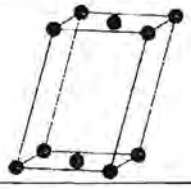
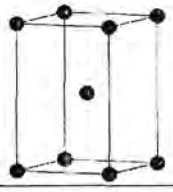
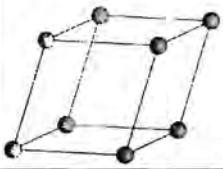
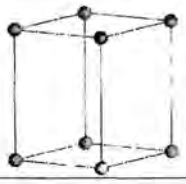
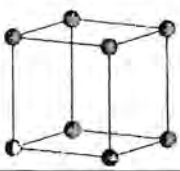
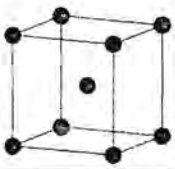
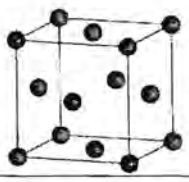
บทที่ 2 ทฤษฎีและเทคนิคการคำนวณ

ในส่วนนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยเชิงทฤษฎีประกอบด้วยโครงสร้างผลึกของวัสดุขนาดใหญ่และโครงสร้างอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุโลหะทรานซิชั่นแถว 4d รวมถึงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงสมบัติต่างๆของธาตุในแถวนี้ เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบและอธิบายสมบัติต่างๆที่พบในคลัสเตอร์ นอกจากนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory) ซึ่งเป็นทฤษฎีหลักที่ใช้ในการคำนวณสำหรับงานวิจัยชิ้นนี้และจะกล่าวถึงทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory) ซึ่งเป็นทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะภายในคลัสเตอร์และรวมถึงการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ (polarizability) ซึ่งจะทำการคำนวณเพื่อแยกแยะคลัสเตอร์ชนิดต่างๆที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกันออกจากกัน

โลหะทรานซิชั่นแถว 4d

โครงสร้างผลึกและการจัดเรียงอิเล็กตรอนในธาตุต่างๆ ส่งผลต่อสมบัติของธาตุเหล่านั้น ไม่ว่าจะเป็น สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงความร้อน สมบัติแม่เหล็ก สมบัติเชิงกล หรือสมบัติทางเคมี การศึกษาระบบที่เป็นคลัสเตอร์ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าวัสดุขนาดใหญ่ (Bulk material) แต่มีขนาดใหญ่กว่าอะตอม จึงควรมีความเข้าใจทั้งในโครงสร้างผลึกของวัสดุขนาดใหญ่และการจัดเรียงอิเล็กตรอนภายในอะตอม

ในส่วนของวัสดุขนาดใหญ่ได้มีการแบ่งระบบผลึกที่เกิดจากการเรียงตัวของอะตอมซ้ำๆกันโดยเรียกบริเวณนี้ว่า เซลล์หน่วย (unit cell) ซึ่งได้มีการแบ่งเซลล์หน่วยตามลักษณะของเซลล์เป็น 7 ชนิด ประกอบด้วย 1. ไตรคลินิก (triclinic) 2. โมโนคลินิก (monoclinic) 3. ออร์ธอรอมบิก (orthorhombic) 4. เตตระโกนอล (tetragonal) 5. ลูกบาศก์ (cubic) 6. ไตรโกนอลหรือรอมโบฮีดรอน (trigonal) 7. เฮกซะโกนอล (hexagonal) โดยในเซลล์หน่วยต่างชนิดกันจะมีตัวแปรที่ใช้กำหนดชนิดของผลึก เรียกว่า ค่าคงที่ของโครงผลึก (lattice constant) ที่ถูกกำหนดเป็นตัวอักษร a, b และ c นอกจากนี้ยังมีมุมที่สอดคล้องกับค่าคงที่โครงผลึกซึ่งประกอบด้วยมุม α, β และ γ เซตของตัวแปรทั้ง 6 นี้ จะเป็นตัวกำหนดระบบของผลึกในเซลล์หน่วยแสดงดังรูปที่ 2.1 นอกจากนี้ในแต่ละระบบผลึกยังมีตำแหน่งของอะตอมที่ต่างกันทำให้ระบบผลึกสามารถแบ่งย่อยได้อีกเป็นทั้งหมด 14 แบบ เรียกระบบผลึกนี้ว่า โครงผลึกบราเวส์ (Bravais lattices) ซึ่งแสดงในรูปที่ 1 เช่นเดียวกัน

ระบบผลึก 7 แบบ	โครงผลึกบราเวส์ 14 แบบ
ไตรคลินิก	
โมโนคลินิก	 
ออร์ธอรอมบิก	
เตตระโกนอล	
ไตรโกนอล	
เฮกซะโกนอล	
ลูกบาศก์	  

รูปที่ 1 โครงผลึกบราเวส์ (Bravais lattices) ทั้ง 14 แบบ

สำหรับธาตุที่จะนำมาศึกษาสำหรับงานวิจัยชิ้นนี้คือธาตุโลหะทรานซิชั่นในแถว 4d ซึ่งเป็นธาตุกลุ่มที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทอล 4d แตกต่างกัน โดยธาตุกลุ่มนี้ประกอบด้วย Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag และ Cd โครงสร้างผลึกของธาตุเหล่านี้มีความแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 1 [1,2]

ตารางที่ 1 โครงสร้างผลึก, ค่าความหนาแน่น, พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมและความยาวพันธะของธาตุทรานซิชันแถว 4d

ธาตุ	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
โครงสร้างผลึก	hcp	hcp	bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp	ccp	hcp
ความหนาแน่น (10^3 kg m^{-3})	4.48	6.51	8.58	10.22	11.50	12.36	12.42	12.00	10.50	8.65
พลังงานยึดเหนี่ยว (eV/atom)	4.37	6.25	7.57	6.82	6.85	6.74	5.75	3.89	2.95	1.16
ความยาวพันธะ (Å)	3.55	3.18	2.86	2.72	2.70	2.65	2.69	2.75	2.89	2.98

ตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าสำหรับธาตุในแถว 4d มีโครงสร้างผลึก 3 ชนิด ประกอบด้วยโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบซิดที่สุด (hcp), ลูกบาศก์แบบบอดีเซ็นเตอร์ (bcc) และ ลูกบาศก์แบบซิดที่สุด (ccp) จะเห็นว่าธาตุทรานซิชั่นในกลุ่มนี้มักจะมีโครงสร้างผลึกแบบซิดที่สุด (close-packed structure) ด้วยพันธะโลหะที่แข็งแรงจึงส่งผลให้โลหะทรานซิชันมักมีความหนาแน่นสูง โดยแนวโน้มความหนาแน่นของโลหะเหล่านี้จากซ้ายไปขวาของตารางธาตุจะค่อยๆเพิ่มขึ้นทีละน้อยจนถึงช่วงกลางแล้วจะค่อยๆลดลงในช่วงท้าย ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Cohesive energy) ของผลึกเหล่านี้ คือเมื่อโครงสร้างผลึกมีพลังงานยึดเหนี่ยวมากจะส่งผลให้ความหนาแน่นของผลึกมีค่าสูงตามไปด้วย เมื่อพิจารณาความยาวพันธะเฉลี่ยของวัสดุขนาดใหญ่จะพบว่ามีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของผลึก โดยเมื่อผลึกมีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงจะทำให้ความยาวพันธะของผลึกในธาตุนั้นสั้นลง ดังนั้นธาตุทั้งในทางซ้ายมือและขวามือของแถว 4d นี้จะมีความยาวพันธะสูงกว่าธาตุที่อยู่ตรงกลาง

สำหรับในกรณีของอะตอมในธาตุแถวนี้ จะพบว่าจำนวนอิเล็กตรอนชั้นนอกของธาตุในแถวนี้สำหรับออร์บิทอล 4d และ 5s จะมีไม่เท่ากัน เมื่อพิจารณาเฉพาะในออร์บิทอล d ซึ่งมีการเพิ่มขึ้นของอิเล็กตรอนในชั้นนี้จากซ้ายไปขวาของตารางธาตุ ออร์บิทอลนี้จะมีเลข orbital quantum number (l) เท่ากับ 2 ทำให้สามารถมี magnetic quantum number ได้ทั้งหมด 5 ค่าคือ -2, -1, 0, 1, 2 จากผลเฉลยของสมการชโรดิงเจอร์ในกรณีของอะตอมไฮโดรเจน เมื่อพิจารณาฟังก์ชันคลื่นในส่วนที่เกี่ยวข้องกับมุมซึ่งอยู่ในรูปฮาร์โมนิกทรงกลม (Spherical harmonic) $Y_l^m(\theta,\varphi)$ เมื่อค่า l = 2 ฟังก์ชันคลื่นที่ m ต่างๆจะมีรูปแบบดังนี้

$$Y_2^{-2}(\theta,\varphi)=\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin^2\theta e^{-2i\phi}$$

$$Y_2^{2}(\theta,\varphi)=\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin^2\theta e^{2i\phi}$$

$$Y_2^{-1}(\theta,\varphi)=\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi}$$

(11)

$$Y_2^{1}(\theta,\varphi)=\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\cos\theta e^{i\phi}$$

$$Y_2^{0}(\theta,\varphi)=\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(3\cos^2\theta-1\right)$$

จะเห็นว่าผลเฉลยที่เป็นจำนวนจริงจะพบใน $Y_2^0(\theta,\varphi)$ เท่านั้นดังนั้นฟังก์ชันคลื่นที่เหลือจึงจำเป็นต้องทำการรวมแบบ Linear superposition ของค่า $Y_l^m(\theta,\varphi)$ อื่นๆเพื่อให้ได้ฟังก์ชันที่เป็นค่าจริง ดังนั้นออร์บิทอล d จึงสามารถเขียนได้ทั้งหมด 5 ออร์บิทอลคือ

$$d_{xy}=\frac{1}{\sqrt{2}i}\left(Y_2^2-Y_2^{-2}\right)=\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin^2\theta\sin 2\phi$$

$$d_{yz}=\frac{1}{\sqrt{2}i}\left(Y_2^1-Y_2^{-1}\right)=\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi$$

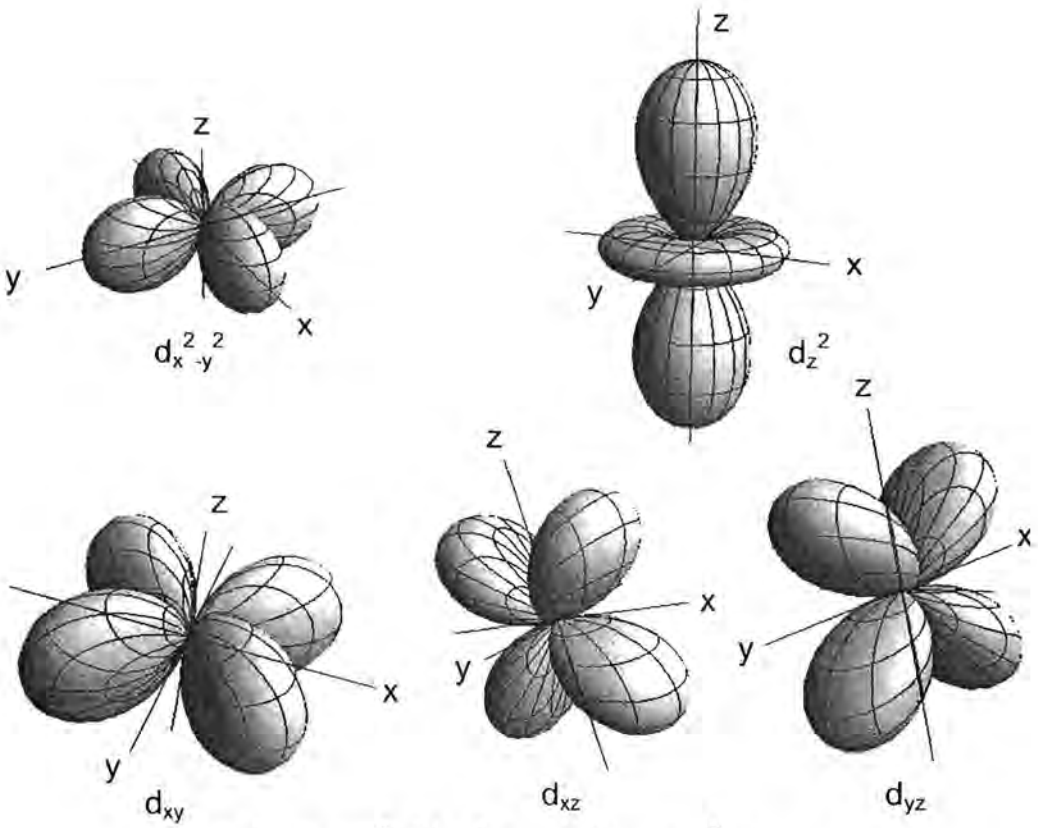
$$d_{xz}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_2^1+Y_2^{-1}\right)=\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$$

(12)

$$d_{x^2-y^2}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_2^2+Y_2^{-2}\right)=\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin^2\theta\cos 2\phi$$

$$d_{z^2}=Y_2^0=\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(3\cos^2\theta-1\right)$$

เมื่อนำออร์บิทอลเหล่านี้ไปวาดกราฟจะได้กราฟแสดงรูปร่างของออร์บิทอล d ทั้งหมด 5 แบบดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 รูปร่างฟังก์ชั่นคลื่นของออร์บิทอล d ทั้ง 5 แบบ

จากรูปที่ 49 จะเห็นว่าในออร์บิทอล d_{xy} จะมีลักษณะเป็นพู (lobe) 4 พู โดยวางตัวอยู่ระหว่างแกน x และ แกน y ส่วนออร์บิทอล d_{zx} และ d_{yz} จะมีลักษณะเช่นเดียวกันแต่จะมีการวางตัวอยู่ระหว่างแกน z กับแกน x และแกน y กับแกน z ตามลำดับ สำหรับออร์บิทอล $d_{x^2-y^2}$ พูทั้งสี่จะวางตัวอยู่ในแกน x และ y และออร์บิทอล d อันที่ 5 คือ d_{z^2} จะมีลักษณะแตกต่างออกไปคือมีสองพูอยู่บนแกน z และมีวงแหวนในระนาบ xy อยู่ตรงกลาง

สำหรับการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆ โดยทั่วไปจะจัดเรียงโดยเป็นไปตามหลักการ 3 ข้อดังนี้

1. หลักการกีดกันเพาลี (Pauli Exclusion Principle) มีใจความว่าในอะตอมเดียวกันจะมีอิเล็กตรอนที่มีเลขควอนตัมทั้ง 4 (n, l, m_l, m_s) ซ้ำกันไม่ได้

2. หลักของอาฟบาว (Aufbau Principle) คืออิเล็กตรอนจะถูกบรรจุในออร์บิทอลที่มีพลังงานต่ำสุดจนเต็มก่อน แล้วจึงบรรจุในชั้นที่สูงขึ้นต่อไปตามลำดับ

3. กฎของฮุนด์ (Hund's Rule) ซึ่งมีใจความว่าเมื่อมีการดีเจนเนอเรตของออร์บิทอลอิเล็กตรอนจะกระจายอยู่เดี่ยวๆในแต่ละออร์บิทอลก่อนโดยมีสปินในทิศเดียวกัน เมื่อ

ออร์บิทอลต่างๆมีอิเล็กตรอนครบแล้วอิเล็กตรอนตัวต่อไปจะเข้าไปจับคู่โดยมีสปินตรงข้ามกัน

อย่างไรก็ตามยังมีธาตุโลหะทรานซิชันบางชนิดที่มีโครงสร้างอิเล็กตรอนไม่เป็นไปตามหลักของอาฟบาว การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุโลหะแถว 4d แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 โครงสร้างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุโลหะแถว 4d

ธาตุ	โครงสร้างอิเล็กตรอน	แผนภูมิอิเล็กตรอน					
		5s	4d				
Y	[Kr] $5s^2$ $4d^1$	↑↓	↑				
Zr	[Kr] $5s^2$ $4d^2$	↑↓	↑	↑			
Nb	[Kr] $5s^1$ $4d^4$	↑	↑	↑	↑	↑	
Mo	[Kr] $5s^1$ $4d^5$	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Tc	[Kr] $5s^2$ $4d^5$	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
Ru	[Kr] $5s^1$ $4d^7$	↑	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
Rh	[Kr] $5s^1$ $4d^8$	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
Pd	[Kr] $4d^{10}$		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Ag	[Kr] $5s^1$ $4d^{10}$	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Cd	[Kr] $5s^2$ $4d^{10}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

จากตารางที่ 2 จะเห็นว่าสำหรับธาตุในแถวนี้จะมีจำนวนอิเล็กตรอนในชั้น 4d เพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวาตั้งแต่ Y ซึ่งมีอิเล็กตรอนในชั้น 4d 1 ตัว จนไปถึง Cd ซึ่งมีอิเล็กตรอนเต็มทั้งในชั้น 4d และ 5s โดยในช่วงแรกของแถวธาตุต่างๆ เช่น Y, Zr จะมีอิเล็กตรอนวงนอกเพื่อสร้างพันธะในจำนวนน้อยแล้วจึงเพิ่มขึ้นเรื่อยๆในธาตุถัดมาช่วงกลางแถว ส่วนทางขวาของตารางธาตุจะพบว่าธาตุอย่าง Pd, Ag และ Cd จะมีอิเล็กตรอนเต็มชั้น 4d ทั้งสิ้น แตกต่างกันแต่จำนวนอิเล็กตรอนในชั้น 5s เท่านั้น โดยเฉพาะใน Cd จะมีการเติมอิเล็กตรอนจนเต็มทุกชั้นจึงทำให้เป็นอะตอมที่ค่อนข้างเสถียร

เมื่อพิจารณาแนวโน้มของรัศมีอะตอมซึ่งนิยามจากครึ่งหนึ่งของระยะทางระหว่างนิวเคลียสของสองอะตอม และเป็นปริมาณที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างอิเล็กตรอนของแต่ละธาตุโดยตรง จะพบว่ารัศมีอะตอมของธาตุในแถว 4d จะมีค่าลดลง ขณะที่เลขอะตอมของธาตุเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นนี้จะมีอิเล็กตรอนไปบรรจุออร์บิทอลชั้น 4d เพิ่มขึ้นจนกระทั่ง เมื่อถึงธาตุ Ru รัศมีอะตอมจึงเริ่มเพิ่มขึ้นเนื่องจากอิเล็กตรอนในระดับพลังงานย่อย 4d สามารถกำบัง (shield) อิเล็กตรอนชั้นนอกที่อยู่ในระดับพลังงาน 5s ได้ ทำให้แรงดึงดูด

ของนิวเคลียสต่ออิเล็กตรอนชั้น 5s ลดลง เป็นผลให้ขนาดอะตอมใหญ่ขึ้น จะเห็นได้ว่า แนวโน้มรัศมีของอะตอมนี้มีลักษณะใกล้เคียงกับแนวโน้มของความยาวพันธะเฉลี่ยในวัสดุขนาดใหญ่ดังแสดงในตารางที่ 1 โดยขนาดรัศมีอะตอมของธาตุในแถว 4d แสดงดังตารางที่ 3 [2]

ตารางที่ 3 รัศมีอะตอมของธาตุทรานซิชันแถว 4d

ธาตุ	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
รัศมีอะตอม (Å)	1.8	1.55	1.45	1.45	1.35	1.3	1.35	1.4	1.6	1.55

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (DFT)

งานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการคำนวณหาปริมาณต่างๆ ของคลัสเตอร์โดยใช้วิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่มีพื้นฐานจากทฤษฎีควอนตัม (Quantum theory) ซึ่งเป็นการคำนวณแบบหลายอนุภาค สำหรับในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงความสำคัญและรายละเอียดการพัฒนารวมไปถึงการนำวิธี ฟังก์ชันนัลความหนาแน่นไปใช้พอสังเขป โดยการคำนวณนี้สามารถนำไปสู่พลังงานรวมของระบบซึ่งสามารถบ่งบอกเสถียรภาพของคลัสเตอร์ชนิดต่างๆได้
จากกลศาสตร์ควอนตัม เมื่อมีการนำมาใช้ในการแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาค จะเริ่มจากการพิจารณาสมการชโรดิงเจอร์ที่ไม่ขึ้นกับเวลาดังนี้

$$\hat{H}\Psi(\bar{x}_1,\bar{x}_2,.....,\bar{x}_N)=E\Psi(\bar{x}_1,\bar{x}_2,.....,\bar{x}_N) \quad (1)$$

เมื่อ H คือ ตัวดำเนินการแฮมิลโทเนียน (Hamiltonion) และ Ψ คือ เซตของคำตอบหรือสถานะเจาะจง (Eigenstate) ของแฮมิลโทเนียนนั้น E คือ ค่าเจาะจง (Eigenvalue) ซึ่งเป็นจำนวนจริงและสอดคล้องกับสมการไอเกน จากสมการ 1 จะเห็นว่า ในส่วนของฟังก์ชันคลื่นมีความซับซ้อนมาก ถ้าระบบประกอบด้วยอนุภาค N ตัว เมื่อพิจารณาเฉพาะฟังก์ชั่นคลื่นส่วนของตำแหน่งพบว่าฟังก์ชันคลื่นนี้จะมีระดับขั้นความเสรีถึง 3 N ซึ่งฟังก์ชันคลื่นที่เกี่ยวข้องกับทั้งตำแหน่งและสปินของอิเล็กตรอนในระบบนี้สามารถเขียนได้ดังสมการ 2

$$\Psi(\bar{x}_1,\bar{x}_2,...,\bar{x}_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(\bar{x}_1) & \psi_2(\bar{x}_1) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_1)\\ \psi_1(\bar{x}_2) & \psi_2(\bar{x}_2) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_2)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \psi_1(\bar{x}_N) & \psi_2(\bar{x}_N) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_N)\end{vmatrix} \quad (2)$$

เมื่อพิจารณาในส่วนของแฮมิลโทเนียนจะพบว่าแฮมิลโทเนียนของระบบหลายอนุภาคสามารถเขียนได้ดังสมการ 3

$$\hat{H}=\sum_i\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\sum_I\frac{e^2Z_I}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_I\right|}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|}\right]-\frac{\hbar^2}{2M}\sum_I\nabla_I^2+\frac{1}{2}\sum_{I,J}\frac{Z_IZ_Je^2}{\left|\vec{R}_I-\vec{R}_J\right|} \quad (3)$$

โดยที่ M และ m คือ มวลของนิวเคลียสและมวลของอิเล็กตรอน ตามลำดับ

R และ r คือ ตำแหน่งของนิวเคลียสและตำแหน่งของอิเล็กตรอน ตามลำดับ

จากสมการที่ 3 เทอมแรกคือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน ถัดมาเป็นพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส, พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน, พลังงานจลน์ของนิวเคลียสและพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าแฮมิลโทเนียนตัวนี้มีความซับซ้อนมาก ทำให้ไม่สามารถแก้ปัญหาได้โดยตรง บอร์นและออพเปนไฮเมอร์ (Born and Oppenheimer) [3] ได้เสนอแนวคิดการประมาณแฮมิลโทเนียนตัวนี้ โดยมองว่านิวเคลียสหยุดนิ่ง เมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน ทำให้สามารถประมาณได้ว่า พลังงานจลน์ของนิวเคลียสมีค่าเป็นศูนย์และพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสเป็นค่าคงที่ เรียกการประมาณนี้ว่า การประมาณของบอร์น-ออพเปนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) ทำให้แฮมิลโทเนียนสามารถลดรูปดังสมการ 4

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\nabla_i^2-\sum_{i,I}\frac{e^2Z_I}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_I\right|}+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|} \quad (4)$$

อย่างไรก็ตาม การที่แฮมิลโทเนียนลดรูปเหลือ 3 เทอม ก็ยังไม่สามารถนำมาแก้ปัญหาได้โดยตรงเนื่องจากเทอมอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนยังมีความซับซ้อนอยู่มาก ในปี 1920 โทมัสและเฟอร์มี (Thomas and Fermi) [4, 5] จึงเสนอแนวคิดสำคัญ คือ การพิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนการพิจารณาฟังก์ชันคลื่นในระบบอิเล็กตรอนแก๊ส โดยสมการพลังงานของโทมัสและเฟอร์มีประกอบด้วย 4 เทอม เทอมแรกคือเทอมพลังงานจลน์ซึ่งเขียนได้เป็น

$$T[n]=\int d^3r\,\frac{\hbar^2}{2m}\frac{3}{5}\left(3\pi^2\right)^{2/3}n^{5/3}\left(\vec{r}\right) \quad (5)$$

เมื่อ $n\left(\vec{r}\right)$ คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

เทอมถัดมาคือพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส สามารถเขียนในรูปของความหนาแน่นได้ดังนี้

$$E_{ext}[n]=\int d^3r n\left(\vec{r}\right)V_{ext}\left(\vec{r}\right) \quad (6)$$

ต่อมาจะเป็นสองเทอมซึ่งได้จากการประมาณของฮาทรีและฟอร์ค โดยเทอมแรกเป็นพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ

$$\frac{1}{2}\int d^3r d^3r'\frac{e^2n\left(\vec{r}\right)n\left(\vec{r}'\right)}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} \quad (7)$$

และเทอมสุดท้ายเป็นเทอมของพลังงานแลกเปลี่ยน (Exchange energy) เขียนได้เป็น

$$\varepsilon_{xc} = -\int d^3r \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2 n^{4/3}(\vec{r}) \tag{8}$$

เมื่อรวมเทอมทั้งหมดเข้าด้วยกันก็จะได้สมการพลังงานของระบบอิเล็กตรอนแก๊สซึ่งเป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนตามแนวคิดของโทมัสและเฟอร์มี

$$E^{TF}[n] = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{3}{5}\left(3\pi^2\right)^{2/3}\int d^3r n^{5/3}(\vec{r}) + \int d^3r n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2}\int d^3r d^3r' \frac{e^2 n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - \int d^3r \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2 n^{4/3}(\vec{r}) \tag{9}$$

จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีเพียง 3 ระดับขั้นความเสรี ซึ่งแนวคิดนี้สามารถลดความซับซ้อนของระบบลงได้เป็นอย่างมาก สำหรับความหนาแน่นที่แท้จริงของระบบ เฟอร์มีได้เสนอว่าสามารถหาได้จากการหาค่าต่ำสุดของพลังงานซึ่งเป็นไปตามเงื่อนไข

$$\int d^3r n(\vec{r}) = N \tag{10}$$

ทำได้โดยการสร้าง ลากรานจ์ฟังก์ชันนัล (Lagrange functional) ดังนี้

$$L[n] = E^{TF}[n] + \lambda\left(N - \int d^3r n(\vec{r})\right) \tag{11}$$

เมื่อ λ คือ ตัวคูณลากรานจ์ จากนั้นจึงทำ Functional derivative เพื่อหาพลังงานต่ำสุดดังแสดงในสมการที่ 12

$$\frac{\delta L[n]}{\delta n} = 0 \tag{12}$$

ผลจากการทำ Functional derivative จะเป็นไปตามสมการที่ 13

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\right)^{2/3} n^{2/3}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2 n^{1/3}(\vec{r}) = \lambda \tag{13}$$

จากสมการที่ 13 จะเห็นได้ว่าสมการอยู่ในรูปแบบที่ง่ายขึ้นและเป็นสมการที่ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน อย่างไรก็ตามแนวคิดของโทมัสและเฟอร์มีนี้ยังคงเป็นไปไม่ได้ในทางปฏิบัติอีกทั้งยังเป็นการพิจารณาในระบบอิเล็กตรอนแก๊สเท่านั้นจึงทำให้ยังขาดข้อมูลของระบบตามความเป็นจริงอยู่มาก แต่แนวคิดนี้ก็นับเป็นรากฐานในทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นซึ่งมีการพิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นตัวแปรพื้นฐานสำหรับการแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคแทนการพิจารณาฟังก์ชันคลื่น การเปลี่ยนแปลงนี้ได้ลดความยุ่งยากของปัญหาลงอย่างมาก หลังจากนั้น ในปี ค.ศ. 1964 โฮเฮนเบิร์กและโคห์น (Hohenberg and Kohn) [6] ได้พยายามพัฒนาแนวคิดนี้โดยสร้างทฤษฎีบทขึ้นมา 2 ข้อ ประกอบด้วย

1. พลังงานศักย์ของระบบจะเป็นฟังก์ชันนัลแบบหนึ่งต่อหนึ่งของความหนาแน่นอิเล็กตรอน

จากหลักการข้อแรกนี้ทำให้ทราบว่า เมื่อต้องการแก้สมการชโรดิงเจอร์สามารถทำได้โดย หาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนที่การหาฟังก์ชันคลื่นได้ ซึ่งการกระทำ

เช่นนี้จะสามารถลดมิติของปัญหาลงไปได้อย่างมาก แต่หลักข้อแรกนี้ก็มิได้ให้ข้อมูลเกี่ยวกับวิธีการหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจึงจำเป็นต้องพึ่งหลักข้อที่สองซึ่งมีใจความว่า

2. ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แท้จริงของระบบเกิดจากค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบ

จากหลักการข้อนี้ทำให้เราทราบว่าเราสามารถเปลี่ยนค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจนกระทั่งได้พลังงานต่ำสุด และค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นเป็นค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ถูกต้อง อย่างไรก็ตามโฮเฮนเบิร์กและโคห์นก็ยังไม่สามารถหาฟังก์ชันนัลนั้นในรูปแบบชัดแจ้งได้ จากแนวคิดของโฮเฮนเบิร์กและโคห์นสามารถเขียนพลังงานรวมของระบบในรูปฟังก์ชันนัลแยกเป็นสองส่วนได้ดังนี้

$$E\left[n(\vec{r})\right] = E_{known}\left[n(\vec{r})\right] + E_{XC}\left[n(\vec{r})\right] \tag{14}$$

โดย E_{known} เป็นเทอมที่สามารถเขียนได้ในรูปแบบเชิงวิเคราะห์ ส่วนผลทุกอย่างนอกเหนือจากนั้นจะรวมอยู่ในเทอม E_{XC} โดยเทอม E_{known} สามารถแยกได้เป็นสี่ส่วนดังนี้

$$\begin{aligned} E_{known}\left[n(\vec{r})\right] &= -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \int d^3r \psi_i^* \nabla^2 \psi_i + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) \\ &+ \frac{e^2}{2}\iint d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{ion} \end{aligned} \tag{15}$$

โดยเทอมทางขวามือ เทอมแรกคือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน ส่วนเทอมที่สองคือ อันตรกิริยาคูลอมบ์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส และเทอมที่สามคือ อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน ส่วนเทอมสุดท้ายเป็น อันตรกิริยาคูลอมบ์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส ในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (E_{XC}) เป็นเทอมที่ไม่สามารถหาค่าได้แบบแม่นตรง ในงานวิจัยนี้เลือกวิธีการประมาณแบบผลต่างทั่วไป (GGA-Generalized Gradient Approximation) [7] ซึ่งสามารถเขียนในรูปทั่วไปได้ดังนี้

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}\left(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})\right) \tag{16}$$

โดยฟังก์ชันนัลที่เลือกใช้เป็นชนิด PBE (Perdew, Burke, and Ernzerhof) [4] ซึ่งประกอบด้วยส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยนและพลังงานสหสัมพันธ์ดังสมการ

$$E_{XC} = E_X + E_C \tag{17}$$

โดยในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยนสามารถเขียนได้ดังนี้

$$E_C^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) [\varepsilon_c^{unif}(r_s,\zeta) + H(r_s,\zeta,t)] \tag{18}$$

เมื่อ ε_c^{unif} คือพลังงานสหสัมพันธ์ต่ออนุภาคของ Uniform electron gas และ $H(r_s,\zeta,t)$ สามารถเขียนได้เป็น

$$H = \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\gamma\phi^3 \ln\left\{1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2\left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4}\right]\right\} \tag{19}$$

เมื่อ $t=\frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}$; $k_s=\left(\frac{4}{\pi}k_F\right)^{\frac{1}{2}}$; $k_F=(3\pi n)^{\frac{1}{3}}$ และ

$$A=\frac{\beta}{\gamma}\left[\exp\left\{-\varepsilon_c^{unif}/\left(\gamma\phi^3e^2/a_0\right)\right\}-1\right]^{-1} \tag{20}$$

สำหรับในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยนสามารถเขียนได้ในรูปทั่วไปดังนี้

$$E_X^{GGA}[n(\bar{r})]=\int d^3r n(\bar{r})\varepsilon_X^{unif}\left(n(\bar{r})\right)F_X(s) \tag{21}$$

โดยที่ ε_x^{unif} คือพลังงานแลกเปลี่ยนต่ออนุภาคของ Uniform electron gas ซึ่งมีค่าดังสมการที่ 22

$$\varepsilon_x^{unif}=-3e^2k_F/4\pi \tag{22}$$

และฟังก์ชัน $F_X(s)$ สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 23

$$F_X(s)=1+\kappa-\frac{\kappa}{1+\mu s^2/\kappa} \tag{23}$$

เมื่อ $s=\frac{|\nabla n|}{2k_F n}$ และ $\mu=\beta\left(\pi^2/3\right)=0.21951$; $\kappa=0.804$

โดยค่าพลังพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบการประมาณแบบผลต่างทั่วไป ชนิด PBE สามารถเขียนรวมกันได้เป็นดังสมการที่ 24

$$E_{XC}^{GGA}[n(\bar{r})]=\int d^3r n(\bar{r})\varepsilon_X^{unif}\left(n(\bar{r})\right)F_{XC}\left(r_s,\zeta,s\right) \tag{24}$$

หลังจากนั้นโคห์นและชาม (Kohn and Sham) [54] ได้ทำการหาค่าต่ำสุดของสมการ 24 และได้สมการที่มีรูปร่างคล้ายกับสมการชโรดิงเจอร์ เรียกสมการนี้ว่า สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation) จากแนวคิดนี้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นจึงสามารถนำมาใช้งานได้จริงในทางปฏิบัติ สมการโคห์น-ชามมีรูปแบบดังแสดงในสมการที่ 25

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_{eff}(\bar{r})\right]\varphi_i(\bar{r})=\varepsilon_i\varphi_i(\bar{r}) \tag{25}$$

จะเห็นว่าสมการนี้เป็นการแก้ปัญหาของระบบที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ในศักย์ยังผล (Effective potential) $V_{eff}(\bar{r})$ เท่านั้น โดยเทอมศักย์ยังผลนี้ประกอบด้วยเทอมดังแสดงในสมการ 26

$$V_{eff}(\bar{r})=V_{ext}(\bar{r})+V_H(\bar{r})+V_{XC}(\bar{r}) \tag{26}$$

เทอมแรกทางขวามือของสมการ 26 คือ ศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียสและอิเล็กตรอน ส่วนเทอมที่สองแทนศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนและเทอมสุดท้ายถูกนิยามเป็นเทอมของการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (Exchange-Correlation) เมื่อพิจารณาสมการโคห์น-ชาม จะพบว่าเราไม่สามารถแก้สมการโดยวิธีทั่วไปได้ เนื่องจากแฮมิลโทเนียนในสมการโคห์น-ชามขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนก็ขึ้นกับฟังก์ชันคลื่น และการจะได้ฟังก์ชันคลื่นก็จำเป็นจะต้องรู้แฮมิลโทเนียนของระบบก่อน ทำให้วิธีที่เหมาะสมสำหรับการแก้สมการนี้ คือวิธีทำซ้ำ (Iterative) โดยวิธีการเซลคอนซิสแตนฟิลด์

(Self-consistent field) สำหรับขั้นตอนการแก้สมการโคห์น-ชาม เริ่มจากการกระจายฟังก์ชันคลื่น $\varphi_i(\vec{r})$ ให้อยู่ในรูป basis function ดังสมการ 27

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{i\mu}\chi_{\mu}(\vec{r}) \tag{27}$$

เมื่อ $\chi_{\mu}(\vec{r})$ คือ เซตฐาน (basis set) ที่เลือกและ $c_{i\mu}$ เป็นค่าสัมประสิทธิ์ของฐาน (basis) นั้นๆ โดยค่าเริ่มต้นของค่า $c_{i\mu}$ เหล่านี้เกิดจากการสุ่มตัวเลขขึ้นมา แล้วจึงนำมาคำนวณหาค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนเริ่มต้นจากสมการ

$$n(\vec{r}) = \sum_{i} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \tag{28}$$

จากนั้นจึงนำฐานที่ได้กำหนดไว้ไปสร้างองค์ประกอบของเมทริกซ์ $F_{\mu\nu}$ ซึ่งนิยามโดย

$$F_{\mu\nu} = \int d^3r \chi_{\mu}^{*}(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + V_{xc}(\vec{r}) \right) \chi_{\nu}(\vec{r}) \tag{29}$$

และสร้าง Overlap matrix $S_{\mu\nu}$ จากสมการ

$$S_{\mu\nu} = \int d^3r \chi_{\mu}^{*}(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) \tag{30}$$

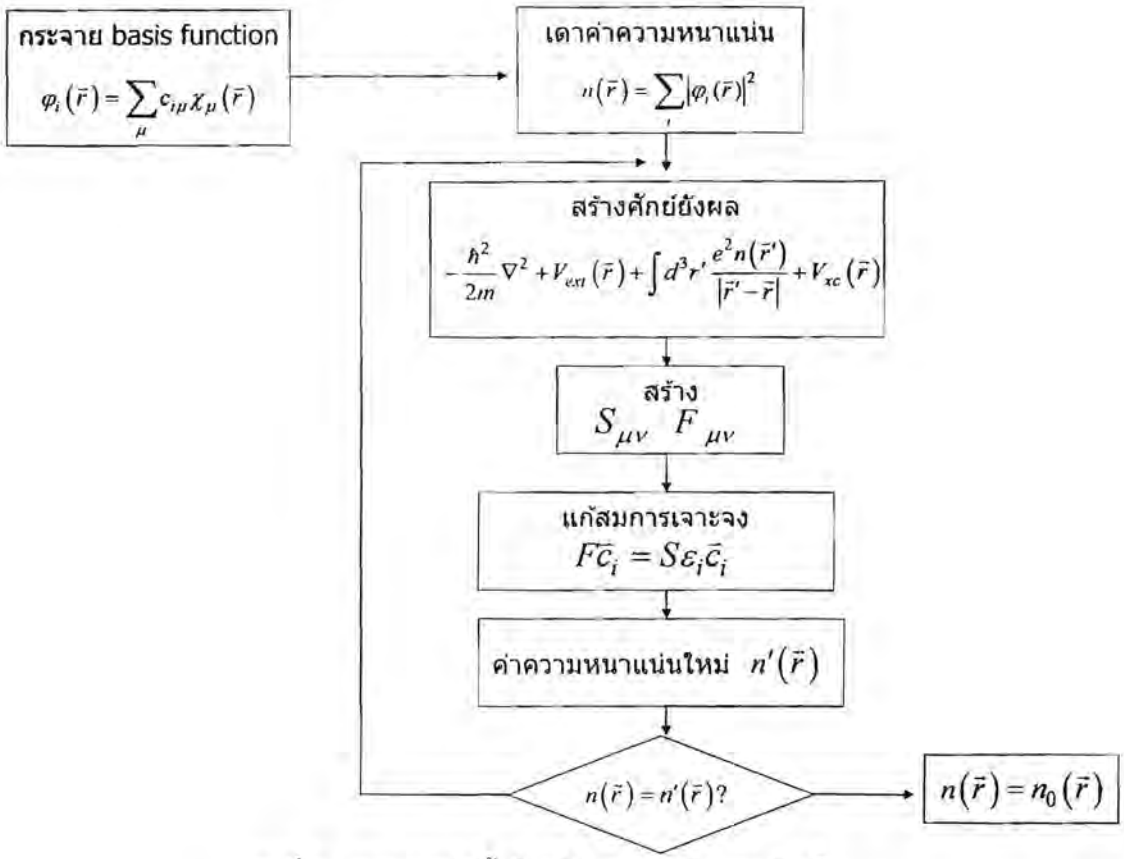
จากนั้นจึงแก้สมการปัญหาค่าเจาะจงทั่วไป (Generalized eigen value problem)

$$F\vec{c}_i = S\varepsilon_i\vec{c}_i \tag{31}$$

ซึ่งเขียนในรูปเมทริกซ์ ได้ดังนี้

$$\begin{pmatrix} F_{11} & \cdots & F_{1\nu} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{\mu 1} & \cdots & F_{\mu\nu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ \vdots \\ c_{in} \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1\nu} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{\mu 1} & \cdots & S_{\mu\nu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ \vdots \\ c_{in} \end{pmatrix} \tag{32}$$

หลังจากการแก้สมการปัญหาค่าเจาะจงทั่วไปแล้วจะได้เซตคำตอบของ $\{c_i\}$ เพื่อนำไปสร้างฟังก์ชั่นคลื่นตัวใหม่ได้จากสมการ 27 แล้วจึงทำการรวมฟังก์ชั่นคลื่นทั้งหมดเพื่อให้ได้ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่จากสมการ 28 หลังจากนั้นจึงเปรียบเทียบความหนาแน่นอิเล็กตรอนใหม่กับความหนาแน่นอิเล็กตรอนเดิม ถ้าความหนาแน่นมีค่าไม่ต่างจากเดิม ค่าความหนาแน่นนั้นจะเป็นค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น ซึ่งก็คือความหนาแน่นที่แท้จริงของอิเล็กตรอน แล้วจึงนำความหนาแน่นนั้นไปคำนวณหาพลังงานรวมในสถานะพื้นของระบบจากสมการที่ 25 แต่หากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทั้งสองต่างกัน ต้องมีการปรับปรุงค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนแล้วจึงนำไปสร้างศักย์ยังผลเพื่อเข้าสู่กระบวนการทำซ้ำต่อไปจนกว่าค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนลู่เข้าถึงค่าที่กำหนดไว้ กระบวนการทำซ้ำเช่นนี้เรียกว่าวิธีเซลคอนซิสแตนฟิลด์ สามารถสรุปเป็นแผนภาพได้ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 แสดงการทำซ้ำด้วยวิธีเซลคอนซิสแตนฟิลด์

สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ชุดคำสั่งที่ใช้ในการคำนวณคือ CAmbridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [10] ซึ่งทำการคำนวณระบบในลักษณะที่เป็นคาบและมีการใช้ฟังก์ชันคลื่นเป็นคลื่นระนาบ (plane wave) ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) ดังสมการ

$$\begin{aligned}\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= u_{\vec{k}}(\vec{r})\exp[i\vec{k}.\vec{r}] \\ &= \left\{\sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}\exp[i\vec{G}.\vec{r}]\right\}\exp[i\vec{k}.\vec{r}] \\ &= \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}+\vec{k}}\exp[i(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}]\end{aligned} \tag{33}$$

เมื่อ $\vec{k}$ คือ เวกเตอร์คลื่น(wave vector)

$\vec{G}$ คือ เวกเตอร์ของแลตทิซส่วนกลับ(Reciprocal lattice vector) นิยามโดย $\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$ โดยค่า m_i เป็นตัวเลข และ b_i เป็นเวกเตอร์โครงผลึกในปริภูมิส่วนกลับซึ่งมีความสัมพันธ์กับเวกเตอร์โครงผลึกในปริภูมิจริงดังนี้

$$\vec{b}_1 = 2\pi\frac{\vec{a}_2\times\vec{a}_3}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)}, \vec{b}_2 = 2\pi\frac{\vec{a}_3\times\vec{a}_1}{\vec{a}_2\cdot(\vec{a}_3\times\vec{a}_1)}, \vec{b}_3 = 2\pi\frac{\vec{a}_1\times\vec{a}_2}{\vec{a}_3\cdot(\vec{a}_1\times\vec{a}_2)} \tag{34}$$

จากสมการ 45 พบว่าการที่จะคำนวณผลเฉลย แม้เพียงแค่ใน k point ค่าเดียวต้องทำการรวมค่า G ที่เป็นไปได้ในจำนวนไม่จำกัด ซึ่งในทางปฏิบัติแล้วเป็นไปไม่ได้ แต่จาก

รูปแบบของสมการผลเฉลยนี้ทำให้เราเห็นว่า ผลเฉลยแสดงในรูปคลื่นระนาบซึ่งเหมือนกับในกรณีของการแก้ในสมการชโรดิงเจอร์ ในกรณีของอนุภาคอิสระซึ่งผลเฉลยอยู่ในรูปของพลังงานจลน์

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{G} + \vec{k}\right|^2 \tag{35}$$

เมื่อพิจารณาว่าผลเฉลยที่มีพลังงานต่ำจะมีความหมายในทางฟิสิกส์มากกว่าผลเฉลยที่พลังงานสูง ดังนั้นจึงทำการตัดค่าผลรวมแบบไม่จำกัดเทอมในสมการ 35 เหลือเพียงผลเฉลยที่มีพลังงานจลน์ต่ำกว่าค่า

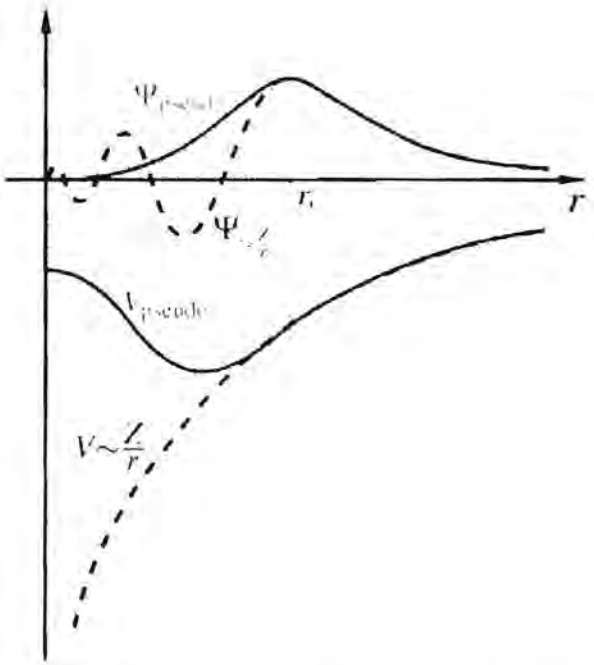
$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m}\vec{G}_{cut}^2 \tag{36}$$

การรวมแบบไม่จำกัดเทอม จึงถูกลดรูปเป็น

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{G}+\vec{k}|<G_{cut}} c_{\vec{G}+\vec{k}} \exp[i(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}] \tag{37}$$

โดยค่า E_{cut} ที่แสดงข้างต้นคือ ค่าตัวแปรที่สำคัญตัวหนึ่งในการคำนวณโดยวิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ซึ่งเรียกว่า พลังงานคัทออฟฟ์ (cutoff energy) ที่จะบอกจำนวนฟังก์ชันคลื่นที่ใช้ในการคำนวณ

นอกจากนี้พบว่า ในการแก้สมการโคห์น-ชาม อิเล็กตรอนในบริเวณใกล้นิวเคลียสของอะตอมจำเป็นต้องใช้ฟังก์ชันคลื่นที่มีความถี่สูง ซึ่งการจะสร้างฟังก์ชันคลื่นที่มีลักษณะดังกล่าวจำเป็นต้องใช้ค่าพลังงานคัทออฟฟ์สูงมาก อีกทั้งบริเวณอิเล็กตรอนวงในมักไม่มีความเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาเคมีและสมบัติทางฟิสิกส์ของวัสดุ จึงมีการเสนอแนวคิดของศักย์เทียม (pseudopotential) ขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ.1959 โดยการแทนฟังก์ชันคลื่นจริงด้วยฟังก์ชันคลื่นเทียม (pseudo-wavefunction) และแทนศักย์ยังผลด้วยศักย์เทียมเพื่อลดความยุ่งยากในการคำนวณอิเล็กตรอนในบริเวณนี้ ลักษณะของศักย์เทียมแสดงดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทุกตัวและศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน (เส้นประ) จะถูกประมาณค่าด้วยฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียม (เส้นทึบ) ที่ระยะ $r < r_c$ ซึ่งเป็นระยะที่พิจารณาว่าอิเล็กตรอนที่ระยะดังกล่าวทำหน้าที่เป็นอิเล็กตรอนแกน (core electron)

หลังจากสามารถคำนวณพลังงานรวมของระบบได้แล้ว ฟังก์ชันคลื่นจากการคำนวณด้วยวิธีเซลคันซิสแตนฟิลด์ยังสามารถนำมาใช้สำหรับการหาตำแหน่งที่เหมาะสมที่สุดของการจัดวางอะตอม ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีพลังงานรวมต่ำสุด คือ ตำแหน่งที่แรงกระทำต่ออะตอมแต่ละตัวเข้าใกล้ศูนย์ เริ่มจากนิยามของแรงซึ่งเขียนได้ตามสมการที่ 38

$$F = -\nabla_R \langle E \rangle \tag{38}$$

โดยอาศัยทฤษฎีของเฮลมาน-ฟายแมน (Hellmann-Feynman theorem) สามารถคำนวณแรงที่กระทำต่ออะตอมตัวที่ i ได้ดังสมการที่ 39

$$\begin{aligned}\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\lambda} &= \left\langle\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\middle| H|\psi\right\rangle + \langle\psi|\frac{\partial H}{\partial\lambda}|\psi\rangle + \langle\psi|H\left|\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\right\rangle \\ &= E\left\{\left\langle\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\middle|\psi\right\rangle + \left\langle\psi\middle|\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\right\rangle\right\} + \langle\psi|\frac{\partial H}{\partial\lambda}|\psi\rangle \\ &= E\frac{\partial\langle\psi|\psi\rangle}{\partial\lambda} + \langle\psi|\frac{\partial H}{\partial\lambda}|\psi\rangle = \langle\psi|\frac{\partial H}{\partial\lambda}|\psi\rangle\end{aligned} \tag{39}$$

เมื่อพิจารณาตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนของโคห์น-ชามจากสมการที่ 40

$$\hat{H}(r,R) = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{e\text{-}e}(r) + V_{ion\text{-}e}(r,R) + V_{XC}(r) + V_{ion\text{-}ion}(R) \tag{40}$$

จะพบว่ามีเพียงส่วนของพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสและนิวเคลียสกับนิวเคลียสเท่านั้นที่ขึ้นกับตำแหน่งของนิวเคลียส ดังนั้นแรงที่กระทำต่อนิวเคลียสของแต่ละอะตอมจึงคำนวณได้จากสมการ

$$F = -\langle \nabla_R V(R) \rangle \tag{41}$$

การหาโครงสร้างที่อยู่ในสภาวะสมดุลนั้นคือ การหาจุดต่ำสุดของพลังงานรวม ซึ่งวิธีที่นำมาใช้ในการหาจุดต่ำสุดนี้มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี โดยวิธีเหล่านี้จะอาศัยข้อมูลจากแกรเดียนของพลังงานเพื่อใช้ในการค้นหาสำหรับจุดต่ำสุดของพลังงาน สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ได้เลือกวิธีของบรอยเดน-เฟลทเชอร์-โกลด์ฟาร์ด-ชาโน (BFGS, Broyden-Fletcher-Goldfard-Shanno) [11] มาทำการคำนวณ

ทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory)

การศึกษาการสร้างพันธะกันระหว่างอะตอมตามทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุลมีความจำเป็นต่อการนำมาอธิบายแนวโน้มของสมบัติต่าง ๆที่คำนวณได้จากคลัสเตอร์ ในขั้นต้นนี้เริ่มจากการพิจารณาระบบโมเลกุลของไฮโดรเจนซึ่งสามารถใช้หลักการแปรผัน (Variational Principle) มาทำการแก้ปัญหา

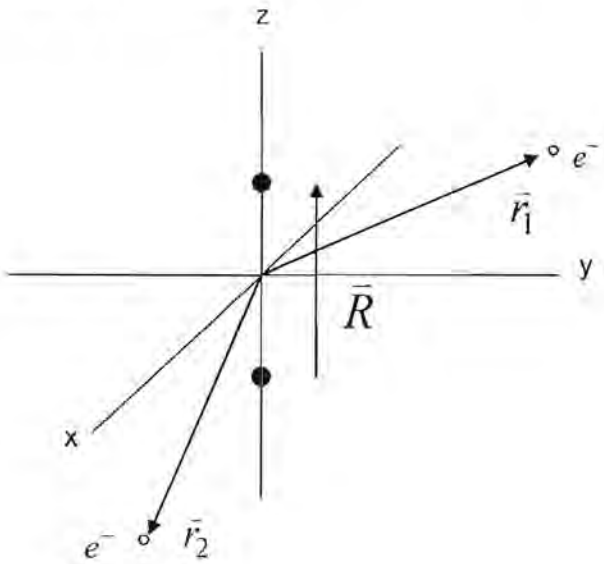
จะพบว่ามีเพียงส่วนของพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสและนิวเคลียสกับนิวเคลียสเท่านั้นที่ขึ้นกับตำแหน่งของนิวเคลียส ดังนั้นแรงที่กระทำต่อนิวเคลียสของแต่ละอะตอมจึงคำนวณได้จากสมการ

$$F = -\langle \nabla_R V(R) \rangle \tag{41}$$

การหาโครงสร้างที่อยู่ในสภาวะสมดุลนั้นคือ การหาจุดต่ำสุดของพลังงานรวม ซึ่งวิธีที่นำมาใช้ในการหาจุดต่ำสุดนี้มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี โดยวิธีเหล่านี้จะอาศัยข้อมูลจากแกรเดียนของพลังงานเพื่อใช้ในการค้นหาสำหรับจุดต่ำสุดของพลังงาน สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ได้เลือกวิธีของบรอยเดน-เฟลทเชอร์-โกลด์ฟาร์ด-ชาโน (BFGS, Broyden-Fletcher-Goldfard-Shanno) [11] มาทำการคำนวณ

ทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory)

การศึกษาการสร้างพันธะกันระหว่างอะตอมตามทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุลมีความจำเป็นต่อการนำมาอธิบายแนวโน้มของสมบัติต่าง ๆที่คำนวณได้จากคลัสเตอร์ ในขั้นต้นนี้เริ่มจากการพิจารณาระบบโมเลกุลของไฮโดรเจนซึ่งสามารถใช้หลักการแปรผัน (Variational Principle) มาทำการแก้ปัญหา



รูปที่ 5 ระบบโมเลกุลไฮโดรเจน

โดยแฮมิโทเนียนของระบบสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z}{|\vec{r}_1|} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z}{|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2Z^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\vec{R}} \tag{42}$$

สำหรับการแก้ปัญหานี้จะถือว่าอิเล็กตรอนไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน และอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสมีค่าคงที่จึงสามารถแยกคิดแล้วนำมารวมในภายหลังได้ แฮมิโทเนียนที่

ใช้ในการคำนวณจึงสามารถเขียนได้ในรูปผลรวมของแฮมิโทเนียนของอิเล็กตรอนเดี่ยวสองตัวที่ไม่มีอันตรกิริยาต่อกันดังสมการที่ 43

$$\hat{H}^{elec} = \hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2) \tag{43}$$

โดยที่

$$\hat{h}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z}{\left|\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}\right|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z}{\left|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}\right|} \tag{44}$$

เราสามารถหาผลเฉลยของระบบโดยการแก้สมการชโรดิงเจอร์ของ $\hat{h}(\vec{r})$ จากสมการที่ 45

$$\hat{h}\varphi(\vec{r}) = \varepsilon\varphi(\vec{r}) \tag{45}$$

การจะแก้สมการนี้สามารถทำได้โดยใช้หลักการแปรผัน โดยการสร้างฟังก์ชั่นคลื่นจากการกระจาย basis function ดังสมการ

$$\tilde{\varphi}_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{i\mu}\chi_{\mu}(\vec{r}) \tag{46}$$

จากนั้นจึงทำการหา overlap matrix และ core Hamiltonian matrix จากสมการที่ 47 และ 48

$$S_{\mu\nu} = \int d^3r\, \chi_{\mu}^{*}(\vec{r})\chi_{\nu}(\vec{r}) \tag{47}$$

$$h_{\mu\nu} = \int d^3r\, \chi_{\mu}^{*}(\vec{r})\hat{h}(\vec{r})\chi_{\nu}(\vec{r}) \tag{48}$$

เนื่องจากระบบมีความสมมาตรองค์ประกอบบางตัวของเมทริกซ์จึงมีค่าซ้ำกัน สามารถเขียนเมทริกซ์ทั้งสองได้ในรูป

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{11} \end{pmatrix} \text{ และ } h = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{12} & h_{11} \end{pmatrix}$$

เมื่อได้เมทริกซ์ทั้งสองแล้วจึงนำมาแก้สมการปัญหาค่าเจาะจงทั่วไป (Generalized eigenvalue problem)

$$h\vec{c}_i = S\tilde{\varepsilon}_i\vec{c}_i \tag{49}$$

พลังงานที่คำนวณออกมาได้คือพลังงานที่เกิดจากการสมมุติฟังก์ชั่นคลื่นในตอนแรก พลังงานนี้จึงไม่ใช่พลังงานที่แท้จริงของระบบ สำหรับระบบไฮโดรเจนอะตอมนี้จะสามารถคำนวณพลังงานออกมาได้สองค่าดังนี้

$$\tilde{\varepsilon}_1 = \frac{h_{11} + h_{12}}{S_{11} + S_{12}} \text{ และ } \tilde{\varepsilon}_1 = \frac{h_{11} - h_{12}}{S_{11} - S_{12}}$$

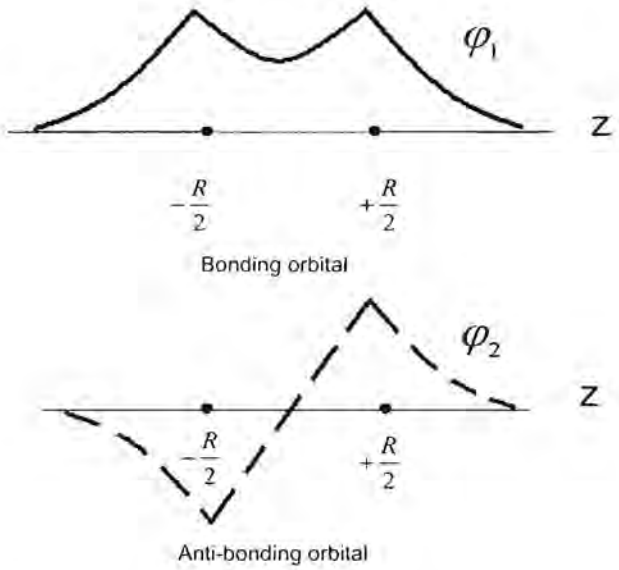
โดยมีเวกเตอร์ $\vec{c}_1$ และ $\vec{c}_2$ ที่สอดคล้องกับค่าพลังงานทั้งสองดังนี้

$$\vec{c}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ และ } \vec{c}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

ดังนั้นสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นของระบบนี้ได้สองแบบคือ

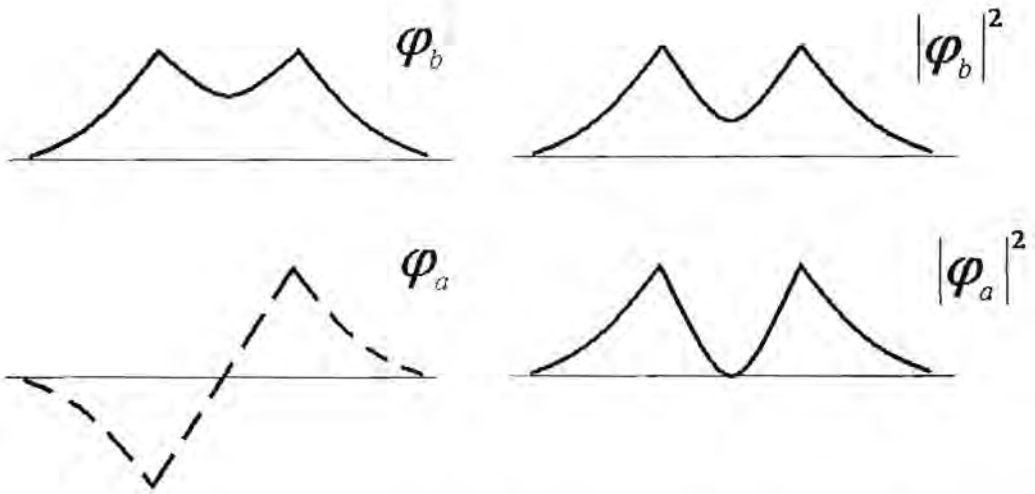
$$\tilde{\varphi}_1(\vec{r}) = N_1(\chi_1 + \chi_2) \text{ และ } \tilde{\varphi}_2(\vec{r}) = N_2(\chi_1 - \chi_2)$$

เมื่อ N_1 และ N_2 คือค่า normalization ของฟังก์ชันคลื่น φ_1 และ φ_2 ตามลำดับเมื่อนำฟังก์ชันคลื่นทั้งสองมาวาดกราฟจะได้กราฟดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 ฟังก์ชันคลื่นแบบสร้างพันธะและฟังก์ชันคลื่นแบบทำลายพันธะ

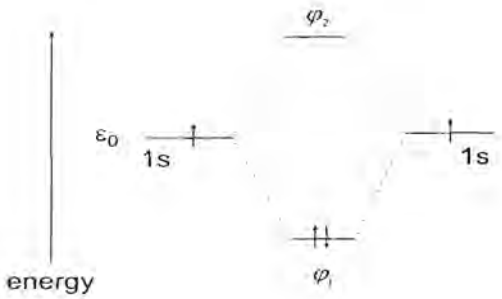
จากรูปที่ 6 กราฟเส้นทึบแสดงถึงฟังก์ชันคลื่นที่มาจาก φ_1 เรียกฟังก์ชันคลื่นลักษณะนี้ว่าออร์บิทอลแบบสร้างพันธะ (bonding orbital) เนื่องจากมีกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนอยู่ระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองทำให้สามารถเกิดการสร้างพันธะเคมีได้ ส่วนฟังก์ชันคลื่นที่แสดงเป็นเส้นประสอดคล้องกับ φ_2 จะเรียกว่าออร์บิทอลแบบทำลายพันธะ (anti-bonding orbital) เนื่องจากบริเวณกึ่งกลางระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองจะไม่สามารถพบฟังก์ชันคลื่นได้แสดงว่าโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนอยู่ระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองเท่ากับศูนย์ การที่จะทราบว่าอะตอมจะสามารถสร้างพันธะได้หรือไม่ขึ้นอยู่กับค่าพลังงานที่คำนวณได้ทั้งสอง กล่าวคือพิจารณาว่าค่าพลังงานที่เป็นของฟังก์ชันคลื่นแบบสร้างพันธะหรือแบบทำลายพันธะจะมีค่าต่ำกว่ากัน หากฟังก์ชันคลื่นแบบสร้างพันธะมีพลังงานที่ต่ำกว่าจะทำให้ทราบว่าอะตอมสามารถเกิดพันธะได้ ในทางกลับกันถ้าฟังก์ชันคลื่นแบบทำลายพันธะมีค่าพลังงานที่ต่ำกว่าก็หมายความว่าอะตอมจะไม่สามารถสร้างพันธะกันได้ โดยค่าความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนในโมเลกุลไฮโดรเจนสำหรับออร์บิทอลทั้งสองชนิดแสดงดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 ความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนในบริเวณต่างๆของฟังก์ชันคลื่นแบบสร้างพันธะและฟังก์ชันคลื่นแบบทำลายพันธะ

จากรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่าเมื่อหาโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสอง ในกรณีที่เป็นออร์บิทอลแบบสร้างพันธะจะพบโอกาสที่จะมีอิเล็กตรอนอยู่ระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองในลักษณะการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน จึงสามารถตีความฟังก์ชันคลื่นแบบนี้เป็นการสร้างพันธะในโมเลกุลได้ แต่เมื่อพิจารณาฟังก์ชันคลื่นที่เป็นแบบทำลายพันธะจะเห็นว่าไม่มีโอกาสที่จะมีฟังก์ชันคลื่นทะลุไปสู่อะตอมข้างเคียงได้เลย จึงสามารถตีความฟังก์ชันคลื่นแบบนี้เป็นการทำลายพันธะในโมเลกุลได้

เมื่อพิจารณาในส่วนของพลังงาน แผนภาพพลังงานของการสร้างพันธะในโมเลกุลสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 8 เมื่อพลังงานในสถานะพื้นของอะตอมมีค่าเท่ากับ ε_0



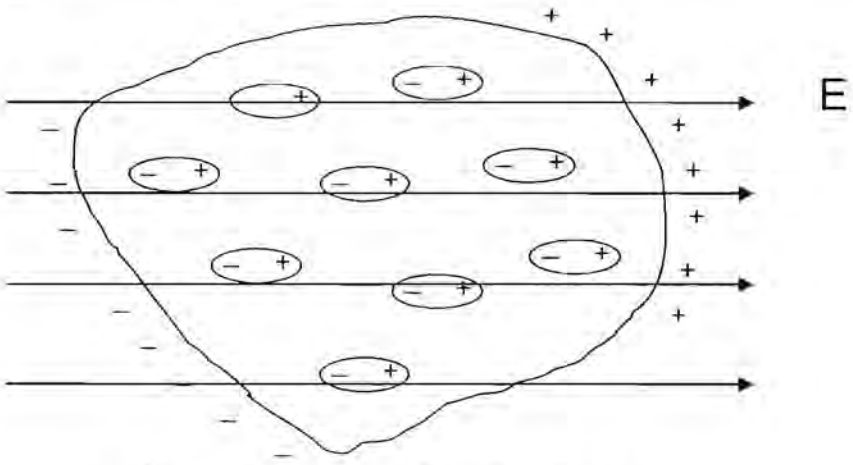
รูปที่ 8 แผนภาพพลังงานของการสร้างพันธะในโมเลกุลไฮโดรเจน

เมื่ออะตอม 2 อะตอมเข้าใกล้กันจะทำให้เกิดการรบกวนซึ่งกันและกันทำให้ระดับพลังงานของอะตอมทั้งสองมีการเลื่อนตำแหน่งไปจากเดิม ระดับพลังงานที่เกิดขึ้นใหม่นี้เรียกว่า ออร์บิทอลเชิงโมเลกุล ซึ่งการเกิดพันธะระหว่างอะตอมจะเป็นการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันในออร์บิทอลนี้ โดยอิเล็กตรอนจะเติมลงไปในออร์บิทอลแบบสร้างพันธะก่อน เนื่องจากมีพลังงานต่ำกว่าและการเติมอิเล็กตรอนนี้ต้องเป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี เมื่ออิเล็กตรอนในออร์บิทอลแบบสร้างพันธะเต็มแล้วอิเล็กตรอนตัวต่อไปจึงจะเข้าไปครอบครองในออร์บิทอลแบบทำลายพันธะ โดยสัดส่วนของการครอบครองออร์บิทอลแบบทำลายพันธะนี้มีผลทำให้ความเสถียรของพันธะลดลง

โพลาไรเซบิลิตี้ (polarizability)

เมื่อทำการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของคลัสเตอร์ในโครงสร้างแบบต่างๆแล้วหากพบว่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของโครงสร้างมีค่าใกล้เคียงกันจะสามารถแยกแยะความแตกต่างของคลัสเตอร์เหล่านั้นได้โดยพิจารณาความสามารถในการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าหรือค่าโพลาไรเซบิลิตี้ของคลัสเตอร์นั้นๆ

โพลาไรเซบิลิตี้ คือ ปริมาณที่บ่งบอกถึงความสามารถที่จะเกิดการโพลาไรซ์ของสารเมื่อสสารนั้นอยู่ในสนามไฟฟ้า สำหรับสารไดอิเล็กตริก (dielectric) อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่ในอะตอมได้อย่างอิสระ ถ้าประจุลบกระจายอย่างสมมาตรรอบๆนิวเคลียสที่ประกอบด้วยประจุบวก อะตอมของสารนี้จะมีไดโพลโมเมนต์เป็นศูนย์ แต่เมื่ออะตอมอยู่ในสนามไฟฟ้า สนามไฟฟ้าจะผลักนิวเคลียสไปในทิศทางเดียวกับสนาม และดึงอิเล็กตรอนในทิศทางตรงข้าม ถ้าสนามไฟฟ้ามีความเข้มมากพอจะสามารถดึงประจุทั้งสองจนแยกกันอย่างสมบูรณ์เรียกว่า เกิดการไอออนไนซ์ แต่เมื่อสนามไฟฟ้ามีความเข้มไม่เพียงพอที่จะแยกนิวเคลียสและอิเล็กตรอนออกจากกันอย่างสมบูรณ์จุดศูนย์กลางของประจุบวกและประจุลบ จะถูกแยกจากกันและมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกันเรียกว่า เกิดการโพลาไรซ์ ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 การเกิดโพลาไรเซชันในสารไดอิเล็กตริก

จากการเกิดโพลาไรซ์นี้การแยกตัวของกลุ่มประจุลบและบวกจะส่งผลให้เกิดเป็นไดโพลโมเมนต์เล็กๆ p ชี้ในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า E โดยความสัมพันธ์ของไดโพลและสนามไฟฟ้าเป็นดังสมการที่ 50

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \tag{50}$$

เรียก α ว่าโพลาไรซิบิลิตี้ของอะตอม

สำหรับในโมเลกุล สมมาตรมักจะไม่เป็นทรงกลม ทำให้ค่าโพลาไรซิบิลิตี้ขึ้นอยู่กับทิศทางของสนามซึ่งสัมพัทธ์กับแกนในโมเลกุล โดยความสัมพันธ์ระหว่างไดโพลโมเมนต์กับสนามไฟฟ้าจะเป็นไปดังสมการที่ 51

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \tag{51}$$

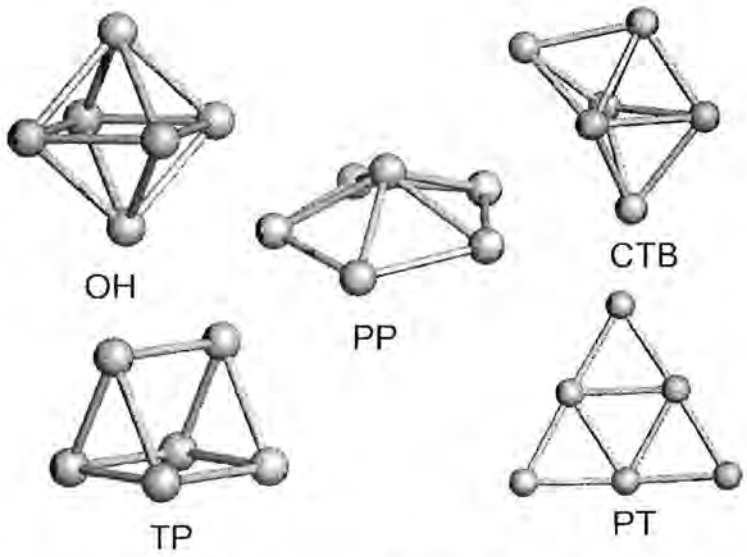
จากสมการ 51 โพลาไรซิบิลิตี้จะแยกออกเป็น 9 องค์ประกอบ ซึ่งเปลี่ยนแปลงตามแกนอ้างอิงของโมเลกุลในสารนั้น และเมื่อไดโพลโมเมนต์เล็กๆนี้ เรียงตัวในทิศตามสนามไฟฟ้าอย่างเป็นระเบียบจะเรียกว่าเกิดการโพลาไรเซชัน (polarization) จากชุดคำสั่งที่ใช้ในงานวิจัยชิ้นนี้จะทำการคำนวณค่าโพลาไรซิบิลิตี้จากสมการที่ 52 [12]

$$\alpha_{ij} = -\frac{\partial^2 E(\vec{F})}{\partial F_i \partial F_j} \tag{52}$$

เมื่อ E คือพลังงานรวมของระบบและ F คือสนามไฟฟ้าตามแนวต่างๆระบุโดยดัชนี i, j = x, y, z

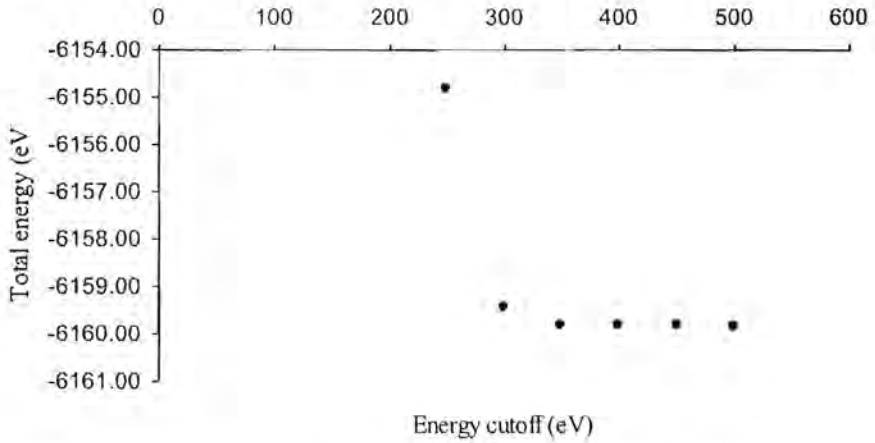
รายละเอียดการคำนวณ

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดการคำนวณสมบัติต่างๆของคลัสเตอร์และวัสดุขนาดใหญ่ ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้คำนวณปริมาณต่างๆโดยใช้โปรแกรม CAmbridge Serial Total Energy Package (CASTEP) เลือกใช้การประมาณฟังก์ชันนัลแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ แบบผลต่างทั่วไป (GGA-Generalized Gradient Approximation) ซึ่งพัฒนาโดย Perdew, Burke และ Ernzerhof (PBE) เลือกการคำนวณแบบไม่คิดผลการโพลาไรซ์ของสปิน (non-spin polarize) การคำนวณจะหยุดเมื่อแรงที่กระทำต่ออะตอมมีค่าน้อยกว่า 0.05 eV/Å และค่าความแตกต่างของพลังงานระหว่างขั้นตอนการคำนวณต่ำกว่า 2×10^{-5} eV/atom สำหรับโครงสร้างเริ่มต้นที่ใช้ในการคำนวณจะมีหลากหลายแบบ แต่หลังจากการหาโครงสร้างที่เหมาะที่สุดแล้วจะเลือกโครงสร้างจากการคำนวณมาเพียง 5 แบบ คือ พีระมิดฐานห้าเหลี่ยม (PP), พีรามิดคู่สามหน้ารูปหมวก (CTB), ทรงแปดหน้า (OH), สามเหลี่ยมแบนราบ (PT) และ ปริซึมฐานสามเหลี่ยม (TP) ดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 แสดงโครงสร้าง 5 แบบของคลัสเตอร์ ขนาด 6 อะตอม ที่เลือกมาใช้ในการคำนวณ

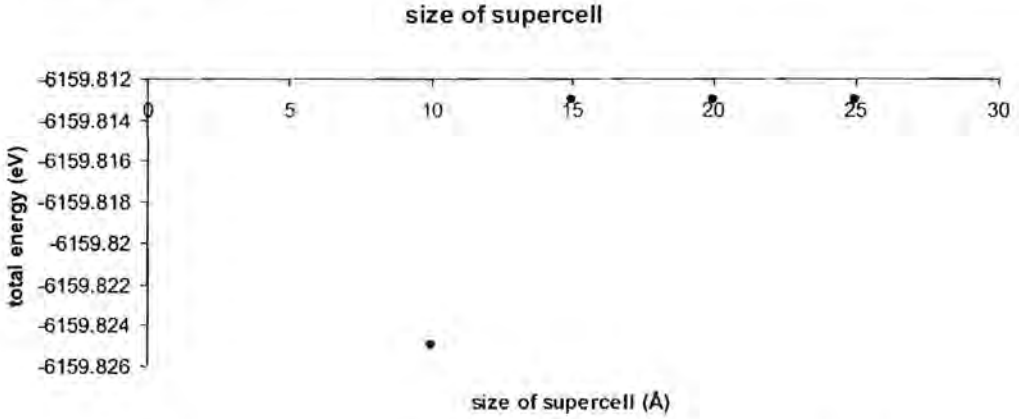
สำหรับในส่วนของการเลือกค่าพลังงานคัทออฟฟ์ (cutoff energy) จะทำการทดสอบการลู่เข้าของค่าในการคำนวณด้วยเลือกโครงสร้าง PP ในคลัสเตอร์ของเงินมาทำการทดสอบ โดยมีการเปลี่ยนค่าพลังงานคัทออฟฟ์เริ่มจาก 250 eV เพิ่มขึ้นทีละ 50 eV จนถึง 500 eV โดยใช้ค่า k point เป็น 3×3×3 และใช้ซุปเปอร์เซลล์ (super cell) ขนาด 10×10×10 $Å^3$ ได้ผลดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 แสดงกราฟการทดสอบการลู่ข้าวของพลังงานคัทออฟฟ์

จากรูป 11 แกนตั้งคือพลังงานรวม ส่วนแกนนอนคือค่าพลังงานคัทออฟฟ์ที่เลือกใช้ จะเห็นว่าค่าพลังงานรวมเริ่มลู่เข้าเมื่อใช้พลังงานคัทออฟฟ์ประมาณ 360 eV จากผลนี้ผู้วิจัยได้เลือกพลังงานคัทออฟฟ์ที่ 400 eV มาใช้ในการคำนวณต่อไป

จากนั้นได้ใช้โครงสร้าง PP ของธาตุเงินเช่นเดิมมาทดสอบการลู่เข้าเพื่อหาขนาดของซุปเปอร์เซลล์ที่เหมาะสม โดยกำหนดค่าพลังงานคัทออฟฟ์เป็น 400 eV เลือก k point ขนาด 3×3×3 แล้วทำการเปลี่ยนแปลงขนาดของซุปเปอร์เซลล์จากขนาด 10×10×10 $Å^3$ ไปจนถึงขนาด 25×25×25 $Å^3$ โดยเพิ่มค่าความยาวด้านของซุปเปอร์เซลล์นี้ครั้งละ 5 Å ได้ผลดังแสดงในรูป 12



รูปที่ 12 แสดงกราฟการทดสอบการลู่เข้าของขนาดของซุปเปอร์เซลล์

จากรูปที่ 12 แกนตั้ง คือพลังงานรวมของคลัสเตอร์ ส่วนแกนนอน คือความยาวด้านของซุปเปอร์เซลล์ จะเห็นได้ว่าค่าความยาวด้านของซุปเปอร์เซลล์ เริ่มลู่เข้าตั้งแต่ 15Å ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกซุปเปอร์เซลล์ขนาด 15×15×15 $Å^3$ มาใช้ในการคำนวณ

จากนั้นจึงทำการทดสอบเพื่อหาค่า k point ที่เหมาะสม โดยกำหนดค่าพลังงานคัทออฟฟ์เป็น 400 eV และใช้ซุปเปอร์เซลล์ขนาด 15×15×15 $Å^3$ แล้วคำนวณค่าพลังงานรวมเมื่อใช้ k point ขนาด 3×3×3 และ 1×1×1 พบว่าพลังงานที่คำนวณได้มีค่า -6160.01263 eV ในกรณีที่ใช้ k point ขนาด 3×3×3 และมีค่า -6160.011861 eV เมื่อใช้ k point ขนาด 1×1×1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าที่ได้ทั้งสองมีความใกล้เคียงกันมาก จึงเลือกใช้ k point ขนาด 1×1×1 เพื่อประหยัดทรัพยากรในการคำนวณ

สำหรับการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสามารถทำการคำนวณได้โดยใช้สมการที่ 53

$$E_b = E_{tot}^{free\ atom} - E_{tot}^{lowest} \qquad (53)$$

จากสมการ 53 $E_{tot}^{free-atom}$ คือพลังงานของอะตอมเดี่ยวในธาตุที่ทำการศึกษา ส่วน E_{tot}^{lowest} คือพลังงานเฉลี่ยของหนึ่งอะตอมในคลัสเตอร์

ในการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยทำได้โดยเริ่มจากการหาค่า d_{ij} จากพิกัดของอะตอมที่คำนวณได้ ค่าพิกัดนี้จะแสดงอยู่ในรูปตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน (fractional coordinate) ค่าที่ได้ต้องนำมาคูณกับขนาดของซุปเปอร์เซลล์เพื่อให้ได้ตำแหน่งที่แท้จริง

ของอะตอมบนซุปเปอร์เซลล์ จากนั้นจึงนำตำแหน่งอะตอมที่ได้ไปคำนวณหาค่า d_{ij} จากสมการที่ 54

$$d_{ij} = \sqrt{\left(x_i - x_j\right)^2 + \left(y_i - y_j\right)^2 + \left(z_i - z_j\right)^2} \tag{54}$$

เมื่อได้ค่า d_{ij} แล้วจึงทำการคำนวณหาความยาวพันธะเฉลี่ยของอะตอมในคลัสเตอร์ d'_{av} จากสมการที่ 55

$$d'_{av} = \frac{\sum_j d_{ij} \exp\left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d'_{av}}\right)^6\right]}{\sum_j \exp\left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d'_{av}}\right)^6\right]} \tag{55}$$

เมื่อ d_{ij} คือ ระยะทางระหว่างอะตอมตัวที่ i และอะตอมตัวที่ j โดยค่า d_{ij} ที่สั้นที่สุดจะถูกนำไปใช้เป็นค่าเริ่มต้นสำหรับค่า d'_{av} จากนั้นจึงทำการเฉลี่ยค่า d'_{av} ตามสมการที่ 56 เพื่อหาค่าความยาวพันธะเฉลี่ย

$$d_{av} = \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{6} d'_{av} \tag{56}$$

สำหรับการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ (polarizability) จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนชนิดของศักย์เทียมโดยเลือกใช้แบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ (norm-conservative psuedopotential) แทนที่ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ (ultrasoft psuedopotential) มีการกำหนดให้อิเล็กตรอนมีตำแหน่งอยู่ในบริเวณใกล้นิวเคลียสและการคำนวณแบบนี้จะสามารถทำได้เมื่อไม่คิดผลการโพลาไรซ์ของสปินในอิเล็กตรอนเท่านั้น

ในส่วนของการคำนวณในวัสดุขนาดใหญ่ เนื่องจากในวัสดุขนาดใหญ่มีโครงสร้างของผลึกและเซลล์หน่วยที่มีความแตกต่างกันมากทำให้การกำหนดค่า k point และค่าพลังงานคัทออฟฟ์ไม่สามารถใช้ค่าร่วมกันได้ทั้งหมด จึงเลือกใช้ค่าแนะนำจากโปรแกรมในการคำนวณ สำหรับการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในวัสดุขนาดใหญ่ต้องทำการเปลี่ยนแปลงศักย์เทียมเป็นแบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟและกำหนดให้ตำแหน่งของอิเล็กตรอนอยู่ใกล้กับนิวเคลียสเช่นเดียวกันกับที่ใช้ในการคำนวณ ในคลัสเตอร์

บทที่ 3 ผลการคำนวณและวิเคราะห์

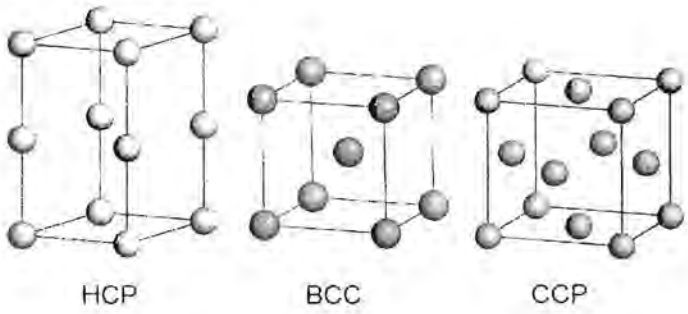
ในหัวข้อนี้จะแบ่งเนื้อหาเป็น 2 ส่วน โดยส่วนในแรกจะกล่าวถึงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติเชิงโครงสร้างของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุโลหะแถว 4d อันประกอบด้วยความยาวพันธะเฉลี่ยและพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม รวมถึงการครอบครองออร์บิทอลของอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยสำหรับคลัสเตอร์กลุ่มนี้ด้วย ในส่วนที่สองจะทำการศึกษาสมบัติต่าง ๆอย่างละเอียดยิ่งขึ้นในคลัสเตอร์ของ Cu, Ag และ Au โดยนอกจากสมบัติที่ได้ทำการคำนวณเช่นเดียวกับในส่วนแรกแล้ว ในส่วนนี้จะคำนวณการครอบครองออร์บิทอลของอิเล็กตรอนสำหรับอะตอมแต่ละตัวเพื่อตรวจสอบการเกิดพันธะในคลัสเตอร์, คำนวณค่าการซ้อนทับของฟังก์ชันคลื่นระหว่างอะตอมเพื่อจะบ่งบอกถึงความแข็งแรงของพันธะระหว่างอะตอมต่าง ๆและการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในโครงสร้าง 2D และ 3D เพื่อประโยชน์ในการแยกแยะโครงสร้างเหล่านี้ออกจากกัน

การตรวจสอบสมบัติของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม ของธาตุโลหะทรานซิชันในแถว 4d

ในตอนนี้จะทำการตรวจสอบแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุในแถว 4d เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนในชั้น d สำหรับการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยจะทำเพื่อบ่งบอกความแน่นหนาของการจับตัวกันของอะตอมเป็นคลัสเตอร์ จากนั้นจะมีการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมซึ่งสามารถบ่งบอกถึงเสถียรภาพของคลัสเตอร์ และสุดท้ายจะเป็นการคำนวณสัดส่วนการครอบครองอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่าง ๆของคลัสเตอร์โดยเฉลี่ยเพื่อพิจารณาแนวโน้มการเกิดพันธะในคลัสเตอร์

โครงสร้างและความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์

ในโครงสร้างวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุทรานซิชันในแถวนี้ จะพบโครงสร้าง 3 แบบ คือ hcp, bcc และ ccp ซึ่งมีโครงสร้างทางเรขาคณิตดังแสดงในรูปที่ 11 โดยโครงสร้าง bcc เป็นโครงสร้างที่มีจุดแลตทิซ (lattice point) อยู่ที่มุมทั้งแปดและที่จุดกึ่งกลางของเซลล์หน่วย (unit cell) จำนวนอะตอมในเซลล์หน่วยจึงมีสองอะตอม โครงสร้าง ccp หรือ fcc จะมีจุดแลตทิซอยู่ที่มุมและที่กลางหน้าของเซลล์หน่วยทั้ง 6 ด้าน ในยูนิตเซลล์มีอะตอมอยู่ทั้งหมด 4 อะตอม ส่วนโครงสร้าง hcp เป็นโครงสร้างที่มีลักษณะรูปทรงกระบอก มีพื้นที่หน้าตัดเป็นรูปหกเหลี่ยมมุมทุกมุมและกลางหน้าตัดมีอะตอมอยู่และมีอะตอม 3 อะตอมแทรกอยู่ตรงกลางระหว่างพื้นที่หน้าตัดทั้งสอง เซลล์หน่วยของ hcp จะมีพื้นที่หน้าตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนมีอะตอมอยู่ที่มุมทั้งแปดและตรงกลางเซลล์ โครงสร้างของวัสดุขนาดใหญ่ในธาตุแถว 4d แสดงดังตารางที่ 4



รูปที่ 11 แสดงเซลล์หน่วยชนิด HCP, BCC, และ CCP

ตารางที่ 4 โครงสร้างผลึกของวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุโลหะในแถว 4d

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
hcp	hcp	bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp	ccp	hcp

โครงสร้างที่พบในสองธาตุแรกทางซ้ายมือของธาตุแถว 4d นี้คือ hcp ถัดจากนั้นจะมีสองธาตุคือ Nb และ Mo ที่โครงสร้างเปลี่ยนไปเป็นแบบ bcc หลังจากนั้นจะเปลี่ยนกลับเป็น hcp อีกครั้งในสองธาตุถัดมา แล้วจึงเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบ ccp ในบริเวณทางด้านขวามือของแถว เนื่องจากอะตอมของธาตุเหล่านี้ไม่ว่าจะมีโครงสร้างเป็นโครงผลึกหรือมีการรวมตัวเป็นคลัสเตอร์ ก็ยังคงมีโครงสร้างอิเล็กตรอนภายในอะตอมเป็นแบบเดียวกัน จึงทำให้คาดว่าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในลักษณะนี้จะสามารถพบได้ในคลัสเตอร์เช่นเดียวกัน สำหรับในส่วนของการหาโครงสร้างที่เหมาะสม เราได้ทำการเลือกโครงสร้างเริ่มต้นที่หลากหลายมาทำการคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดซึ่งพิจารณาจากโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุด เพื่อหาตำแหน่งของอะตอมที่เหมาะสม หลังจากได้โครงสร้างจากการคำนวณจำนวน 5 โครงสร้างแล้วจึงทำการคำนวณสมบัติต่างๆ โดยการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยในคลัสเตอร์ ทำเพื่อตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของคลัสเตอร์กับความยาวพันธะเฉลี่ย และตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงความยาวพันธะเฉลี่ยของโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดเมื่อคลัสเตอร์ของธาตุมีจำนวนอิเล็กตรอนในชั้น d เพิ่มมากขึ้น ค่าความยาวพันธะเฉลี่ยที่คำนวณได้จากโครงสร้างที่เหมาะที่สุดทั้ง 5 โครงสร้างของธาตุแถว 4d แสดงในตารางที่ 5

โครงสร้าง / ธาตุ	PT	CTB	TP	OH	CTB
Y	3.22	3.22	3.16	3.32	3.29
Zr	2.53	-	2.74	2.85	2.80
Nb	2.24	-	2.50	2.57	2.47
Mo	1.95	2.37	-	-	2.38
Tc	-	2.31	2.30	2.39	-
Ru	2.34	2.36	2.32	2.44	2.39
Rh	2.48	2.52	2.48	2.56	-
Pd	2.56	2.61	2.59	2.64	2.64
Ag	2.72	2.76	2.74	2.79	2.79
Cd	3.27	3.26	3.40	3.33	3.33

ตารางที่ 5 แสดงโครงสร้างและความยาวพันธะเฉลี่ย (Å) ในสภาวะสมดุลของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุโลหะแถว 4d

จากการคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมในคลัสเตอร์ทำให้ทราบว่าสำหรับโครงสร้าง CTB ไม่พบโครงสร้างจากการคำนวณใน Tc และ Rh ในขณะที่โครงสร้าง OH และ TP สามารถพบได้ในธาตุตัวอย่างทุกชนิดยกเว้นในธาตุ Mo นอกจากนี้ยังไม่พบโครงสร้าง PP เป็นโครงสร้างจากการคำนวณของธาตุ Zr และ Nb และสำหรับโครงสร้าง PT ไม่พบโครงสร้างนี้ในธาตุ Tc

จากตารางที่ 5 จะเห็นว่าใน Y, Zr และ Tc โครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสูงสุดคือ OH ซึ่งมีค่า 2.32, 2.85 และ 2.39 Å ตามลำดับ ส่วนโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำสุดของ Y และ Tc ยังคงเหมือนกันคือโครงสร้าง TP โดยมีความยาวพันธะเฉลี่ย 3.16 และ 2.30 Å ตามลำดับ สำหรับใน Zr โครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำสุดคือ PT มีความยาว 2.53 Å

เราพบว่าค่าความยาวพันธะเฉลี่ยที่คำนวณได้สำหรับโครงสร้าง TP และ OH ของธาตุ Nb คือ 2.50 และ 2.57 Å ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในช่วงเดียวกับผลการคำนวณจากงานวิจัยที่ผ่านมาคือใน TP มีค่าความยาวพันธะเฉลี่ยในช่วง 2.42-2.94 Å และใน OH มีค่าความยาวพันธะเฉลี่ยในช่วง 2.46-3.14 Å

ใน Mo พบโครงสร้างที่คำนวณได้เพียงสามโครงสร้างและ Mo ยังเป็นธาตุที่คลัสเตอร์มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดในกลุ่ม โครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสูงสุด

ใน Mo คือ CTB ซึ่งมีความยาวพันธะเฉลี่ยเท่ากับ 2.38 Å ส่วนโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำสุดคือ PT อีกทั้งโครงสร้างนี้ของ Mo ยังเป็นโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำที่สุดในคลัสเตอร์ทั้งหมดที่ทำการคำนวณในงานวิจัยชิ้นนี้อีกด้วย

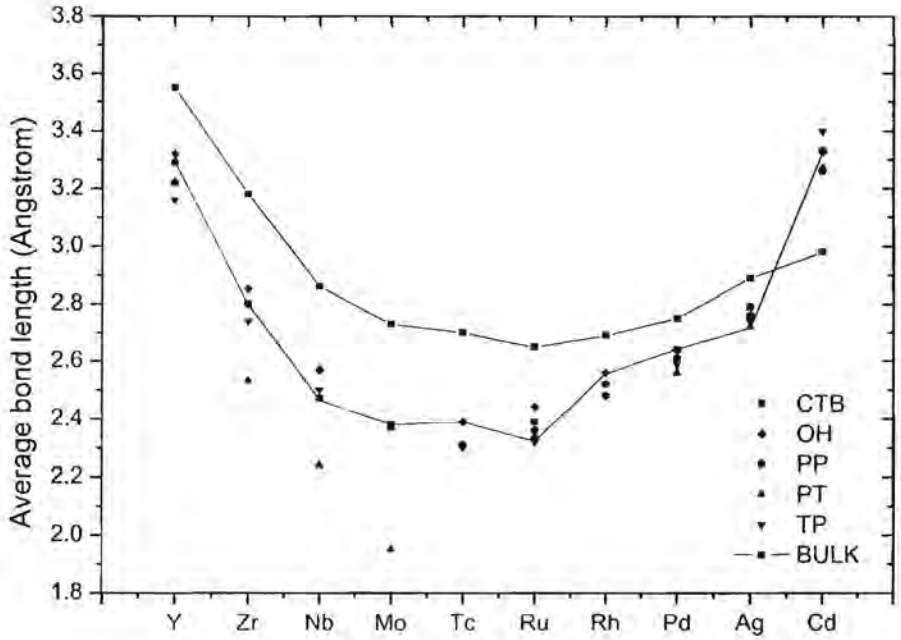
ส่วนในธาตุ Ru ผลการคำนวณในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าโครงสร้าง TP และ OH มีค่าความยาวพันธะเฉลี่ย 2.33 และ 2.44 Å ตามลำดับ [13] โดยที่ผลการคำนวณที่คำนวณได้คือ 2.32 และ 2.44 Å ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าค่าความยาวพันธะเฉลี่ยที่คำนวณได้กับงานวิจัยก่อนหน้ามีค่าใกล้เคียงกันมาก

สำหรับโครงสร้าง OH ในธาตุ Rh ค่าความยาวพันธะเฉลี่ยที่คำนวณได้คือ 2.56 Å ขณะที่ในงานวิจัยที่ผ่านมาคำนวณได้ 2.60 Å [14] และในโครงสร้างเดียวกันนี้สำหรับธาตุ Pd ผลการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยคือ 2.64 Å ขณะที่งานวิจัยที่ผ่านมามีค่า 2.69 Å [15]

ในกรณีของ Cd ผลของการคำนวณความยาวพันธะเฉลี่ยได้ว่าโครงสร้าง TP และ PP เป็นโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ออะตอมสูงสุดและต่ำสุดตามลำดับ มีค่าคือ 3.40 และ 3.26 Å อย่างไรก็ตามจากการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม พบว่ามีค่าต่ำมากจนยากที่จะพบคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุนี้ได้ตามธรรมชาติ

ในธาตุเงิน สองโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุดคือ PP และ PT ซึ่งมีรายงานค่าความยาวพันธะเฉลี่ยอยู่ที่ 2.69 และ 2.65 Å ตามลำดับ [16] สำหรับผลที่เราคำนวณได้มีค่าเป็น 2.76 และ 2.72 Å ตามลำดับ จะเห็นว่าการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุแถว 4d สำหรับงานวิจัยนี้มีผลการคำนวณแตกต่างจากผลการคำนวณจากงานวิจัยที่ผ่านมาอยู่ในช่วงไม่เกิน 0.07 Å อนึ่งงานวิจัยชิ้นนี้ใช้วิธีหาค่าความยาวพันธะเฉลี่ยโดยการหาแบบเฉลี่ยทั้งหมด ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาอาจใช้เทคนิคหรือวิธีการที่ต่างกันในการคำนวณค่านี้

จากนั้นจึงทำการศึกษาแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์ในธาตุชนิดต่างๆเมื่อจำนวนอิเล็กตรอนในชั้น d เพิ่มขึ้นได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 12



รูปที่ 12 แสดงความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์และวัสดุขนาดใหญ่ในธาตุโลหะทรานซิชันแถว 4d

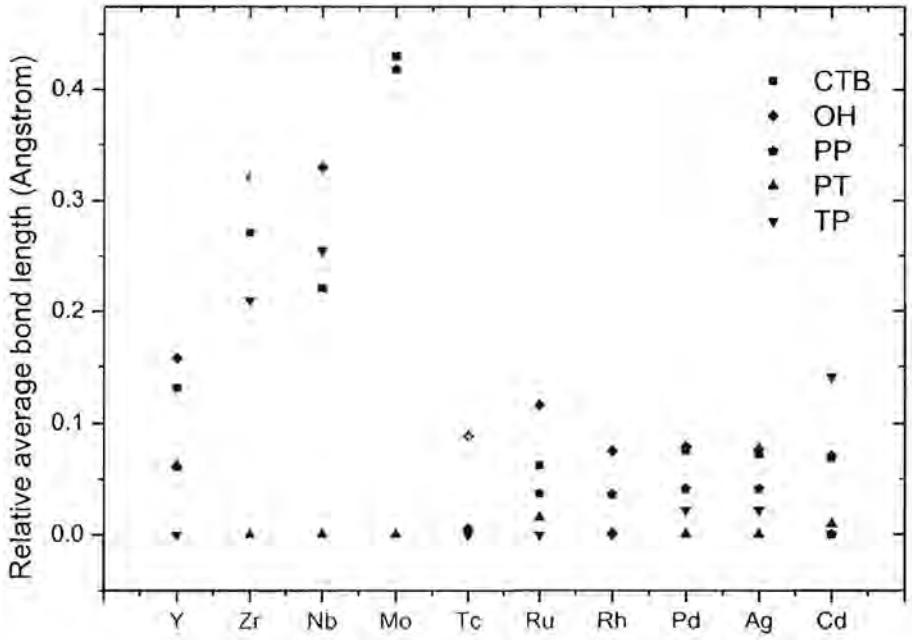
แกนตั้งแสดงความยาวพันธะเฉลี่ย มีหน่วยเป็น Å ส่วนแกนนอนเป็นธาตุในแถวที่ 5 จุดสีแทนโครงสร้างของคลัสเตอร์ชนิดต่างๆ โดยสี่เหลี่ยมสีน้ำเงิน แทนโครงสร้าง CTB, สี่เหลี่ยมสีชมพูแทนโครงสร้าง OH, ห้าเหลี่ยมสีแดงแทนโครงสร้าง PP, สามเหลี่ยมสีเขียวแทนโครงสร้าง PT และสามเหลี่ยมกลับหัวสีน้ำตาลแทนโครงสร้าง TP เส้นสีฟ้าในกราฟคือ เส้นแสดงโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงที่สุด ส่วนเส้นสีดำคือเส้นแสดงค่าความยาวพันธะในวัสดุขนาดใหญ่

จากรูปที่ 12 จะพบแนวโน้มรูปพาราโบลาหงาย โดยสามารถอธิบายแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงนี้ได้โดยทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory) ซึ่งเกี่ยวกับการเกิดพันธะแบบสร้างพันธะและแบบทำลายพันธะ คือ เมื่อมีการเติมอิเล็กตรอนในชั้น d ของคลัสเตอร์เพิ่มขึ้นจะเป็นการไปเพิ่มการเกิดพันธะแบบสร้างพันธะ ทำให้พันธะมีความเหนียวแน่นมากขึ้น ความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์จึงค่อยๆลดลง เมื่ออิเล็กตรอนในชั้น d เพิ่มขึ้นจนถึงกลางแถว 4d นี้ จะเริ่มมีการเติมอิเล็กตรอนในสถานะทำลายพันธะ ทำให้เกิดการคลายตัวออกของคลัสเตอร์ ความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์จึงเพิ่มขึ้นในช่วงท้ายของแถว แนวโน้มเช่นนี้สามารถพบได้ทั้งในวัสดุขนาดใหญ่และในคลัสเตอร์ เพียงแต่ในวัสดุขนาดใหญ่ค่าความยาวพันธะเฉลี่ยจะมีแนวโน้มที่จะมีค่าสูงกว่า

ในคลัสเตอร์ ยกเว้นในกรณีของ Cd ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำมาก จะมีความยาวพันธะเฉลี่ยยาวกว่าในวัสดุขนาดใหญ่

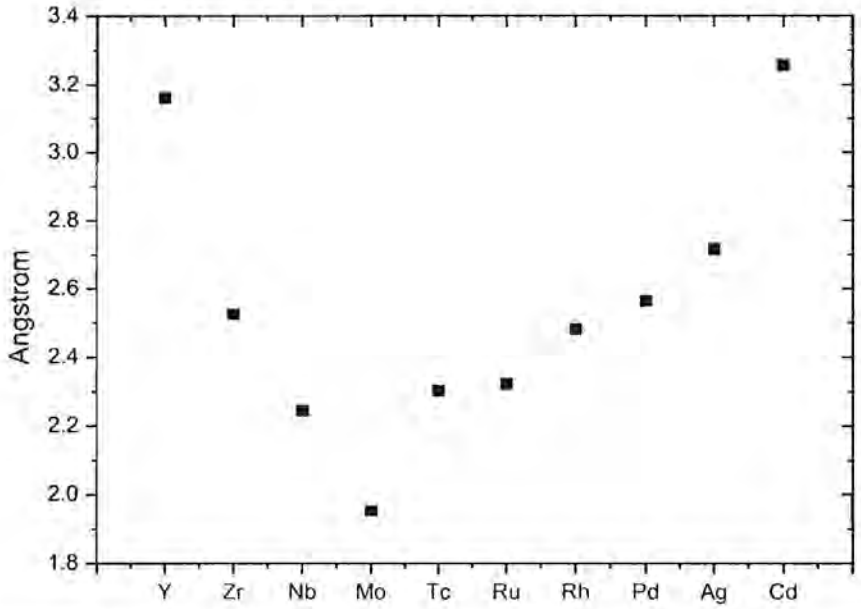
เมื่อพิจารณาแนวโน้มจากเส้นสีฟ้าจะพบว่าในคลัสเตอร์ ค่าความยาวพันธะของโครงสร้างต่างๆไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับโครงสร้างที่จะมีพลังงานต่ำกว่าหรือสูงกว่า และเมื่อแยกพิจารณาแนวโน้มของโครงสร้างแต่ละโครงสร้างในธาตุแถวนี้จะพบว่าแต่ละโครงสร้างจะมีแนวโน้มค่าความยาวพันธะเฉลี่ยเป็นรูปร่างแบบพาราโบลายกเว้นในกรณีของโครงสร้าง PT ซึ่งจะได้กราฟรูปตัววี โดย Mo มีความยาวพันธะที่ต่ำมากเท่ากับ 1.95 Å

เมื่อนำข้อมูลมาเปรียบเทียบความยาวพันธะเฉลี่ยสัมพัทธ์โดยให้แกน x เป็นแกนอ้างอิงสำหรับโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำที่สุด ได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 13



รูปที่ 13 แสดงความยาวพันธะเฉลี่ยสัมพัทธ์ในคลัสเตอร์ของธาตุโลหะทรานซิชันแถว 4d

จากรูปที่ 13 โครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำที่สุดมักจะพบว่าเป็นโครงสร้าง PT สำหรับธาตุใน 4 ตัวแรกทางด้านซ้ายมือของแถว 4d นี้จะพบว่าคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างต่างกันจะมีค่าความยาวพันธะเฉลี่ยต่างกับโครงสร้างที่มีความยาวพันธะต่ำสุดค่อนข้างมาก โดยในคลัสเตอร์ของ Zr, Nb และ Mo โครงสร้าง 2 มิติจะมีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นกว่าโครงสร้างใน 3 มิติอย่างชัดเจน ส่วนธาตุทางฝั่งขวาของแถวตั้งแต่ Tc เป็นต้นไปค่าความยาวพันธะเฉลี่ยของแต่ละโครงสร้างจะมีค่าใกล้เคียงกันมากขึ้น



รูปที่ 14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวพันธะเฉลี่ยกับโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดของธาตุโลหะทรานซิชันแถว 4d

เมื่อพิจารณากราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวพันธะเฉลี่ยกับโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดในแต่ละธาตุ จากรูปที่ 14 โครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดมักจะเป็นโครงสร้าง PT หรือ TP เท่านั้น และจะเห็นได้ว่ากราฟนี้มีรูปร่างเป็นเป็นพาลาโบลาหงายซึ่งตรงข้ามกับกราฟพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่ได้ทำการศึกษาในส่วนต่อไปของงานวิจัยชิ้นนี้ โดยในกรณีของพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมกราฟจะมีรูปร่างเป็นพาลาโบลาคว่ำซึ่งอธิบายได้ว่า เมื่อพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมมีค่าสูงขึ้นจะดึงให้โครงสร้างคลัสเตอร์เรียงตัวกันหนาแน่นขึ้นทำให้ความยาวพันธะโดยเฉลี่ยของคลัสเตอร์นั้นสั้นลง

พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม

พลังงานยึดเหนี่ยวเป็นปริมาณที่บอกถึงเสถียรภาพของโครงสร้างต่างๆได้ ดังนั้นเราได้ทำการคำนวณหาพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของคลัสเตอร์เพื่อทราบถึงโอกาสในการพบคลัสเตอร์ในรูปทรงต่างๆสำหรับแต่ละธาตุ ผลการคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้างแสดงดังตาราง 6

ตารางที่ 6 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุแถว 4d

ธาตุ/โครงสร้าง	CTB	OH	TP	PT	PP
Y	2.51	2.49	2.20	2.04	2.18
Zr	4.89	4.89	4.38	4.23	-
Nb	6.82	6.78	6.45	6.07	-
Mo	7.89	-	-	7.20	7.64
Tc	-	7.34	7.25	-	7.08
Ru	5.59	5.55	5.80	5.12	5.47
Rh	-	3.62	3.58	3.02	3.31
Pd	1.90	1.97	1.81	1.57	1.76
Ag	1.54	1.42	1.39	1.65	1.61
Cd	0.16	0.15	0.11	0.12	0.14

แล้วจึงนำค่าที่ได้สำหรับโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุดและโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงเป็นอันดับสองไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้าได้ผลดังตารางที่ 6

จากตารางที่ 6 พบว่า ในธาตุ Y โครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดคือ CTB ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้าง OH โดยมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 2.51 และ 2.49 eV ตามลำดับ ส่วนโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำสุดคือ PT จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดคือ OH โดยมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากับ 2.50 eV [13]

ใน Zr พบว่าโครงสร้าง CTB และ OH ยังคงเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดเช่นเดียวกับที่พบใน Y โดยทั้งสองโครงสร้างมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากันที่ 4.89 eV ส่วนโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำที่สุดในกลุ่มคือ PT โดยมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากับ 4.23 eV

ในกรณีของ Nb พบโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดมีค่าใกล้เคียงกันและเป็นอีกครั้งที่เราพบว่าโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุด คือ CTB และ OH ซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 6.82 และ 6.78 eV ตามลำดับ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดสองอันดับแรกใน Nb คือโครงสร้าง TP และทรงสี่หน้า (tetrahedral) ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 4.18 และ 4.15 eV ตามลำดับ [14] และเมื่อพิจารณาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่คำนวณได้ของโครงสร้าง TPเทียบกับที่ได้จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะพบว่ามีค่าสูงกว่าประมาณ 2.27 eV จะเห็นได้ว่าผลที่คำนวณได้จากงานวิจัยชิ้นนี้มีความแตกต่างจากงานวิจัยที่ผ่านมาในกรณีของ Nb ส่วนโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำสุดยังคงเป็น PT

ใน Mo พบว่าคลัสเตอร์ของธาตุชนิดนี้เป็นคลัสเตอร์มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงมากเมื่อเทียบกับธาตุอื่นๆภายในแถว โดยมีโครงสร้าง CTB เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุดมีค่า 7.89 eV ส่วนโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำสุดของ Mo เป็น PT ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 7.20 eV

คลัสเตอร์ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมโดยเฉลี่ยสูงรองจาก Mo คือ Tc ซึ่งมี OH เป็นโครงสร้างที่พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุดที่ 7.34 eV สำหรับใน Tc ไม่พบ PT เป็นโครงสร้างที่เหมาะสุด โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำสุดจึงเป็น PP ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากับ 7.08 eV

นอกจากนี้ใน Ru ผลการคำนวณที่ได้มีความสอดคล้องกับ [39] ซึ่งพบว่าโครงสร้าง TP เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดเช่นกัน โดยค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่พบในรายงานมีค่า 4.07 eV และในรายงานยังระบุโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกับ TP คือ OH ซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 3.98 eV ส่วนในงานวิจัยนี้พบว่าโครงสร้าง TP มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 5.80 eV และโครงสร้าง OH มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากับ 5.55 eV ซึ่งทั้งสองโครงสร้างมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมแตกต่างกันพอสมควร

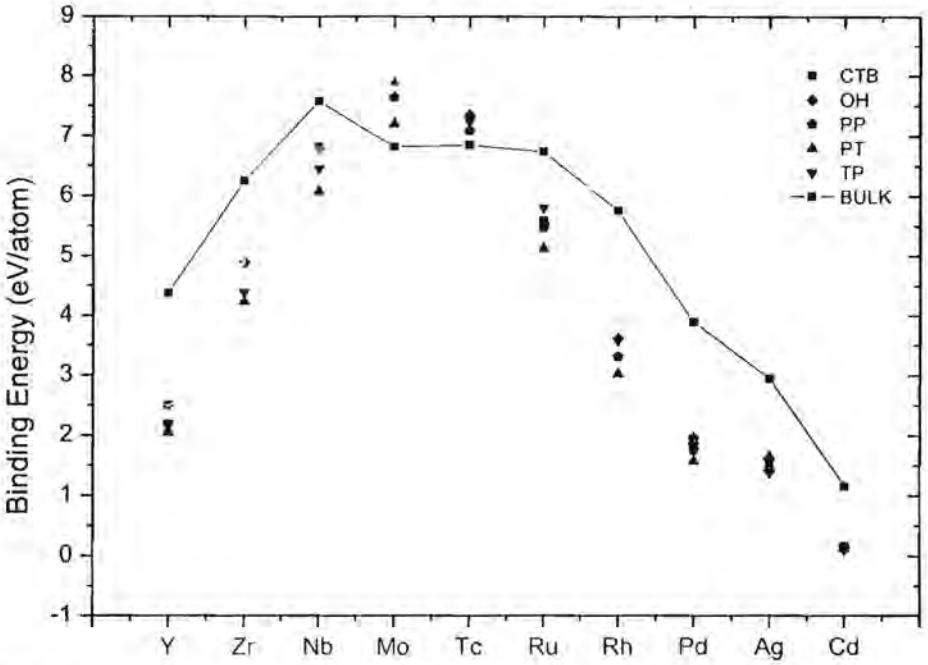
สำหรับกรณีของ Rh ซึ่งมีรายงานว่าคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม เป็นเมจิกนัมเบอร์ (magic number) โดยมีโครงสร้าง OH เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดที่ 3.28 eV [17] สอดคล้องกับผลที่คำนวณได้คือ OH เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดโดยมีค่า 3.62 eV และโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำสุดยังคงเป็น PT

สำหรับคลัสเตอร์ของ Pd ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดที่คำนวณได้มีค่า 1.97 eV ซึ่งมาจากโครงสร้าง OH และค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่คำนวณได้มีความใกล้เคียงกับ [18] ซึ่งพบว่า OH เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดเช่นกัน โดยมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 2.11 eV

อีกธาตุหนึ่งที่มีความน่าสนใจเป็นพิเศษคือ เงิน เนื่องจากการพบว่าโครงสร้าง PT เป็นโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดและมีโครงสร้าง PP ที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกับ PT โดยมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 1.65 และ 1.61 eV ตามลำดับ มีค่าต่างกันประมาณ 0.04 eV ซึ่งทั้งสองโครงสร้างถูกพบว่าเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดเช่นกันจากงานวิจัยที่ผ่านมา [15] โดยโครงสร้าง PT และ PP มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากับ 2.04 และ 2.03 eV ตามลำดับ

ธาตุตัวสุดท้ายในแถวคือ Cd พบว่ามีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเฉลี่ยประมาณ 0.14 eV สอดคล้องกับผลที่คำนวณได้จาก [44] ซึ่งโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดคือ CTB ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 0.14 eV จะเห็นได้ว่าทุกโครงสร้างใน Cd มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำกว่าคลัสเตอร์ของธาตุอื่นๆมาก

ประมาณ 10 เท่า ทำให้คาดหมายว่าจะไม่พบคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของ Cd ในธรรมชาติ



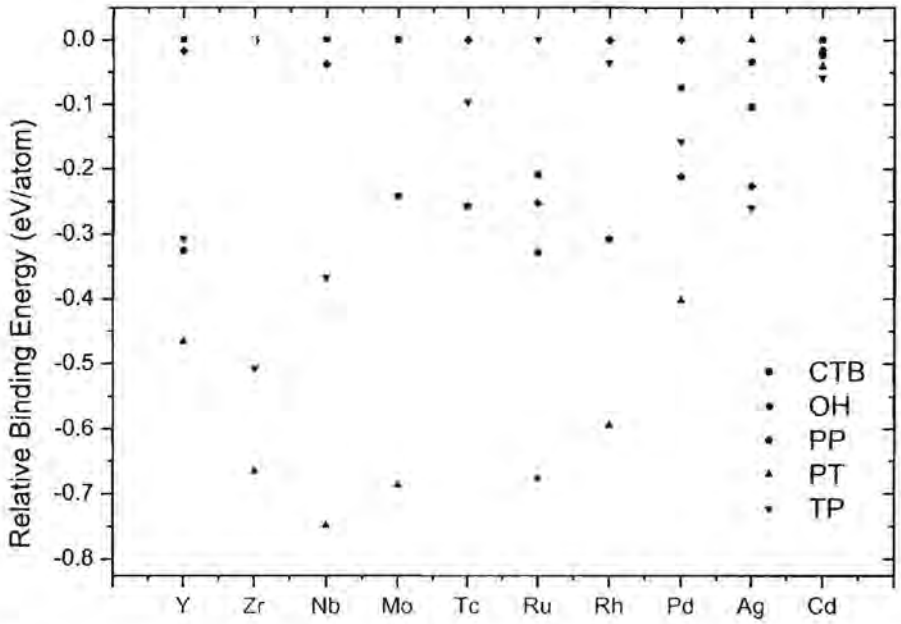
รูปที่ 15 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนในชั้น 4d

จากกราฟรูปที่ 15 แกนตั้งคือพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมหน่วยเป็น eV แกนนอนเป็นชนิดของธาตุ จะเห็นว่า โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดใน 3 ธาตุแรกของแถวเป็น CTB และ OH ถัดจากนั้นใน Mo ยังคงมีโครงสร้าง CTB เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดต่อไป แล้วจึงเปลี่ยนเป็นโครงสร้าง OH และ TP ในคลัสเตอร์ของ Tc และ Ru ตามลำดับ จากนั้นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดจะเปลี่ยนเป็น OH ใน Rh และ Pd สำหรับเงินเป็นธาตุเดียวที่มีโครงสร้าง 2 มิติ อย่าง PT เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุด และทุกโครงสร้างของ Cd เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำมากเมื่อเทียบกับคลัสเตอร์ของธาตุอื่นๆ สำหรับโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำสุดของคลัสเตอร์ในธาตุแถวนี้มักจะเป็นโครงสร้าง PT ยกเว้นแต่ในกรณีของเงินเท่านั้น

จากแนวโน้มของกราฟจะเห็นว่ากราฟมีรูปร่างเป็นพาราโบลาคว่ำ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยหลักการทางเคมีเกี่ยวกับการเกิดออร์บิทอลแบบสร้างพันธะและแบบทำลายพันธะในพันธะเคมี โดยธาตุครึ่งแรกของแถวจะมีการเกิดพันธะแบบสร้างพันธะมาก ทำให้มีแนวโน้มที่จะมีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงขึ้นตามจำนวนพันธะแบบสร้างพันธะที่เพิ่มขึ้น ส่วนในครึ่งหลังของแถวจำนวนของพันธะแบบทำลายพันธะจะค่อยๆเพิ่มขึ้น ทำให้พลังงานยึดเหนี่ยวของคลัสเตอร์ลดลง จากกราฟในส่วนของวัสดุขนาดใหญ่แนวโน้มนี้ก็ยังเป็น

เช่นเดียวกับในคลัสเตอร์ ซึ่งผลในการคำนวณสอดคล้องกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (cohesive energy) จาก [18] โดยแนวโน้มพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของวัสดุขนาดใหญ่จะมีค่าสูงกว่าของคลัสเตอร์เสมอ และในแคดเมียมค่าพลังงานยึดเหนี่ยวจะมีค่าต่ำมากเช่นกัน

ต่อไปจะเป็นการเปรียบเทียบค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสัมพัทธ์ โดยมีแกน x เป็นแกนอ้างอิงสำหรับโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุด



รูปที่ 16 กราฟแสดงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสัมพัทธ์ในคลัสเตอร์โครงสร้างต่างๆของธาตุแถว 4d

จากกราฟจะเห็นว่า โอกาสที่จะพบโครงสร้าง CTB และ OH ใน Y, Zr และ Nb มีค่าใกล้เคียงกันมากเนื่องจากพลังงานยึดเหนี่ยวของโครงสร้างทั้งสองแทบจะไม่มีความแตกต่างกัน ส่วนใน Rh โครงสร้างที่มีโอกาสจะพบมากที่สุดคือ OH และ TP สำหรับในคลัสเตอร์ของเงินพบโครงสร้างใน 2 มิติและใน 3 มิติ ที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกันมากคือ PT และ PP ตามลำดับ

โครงสร้างอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์ และโครงสร้างอิเล็กตรอนในวัสดุขนาดใหญ่

เมื่อทำการหาโครงสร้างที่เหมาะสมและคำนวณหาแนวโน้มเกี่ยวกับความยาวพันธะเฉลี่ยรวมถึงแนวโน้มพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของคลัสเตอร์มาแล้ว ในส่วนนี้จะทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอน [17, 18] ในคลัสเตอร์และวัสดุ

ขนาดใหญ่ของธาตุต่างๆในแถว 4d เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงนี้สามารถบ่งบอกถึงการสร้างพันธะขึ้นในคลัสเตอร์ได้

การคำนวณหาโครงสร้างอิเล็กตรอนของคลัสเตอร์จะเลือกโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุดและโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงในลำดับถัดมาซึ่งมีค่าต่างจากโครงสร้างแรกไม่เกิน 0.05 eV เพื่อทำการคำนวณสัดส่วนของอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในชั้นต่างๆ เมื่อมีการสร้างพันธะเป็นคลัสเตอร์ ได้ผลดังตารางที่ 7 ซึ่งสามารถนำมาเปรียบเทียบกับสัดส่วนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆของอะตอมเดี่ยวได้จากตารางที่ 8

ตารางที่ 7 สัดส่วนอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุแถว 4d โดยเฉลี่ย

ธาตุ	โครงสร้าง	s	p	d
Y	CTB	0.96	0.34	1.70
	OH	0.94	0.35	1.71
Zr	CTB	2.88*	6.23	2.89
	OH	2.90*	6.25	2.85
Nb	CTB	2.77*	6.13	4.10
	OH	2.83*	6.17	4.00
Mo	CTB	2.74*	6.17	5.09
Tc	OH	2.70*	6.26	6.04
Ru	TP	2.63*	6.21	7.16
Rh	OH	0.54	0.17	8.29
	TP	0.60	0.12	8.27
Pd	OH	0.40	0.14	9.46
Ag	PP	0.90	0.16	9.94
	PT	0.97	0.10	9.93
Cd	CTB	1.67	0.34	9.99

* อิเล็กตรอนในออร์บิทอล 4s และ 5s

ตารางที่ 8 สัดส่วนอิเล็กตรอนชั้นนอกในออร์บิทอลต่างๆสำหรับอะตอมเดี่ยวของธาตุแถว 4d

ธาตุ	โครงสร้างอิเล็กตรอน	s	p	d
Y	$4d^1\ 5s^2$	2.00	0.00	1.00
Zr	$4s^2\ 4p^6\ 4d^2\ 5s^2$	4.00	6.00	2.00
Nb	$4s^2\ 4p^6\ 4d^4\ 5s^1$	3.00	6.00	4.00
Mo	$4s^2\ 4p^6\ 4d^5\ 5s^1$	3.00	6.00	5.00
Tc	$4s^2\ 4p^6\ 4d^6\ 5s^1$	3.00	6.00	6.00
Ru	$4s^2\ 4p^6\ 4d^7\ 5s^1$	3.00	6.00	7.00
Rh	$4d^8\ 5s^1$	1.00	0.00	8.00
Pd	$4d^{10}$	0.00	0.00	10.00
Ag	$4d^{10}\ 5s^1$	1.00	0.00	10.00
Cd	$4d^{10}\ 5s^2$	2.00	0.00	10.00

ผลจากการคำนวณที่ได้จากตารางที่ 21 ในธาตุ Y, Rh, Pd, Ag และ Cd อิเล็กตรอนที่ใช้ในการคำนวณจะเป็นอิเล็กตรอนที่ครอบครองออบิทัลในชั้น 5s และ 4d เท่านั้น ส่วนในธาตุที่เหลือจะใช้อิเล็กตรอนในชั้น 4s, 4p, 5s และ 4d มาทำการคำนวณ ทั้งนี้เป็นผลมาจากศักย์เทียมที่กำหนดจำนวนอิเล็กตรอนเพื่อสร้างเป็นอิเล็กตรอนชั้นใน สำหรับแต่ละธาตุมีจำนวนไม่เท่ากัน

สำหรับใน Y ทั้งโครงสร้าง CTB และ OH พบการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนทั้งในชั้น 5s, 4p และ 4d โดยการเปลี่ยนแปลงนี้แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการสร้างพันธะในคลัสเตอร์ของ Y จะมีการเลื่อนระดับพลังงานในชั้น 5s ให้สูงขึ้น อิเล็กตรอนส่วนหนึ่งจึงมีการย้ายมาครอบครองในระดับพลังงานที่ต่ำกว่าคือระดับ 4d โดยการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆของโครงสร้างทั้งสองของ Y มีค่าใกล้เคียงกันมาก ซึ่งสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆของ Y นี้มีค่าสูงเป็นลำดับสองรองจากธาตุ Zr

ในส่วนของ Zr สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนของโครงสร้าง CTB และ OH ก็มีค่าใกล้เคียงกันเช่นกัน โดยในการสร้างคลัสเตอร์ขึ้นจะมีการเลื่อนของระดับพลังงาน 5s ขึ้นเช่นเดียวกันกับในกรณีของ Y จึงทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากชั้น 4s และ/หรือ 5s ไปยังชั้น 4d ซึ่งจะพบว่าการเปลี่ยนแปลงนี้มีค่าสูงสุดสำหรับคลัสเตอร์ของธาตุในแถวนี้

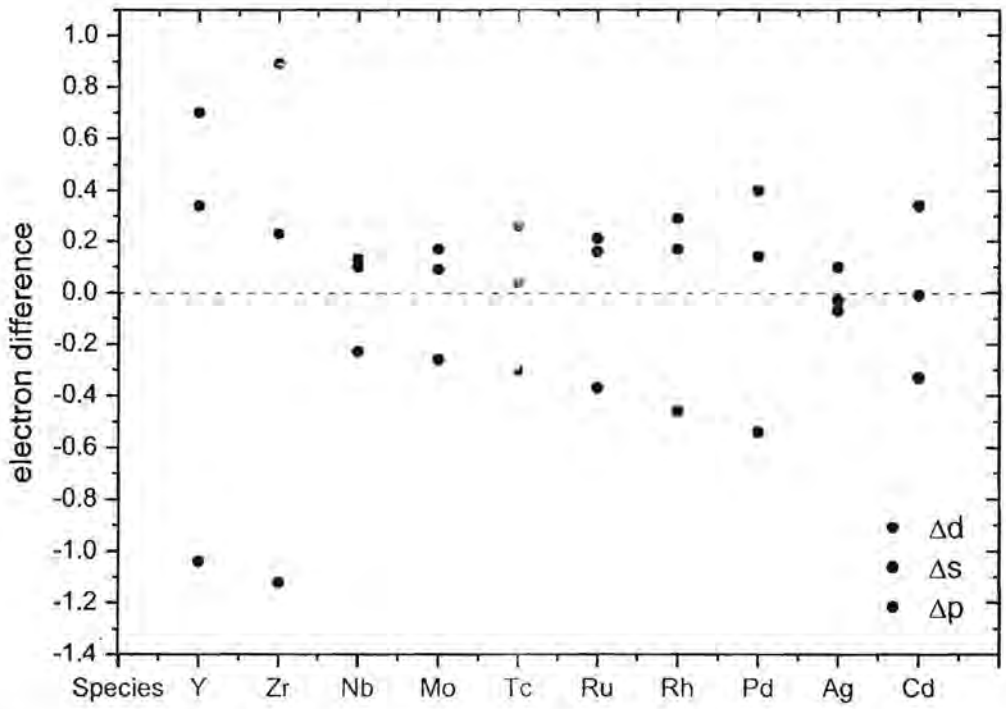
เมื่อพิจารณาปริมาณนี้ในคลัสเตอร์ของ Pd พบว่าการเปลี่ยนแปลงของสัดส่วนอิเล็กตรอนจะมีลักษณะแตกต่างจากคลัสเตอร์ของธาตุชนิดอื่นๆคือ การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนจะมีลักษณะตรงข้ามกับธาตุที่ผ่านมาโดยในคลัสเตอร์จะมี

แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนอิเล็กตรอนจากชั้น 4d ไปสู่ชั้น 5s เนื่องจากในอะตอมของ Pd มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มชั้น 4d อยู่แล้วจึงไม่สามารถรับอิเล็กตรอนเพิ่มได้อีก

สำหรับในกรณีของคลัสเตอร์ Cd จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆมีค่าน้อยมากจนไม่มีความแตกต่างกับที่พบในอะตอมโดยเฉพาะอิเล็กตรอนในชั้น 4d ซึ่งไม่มีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอน จึงเป็นไปได้ว่าคลัสเตอร์ของ Cd อาจไม่สามารถเกิดขึ้นได้จริง ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลจากการคำนวณในส่วนของความยาวพันธะเฉลี่ยที่สูงมากและพลังงานยึดเหนี่ยวที่มีค่าต่ำกว่าคลัสเตอร์ของธาตุชนิดอื่นๆในแถวนี้อย่างเห็นได้ชัด

ส่วนการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของจำนวนอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์ของธาตุอื่นๆที่เหลือในแถวนี้จะพบได้เพียงเล็กน้อย

จากตารางที่ 7 และ 8 พบว่าอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆจะมีการเปลี่ยนแปลงมากน้อยแตกต่างกันไปเมื่อมีการจัดตัวเป็นคลัสเตอร์ โดยเมื่อนำผลต่างของจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆของคลัสเตอร์ที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงที่สุดกับจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆของอะตอมเดี่ยวมาลงจุดกราฟจะได้กราฟความสัมพันธ์ดังรูปที่ 17



รูปที่ 17 แสดงการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในชั้นต่างๆของคลัสเตอร์ที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงที่สุดเมื่อเทียบกับอะตอมเดี่ยวสำหรับธาตุในแถว 4d

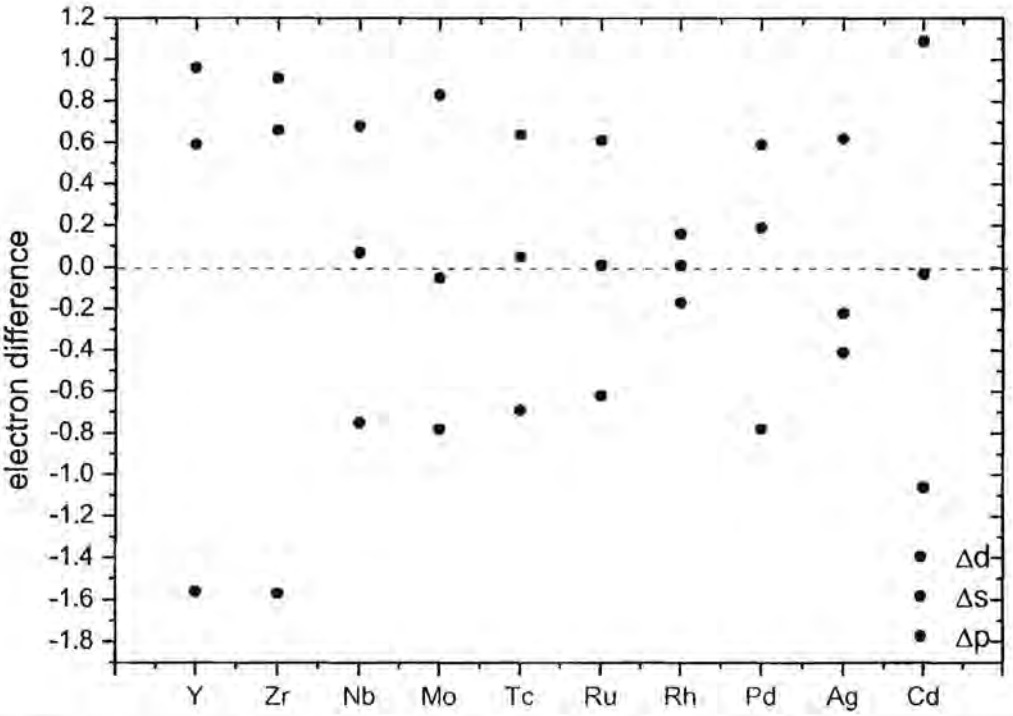
จากกราฟจะเห็นได้ว่าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆในกรณีของใน Y และ Zr ค่าผลต่างของจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆ มีค่าค่อนข้างสูงกว่าธาตุอื่นๆ

เนื่องจากอะตอมของธาตุทั้งสองเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนครอบครองอยู่เต็มในชั้น 5s ในการสร้างพันธะ ระดับพลังงานชั้น 5s จึงยกตัวขึ้น สัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆจึงมีการเพิ่มขึ้นตามไปด้วยซึ่งเป็นผลจากการรับอิเล็กตรอนจากชั้น 5s สำหรับธาตุ Nb-Rh พบแนวโน้มการเกิดไฮบริดออร์บิทอลของออร์บิทอล s, p และ d สำหรับใน Ag สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนนี้จะพบน้อยที่สุดในแถว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนเพื่อสร้างพันธะในสัดส่วนที่น้อยนี้คาดหมายได้ว่าคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในโครงสร้าง 2 มิติของเงินอาจไม่สามารถพบได้ ส่วนในกรณีของ Cd ที่ในอะตอมมีอิเล็กตรอนครอบครองอยู่เต็มทั้งในออร์บิทอล 5s และ 4d จะไม่พบความเปลี่ยนแปลงของจำนวนอิเล็กตรอนชั้น 4d ในคลัสเตอร์

ผลึกในวัสดุขนาดใหญ่เป็นโครงสร้างที่สามารถพบได้จริงตามธรรมชาติ ลักษณะการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในผลึกจึงเป็นลักษณะที่สามารถเกิดขึ้นได้จริง ดังนั้นสำหรับโครงสร้างสัดส่วนของอิเล็กตรอนที่คำนวณได้จากคลัสเตอร์จะถูกนำมาเปรียบเทียบกับในกรณีของโครงผลึก

ตารางที่ 9 สัดส่วนอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆของวัสดุขนาดใหญ่ในธาตุแถว 4d โดยเฉลี่ย
* อิเล็กตรอนในออร์บิทอล 4s และ 5s

ธาตุ	s	p	d
Y	0.44	0.59	1.96
Zr	2.43*	6.66	2.91
Nb	2.25*	6.68	4.07
Mo	2.22*	6.83	4.95
Tc	2.31*	6.64	6.05
Ru	2.38*	6.61	7.01
Rh	1.16	-0.17	8.01
Pd	0.59	0.19	9.22
Ag	0.59	0.62	9.78
Cd	0.94	1.09	9.97



รูปที่ 18 แสดงการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในชั้นต่าง ๆของวัสดุขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับอะตอมเดี่ยวสำหรับธาตุในแถว 4d

จากรูปที่ 18 เมื่อพิจารณาความแตกต่างของจำนวนอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์ที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดของแต่ละธาตุกับผลึกของวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุนั้นจะพบว่า ในธาตุ Y และ Zr ความแตกต่างระหว่างอิเล็กตรอนในชั้น 5s จะสามารถเห็นได้อย่างชัดเจน โดยอิเล็กตรอนในชั้น 5s ของคลัสเตอร์จะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าในวัสดุขนาดใหญ่ วัสดุขนาดใหญ่จะมีแนวโน้มเสียอิเล็กตรอนในชั้นนี้เพื่อนำไปสร้างพันธะสูงกว่าในคลัสเตอร์ ส่วนในชั้น 4p คลัสเตอร์จะมีการเพิ่มขึ้นของอิเล็กตรอนในออร์บิทอลนี้น้อยกว่าในวัสดุขนาดใหญ่เช่นกัน สำหรับสัดส่วนอิเล็กตรอนในชั้น 4d สำหรับคลัสเตอร์ของธาตุกลุ่มนี้จะมีความแตกต่างจากวัสดุขนาดใหญ่ไม่มากนัก อย่างไรก็ตามแม้การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่าง ๆของธาตุทั้งสองนี้จะมีค่าน้อยกว่าในวัสดุขนาดใหญ่แต่อิเล็กตรอนจะมีการเคลื่อนย้ายจากออร์บิทอล 5s ไปที่ออร์บิทอล 4d ในลักษณะเดียวกัน

ในกรณีของธาตุ Nb-Ru การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในชั้น 4p และ 5s ในคลัสเตอร์มีค่าน้อยกว่าในกรณีของวัสดุขนาดใหญ่ ส่วนในออร์บิทอล 4d นั้นยังคงไม่พบการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนทั้งในวัสดุขนาดใหญ่และในคลัสเตอร์ แต่ในวัสดุขนาดใหญ่ยังคงมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนจากชั้น 5s ไป 4p ในการสร้างพันธะให้เห็นอยู่บ้างในขณะที่ในคลัสเตอร์ไม่พบการเปลี่ยนแปลงนี้

สำหรับในคลัสเตอร์ของ Rh เมื่อมีการเปรียบเทียบกับวัสดุขนาดใหญ่จะพบว่าการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่าง ๆมีค่ามากกว่าในวัสดุขนาดใหญ่ โดยใน

วัสดุขนาดใหญ่จำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆมีค่าใกล้เคียงกับในอะตอม ซึ่งการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนที่น้อยมากของวัสดุขนาดใหญ่นี้เป็นลักษณะที่พบได้ใน Rh เท่านั้นซึ่งต่างจากธาตุอื่นๆในแถวนี้

ในธาตุ Pd สำหรับวัสดุขนาดใหญ่จะมีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนจากชั้น 4d ไปชั้น 5s เนื่องจากอะตอมของ Pd มีอิเล็กตรอนครอบครองอยู่เต็มในชั้น 4d แล้วอิเล็กตรอนจึงไม่สามารถเข้าครอบครองเพิ่มได้ดังเช่นธาตุที่ผ่านมา สำหรับคลัสเตอร์ของ Pd การเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนก็จะเป็นไปในลักษณะเดียวกันเพียงแต่การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนนี้จะน้อยกว่าในวัสดุขนาดใหญ่

สำหรับธาตุ Ag และ Cd แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆของคลัสเตอร์ยังมีค่าน้อย ในขณะที่ในวัสดุขนาดใหญ่จะมีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนจากชั้น 5s ไปยังชั้น 4p โดยความแตกต่างของสัดส่วนนี้ของคลัสเตอร์และวัสดุขนาดใหญ่จะเห็นได้อย่างชัดเจนในธาตุ Cd

จากการเปรียบเทียบสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆของคลัสเตอร์ของธาตุในแถว 4d กับวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุนั้นๆจะพบว่าในวัสดุขนาดใหญ่มักมีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในออร์บิทอลต่างๆสูงกว่าในคลัสเตอร์ เนื่องจากวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุเหล่านี้มีเสถียรภาพสูงกว่าคลัสเตอร์ จึงทำให้สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนเพื่อนำมาสร้างพันธะจึงมีค่าสูงกว่าตามไปด้วย เว้นแต่ในกรณีของ Rh ซึ่งการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนในวัสดุขนาดใหญ่พบได้น้อยกว่าในคลัสเตอร์ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานจากงานวิจัยก่อนหน้า [19] ว่าคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของ Rh นั้นเป็นเมจิกนัมเบอร์หรือคลัสเตอร์ขนาดที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้มากกว่าขนาดอื่นๆ

นอกจากนี้โดยรวมจะเห็นได้ว่าอิเล็กตรอนที่มีส่วนร่วมในการสร้างพันธะมักจะเป็นอิเล็กตรอนในชั้น 5s ในขณะที่อิเล็กตรอนในชั้น 4d มีการเปลี่ยนแปลงเพื่อสร้างพันธะน้อยมากทั้งในคลัสเตอร์และวัสดุขนาดใหญ่ ซึ่งมีแต่วัสดุขนาดใหญ่ของ Pd เท่านั้นที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนจากชั้น 4d ไปสู่ชั้น 5s เพื่อสร้างพันธะในผลึก

เตุ/โครงสร้าง	ผลการคำนวณ		ผลจากงานวิจัยก่อนหน้า	
	โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุด	โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงเป็นอันดับสอง	โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุด	โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงเป็นอันดับสอง
	2.51(CTB)	2.49(OH)	2.50(OH)	-
	4.89(CTB)	4.89(OH)	-	-
ว	6.82(CTB)	6.78(OH)	4.18(TP)	-
o	7.89(CTB)	7.64(PP)	-	-
:	7.34(OH)	7.25(TP)	-	-
น	5.80(TP)	5.59(CTB)	4.07(TP)	3.98(OH)
ท	3.62(OH)	3.58(TP)	3.28(OH)	-
ง	1.97(OH)	1.90(CTB)	2.11(OH)	-
g	1.64(PT)	1.61(PP)	2.04(PT)	2.03(PP)
ง	0.16(CTB)	0.15(OH)	0.14(CTB)	-

ตารางที่ 10 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่คำนวณได้เปรียบเทียบกับผลจากงานวิจัยก่อนหน้า

สมบัติของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม ของ Cu Ag Au

จากผลการคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยว ความยาวพันธะเฉลี่ยและโครงสร้างอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์ของธาตุในแถว 4d พบว่า Ag เป็นเพียงธาตุเดียวที่มีโครงสร้าง PT เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงที่สุด อีกทั้งการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์ PT ของเงินยังมีน้อยมาก รวมถึงมีลักษณะเฉพาะอื่นๆที่น่าสนใจอีกหลายอย่าง ดังนั้นผู้วิจัยจึงทำการตรวจสอบว่าในธาตุที่อยู่หลักเดียวกันอย่าง Cu และ Au จะมีสมบัติเหล่านี้เหมือนหรือแตกต่างกันอย่างไร

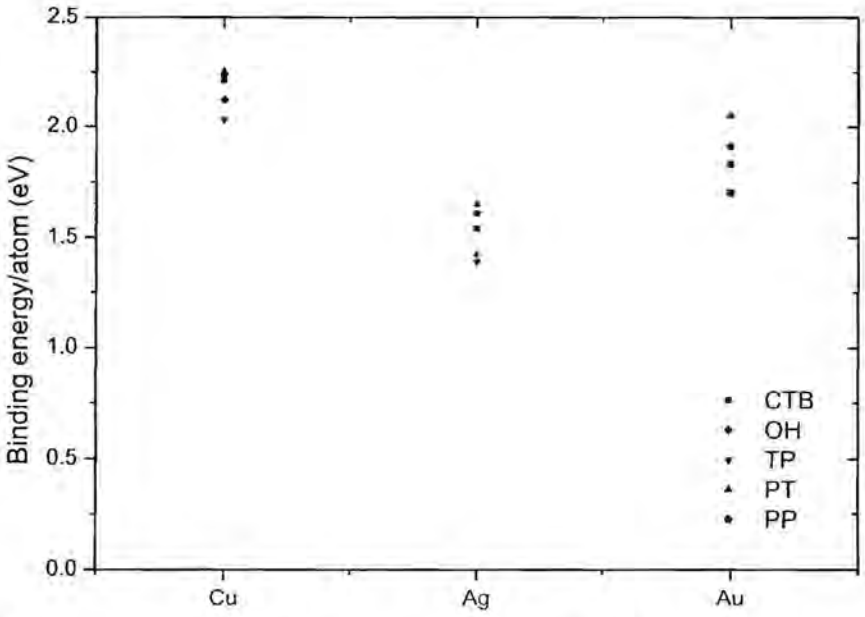
พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม

การศึกษาธาตุสมบัติของคลัสเตอร์ในธาตุทั้งสาม 3 เริ่มจากการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม เพื่อเปรียบเทียบโอกาสในการพบคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมโครงสร้างต่างๆในแต่ละธาตุ ได้ผลดังตารางที่ 11

ตารางที่ 11 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม (eV) ของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุ Cu, Ag และ Au

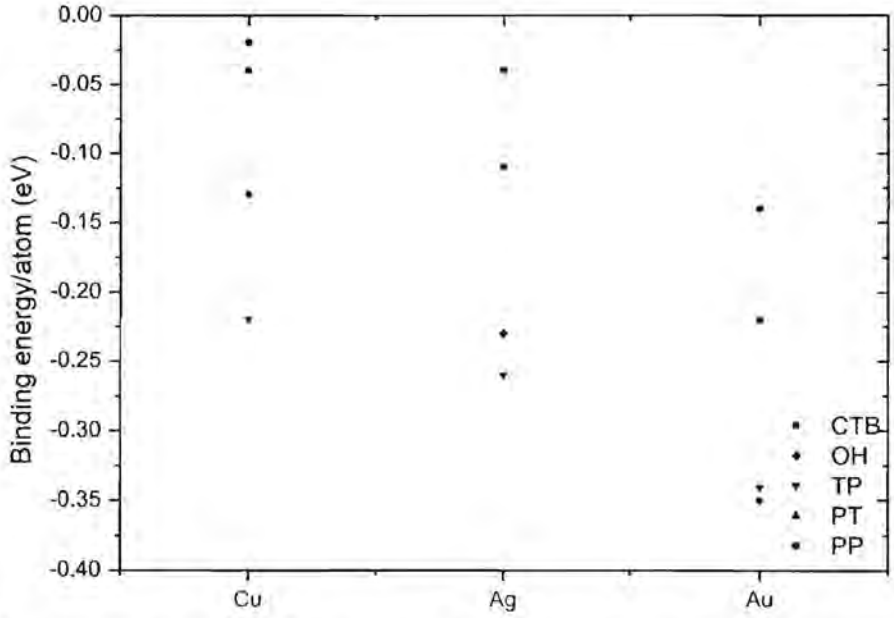
คลัสเตอร์	CTB	OH	TP	PT	PP
Cu_6	2.21	2.12	2.03	2.25	2.23
Ag_6	1.54	1.42	1.39	1.65	1.61
Au_6	1.83	1.70	1.71	2.05	1.91

เมื่อพิจารณาธาตุในหมู่เดียวคือ Cu, Ag และ Au เห็นได้ว่าโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุดจะเป็นโครงสร้าง PT เช่นเดียวกัน เนื่องจากโครงสร้างอิเล็กตรอนวงนอกของทั้ง 3 ธาตุเหมือนกันจึงทำให้มีโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุดเป็นแบบเดียวกัน ส่วนโครงสร้างที่มีพลังงานสูงสุดของทั้ง 3 ธาตุจะเป็น TP นอกจากนี้โครงสร้าง PT และ PP ในคลัสเตอร์ของธาตุ Cu และ Ag ยังมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมใกล้เคียงกันมากประมาณ 0.03 และ 0.04 eV ตามลำดับ อีกทั้งยังมีค่าสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าซึ่งพบว่าโครงสร้าง PT ของทองเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดโดยมีค่า 2.18 eV



รูปที่ 19 กราฟพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม (eV) ในคลัสเตอร์ของธาตุ Cu, Ag และ Au

จากกราฟรูปที่ 19 จะเห็นว่า ในทุกๆโครงสร้าง Ag จะเป็นธาตุที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำสุด เมื่อเทียบกับCu และ Au ซึ่งแนวโน้มนี้สอดคล้องกับที่พบในวัสดุขนาดใหญ่ โดยในวัสดุขนาดใหญ่ Cu มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากับ 3.49 eV ใกล้เคียงกับ Au ที่มีค่า 3.81 eV ส่วน Ag ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมจะต่ำกว่าธาตุทั้งสองคือ 2.95 eV [18] จากนั้นได้ทำการลงจุดกราฟพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสัมพัทธ์เพื่อพิจารณาโอกาสที่จะพบโครงสร้างคลัสเตอร์ในแบบต่างๆของธาตุกลุ่มนี้ได้ผลดังรูปที่ 20



รูปที่ 20 กราฟพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสัมพัทธ์ของคลัสเตอร์กับธาตุ Cu, Ag และ Au

สำหรับใน Cu ค่าความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของโครงสร้าง PT, PP และ CTB จะมีค่าน้อยมากและจะต่างกันมากขึ้นใน Ag โดยมีโครงสร้างที่พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมใกล้เคียงกันคือ PT และ PP ส่วน Au จะมีความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมในแต่ละโครงสร้างมากที่สุดในทั้ง 3 ธาตุ ทำให้คาดหมายได้ว่าใน Cu สามารถพบโครงสร้างได้ 3 แบบ ส่วนใน Ag อาจพบโครงสร้าง PP หรือ PT และใน Au มีโอกาสพบโครงสร้าง PT มากที่สุด

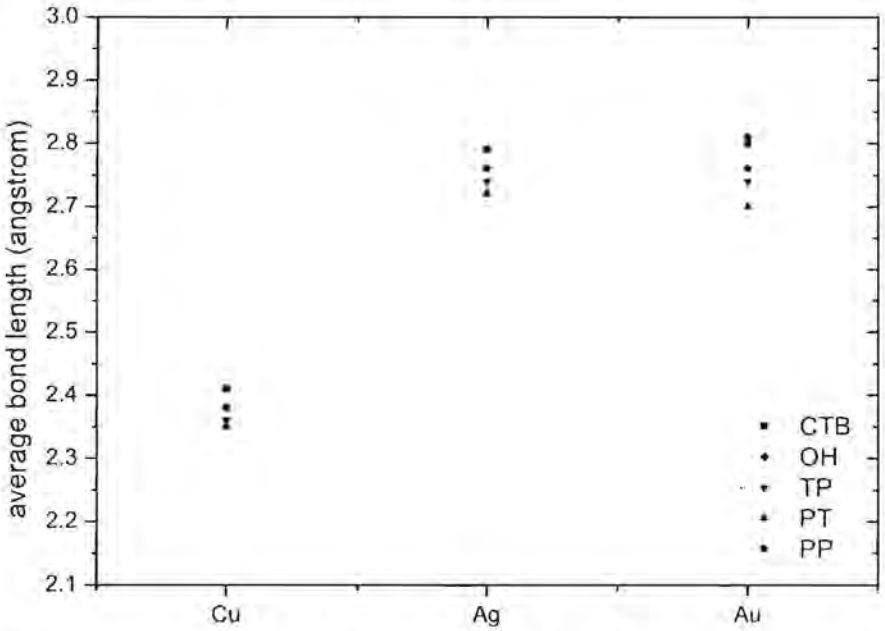
ความยาวพันธะเฉลี่ย

เมื่อทำการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยต่ออะตอมของคลัสเตอร์ 6 อะตอมในธาตุทั้ง 3 พบว่าค่าความยาวพันธะเฉลี่ยต่ออะตอมเป็นไปดังตารางที่ 12

ตารางที่ 12 แสดงความยาวพันธะเฉลี่ย (Å) ของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุ Cu, Ag และ Au

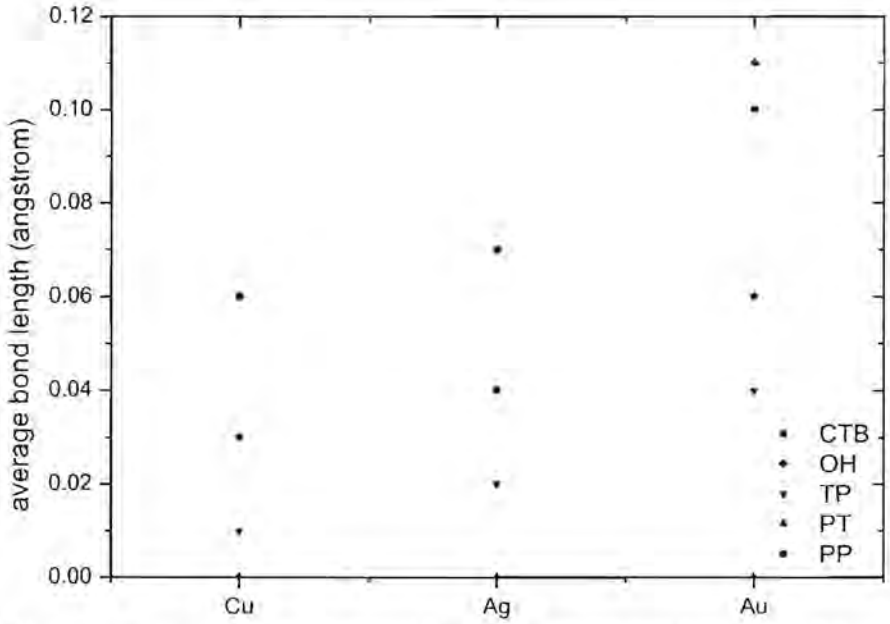
คลัสเตอร์	CTB	OH	TP	PT	PP
Cu_6	2.41	2.41	2.36	2.35	2.38
Ag_6	2.79	2.79	2.74	2.72	2.76
Au_6	2.80	2.81	2.74	2.70	2.76

จากตารางที่ 12 จะเห็นว่า โครงสร้าง PT เป็นโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดเสมอ โดยในคลัสเตอร์ของ Cu โครงสร้าง PT มีค่าความยาวพันธะเฉลี่ยต่ออะตอมสั้นที่สุดในกลุ่ม ซึ่งสอดคล้องกับการที่โครงสร้างนี้เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดในกลุ่ม คือประมาณ 2.25 eV



รูปที่ 21 กราฟแสดงความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์ในธาตุ Cu, Ag และ Au

จากกราฟรูปที่ 21 พบว่า ในคลัสเตอร์ของธาตุ Cu จะมีความยาวพันธะเฉลี่ยของทุกโครงสร้างสั้นกว่าคลัสเตอร์ของ Ag และ Au ขณะที่โครงสร้างต่างๆ ในคลัสเตอร์ Ag และ Au จะมีค่าความยาวพันธะเฉลี่ยใกล้เคียงกัน ซึ่งสมบัตินี้มีความใกล้เคียงกับที่พบในวัสดุขนาดใหญ่ คือในวัสดุขนาดใหญ่ของ Cu มีความยาวพันธะเฉลี่ย 2.56 Å ส่วนใน Ag และ Au มีค่า 2.89 และ 2.88 Å [17] จากนั้นได้ทำการลงจุดกราฟความยาวพันธะเฉลี่ยสัมพัทธ์ของคลัสเตอร์โครงสร้างต่างๆได้ผลดังรูปที่ 22

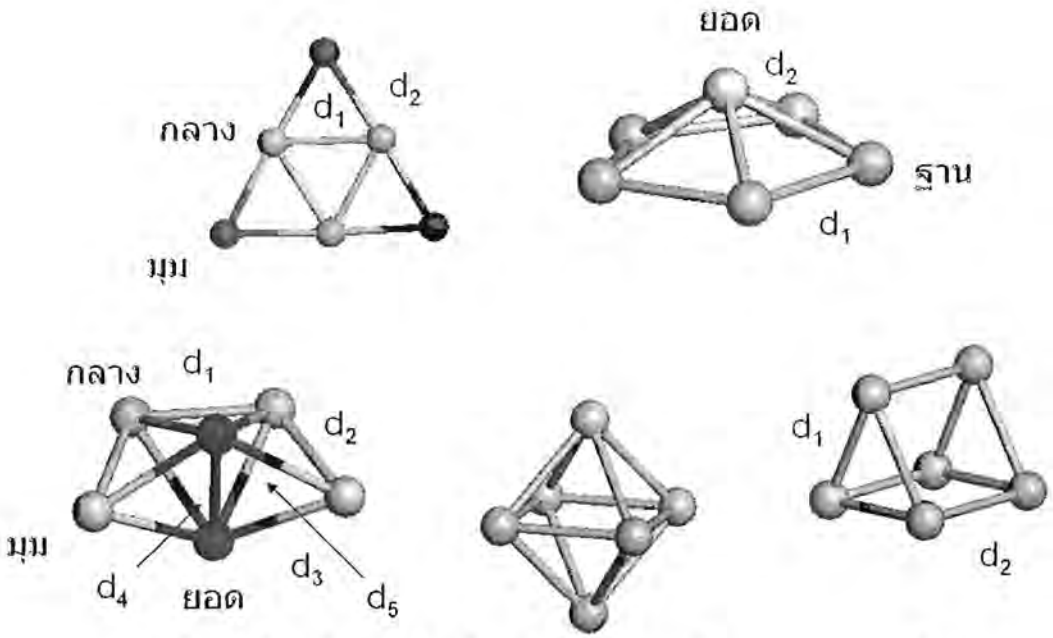


รูปที่ 22 กราฟแสดงความยาวพันธะเฉลี่ยสัมพัทธ์ของคลัสเตอร์ในธาตุ Cu, Ag และ Au

จากรูปที่ 22 จะเห็นได้ว่า คลัสเตอร์ของธาตุทั้ง 3 จะมีโครงสร้าง PT เป็นโครงสร้างที่มีความยาวพันธะต่ำสุด รองลงมาคือโครงสร้าง TP และ PP เสมอ และจะเห็นว่าค่าความยาวพันธะเฉลี่ยสัมพัทธ์ในโครงสร้างต่างๆสำหรับคลัสเตอร์ Cu จะใกล้เคียงกันมากที่สุดจากนั้นจะห่างมากขึ้นใน Ag และ Au ตามลำดับ

โครงสร้างอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์

ในหัวข้อนี้ได้ทำการคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆรวมถึงอิเล็กตรอนที่ซ้อนทับอยู่ระหว่างอะตอมของคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้างในธาตุ Cu, Ag และ Au โดยในโครงสร้างคลัสเตอร์ทั้ง 5 ชนิดได้ถูกจำแนกชนิดของอะตอมและพันธะตามสมมาตรได้ดังรูปที่ 23



รูปที่ 23 โครงสร้างคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้างที่จำแนกชนิดของอะตอมและพันธะ

จากรูปที่ 23 สำหรับโครงสร้าง PT จะประกอบด้วยอะตอม 2 ชนิดโดยสามอะตอมที่อยู่ตรงกลางคลัสเตอร์จะเรียกว่าอะตอมกลาง และอะตอมที่เหลือจะเรียกว่าอะตอมมุม ในคลัสเตอร์โครงสร้าง PP นั้นอะตอมที่อยู่ตรงกลางจะเรียกว่าอะตอมยอด ส่วนอะตอมที่อยู่ล้อมรอบจะเรียกว่าอะตอมฐาน ส่วนโครงสร้างแบบ CTB จะประกอบด้วยอะตอมสามชนิด คือ อะตอมมุม, อะตอมกลางและอะตอมยอดอย่างละสองอะตอม สำหรับในโครงสร้าง OH และ TP จะเห็นว่าทั้ง 6 อะตอมมีความสมมาตรแบบเดียวกันทั้งหมดจึงมีอะตอมเพียงชนิดเดียวทั้ง 2 กรณี

ผลการคำนวณสัดส่วนจำนวนอะตอมในออร์บิทอลต่างๆของคลัสเตอร์ทั้ง 5 ชนิดของธาตุทั้งสามแสดงดังตารางที่ 11 จะเห็นว่าในภาพรวมแล้วอิเล็กตรอนในชั้น d จะค่อนข้างมีการเคลื่อนย้ายตำแหน่งน้อยในขณะที่อิเล็กตรอนในชั้น s จะมีแนวโน้มการย้ายตำแหน่งไปจากเดิมเมื่อมีการรวมตัวเป็นคลัสเตอร์ โดยในอะตอมกลางของโครงสร้าง PT จะพบการย้ายตำแหน่งของอิเล็กตรอนในชั้น s ไปยังชั้น p นอกจากนี้ในอะตอมมุมของโครงสร้างนี้ยังพบไฮบริดออร์บิทอลแบบ s-d ในอะตอมที่มุมในคลัสเตอร์ของทั้งสามธาตุ สำหรับโครงสร้าง PP พบไฮบริดออร์บิทอลแบบ p-d ในคลัสเตอร์ของ Au ส่วนในโครงสร้าง CTB ไฮบริไดเซชั่นแบบ p-d จะพบในอะตอมกลางของ Cu และในอะตอมมุมของ Ag ในกรณีของโครงสร้าง TP พบการไฮบริไดเซชั่นแบบ p-d เช่นกันในอะตอมมุมของ Au นอกจากนี้การไฮบริดแบบ s-p-d ยังสามารถพบได้ทั่วไปในอะตอมชนิดต่างๆของคลัสเตอร์ทั้ง 5 แบบ

จากนั้นจึงทำการคำนวณจำนวนอิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างอะตอมต่างๆในคลัสเตอร์ รวมถึงความยาวพันธะระหว่างอะตอมที่ได้แสดงในรูปที่ 23 จำนวนอิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่าง

อะตอมนี้จะเป็นผลคูณภายในของฟังก์ชันคลื่นระนาบลงบนฟังก์ชันคลื่นแบบออร์บิทอลของอะตอมในบริเวณระหว่างสองอะตอม ปริมาณนี้สามารถบ่งบอกถึงความแข็งแรงของการสร้างพันธะระหว่างอะตอมได้โดยยิ่งค่านี้เป็นบวกมากจะแสดงถึงการสร้างพันธะที่มากขึ้น ส่วนถ้าค่าเป็นลบจะบ่งบอกถึงการครอบครองออร์บิทอลแบบทำลายพันธะ

จากตารางที่ 12 โดยภาพรวมจะเห็นว่าแนวโน้มความยาวพันธะจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อธาตุมีจำนวนอิเล็กตรอนมากขึ้น เมื่อพิจารณาโครงสร้าง PT พบว่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมกลางด้วยกันจะมีค่ามากกว่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมมุมเล็กน้อย โดยค่าการซ้อนทับ (overlap) ของฟังก์ชันคลื่นระหว่างอะตอมของอะตอมกลางด้วยกันมีค่าน้อยกว่าของอะตอมกลางกับอะตอมมุมทำให้พันธะระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมมุมมีความแข็งแรงกว่า

สำหรับโครงสร้าง PP ที่มีอะตอมที่ฐาน 5 อะตอมจะพบว่าค่าการซ้อนทับของฟังก์ชันคลื่นระหว่างอะตอมที่ฐานด้วยกันมีค่าสูงกว่าของการซ้อนทับระหว่างอะตอมที่ฐานกับอะตอมยอด แสดงให้เห็นว่าอะตอมที่ฐานมีการสร้างพันธะกันหนาแน่นกว่าที่สร้างกับอะตอมที่ยอด ในโครงสร้าง CTB พบว่าพันธะที่แข็งแรงที่สุดคือพันธะที่สร้างระหว่างอะตอมกลางทั้งสองขณะที่พันธะระหว่าง อะตอมกลางกับอะตอมที่ยอดมีการซ้อนทับน้อยมากทำให้บริเวณนี้ไม่มีการสร้างพันธ ภายในคลัสเตอร์ โดยลักษณะดังกล่าวจะเกิดกับอะตอม CTB ของธาตุทั้งสามชนิด ในคลัสเตอร์โครงสร้าง OH จะพบว่าจะพบค่าการซ้อนทับลดลงเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของขนาดอะตอม ในกรณีของคลัสเตอร์ TP จะพบว่าการซ้อนทับระหว่างอะตอมในหน้าสามเหลี่ยมด้วยกันเองและพันธะระหว่างอะตอมระหว่างหน้าสามเหลี่ยมจะมีค่าแตกต่างกันน้อยมาก โดยค่าความแตกต่างนี้จะลดลงตามขนาดอะตอมที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาในคลัสเตอร์ของ Au จะพบว่าความแข็งแรงของพันธะทั้งสองแบบในโครงสร้าง TP นี้จะมีค่าเท่ากัน

ผลการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในคลัสเตอร์

ในส่วนของการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ทำเพื่อประโยชน์ในการแยกแยะคลัสเตอร์ที่มีพลังงานใกล้เคียงกัน ซึ่งในกรณีนี้คือ โครงสร้าง PT, PP, และ CTB โดยการแยกแยะสมบัติการโพลาไรซ์ที่แตกต่างกันของโมเลกุลเมื่อมีสนามไฟฟ้าคงที่กระทำต่อคลัสเตอร์ ได้ผลการคำนวณดังตารางที่ 13

ตารางที่ 13 แสดงค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม ของธาตุ Cu, Ag และ Au

ธาตุ	โครงสร้าง	โพลาไรเซบิลิตี้ ($Å^3$)
Cu	PT	35.54
	PP	33.92
	CTB	33.90
Ag	PT	50.10
	PP	47.13
	CTB	47.57
Au	PT	38.35
	PP	38.13
	CTB	38.32

จากตารางที่ 13 จะเห็นว่าค่าโพลาไรเซบิลิตี้ของคลัสเตอร์ในโครงสร้าง PP และ CTB แทบจะไม่มีความแตกต่างกันในทั้งสามธาตุ แต่ใน Cu และ Ag มีความแตกต่างของค่าโพลาไรเซบิลิตี้ของโครงสร้าง PT กับคลัสเตอร์โครงสร้างสามมิติ PP และ CTB โดยโครงสร้าง PT จะมีค่าโพลาไรเซบิลิตี้สูงกว่าโครงสร้างในสามมิติทั้งในธาตุ Cu และ Ag ประมาณ 5 % และ 6 % ตามลำดับ ซึ่งค่าโพลาไรเซบิลิตี้ที่ต่างกันนี้ทำให้สามารถแยกแยะโครงสร้าง PT ออกมาจากโครงสร้าง PP และ CTB ในการทดลองได้ สำหรับในกรณีของ Au พบว่าค่าโพลาไรเซบิลิตี้ของคลัสเตอร์ทั้งสามโครงสร้างมีความแตกต่างกันน้อยมากทำให้การแยกแยะคลัสเตอร์ของทองด้วยวิธีนี้ไม่สามารถทำได้ อย่างไรก็ตามจากการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมก่อนหน้านี้พบว่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของ PT ต่างจากคลัสเตอร์โครงสร้างอื่นๆอยู่พอสมควรทำให้มีโอกาสพบคลัสเตอร์ในโครงสร้างนี้มากกว่าโครงสร้าง PP และ CTB

ตารางที่ 14 แสดงค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุ Cu, Ag และ Au

ธาตุ	โพลาไรเซบิลิตี้ ($Å^3$)
Cu	53.82
Ag	44.67
Au	61.16

ส่วนในวัสดุขนาดใหญ่ พบว่ามีค่าโพลาไรเซบิลิตี้สูงกว่าของคลัสเตอร์โดยเฉลี่ยอย่างชัดเจนสำหรับ Cu และ Au คือประมาณ 40 % และ 37 % ตามลำดับ ส่วนในวัสดุขนาดใหญ่ของเงินมีค่าโพลาไรเซบิลิตี้ต่ำกว่าในคลัสเตอร์โดยเฉลี่ย ประมาณ 8 %

โครงสร้าง	ชนิด	Cu_6			Ag_6			Au_6		
		3d	4s	4p	4d	5s	5p	5d	6s	6p
PT	มุม(3)	9.88	1.13	0.03	9.94	1.10	0.03	9.83	1.21	0.03
	กลาง(3)	9.86	0.88	0.23	9.92	0.85	0.17	9.81	0.93	0.18
PP	ฐาน(5)	9.88	0.95	0.17	9.94	0.94	0.13	9.86	1.02	0.14
	ยอด(1)	9.84	0.78	0.37	9.91	0.71	0.33	9.81	0.76	0.32
CTB	มุม(2)	9.85	1.05	0.13	9.92	1.02	0.10	9.81	1.14	0.12
	กลาง(2)	9.83	0.99	0.21	9.92	0.95	0.17	9.81	1.06	0.18
	ยอด(2)	9.86	0.64	0.45	9.92	0.60	0.40	9.85	0.69	0.35
OH	มุม(6)	9.82	0.89	0.29	9.92	0.83	0.25	9.81	0.95	0.24
TP	มุม(6)	9.83	0.92	0.25	9.92	0.86	0.21	9.81	0.99	0.20

ตารางที่ 15 สัดส่วนของอิเล็กตรอนชั้นนอกของอะตอมแต่ละชนิดในคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้างของธาตุ Cu, Ag และ Au

คลัสเตอร์	PT		PP		CTB					OH	TP	
	d1	d2	d1	d2	d1	d2	d3	d4	d5	d	d1	d2
Cu6	2.40	2.33	2.44	2.32	2.36	2.45	2.38	2.31	2.46	2.41	2.35	2.37
	0.12	**0.45**	**0.45**	**0.2**	**0.62**	**0.19**	**0.38**	**0.15**	**0.02**	**0.26**	**0.35**	**0.43**
Ag6	2.79	2.70	2.81	2.7	2.71	2.85	2.76	2.64	2.88	2.79	2.72	2.78
	0.123	**0.40**	**0.38**	**0.23**	**0.53**	**0.19**	**0.34**	**0.33**	**0.05**	**0.23**	**0.34**	**0.30**
Au6	2.82	2.66	2.8	2.71	2.69	2.84	2.75	2.71	2.91	2.81	2.73	2.76
	0.13	**0.35**	**0.33**	**0.2**	**0.47**	**0.17**	**0.30**	**0.20**	**0.06**	**0.21**	**0.29**	**0.30**

ตารางที่ 16 ความยาวพันธะและการซ้อนทับของฟังก์ชันคลื่นระนาบลงบนฟังก์ชันคลื่นแบบออร์บิทอลของอะตอมในบริเวณระหว่างสองอะตอมในคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้างของธาตุ Cu, Ag และ Au

บทที่ 4 สรุปผลการวิจัยในส่วนการคำนวณเชิงทฤษฎี

งานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุทรานซิชั่นในแถว 4d อันประกอบด้วยความยาวพันธะเฉลี่ย, พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมและสัดส่วนของอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆ โดยใช้วิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นโดยใช้เซตฐานเป็นแบบคลื่นระนาบ เริ่มต้นด้วยการหาโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดจำนวน 5 โครงสร้างประกอบด้วย พีระมิดฐานห้าเหลี่ยม (PP), พีรามิดคู่สามหน้ารูปหมวก (CTB), ทรงแปดหน้า (OH), สามเหลี่ยมแบนราบ (PT) และ ปริซึมฐานสามเหลี่ยม (TP) จากนั้นได้นำโครงสร้างคลัสเตอร์ทั้ง 5 นี้ไปคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้างต่างๆได้ผลดังนี้

ธาตุทรานซิชั่นในแถว 4d :

จากการคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุด, ความยาวพันธะเฉลี่ย, พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมและสัดส่วนการครอบครองออร์บิทอลต่างๆโดยเฉลี่ยพบว่า

- คลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุกลุ่มนี้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในแถวต่างจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในแถวที่พบในวัสดุขนาดใหญ่
- เมื่อพิจารณาค่าความยาวพันธะเฉลี่ยพบว่าค่าความยาวพันธะเฉลี่ยที่คำนวณได้มีความใกล้เคียงกับงานวิจัยก่อนหน้าโดยผลที่คำนวณได้มีความแตกต่างจากงานวิจัยก่อนหน้าไม่เกิน 0.07 Å
- โครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดมักจะเป็นโครงสร้าง PT เมื่อนำค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเข้ามาร่วมพิจารณาด้วยจะพบว่าโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับการที่โครงสร้างจะมีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงหรือต่ำ
- ส่วนของแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวพันธะเฉลี่ยเมื่อมีการเพิ่มอิเล็กตรอนในชั้น 4d พบว่ามีรูปแบบเป็นลักษณะพาราโบลาหงายซึ่งเกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะเคมีตามทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล นอกจากนี้ยังพบว่าแนวโน้มลักษณะเดียวกันนี้ยังสมารถพบได้ในวัสดุขนาดใหญ่เช่นกันเพียงแต่ค่าความยาวพันธะเฉลี่ยในวัสดุขนาดใหญ่มักจะสูงกว่าในคลัสเตอร์ยกเว้นแต่ในกรณีคลัสเตอร์ของ Cd เท่านั้น
- สำหรับการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมพบว่าในคลัสเตอร์ของ Y, Ru, Rh, Pd และ Cd ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงหรือสูงกว่างานวิจัยที่ผ่านมา ส่วนในคลัสเตอร์ของเงินพบว่าค่าที่คำนวณได้มีค่าต่ำกว่าในงานวิจัยที่ผ่านมา ในธาตุ Nb พบว่าโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดที่คำนวณได้เป็นคนละโครงสร้างกับที่เคยรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา นอกจากนี้เรายังได้รายงานโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดสำหรับคลัสเตอร์ของธาตุ Zr, Mo และ Tc ที่ยังไม่มีการรายงานโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดจากงานวิจัยก่อนหน้า
- สำหรับโครงสร้าง 2 มิติคือ PT พบว่าเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดในธาตุ Ag เท่านั้น และยังพบโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกันเป็นโครงสร้าง 3 มิติคือ PP

- นอกจากนี้ในคลัสเตอร์ของ Cd ทุกโครงสร้างพบว่ามีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำกว่าคลัสเตอร์ของธาตุชนิดอื่นประมาณ 10 เท่า จึงคาดหมายว่าจะไม่สามารถพบคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุนี้ได้
- เมื่อเปรียบเทียบแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเมื่ออิเล็กตรอนในชั้น 4d เพิ่มขึ้นจะได้กราฟความสัมพันธ์เป็นรูปพาราโบลาคว่ำซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยแนวคิดเกี่ยวกับการครอบครองสถานะแบบสร้างพันธะและแบบทำลายพันธะของอิเล็กตรอนตามทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล เมื่อเปรียบเทียบผลจากที่คำนวณได้ในคลัสเตอร์กับในวัสดุขนาดใหญ่ พบว่าแนวโน้มรูปพาราโบลาคว่ำนี้มีการพบได้ในวัสดุขนาดใหญ่เช่นเดียวกัน เพียงแต่ในวัสดุขนาดใหญ่ผลึกของธาตุต่างๆ มักจะมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวสูงกว่าในคลัสเตอร์
- เมื่อทำการวิเคราะห์สัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในคลัสเตอร์เหล่านี้พบว่าในคลัสเตอร์ของ Y และ Zr พบการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนจากชั้น 5s ไปยังชั้น 4d
- ในคลัสเตอร์ของ Cd ไม่พบการเปลี่ยนแปลงในอิเล็กตรอนชั้น 4d แต่จะมีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนในชั้น 5s และ 4p เท่านั้น และการเปลี่ยนแปลงนี้จะพบได้มากขึ้นในวัสดุขนาดใหญ่
- ในคลัสเตอร์ของธาตุชนิดอื่นๆมีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในลักษณะการเกิดไฮบริไดเซชั่นให้เห็นได้ทั่วไป
- แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนของคลัสเตอร์สำหรับธาตุในแถวนี้ อิเล็กตรอนชั้น s จะมีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งในเพื่อสร้างพันธะในคลัสเตอร์ ขณะที่อิเล็กตรอนในชั้น d ค่อนข้างมีการเปลี่ยนแปลงน้อย
- เมื่อพิจารณาวัสดุขนาดใหญ่จะพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของจำนวนอิเล็กตรอนอย่างชัดเจนกว่าที่พบในคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม ยกเว้นในกรณีของ Rh ที่การเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์สูงกว่าในวัสดุขนาดใหญ่

ธาตุ Cu, Ag และ Au :

จากการคำนวณสมบัติของคลัสเตอร์สำหรับธาตุ Cu, Ag และ Au ได้ผลดังนี้

- การคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมพบว่าธาตุกลุ่มนี้จะมีโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดเป็นโครงสร้างใน 2 มิติคือ PT และโครงสร้างนี้จะมีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกับโครงสร้าง 3 มิติคือ PP ในคลัสเตอร์โดยความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวในโครงสร้างทั้งสองสำหรับคลัสเตอร์ของธาตุกลุ่มนี้อยู่ในช่วง 0.03-0.04 eV
- คลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของ Ag เป็นคลัสเตอร์ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำที่สุดสำหรับธาตุกลุ่มนี้ ซึ่งลักษณะเช่นนี้สามารถพบได้ในวัสดุขนาดใหญ่เช่นเดียวกัน
- ในคลัสเตอร์ของธาตุ Cu โครงสร้าง PT, PP และ CTB มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมใกล้เคียงกันมาก ส่วนในคลัสเตอร์ของ Ag จะมีเพียงโครงสร้าง PT และ PP เท่านั้นที่มีพลังงานยึด

เหนี่ยวต่ออะตอมใกล้เคียงกัน ขณะที่ในคลัสเตอร์ของ Au แต่ละโครงสร้างจะมีพลังงานยึดเหนี่ยวค่อนข้างห่างกัน

- ผลการคำนวณความยาวพันธะเฉลี่ยพบว่าในคลัสเตอร์ของ Cu จะมีค่าความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำกว่าคลัสเตอร์ของ Ag และ Au ซึ่งมีความยาวพันธะเฉลี่ยใกล้เคียงกัน ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับที่พบในวัสดุขนาดใหญ่เช่นเดียวกัน
- โครงสร้าง PT เป็นโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำสุดเสมอ และยังเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุดอีกด้วยสำหรับธาตุกลุ่มนี้
- นอกจากนี้ยังพบแนวโน้มโครงสร้างแต่ละโครงสร้างจะมีความยาวพันธะเฉลี่ยห่างกันมากขึ้นตามจำนวนอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้นอีกด้วย
- การคำนวณสัดส่วนของอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆพบว่าการสร้างพันธะในคลัสเตอร์ของธาตุในกลุ่มนี้จะมีการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนในชั้น s ขณะที่อิเล็กตรอนในชั้น d ค่อนข้างมีการเคลื่อนย้ายตำแหน่งน้อย
- ในโครงสร้าง PT ของทั้งสามธาตุพบการเคลื่อนย้ายจากออร์บิทอล s ไปสู่ออร์บิทอล p และยังพบไฮบริดออร์บิทอลชนิด s-d ในโครงสร้างแบบนี้อีกด้วย
- สำหรับในโครงสร้าง PP, CTB และ TP มักพบไฮบริดออร์บิทอลชนิด p-d ในอะตอมต่างๆ นอกจากนี้ไฮบริดออร์บิทอลชนิด s-p-d ยังสามารถพบได้ทั่วไปในอะตอมชนิดต่างๆของคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้าง
- สำหรับการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้พบว่าในคลัสเตอร์ของธาตุ Cu และ Ag ที่มีโครงสร้างเป็น 2 มิติ และใน 3 มิติ ค่าโพลาไรเซบิลิตี้ที่คำนวณได้มีความแตกต่างกัน แต่ในกรณีของ Au ค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในโครงสร้างต่างๆมีความใกล้เคียงกันมาก

เอกสารอ้างอิง

[1] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics, New York: *Wiley*, 1996.

[2] L. E. Sutton. Table of interatomic distances and configuration in molecules and ions. Special publication No. 18, *Chemical Society* (1965)

[3] M. Born and R. Oppenheimer, ***Ann. Phys. (Leipzig)*** 84, 457 (1927).

[4] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23, 542–548 (1927).

[5] E. Fermi, *Zeit. Phys.* 48, 73 (1928).

[6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864- 871 (1964).

[7] J. P. Perdew et al,*Phys. Rev. B* 46, 6671 (1991).

[8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, ***Phys. Rev. Lett.*** 77, 3865-3868 (1996).

[9] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* 65, 611 (1993).

[10] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, and M.C. Payne, *Zeitschrift fuer Kristallographie* 220(5-6) pp. 567-570 (2005).

[11] B. G. Pfrommer et al, ***J. Comput. Phys.*** 131, 133-140 (1997).

[12] J. C. Idrobo, S. Ogut, and J. Jellinek, *Phys. Rev. B* 72, 085445 (2005).

[13] Shunfang Li, Haisheng Li, Jing Liu, Xinlian Xue, Yongtao Tian, Hao He, and Yu Jia, *Phys. Rev. B* 76, 045410 (2007).

[14] B. V. Reddy, S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, and P. Jena, *Phys. Rev. B* 59, 5214 (1999).

[15] F. Aguilera-Granja, J. L. Rodrı´guez-Lo´pez, K. Michaelian, E. O. Berlanga-Ramı´rez, and A. Vega, *Phys. Rev. B* 66, 224410 (2002).

[16] B. K. Agrawal, Savitri Agrawal, Pankaj Srivastava, and S. Singh, *J. of Nanoparticle Research* 6, 363 (2004).

[17] F. Aguilera-Granja, J. Ferrer, and A. Vega, *Phys. Rev. B* 74, 174416 (2006).

[18] M. D. Segall et al., *Molecular Physics* 89, 571-577 (1996).

[19] M. D. Segall et al.,*Phys. Rev. B* 54, 16317 (1996).

[20] J. Wang, G. Wang, and J. Zhao, *Phys. Rev. B* 66, 035418 (2002).

บทความวิจัยที่เป็นผลงานจากแผนงานวิจัยวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง

IOP Publishing Journal of Physics: Condensed Matter

J. Phys.: Condens. Matter 26 (2014) 025405 (5pp) doi:10.1088/0953-8984/26/2/025405

The hcp to fcc transformation path of scandium trihydride under high pressure

T Pakornchote, U Pinsook and T Bovornratanaraks

Center of Excellence in the Forum for Theoretical Science, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand
ThEP, Commission on Higher Education, 328 Si-Ayutthaya Road, 10400 Bangkok, Thailand

E-mail: thiti.b@chula.ac.th

Received 4 November 2013
Published 11 December 2013

Abstract

We used density functional theory to calculate the phase stability of the hcp (hexagonal close packed) and the fcc (face centered cubic) structures of ScH_3. The hcp form is stable up to 22 GPa according to the generalized gradient approximation calculation. Then the fcc form becomes energetically more stable. In order to provide insight into the phase transition mechanism, we modeled the hcp to fcc transition by sliding the hcp basal planes, i.e. $(001)_h$ planes, in such a way that the ABABAB sequence of the hcp form is altered into the ABCABC sequence of the fcc form. This sliding was suggested by the experiment. The configurations of these sliding steps are our proposed intermediate configurations, whose symmetry group is the *Cm* group. By using the *Cm* crystallography, we can match the *d*-spacings from the lattice planes of the hcp and fcc forms and the intermediate planes measured from the experiment. We also calculated the enthalpy per step, from which the energy barrier between the two phases at various pressures was derived. The barrier at 35 GPa is 0.370 eV per formula or 0.093 eV/atom. The movements of the hydrogen atoms during the hcp to intermediate phase transition are consistent with the result from the Raman spectra.

Keywords: scandium trihydride, high pressure, density functional theory, structural phase transition

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

ScH_x and YH_x are compound whose hydrogen concentration increases with pressure. When they become dihydrides ($x = 2$), they have the fcc structure at low pressure. When the pressure increases, the hydrogen concentration increases until the compounds reach $x = 3$ where they become trihydrides. It is known that ScH_3 and YH_3 have hcp structure. At higher pressure, these two trihydrides exhibit hcp to intermediate to fcc phase transitions [1–4]. In this paper, we focus on the hcp to intermediate to fcc phase transitions in ScH_3. According to the experimental results, ScH_3 starts to appear at 5.3 GPa, and it has the hcp structure in the 5.3–28.9 GPa range. ScH_3 transforms sluggishly into an intermediate phase in the 25–45.9 GPa range. The hcp and intermediate phases coexist between 25 and 28.9 GPa [1, 5]. Then ScH_3 transforms into the fcc structure for pressure higher than 45.9 GPa. The structure of the ScH_3 intermediate phase has not hitherto been clearly identified. The x-ray diffraction pattern showed a characteristic different from the hcp and fcc ones, i.e. some atomic planes derived from the diffraction peaks cannot be assigned to any of the hcp or the fcc planes. In contrast, the YH_3 intermediate phase has already been identified as a long stacking sequence of hcp basal planes, i.e. $(001)_h$ planes. The x-ray diffraction pattern also shows a mixed characteristic, between hcp and fcc structures [6]. In another independent study, the YH_3 intermediate structure has been classified as a $C2/m$ structure [7]. For ScH_3, it was suggested that the transition from the hcp to the fcc phase is a continuous path which conserves the hcp basal planes and also the $(110)_h$ planes [1]. The spacing of these planes decreases until ScH_3 becomes fcc phase. After the phase transition, the $(110)_h$ planes become the equivalent $(220)_f$ planes in the fcc phase [1]. In this research, we studied the phase

 © 2014 IOP Publishing Ltd Printed in the UK

stability of the hcp and the fcc structures of ScH_3. We proposed a transformation mechanism, and constructed the transformation path of the hcp to fcc transition, and identified the intermediate phase.

2. The method

All the calculations in this work were performed using density functional theory (DFT) [8, 9] and the self-consistent field method, as implemented in the CASTEP code [10]. We used the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [11] functional for the generalized gradient approximation (GGA) [12], and also used the local density approximation (LDA) for comparison [13, 14]. The k-point separation of 0.02 $Å^{-1}$ and the energy cutoff (E_c) of 600 eV were carefully chosen from the convergence test to guarantee the energy difference of less than 1 meV. We preliminarily found that the Sc core slightly changes under high pressure. Therefore we chose the on the fly pseudopotential whose Sc core is corrected every calculation step in order to take the effect of high pressure into account. The optimization method used the BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shannon) algorithm [15]. The atomic positions of the hcp phase were taken from the inelastic neutron scattering (INS) experiment. The Sc atoms were placed at the 2c site of the $P6_3/mmc$ (No. 194) space group. H_t and H_m label the hydrogen atoms which were placed at the 4f site near the ideal tetragonal site (T site) and at the 4e site near the metal planes (M site), respectively [2]. We strictly used this experimentally derived hcp configuration as a starting point for the hcp–fcc phase transition. For the fcc phase, the Sc atoms were placed at the 4a site of the $Fm\bar{3}m$ (No. 225) space group. The H_o and H_t atoms were placed at the 4b site on the octahedral site (O site) and at the 8c site on the T site [16], respectively. The two structures give good agreement with the experiment in terms of the d-spacings at various pressures (see figure 1).

3. Results and discussion

First, we investigated the phase stability of the hcp and the fcc structures. We calculated the enthalpy of ScH_3 in both structures at various pressures. From the GGA calculation, the hcp form is stable at any pressure below 22 GPa, and the fcc form becomes energetically more stable from 22 GPa onwards. The Raman measurement reports indicate that the hcp form starts transforming at 25 GPa [5]. Moreover, the GGA results give excellent agreement with the experiment in terms of the d-spacing for both phases (see figure 1). For comparison, we also performed LDA calculations. Our LDA results, however, exhibit a discontinuous jump in the hcp form enthalpy at 26 GPa due to a noticeable discontinuous change in the 4p → 3d electron transfer. The molar volume is greatly contracted due to the contracted nature of the 3d wavefunction. This contracted volume, however, has not been observed experimentally. In addition, the LDA results give underestimated values of the d-spacing for both phases (see figure 1). Thus we will not pursue the LDA calculation further.

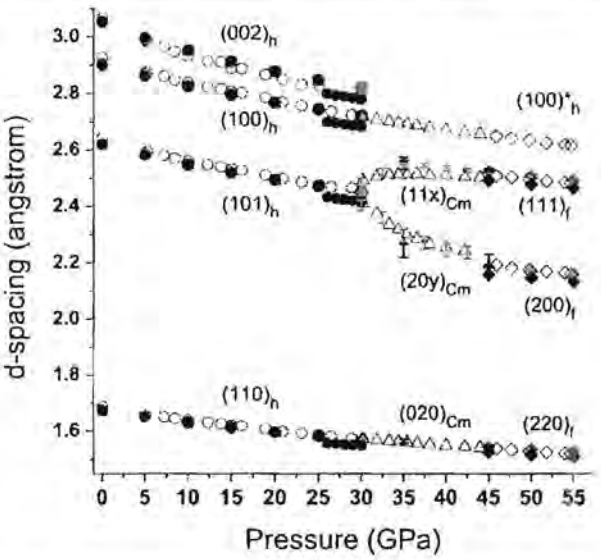


Figure 1. The d-spacing from the GGA (green symbols), the LDA (red symbols) and the experimental results [2] (open symbols). The graphs are divided into three parts: the left part is for the hcp phase (circles), the center is for the intermediate phase (triangles), and the right is for the fcc phase (diamonds). The blue bars are computed from the integer-indexing planes of the Cm structure. The orange bars are calculated from the non-integer-indexing planes of the Cm structure. The bars contain the d-spacing values of the configurations of the first to fifth steps.

Second, we proposed the transformation path from the hcp to the fcc structure. Ohmura *et al* suggested that the $(110)_h$ plane is conserved [1], and possible plane movements may occur along the $[1\bar{1}0]_h$ and the $[\bar{1}10]_h$ directions. Therefore, we proposed that the hcp to fcc transformation occurs by sliding some of the $(001)_h$ hcp basal planes in order to alter the ABABAB sequence (hcp) to the ABCABC sequence (fcc). At this stage, we limit our discussion to the Sc planes, where they can be seen in the x-ray diffraction experiment. The behavior of the surrounding hydrogen atoms will be discussed later. In the calculation, the hcp form is set up in a 1 × 1 × 3 supercell. This hcp supercell contains six layers of the $(001)_h$ planes, referred to as ABABAB layers. During the transformation, we slid the third and the fourth layers along the $[1\bar{1}0]_h$ direction in such a way that the AB layers become the CA layers. The fifth and the sixth layers were also slid along the $[\bar{1}10]_h$ direction in order to obtain the BC layers from the previous AB layers (see figures 2(a) and (b)). The total transformation displacement (TTD) of the sliding equals a third of the long diagonal of the rhombus. After complete sliding, the hcp form becomes the fcc form, and the $(110)_h$ planes turn into the $(220)_f$ planes, as implied by experimental observation [1].

Third, we explored the possible candidates for the intermediate phase. By dividing the TTD of the sliding into six equal steps, we slid the $(001)_h$ planes a distance equal to a sixth of the TTD per step. At each step, we performed partial optimization in order to bring the hydrogen atoms to their local stable sites. The corresponding configuration will be referred to as a partially relaxed (PR) configuration.

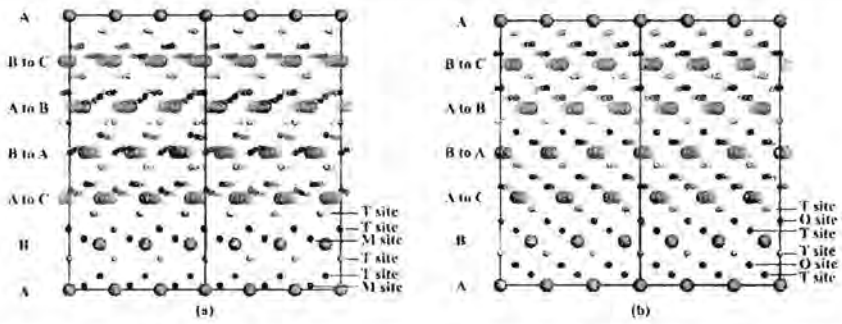


Figure 2. Atomic movement tracks during the hcp to fcc transition. The Sc atoms are in orange and the H atoms are in red, blue, and gray. These tracks are the projection of the PR configuration onto the $(110)_h$ planes. (a) The atomic tracks from the hcp form to the third step. (b) The atomic tracks of the fourth to sixth steps. The lighter colors label the earlier steps. The stacking planes are labeled using the standard notation A, B and C. The symmetry sites (T and M sites of the hcp form, and T and O sites of the fcc form) are indicated for reference.

At the starting point, the atomic configuration is set to the hcp form. At early steps (step number 1, 2 or 3), the atomic configuration can be viewed as a distorted hcp form. The atomic tracks from the hcp form to the third step are shown in figure 2(a). The supercell dimensions are scaled into common reduced units in order to follow the movement of the atoms only. In the first to third steps, the c/a ratio was found to be in the range of 1.74–1.80. At later steps, i.e. the fourth or fifth step, the atomic configuration can be viewed as a distorted fcc form. At the sixth step, the atomic configuration finally becomes the fcc form. In the fourth to sixth steps, c/a has dropped to 1.63–1.66. The atomic tracks of fourth to sixth steps are shown in figure 2(b). The atomic configurations of the first to fifth steps will be referred to as the intermediate configurations. In addition, we noticed that the *Cm* space group can cover the symmetry of these intermediate configurations. Our proposed *Cm* structure contains six Sc basal planes, and the beta angle is between 108° and 109°. It is advantageous that the common space group exists; this helps us find the transforming planes and calculate the associated d-spacing and compare with the experiment easily. Experiment suggested that the $(110)_h$ planes are equivalent to the $(220)_f$ planes, and the $(101)_h$ planes are split into $(111)_f$ and $(200)_f$ planes [2]. From crystallographic consideration of our proposed intermediate configurations, we can describe the mechanism of this plane splitting as follows; from figure 3(a), we found that the $(112)_{Cm}$ planes are equivalent to the $(101)_h$ planes in the perfect hcp form. However, upon the transformation, the atoms in the $(112)_{Cm}$ planes are dispersed and the $(111)_{Cm}$ planes are formed instead. These $(111)_{Cm}$ planes are indeed equivalent to the $(111)_f$ planes in the perfect fcc form (see figure 3(b)). A crucial key is that the $(1\bar{1}1)_h$ planes also have equal d-spacing to the $(101)_h$ planes. From figure 3(c), we found that the $(201)_{Cm}$ planes are equivalent to the $(1\bar{1}1)_h$ planes in the perfect hcp form. However, upon the transformation, the atoms in the $(201)_{Cm}$ planes are dispersed and the $(202)_{Cm}$ planes are formed instead. These $(202)_{Cm}$ planes are indeed equivalent to the $(200)_f$ planes in the perfect fcc form (see figure 3(d)). Note that the conserved $(110)_h$ planes become the $(020)_{Cm}$ and then the $(220)_f$ planes. It is worth discussing here that the newly forming planes of the intermediate phase in the *Cm* structure can hardly be identified using the integer index. For example, the reported $(111)_{Cm}$ and $(202)_{Cm}$ planes are just the closest integer-indexing planes available. The actual planes are at a slightly tilted angle with respect to these integer-indexing planes. Thus, in order to find an accurate d-spacing, we must also take the tilted angle into account. From these crystallographic relations, we can construct the d-spacing associated with some selected planes at various pressures, as shown in figure 1. The GGA results give excellent agreement for the hcp (filled circles) and the fcc (filled diamonds) phases, and give reasonable agreement for the intermediate phase (blue bars) where the d-spacing was taken from the intermediate configurations (first to fifth steps). The blue bars represent the d-spacing values from the integer-indexing planes. Some discrepancies between the calculated and the measured d-spacing values were obvious. But if we took the tilted angle into account and converted into a non-integer index, as shown in table 1, we found a much better agreement; see the orange bars in figure 1.

Table 1. The non-integer index of the newly forming planes $(11x)_{Cm}$ and $(20y)_{Cm}$ at various pressures.

Pressure (GPa)	x in $(11x)_{Cm}$	y in $(20y)_{Cm}$
25.0	2	1
30.0	1.7	1.2
32.5	1.4	1.4
35.0	1.2	1.7
37.5	1.1	1.8
40.0	1.1	1.9
45.0	1	2

Fourth, we examined the bonding among the Sc and H atoms in the PR configurations, and investigated the behavior of the H atoms. We performed the population analysis and found that in the hcp form at 35 GPa, each Sc atom has +0.99 charge (Mulliken charge), and the H_t atoms have −0.34 charge, and the H_m atoms −0.31 charge. Thus, there is a strong ionic interaction between the Sc and the H atoms, and a strong negative charge repulsion among the H atoms. The strong ionic characteristic was also suggested by a previous work [17]. We also calculated the atomic pair distribution function. The first peak of the H pair distribution is very broad

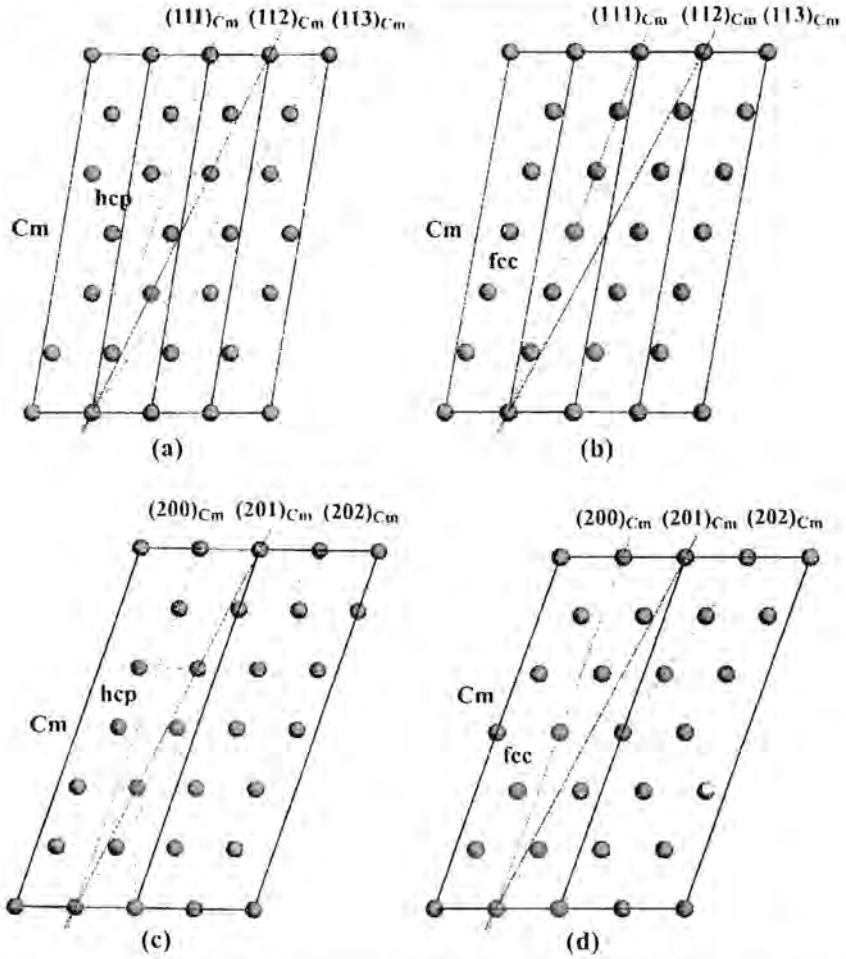


Figure 3. The *Cm* structure. For simplicity, only the Sc atoms are shown. (a) The projection of the hcp form onto the $(010)_{Cm}$ plane. The $(201)_{Cm}$ is equivalent to the $(1\bar{1}1)_h$ plane. (b) The projection of the fcc form onto the $(010)_{Cm}$ plane. The $(202)_{Cm}$ is equivalent to the $(200)_f$ plane. (c) The projection of the hcp form onto the $(\bar{3}10)_{Cm}$ plane. The $(112)_{Cm}$ plane is equivalent to the $(101)_h$ plane. (d) The projection of the fcc form onto the $(\bar{3}10)_{Cm}$ plane. The $(111)_{Cm}$ plane is equivalent to the $(111)_f$ plane. The hcp unit cells are indicated by green boxes in (a) and (c). The fcc unit cells are indicated by green boxes in (b) and (d). Other essential planes are indicated by colored lines as a guide.

and centered around 1.80–2.15 Å. In the fcc phase at 35 GPa, the Sc atom has +0.89 charge, and the two H_t atoms have −0.33 charge each, whereas the other H_o atom has only −0.22 charge. The first peak of the H pair distribution in the hcp form splits into two separate peaks in the fcc form at around 1.90–1.95 and 2.20–2.25 Å. This is the direct consequence of the bonding change. This change in bonding is also associated with the c/a drop during the phase transition. It is readily seen that the negative charge repulsion governs the behavior of the H atoms, and therefore affects the phase transition mechanism.

To further visualize the motion tracks of the H atoms along the transformation path, we labeled the H atoms in the hcp supercell as follows; the gray and blue atoms are the H_t atoms, and the red atoms are the H_m atoms (see figure 2(a)). The corresponding lighter colors label earlier steps. In general, the H atoms loosely follow their associated Sc atoms; see figures 2(a) and (b). From figures 2(a) and (b), we see that between the third and fourth steps, the gray atoms move from the T site in the hcp form into the T site in the fcc form. Between these particular steps, in the bottom half of the hexagonal unit cell, the blue atoms move toward the T site of the fcc form, and the red atoms move toward the O site of the fcc form. In the upper half, the blue atoms move toward the O site of the fcc form, and the red atoms move toward the T site of the fcc form. This process is called site switching. In a more refined subsequent calculation, we found that this site switching occurs at the third and 1/3 steps, accompanied by the reduction of the c/a ratio. Raman spectra [5] exhibit a peak around 500 cm^{-1} in the hcp phase. This peak can be observed only when the H atoms are not located at the center of the octahedron (O site). In the intermediate phase, this peak suddenly disappears which means that the H atoms at the O sites exist. The previous finding is also consistent with ours that during the site switching process some H atoms (the red ones in the bottom half and the blue ones in the upper half of the hexagonal unit cell) move toward the O sites during the hcp to intermediate transition. The discrepancy between our result and the previous interpretation [5] is that ours suggested that the ScH_3 intermediate phase is not a

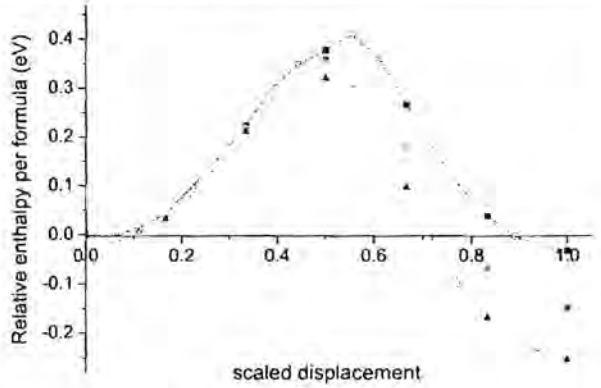


Figure 4. The enthalpy barrier. The plot shows the relative enthalpy per formula using the hcp form as the reference and the scaled displacement at each step with respect to the hcp structure. The total transformation displacement (TTD) is scaled in such a way that 0 represents the hcp structure and 1 represents the fcc form, while some value in between indicates the intermediate phase. The barriers are shown at pressures 25 GPa (squares), 35 GPa (circles), and 45 GPa (triangles), and the barrier heights relative to the hcp phase are 0.405 eV, 0.370 eV and 0.308 eV respectively.

long stacking sequence but rather some incomplete stacking configuration.

Finally, we calculated the energy of the hcp form and the intermediate configurations (first to fifth steps), and the fcc form (the sixth step). Between steps, we made a division into three additional steps, making up the total of 18 finer steps. We constructed the plot of the energy barrier between the hcp and fcc phases. The relations between the enthalpy and the scaling displacement of each step (the TTD is scaled to unity) at various pressures are shown in figure 4. We found that the configuration of the 1/3 step has a slightly lower enthalpy than the hcp form, but the difference is not significant enough to alter our prior conclusion. We found for example that the barrier height at 35 GPa is 0.370 eV per formula or 0.093 eV/atom. These energy barriers are slightly reduced as the pressure increases. It is clear that the values of the energy barrier are a bit too high for the transformation to be driven by temperature alone. There must be some sort of special mechanism at play during the intermediate configuration. For example, the energy gains from phase boundaries could also provide some excess energy to stabilize the intermediate phase. The experiment indicated that ScH_2 exists even in a very rich hydrogen environment, and the hcp and intermediate phases coexist between 25 and 28.9 GPa [5]. Also, there could be a softening phonon in the $[001]_h$ direction, and the phase transition seems to be a displacive or a martensitic transition. The Raman spectra also exhibit a shift of the lowest frequency peak to a lower frequency during the hcp to intermediate phase transition [5]. Furthermore, the INS experiment showed that the Debye–Waller factors of the Sc, H_t and H_m atoms are 0.42, 2.40 and 1.50 $Å^2$, respectively, at 95 K whereas the XRD experiment was set up at room temperature. The high values of the Debye–Waller factor of the H atoms cannot be explained by their dynamics alone. Other contributions, such as the H atom distribution around their equilibrium sites, must be taken into account [2]. The contributions were concealed in our static calculation. We suggest that a full dynamic calculation might reveal some other stabilization mechanisms of the hcp to intermediate phase transformation in ScH_3.

Acknowledgments

We are very happy to acknowledge A Ohmura and D Y Kim for providing very useful information. We are also grateful to S Limpijumnong and S Limkumnerd for helpful discussions. This project was partially supported by the National Research Council of Thailand (NRCT) and the 90th Year Chulalongkorn Scholarship from Graduate School, Chulalongkorn University. The computing facilities were supported by Chulalongkorn University Centenary Academic Development Project (CU56-FW10) and A1B1 funding from the Faculty of Science, Chulalongkorn University. TB acknowledges TRF contract number RSA5580014. The computing facilities were partially provided by the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University (RES560530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR), Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, through the Energy Materials Physics Research Group.

References

[1] Ohmura A, Machida A, Watanuki T, Aoki K, Nakano S and Takemura K 2007 *J. Alloys Compounds* **446** 598
[2] Antonov V E, Bashkin I O, Fedotov V K, Khasanov S S, Hansen T, Ivanov A S, Kolesnikov A I and Natkaniec I 2006 *Phys. Rev.* B **73** 054107
[3] Palasyuk T and Tkacz M 2005 *Solid State Commun.* **113** 477–80
[4] Machida A, Ohmura A, Watanuki T, Ikeda T, Aoki L, Nakano S and Takemura K 2006 *Solid State Commun.* **138** 436–40
[5] Kume T, Ohura H, Takeichi T, Ohmura A, Machida A, Watanuki T, Aoki K, Sasaki S, Shimizu H and Takemura K 2011 *Phys. Rev.* B **84** 064132
[6] Machida A, Ohmura A, Watanuki T, Aoki K and Takemura K 2007 *Phys. Rev.* B **76** 052101
[7] Yao Y and Klug D D 2010 *Phys. Rev.* B **81** 140104
[8] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
[9] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
[10] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K and Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567–70
[11] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
[12] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J and Fiolhais C 1992 *Phys. Rev.* B **46** 6671
[13] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 556
[14] Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev.* B **23** 5048
[15] Pfrommer B G, Côté M, Louie S G and Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233–40
[16] Kim D Y, Scheicher R H, Mao H, Kang T W and Ahuja R 2010 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **107** 2793–6
[17] Fujimori A, Minami F and Tsuda N 1980 *Phys. Rev.* B **22** 3573

THAI JOURNAL OF PHYSICS, SERIES 8, (2012)

The Prediction of Phase Transitions in Calcium under High Pressure

P. Tsuppayakorn-aek[1,2], T. Bovornratanaraks[1,2*], U. Pinsook[1,2]

[1]*Department of physic, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*
[2]*ThEP Center, CHE, 328 Si-Ayuttaya Road, Bangkok 10400, Thailand*

Structural phase transitions of calcium under high pressure have been investigated up to 120 GPa using density functional theory (DFT). Several experimental reported structures were carefully reinvestigated. The first structural phase transition from face center cubic to the body center cubic has been confirmed. On further compression, the tetragonal β-tin structure with space group $I4_1/amd$ has shown to be a promising candidate for Ca-III structure. In this work, the most recent result on phonon dispersion as well as enthalpy difference of this proposed structure will be presented.

Keywords: Calcium, High Pressure, Phase Transition

1. INTRODUCTION

Calcium (Ca) is an alkali-earth metal, which is well known for the structural phase transitions under high pressure due to the electron transfer from *s* to *d* orbitals. At ambient pressure, the stable structure of Ca is a face centered cubic (fcc) structure with space group $Fm\bar{3}m$. Under high pressure, Ca transforms to the body centered cubic (bcc) structure, which has space group $Im\bar{3}m$. In the previous experiments by Tonkov and Ponyatovsky[1] the pressure-volume phase diagram has been reported as well as the phase transition from fcc to bcc at 20 GPa. More recent work by Olijnyk and Holzapfel [2] found that the phase transition from Ca-II to Ca-III is the bcc structure transition to the sc structure at 32.0 GPa. The prediction of high-pressure phase by Y.Yoa *et al.* [3] was calculated using the molecular dynamics (MD) of Ca with *NVT* ensemble under temperatures at 300, 50 and 5 K respectively. The the β-tin structure is proposed as a Ca-III at 50 K.

In this work, the investigation has been focused on the third high pressure phase of Ca. The Density Functional Theory (DFT) was performed by useing the generalized-gradient approximation (GGA). The results of phonon dispersion and enthalpy difference of the interested structures will also be presented.

2. CALCULATION DETAILS

For the calculation of phase transitions, CASTEP [4-5] code has been used along with the self-consistence field method [6]. The exchange-correlation functional was also adopted by useing the GGA functional of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [7]. The ultrasoft pseudopotential was treated in *3s*, *3p*, and *4s* states as valence states. The high pressure phases of Ca such as fcc, bcc, sc, *Pnma* and $P4_12_12$ were verified. The energy cutoff at 500 eV has been used.

The k point sampling for the fcc, bcc, sc, *Pnma* and $P4_12_12$ structures are 9x9x9, 9x9x9, 10x10x10, 4x4x6 and 4x4x4 respectively. In this work, the novel high-pressure phases, β-tin and $P6/mmm$, were carefully analyzed. The β-tin unit cells consist of 4 Ca atoms in the sampling Brillouin zone (BZ). Monkhost-Pack mesh (MP) used 4x4x8 k-points for the β-tin structure. For the hexagonal structure ($P6/mmm$), it was simulated in the unit cell including a Ca atom. The optimum k-point sampling in this phase is 8x8x10. From E-V data points, the energy-volume curve was fitted by third order Birch-Murnaghan equation of state [8]. The stabilities of high-pressure phases were determined by considering the minimum enthalpy, H=E+PV. The phonon dispersion relation in β-tin structure was investigated. The positive phonon frequencies indicate the stability of the β-tin structure. For optimum parameters in calculate phonon dispersion, the energy cutoff and q-point sampling are 310 eV and 3x3x5 q-points respectively. It was calculated by using the finite displacement which also requires super cell approach, consists of 4 Ca atoms.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In this work, the structural phase transitions of calcium were predicted. The high-pressure structures from previous studies were verified. Moreover, the novel high pressure phases of Ca such as $P6/mmm$ and $I4_1/amd$ (the β-tin structure) was also carefully reinvestigated. The enthalpy difference under pressure of the interested phases is shown in Fig. 1. It was found that the ambient pressure phase of Ca is fcc structure. Under high pressure, the fcc structure has transform to the bcc structure at 6.6 GPa, then the bcc structure transform to the β-tin structure at 32.4 GPa. At extremely high pressure (82.2 GPa), we found that the β-tin structure has evolved to the *Pnma* structure. The enthalpy difference between the *Pnma* structure and the $P4_12_12$ structure showed that the *Pnma* structure is more favorable than the $P4_12_12$ structure. In order to study the *Pnma* structure, we compare the result with experimental report [9]. It was confirm that Ca-IV is the *Pnma* structure which is in good agreement with experimental result.

*Corresponding author. Tel: +66 8 1811 1750
Fax: +66 2255 2735, *E-mail*: thiti.bo@chula.ac.th

© 2012 Thai Physics Society

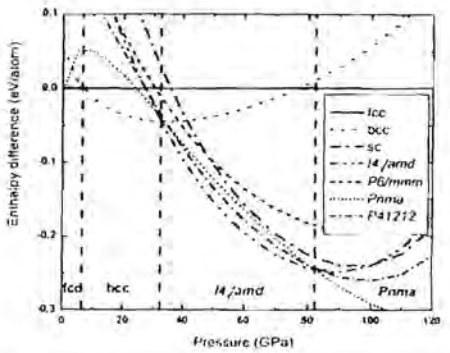


FIGURE 1. The enthalpy difference of various structure under high pressure compared with the fcc phase.

In this study, the calculation will be focus on the predictions of the high-pressure phases, which are the β-tin structure with space group $I4_1/amd$, and the hexagonal structure with space group *P6/mmm*. In Fig.1 the vertical dash line show stable pressure range of each phases for all the structural phase transitions. However, for the *β*-tin structure, we have found that it is stable up to 82.2 GPa until it transform to the *Pnma* structure. The comparison of the two candidate for high pressure phases in calcium are the *β*-tin structure with space group $I4_1/amd$ and the hexagonal structure with space group *P6/mmm* between of the dash line at ~32 to ~82 GPa we found that the *β*-tin structure is more stable than the hexagonal structure under this pressure range for the reason that the enthalpy difference of the *β*-tin lower than the hexagonal structure.

The high-pressure phase of Ca from this work was compared with the previous studied in Table 1. In this work, the *β*-tin structure was predicted at 32.4 GPa, while it has been detected by experiment at 40 GPa in Yao and *et al* [9]. *Pnma* was also predicted at 82.2 GPa, while the experiment result reported at 127 GPa by T. Yabuuchi *et al* [11].

In contrast, the experimental results [2] showed that the bcc structure transform to the sc structure at 32.0 GPa. These imply that the *β*-tin is experimentally unstable at room temperature. However, our calculation has been performed at low temperature (0 K). However, it can be treated by using phonon dispersion. In the previous experiment of Sr [3], Sr-III was observed at 36.0 GPa by describing the diffraction patterns of Sr. Sr-III structure is *β*-tin, which has been reported as a space group $I4_1/amd$ by T. Bovornratanaraks *et al* [10]. Sr and Ca are the group IIA therefore, the *β*-tin structure may be a probable high pressure structure for Ca. Our investigation used lattice dynamics has been carried out for Ca. It is well known that the total energy calculation by using DFT was assumed at 0 K. However, it can be described the thermal effect by calculating lattice dynamics. The *β*-tin structure which is the thermodynamically stable was put into the tested for vibration modes of phonon, shown in Fig. 2.

TABLE 1. Comparisons the high-pressure phases of Ca with previous studies.

Phase	Pressure (GPa)	Method
fcc	0	This work
bcc	6.6	This work
	20	Experiment[1]
SC	100.9	This work
	32	Experiment[2]
β-tin	32.4	This work
	34	Theory[3]
Pnma	82.2	This work
	120	Theory[9]
	127	Experiment[11]

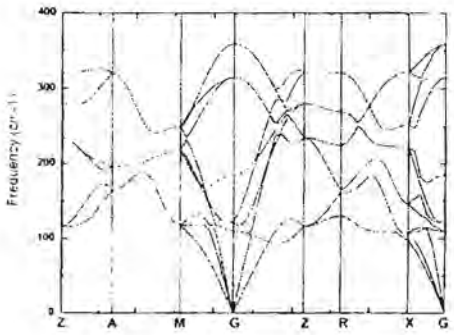


FIGURE 2. Phonon dispersion relation of the *β*-tin structure at 60 GPa by using the finite displacement method.

In order to clarify the stability of the *β*-tin structure, further phonon calculation is required. Therefore, we have calculated the phonon dispersion at 60 GPa. In Fig. 2, the phonon dispersion curve of the proposed *β*-tin structure is shown which also indicated positive frequency at all points.

All the positive phonon dispersion curve of the *β*-tin structure confirmed the stability of *β*-tin at 60 GPa. This result showed that the *β*-tin is favorable structure at 0 K. From these results, it can be concluded that the *β*-tin is stable phase at 0 K because it has the minimum-enthalpy structure. However, it is also possible stable phase under a given temperature higher than 0 K.

4. CONCLUSION

In order to predict the phase transitions of calcium under high pressure, the *β*-tin structure calculation used DFT at 60 GPa has played an important role. From the experimental measurement [9], Ca-III is a sc structure (32-127 GPa). From the enthalpy difference under high pressure, the *β*-tin structure is a stable phase at 0 K. This can be understood from the results which show that the enthalpy difference of the *β*-tin structure is lower than the hexagonal structure and sc structure, which has been observed experimentally. However, the result of the phonon dispersion relation indicated that the phonon dispersion curve has all the positive frequency at 60 GPa.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by Thailand Center of Excellence in Physics and Asahi Glass Foundation. The authors acknowledge financial support from National Research Council of Thailand.

1. Tonkov, E.Yu. and Ponyatovsky, E. G., Phase Transformations of Elements under High Pressure, CRC Press, Boca Raton, 2005
2. Olijnyk, H. and Holzapfel, W. B., Phase transitions in alkaline earth metals under pressure, Phys. Lett. A, Vol. 100, pp. 191, 1984
3. Yansun, Y., Dennis, D., Klug, .Sun, J., et al., Structural Prediction and Phase Transformation Mechanisms in Calcium at High Pressure, Phys. Rev. Lett., Vol. 103, pp. 055503, 2009
4. Segell, M.D., Lindan, P.J.D., Probert, M. J., Pickard, et al., First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, J. Phys.: Condens. Matter., Vol. 14, pp. 2717, 2002
5. Clark, S.J., Segell, M.D., Pickard, C.J. et al., First principles methods using CASTEP, Z. Kristallogr, Vol. 220, pp. 567, 2005
6. Kohn, W., and Sham, L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev., Vol. 140, pp. 1133, 1965
7. Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple , Phys. Rev. Lett., Vol. 77, pp. 3865, 1996
8. Birch, F., Finite elastic strain of cubic crystals, Phys. Rev., Vol. 71, pp. 809, 1947
9. Yansun Y., John S. Tse, and Zhe S., Structures and superconducting properties of the high-pressure IV and V phases of calcium from first principles, Phys. Rev. B, Vol. 78, pp. 054506, 2008
10. Bovornratanaraks, T., Belmont, S.A., Allan, D.R., et al., Complex Monoclinic Superstructure in Sr-IV, Phys. Rev. B, Vol. 73, pp. 144112, 2006
11. Yabuuchi, T., Nakamoto, Y., Shimizu, K., et al., New High-Pressure Phase of Calcium, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 74, pp. 2391, 2005

THAI JOURNAL OF PHYSICS, SERIES 8, (2012)

Structural Phase Transition in Cerium Oxide under High Pressure

K. Sathupun[1,2], T. Bovornratanaraks[1,2*], K. Kotmool[1,2]

[1]*Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*
[2]*ThEP Center, CHE, 328 Si-Ayuttaya Road, Bangkok 10400, Thailand*

Ab initio method using density functional theory (DFT) has been performed to investigate the effect of high pressure on bulk CeO_2. We have confirmed pressure-induced phase transition of CeO_2 from fluorite to orthorhombic $PbCl_2$- type structure. The calculated lattice parameter, transition pressure and bulk modulus of CeO_2 are in good agreement with previous experimental and theoretical results. It is probable that the stable high pressure phase is the $PbCl_2$-type structure in the case of the group 4B, lanthanide and actinide dioxides.

Keywords: Cerium Oxide, High Pressure, Density Functional Theory

1. INTRODUCTION

Cerium oxide or ceria (CeO_2) is an interesting material ich has many applications in industry. CeO_2 is used in tomobile catalytic converters to decrease pollutants from mbustion exhausts because of its high oxygen storage pability. They can take and release oxygen under idizing and reducing conditions by continuous nsformation between the two Ce oxides, CeO_2 and Ce_2O_3 pending on the external oxygen concentration. Because high dielectric constant and good epitaxy on Si of Ce ide, it is also viewed as a prospective material for future croelectronic applications. Hence CeO_2 is proposed to be possible gate dielectric material in metal-oxide niconductor devices of the next generation [1].

There are a few investigation of CeO_2 under high ssure while it has wide technological usage. The ssure-induced phase transition of CeO_2 were investigate x-ray diffraction [2] and Raman study [3] and it has en found that CeO_2 has two phase in fluorite-type and α-Cl_2-type structure. Around 31 GPa, the fluorite phase nsform to the α-$PbCl_2$ phase for bulk CeO_2. The present rk is theoretical study of the high-pressure structural avior of CeO_2.

2. CALCULATION DETAILS

The total energy and lattice parameters have been culated by ab initio method using the CASTEP code [4]. is a software package which uses density functional ory (DFT) with a plane wave basis set. The calculations in the framework of the generalized gradient proximation (GGA) of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) and Local-density approximation (LDA) of Ceperley l Alder data as parameterized by Perdew and Zunger A-PZ) [6] for the exchange-correlation function in Kohn-m equation and the scheme of pseudo-potentials is asoft pseudo-potentials. We treated Cerium Oxide as orite-type structure (space group $Fm3m$ (225)) and α-$PbCl_2$-type or columnite structure (space group *Pnma* (62)) for geometry optimizations as shown in Fig. 1. The energy cut off was carried out at 500 eV. The Brillouin-zone integrations were performed using 5×5×5 and 4×6×3 Monkhorst-Pack grids [7] for fluorite phase and α-$PbCl_2$ phase, respectively.

To find the structural phase transitions, we analyze total energy - volume relation by plotting of energy per formula unit (E) and their volume per formula unit (V). The calculation method of E-V curve is based on geometry optimization the fluorite and columnite structures by adding several external stresses. The calculated energy-volume points are fitted to the third order Birch-Murnaghan equation of state (EOS) [8]

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16}\left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^2\left[6 - 4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\right]\right\} \quad (1)$$

Where E_0 is minimum energy; V_0 is zero-pressure volume; B_0 is zero-pressure bulk modulus and B_0' is bulk modulus pressure derivative when pressure is equal to zero.

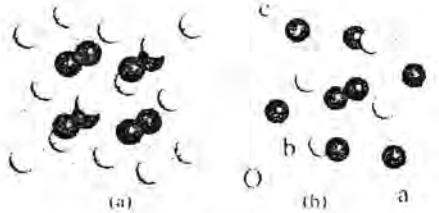


FIGURE 1. Crystal structures of (a) the cubic fluorite lattice ($Fm3m$) and (b) the orthorhombic lattice (*Pnma*) of CeO_2. Here Ce and O atoms are shown by white and grey circles, respectively.

*Corresponding author. Tel: +66 81 811 1750
Fax: +66 2255 2775; *E-mail:* thiti.b@chula.ac.th

© 2012 Thai Physics Society

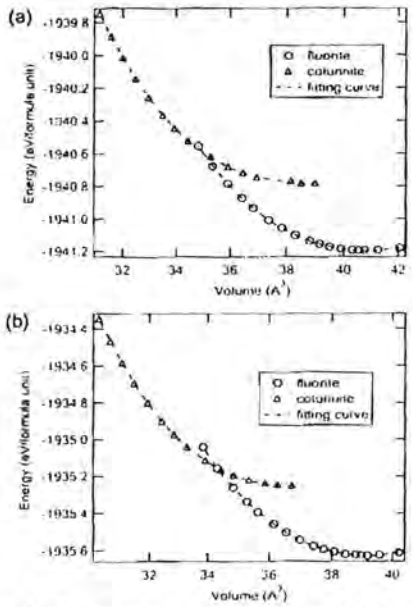


FIGURE 2. The variation of total energy with cell volume and the equation of state of CeO_2 for both fluorite and orthorhombic phases. (a) for GGA; (b) for LDA.

The stability of two structures has been determined by calculation of Gibbs free energy (G), which is given by $G = E + PV + TS$. Since density functional theory is performed at $T = 0$ K, Gibbs free energy becomes equal to the enthalpy, $H = E + PV$. We gave $H_{fluorite}$ is the enthalpy of fluorite phase and the enthalpy difference (H-$H_{fluorite}$) was compared along pressure 0-55 GPa.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

For fluorite structure, after optimization at 0 GPa, atomic coordinates of Ce and O are (0, 0, 0) and (0.25, 0.25, 0.25) respectively. The equilibrium lattice constant is 5.467 and 5.391 for GGA and LDA respectively which are in agreement which experiment results. For cotunnite structure, the lattice parameters are $a_0 = 6.028$, $b_0 = 6.923$ and $c_0 = 3.740$ Å for GGA and $a_0 = 5.931$, $b_0 = 6.840$ and $c_0 = 3.621$ Å for LDA. The axial ratio $a/c = 1.633$ and 1.639, $b/c = 1.891$ and 1.908 for GGA and LDA respectively which are in good agreement the ratios observed by experiment for this space group at atmosphere pressure. Plotting of energy per formula unit (E) and their volume per formula unit (V) is shown in Fig. 2. A fit to the third order Birch-Murnaghan equation of state give the zero-pressure bulk modulus $B_0 = 183$ GPa of the fluorite phase and 129 GPa of α-$PbCl_2$ phase for GGA . For LDA, the obtained zero-pressure bulk modulus $B_0 = 198$ GPa of the fluorite phase and 183 GPa of cotunnite phase. It shows that there are different of bulk modulus in each result of fluorite phase. But the result of cotunnite structure is underestimated. The theoretical equilibrium lattice constant, zero-pressure bulk modulus and transition pressure for both fluorite and cotunnite structure are summarized in Table 1.

The Graph of enthalpy difference (H-$H_{fluorite}$) which compare with fluorite phase ($H_{fluorite}$) of CeO_2 is shown in Fig. 3. From this figure, it shows that a phase transition of CeO_2 from fluorite to cotunnite structure at 27.7 GPa and 24.1 GPa with a fractional volume decrease 6.61% and 6.87% for GGA and LDA respectively. So the theoretical transition pressure is less than the experimental result. The error may be due to DFT approximation is reported at temperature equal to 0 K.

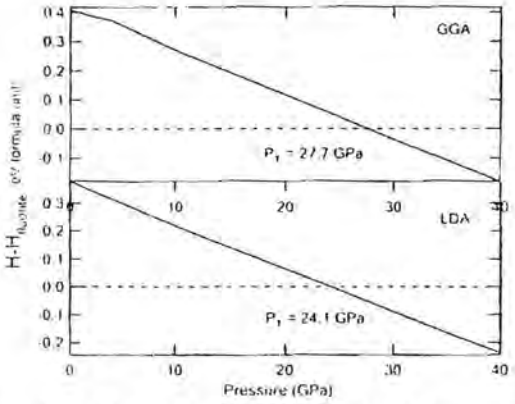


FIGURE 3. The Graph of enthalpy difference (H-$H_{fluorite}$) which compare with fluorite phase ($H_{fluorite}$) of CeO_2.

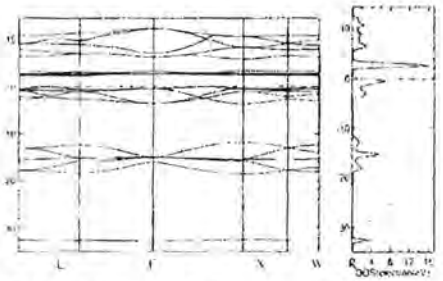


FIGURE 4. Band structure (left panel) and total density of states (DOS, right panel) of CeO_2 in fluorite phase at ambient pressure.

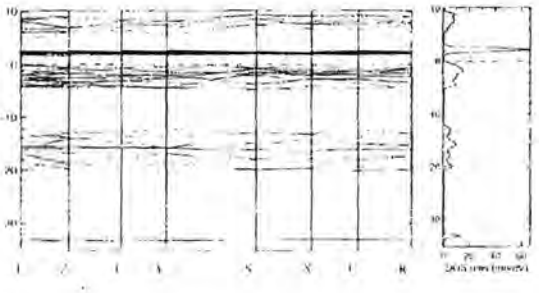


FIGURE 5. Band structure (left panel) and total density of states (DOS, right panel) of CeO_2 in cotunnite phase at 30 GPa.

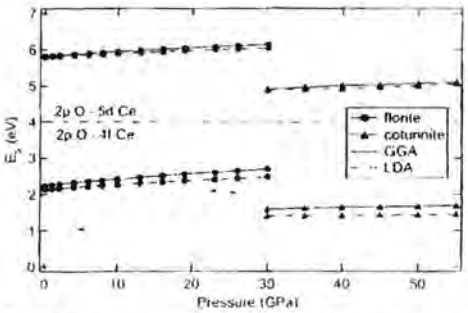
The electron dispersion curves along the high symmetry directions in the Brillouin zone for fluorite phase and cotunnite phase are given in Fig. 4 at ambient pressure and in Fig. 5 at 30 GPa. The Fermi energy is shown by the dotted line. We found that CeO_2 has a direct band gap located at Γ point. CeO_2 is a wide gap insulator at ambient pressure.

ABLE 1. Comparison of experimental and calculated values of the lattice parameters, the zero-pressure bulk odulus B_0 and transition pressure of CeO_2

luorite structure		Cotunnite structure				Transition	method	Reference
)(Å)	B_0(GPa)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	B_0(GPa)	pressure (GPa)		
410	236	5.371	6.418	3.373	302	47	TB-LMTO(LDA)	[1]
406±0.010	230±10	5.457	6.521	3.427	304±25	31.5±1.0	x-ray diffraction	[2]
						31	Raman spectroscopy	[3]
411±0.001	220±9						x-ray diffraction	[9]
384	176.9						SIC-LSD	[9]
423	192.7	5.962	6.903	3.679	142.8	28.9	CASTEP(GGA-PW91)	[10]
467	183	6.028	6.923	3.740	129.3	27.7	CASTEP(GGA-PBE)	This work
391	198	5.931	6.840	3.621	183.4	24.1	CASTEP(LDA-CA-PZ)	This work

ABLE 2. Comparison of Calculated energy band gap r CeO_2

and Gap	Reference
7	[9]
69	[10]
	[11]
5	[12]
24 (2p O-4f Ce)	This work (GGA)
13 (2p O-4f Ce)	This work (LDA)
82 (2p O-5d Ce)	This work (GGA)
79 (2p O-5d Ce)	This work (LDA)



GURE 6. The energy band gaps of CeO_2 as a function of ssure

The highest occupied valence band has a lot of Oxygen character, while the narrow band situated just above the rmi level is mainly due to f states of Cerium, is 2.24 eV d 2.13 eV for GGA and LDA, respectively. And the ergy gap is calculated between the occupied 2p band of ygen and unoccupied band of 5d and 6s states of rium, situated above the empty f band of Cerium, is out 5.8 eV which agrees well with measurements. Our lculated energy band gap at ambient pressure is mpared with related reports in Table 2. Under high ssure, the energy band gap increase with the increasing ssure without discontinuity until the transition pressure shown in Fig. 6. The energy gap increases as function of ssure, the energy gap increase is more pronounced in GA compared to LDA and energy gap of cotunnite phase s slightly increase less than energy gap of fluorite phase.

Lanthanide and actinide dioxides have been interested a long time. Many studies have shown that most thanide and actinide dioxides have both cubic fluorite structure and cotunnite structure. The both ThO_2 and UO_2 have pressure-induced phase transition from cubic fluorite phase to orthorhombic phase similar to that of PrO_2 has been calculated by TB-LMTO method [13, 14].

In the case of the group 4B, ZrO_2 and HfO_2 are stable of fluorite structure at high temperature and orthorhombic phase up to 24 GPa and 21 GPa at high temperature, respectively [15, 17]. The pressure phase transition sequence of TiO_2 in all studies at room temperature is rutile or anatase structure → α-PbO_2-type → baddeleyite-type → orthorhombic structure → cotunnite structure [16]. For fluorite phase, it is observed after heating at high temperature. There is not result of the post-$PbCl_2$ structure in any literatures, so it is probable that the stable high pressure phase is the cotunnite structure in the case of the group 4B, lanthanide and actinide dioxides.

4. CONCLUSION

For phase transition, we have confirmed pressure-induced phase transition of CeO_2 from fluorite to α-$PbCl_2$-type structure. The calculated lattice parameters at ambient pressure for cubic phase are in good agreement with experimental values including the ratio for orthorhombic phase. The transition pressure is not equal to the experiment result and there is variation of the zero-pressure bulk modulus. The energy band gap is underestimated. From many literatures, it seems that α-$PbCl_2$-type structure is the stable phase in the case of the group 4B, lanthanide and actinide dioxides under high pressure.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by Thailand Center of Excellence in Physics and 90th Year Chulalongkorn Scholarship from Graduate School Chulalongkorn University. The authors acknowledge support from National Research Council of Thailand, Asahi Glass Foundation and The National Research University Project of CHE and the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund (EW657B).

1. Mehrotra, S., Sharma, P., Rajagopalan, M., et al., High Pressure Phase Transition and Band Structures of Different Phases in CeO_2, Solid State Communications, Vol. 140, pp. 313, 2006.

2. Duclos, S.J., Vohra, Y.K., Ruoff, A.L., et al., High-Pressure X-Ray Diffraction Study of CeO_2 to 70 GPa., Physical Review B, Vol. 38, pp. 7755, 1988
3. Kourouklis, G. A., Jayaraman, A., and Espinosa, G. P., High-Pressure Raman Study of CeO_2 to 35 GPa and Pressure-Induced Phase Transformation from the Fluorite Structure, Physical Review B, Vol. 37, pp. 8, 1988
4. Segall, M.D., Lindan, P.L.D., Probert, M.J., et al., First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 14, pp. 2717, 2002
5. Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, Physical Review Letters, Vol. 77, pp. 3865, 1996
6. Khon, W.and Sham, L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review A, Vol. 140, pp. 1133, 1965
7. Monkhorst, H. J. and Pack, J. D., Special Points for Brillouin-Zone Integration, Physical Review B, Vol. 13, pp. 5188, 1976
8. Birch, F., Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, Physical Review B, Vol. 71, pp. 809, 1947
9. Gerward, L., Bulk Modulus of CeO_2 and PrO_2 An Experimental and Theoretical Study, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 400, pp. 56, 2005
10. Boudjemline, A., Louail, L., Mazharul Islam, M., et al., Dependence of Pressure on Elastic, Electronic and Optical Properties of CeO_2 and ThO_2 : A First Principles Study, Computational Materials Science, Vol. 50, pp. 2280, 2011
11. Wuilloud, E., Delley, B., Schneider, W.-D., et al., Spectroscopic Evidence for Localized and Extended f Symmetry States in CeO_2, Physical Review Letters, Vol. 53, pp. 202, 1984
12. Skorodumova, N.V., Ahuja, R., Simak, S.I., et al., Electronic Bonding, and Optical Properties of CeO_2 and Ce_2O_3 from First Principles, Physical Review B, Vol. 64, pp. 115108, 2001
13. Idiri, M., Le Bihan, T., Heathman, S., et al., Behavior of Actinide Dioxides Under Pressure: UO_2 and ThO_2, Physical Review B, Vol. 70, pp. 014113, 2004
14. Mehrotra, S.and Bandyopadhyay, A.K., Band Structure Calculation and High-Pressure Transition in Praseodymium Oxide, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 436, pp. 56, 2007
15. Ohtaka, O., Fukui, H., Kunisada, T., et al., Phase Relations and Equations of State of ZrO_2 Under High Temperature and High Pressure, Physical Review B, Vol. 63, pp. 174108, 2001
16. Dubrovinskaia, N.A., Dubrovinsky, L.S., Ahuja, R., et al., Experimental and Theoretical Identification of a New High-Pressure TiO_2 Polymorph, Physical Review Letters, Vol. 87, pp. 275501, 2001
17. Ohtaka, O., Phase Relations and Volume Changes of Hafnia under High Pressure and High Temperature, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 84, pp. 1369, 2001

High pressure structural phase transitions in $AgInTe_2$ up to 26 GPa

K Kotmool[1,2], T Bovornratanaraks[1,3], K Yoodee[1,3], M I McMahon[4], C. Hejny[5] and D Ruffolo[3,6]

[1]Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand
[2]Department of Physics, MahidolWittayanusorn School, NakhonPathom, 73170 Thailand
[3]ThEPCenter, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Ratchathewi, Bangkok, 10400, Thailand
[4]SUPA, School of Physics and Centre of Science at Extreme Conditions, The University of Edinburgh, Mayfield Road, Edinburgh, EH9 3JZ, U.K.
[5]Institute of Mineralogy, Faculty of Geo- and Atmospheric Sciences, University of Innsbruck, Austria
[6]Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University, 10400, Thailand

E-mail: thiti.b@chula.ac.th

Abstract

Structural phase transformations under high pressure of the chalcopyrite semiconductor $AgInTe_2$ were studied using angle dispersive X-ray diffraction (ADXRD) from ambient pressure up to 26 GPa. The diffraction patterns of $AgInTe_2$ at ambient pressure reveal two coexisting phases: (i) the majority phase, a chalcopyrite structure which have lattice parameters a = 6.39(6) Å and c = 12.61(5) Å with anion displacement and tetragonal distortion as 0.24 and 1.97, respectively, and (ii) a metastable zinc blende-like structure with a = 6.26(2) Å. The first structural phase transition occurred around 3 to 4 GPa, from both of the ambient phases to the cation disordered NaCl-like structure (cd-B1). The second structural phase transition was observed at 21.70 GPa. This high pressure phase has been identified as the cation disordered of orthorhombic structure (cd-*Cmcm*), in which the transformation mechanism can be viewed as the (002) plane of cd-B1 structure has translated in the [010] direction. In the reverse process, the chalcopyrite phase reappear at 0.55 GPa and the cd-B1 structure completely disappeared with time at ambient pressure.

1. Introduction

The ternary semiconductors (I-III-VI_2) have acquired considerable interest because of their potential application in several optoelectronic devices [1-3]. Their crystal structure is a tetragonal unitcell with spacegroup symmetry $I\bar{4}2d$. The unitcell is remarkably similar to two unitcells of zinc blende II-VI semiconductors stacking along *c-axis*. Two distortion parameters, the first one is cation distortion $\eta=c/a$ and the other one is anion displacement $u=1/4+(R^2_{\text{I-VI}}- R^2_{\text{III-VI}})/a^2$ (where R is the bond length between the atoms of those groups), occur due to the unequal interaction between an anion atom (VI) with two cation atoms (I and III). Therefore, some of them have shown similar properties to the same anion in II-VI group. For example, the transition behavior of high pressure phases in $CuGaTe_2$ and ZnTe [4,5]. $AgInTe_2$ is one of the widely studied materials in I-III-VI_2 semiconductor group, which has electronic structure similar to that of CdTe. The first high pressure structural phase transition appeared at 3.5 GPa from zinc-blende to NaCl structure (B1) [6]. $AgInTe_2$ was also extensively studied for utilizing in many industrial applications like the others in same group [7-9] with the direct band gap reported at 1.02 eV [10]. The structures of $AgInTe_2$ were studied under extreme conditions both of high pressure and high temperature by several research groups. Most of them reported that the first structural phase transition was to a cation disordered NaCl-like structure under relatively low pressure range [11-13]. This work reinvestigates the structural phase transitions of $AgInTe_2$ under high pressure up to 26 GPa, the highest pressure reached experimentally for this material. The third high pressure phase has also been proposed based on our angle dispersive X-ray diffraction data which reveal well resolved reflections. The novel transition mechanism was also closely investigated.

2. Experiment

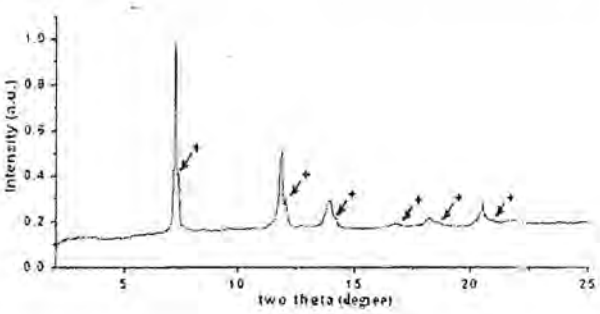
The Angle Dispersive X-ray Diffraction (ADXRD) has been carried out to examine the crystal structure of $AgInTe_2$. The Merrill-Bassett diamond anvil cell (MB-DAC) [14] was performed to generate the high pressure. The powder sample and a ruby chip were loaded in the sample chamber, which was full of the pressure-transmitting medium (4:1 methanol-ethanol mixture), and covered by a tungsten gasket. Ruby fluorescence techniques were used for pressure determination [15]. Data collection was carried out using synchrotron radiation at the wavelengths of 0.46540 and 0.44397 Å using a two-dimensional image plate

area detector. The setup for ADXRD experiments has been reported elsewhere [16] and the refined structures were determined using the Rietveld refinement method [17]. The bulk moduli of $AgInTe_2$ were carried out by using BM- equation of state [18].

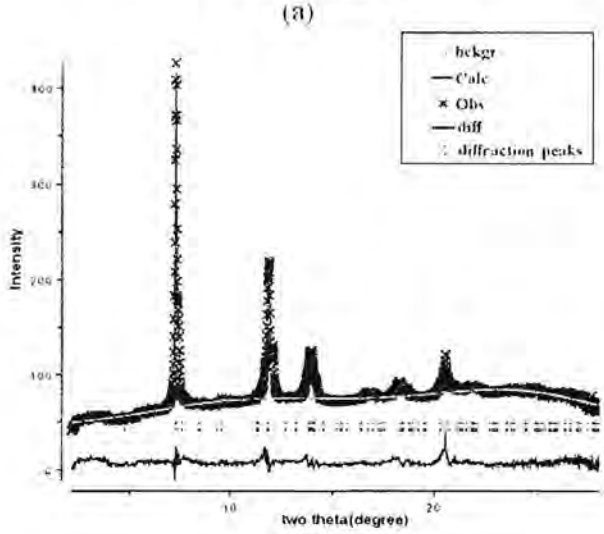
3. Results and discussions

3.1 Ambient structures

The ambient diffraction profile of $AgInTe_2$ was shown as Figure 1(a). Most of the reflections can be explained using the chalcopyrite structure. However, there were several unindexed peaks as denoted by plus signs (+). The unknown structure was successfully assigned as a zinc blende-like structure, which has been reported as a metastable structure of $AgInTe_2$ under ambient conditions [12]. In Figure 1(b), using the Rietveld refinement techniques in the Generalized Structure Analysis System (GSAS) [19] the two coexisting phases have been refined with agreement factors R_{wp} = 3.85 % and R_p = 2.87 %. The majority was the chalcopyrite structure, has lattice parameters a = 6.39(6) Å and c = 12.61(5) Å with u and η as 0.24 and 1.97, respectively. The other, metastable phase, zinc blende-like structure, which has a lattice parameter a = 6.26(2) Å.



(a)



(b)

Figure 1(a) The ambient diffraction profile of $AgInTe_2$. The peaks that are unindexed when using the chalcopyrite structure are denoted by plus signs (+). (b) Rietveld refinement of the ambient diffraction profile of $AgInTe_2$.

3.2 First structural phase transition

Our finding is consistent with previous reports of an order-disorder phase transition of chalcopyrites in group I-III-VI_2. Above the transition pressure, there is a cation-disordered structure, in which the cation sites are occupied by either group I or III cations with a 0.5:0.5 occupancy ratio. The first structural phase transition of $AgInTe_2$ is indicated by the new peaks that were in the X-ray diffraction profiles, shown as Figure 2. At 4.14 GPa, the diffraction peaks of the zinc blende phase dissolved and new peaks emerged as denoted by asterisks (*). At 6.25 GPa, the original chalcopyrite phase had also completely transformed to the high pressure phase, which was identical to the high pressure of zinc blende.

The starting transition pressure cannot be precisely identified because of the spacing in pressure between diffraction patterns. Nevertheless, our experiments suggest a transition pressure from zinc blende to the new phase in range of 3 to 4 GPa, and from chalcopyrite to the new phase in range of 4 to 6 GPa

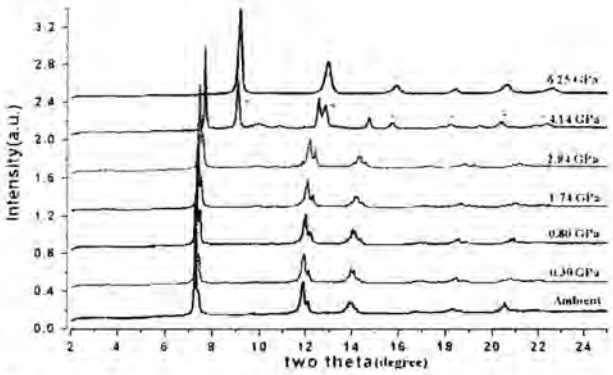


Figure 2 The diffraction profiles of $AgInTe_2$ from ambient pressure to 6.25 GPa. The high pressure phase start to appear at 4.14 GPa, with new peaks denoted by asterisks (*). The transition actually occurred in two stages, with the ambient zinc blende structure changing to the high pressure phase between 2.84 and 4.14 GPa, and ambient chalcopyrite changing to the high pressure phase between 4.14 and 6.25 GPa.

For this high pressure phase, a B1 structure was proposed by the dichotomy method of DICVOL04 [20], which in good agreement with previous reports [11-13]. However, the broad and asymmetric shape of the newly emerging peaks suggests a more complex structure of this phase. The nature of the diffraction patterns suggests a non-cubic structure. The high pressure phase has been compared with cation disorder NaCl-like structure (cd-B1) and a cd-*Cmcm* structure using Rietveld refinement as shown in Figure 3, which indicated a better agreement with the cd-*Cmcm* structure than the B1 structure. Figure 3 (top panel) shows the refined B1 structure with lattice parameter a

= 5.87(0) Å and agreement factors R_{wp} and R_p were 4.37% and 3.14%, respectively. Figure 3 (bottom panel) shows the refined *Cmcm* structure with internal parameters $v = 0.75$ for Ag or In and $v = 0.25$ for Te with lattice parameters *a*, *b*, and *c* were 5.80(8), 5.79(8), and 5.87(1) Å, respectively, and agreement factors R_{wp} and R_p were 3.45% and 2.62%, respectively. However, the geometry and atomic positions of the cd-*Cmcm* structure with c/a = 1.011 and c/b = 1.013 still slightly differ from the cd-B1 structure. Therefore, this can be implied that the second high pressure structure of $AgInTe_2$ is a distorted B1 structure due to the cation disorder effect. This phenomenon can be explained by the occupant of two types of cation; Ag and In, which has slightly difference in size with atomic number 47 and 49, respectively. Their difference in atomic sizes resulting in the distorted lattice parameters to form orthorhombic cd-*Cmcm* structure rather than the ideal cubic cd-B1 structure reported in binary analogous. Another supporting evidence also given by the first phase transition of analogous CdTe, which was carried out by R. J. Nelmes and *et al* [6] that occurred around 3.5 GPa from ambient of zinc-blende to NaCl structure with the configurations of Cd (atomic number 48) relatively similar to those of Ag and In in the inexact cd-B1 structure.

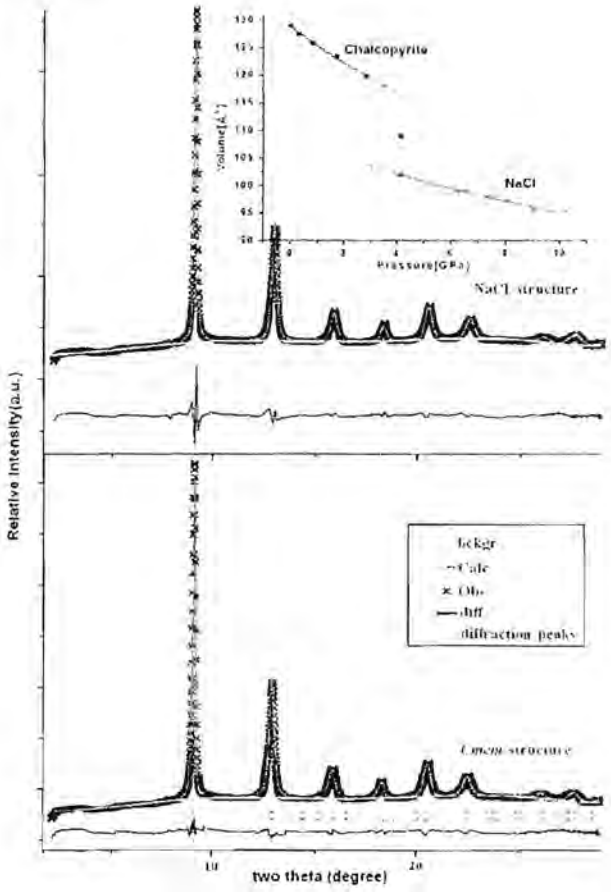


Figure 3 The refinements of a cd-B1 structure and a cd-*Cmcm* structure at 6.25 GPa were compared. The cd-*Cmcm* structure better matches the data. Inset: Pressure-volume diagram of $AgInTe_2$ of chalcopyrite and cd-B1structures.

The volume-pressure diagram with fitting curves is shown in an inset of Figure 3. The bulk modulus of the was 34.01 GPa for chalcopyrite, and 57.51 GPa for cd-B1, with about 14 % volume reduction. These results can be compared with DFT calculations [21], in which the first structural phase transition was predicted to occur around the somewhat lower pressure of 3.90 GPa, from the chalcopyrite structure to *Cmcm* structure with about 17 % volume reduction and bulk moduli of 43.26 GPa and 52.87 GPa, respectively.

3.3 The second structural phase transition

The second structural phase transition in $AgInTe_2$ was also closely investigated, using the diffraction profiles shown in Figure 4. At 18.65 GPa, the diffraction profile is that of the cd-B1 structure, with some additional reflections from the tungsten gasket. The diffraction profile developed new peaks at 21.70 GPa, which emerged close to the cd-B1 peaks, as denoted by cross signs (x). The unknown peaks still coexisted with the cd-B1 phase up to the pressure of 25.97 GPa. This therefore suggests the possibility that the transition occurred due to slight shifts in planes of the crystal in the cd-B1 structure, in analogy with the second structural phase transition of another $CuInSe_2$by both of experiments and [22,23]. Figure 5 shown the refined diffraction pattern of $AgInTe_2$ at 21.70 GPa. Assuming the refined structures to be the cation disordered orthorhombic cd-*Cmcm* structure of $AgInTe_2$ and the bcc structure of the tungsten gasket, the third phase, cd-*Cmcm* structure has internal parameters $v = 0.67$ for Ag or In and $v = 0.19$ for Te, with lattice parameters *a*, *b* and *c* as 5.56(3), 5.74(4) and 5.58(1) Å, respectively. Therefore, the mechanism of second structural phase transition of $AgInTe_2$ corresponded to the (002) plane of cd-B1 was translationally moved in the [010] direction. This geometrical transformation is also shown in an inset of Figure 5.

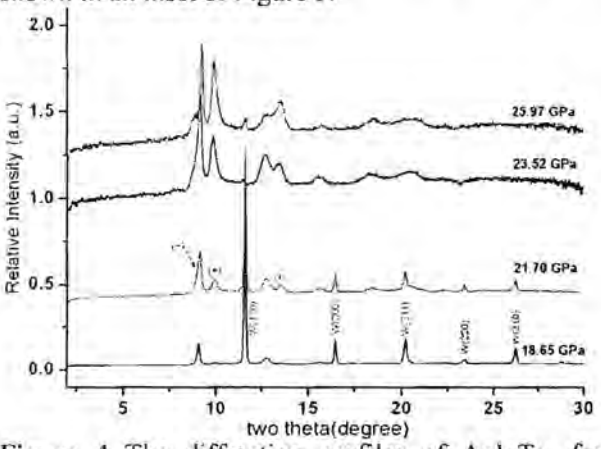


Figure 4 The diffraction profiles of $AgInTe_2$ from 18.65 to 25.97 GPa. A second structural phase transition occurred and the new diffraction peaks first appeared at 21.70 GPa, as denoted by plus signs (+).

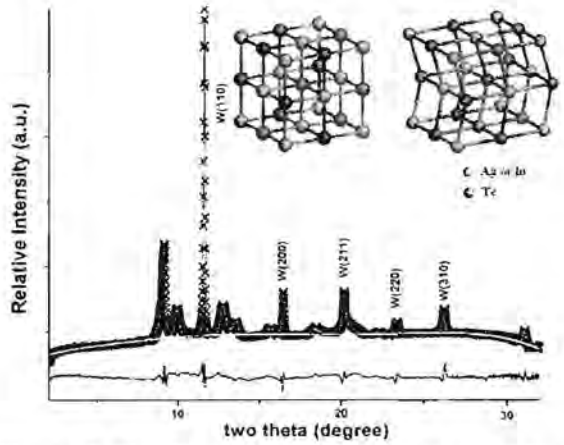


Figure 5 The Rietveld refinement of the diffraction profile of $AgInTe_2$ at 21.70 GPa, for a refined cd-*Cmcm* structure of $AgInTe_2$ and bcc structure of the tungsten gasket. Inset: Shown the geometric transformation from cd-B1 to cd-*Cmcm*.

3.4 The reverse process

This work also investigated ADXRD profiled during the reverse process of reducing the pressure of $AgInTe_2$ back to ambient pressure, as shown in Figure 6. At 2.19 GPa, all of the diffraction peaks still appeared in the cd-B1 structural scheme. After decreasing pressure to 0.55 GPa, several new reflections began to appear, as denoted by minus signs (-). The cd-B1 phase also existed after the return to ambient, but slowly decreased with time. The ambient phase in this process appeared to be chalcopyrite structure, which had refined lattice parameters a = 6.39(6) and c = 12.44(1) Å. This parameter c is notice ably different from that of the ambient phase.

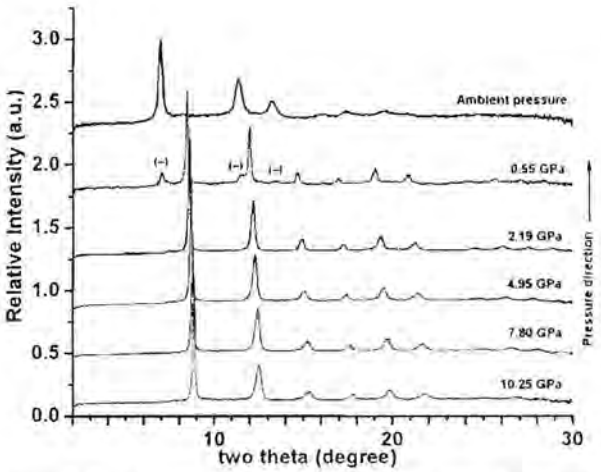


Figure 6 The diffraction profiles of $AgInTe_2$ when decreasing the pressure from 10.25 GPa down to ambient pressure. The chalcopyrite diffraction peaks first appeared at 0.55 GPa, which are denoted by minus signs (-). The high-pressure cd-B1 phase coexisted with the chalcopyrite phase even at ambient pressure, but disappeared with time.

4. Conclusions

This work exploited the ADXRD method to investigate high-pressure crystal structures and structural phase transitions in $AgInTe_2$ using a diamond anvil cell. The first structural phase transition occurred in two stages: from the ambient metastable zinc blende-like structure to a cd-B1structure between 2.84 and 4.14 GPa, and from the ambient chalcopyrite to the same cd-B1 structure between 4.14 and 6.25 GPa. These results are slightly different from the prediction of a previous DFT calculation. The second phase transition, cd-*Cmcm* structure is considered to compare with cd-B1 structure; the distinction between cd-*Cmcm* and cd-B1 structures is revealed by the powerful resolving power of ADXRD technique with Rietveld refinement. However, we suggested that inexact cd-B1 structure occurred due to the slightly difference in size of the two types cations. The second structural phase transition was observed at 21.70 GPa from cd-B1 to cd-*Cmcm* structure. The mechanisms of transition, the (002) plane of cd-B1 has translationally moved in the [010] direction which correspond to its family, $CuInSe_2$ and its analogous binary, CdTe. For the reverse process, transition from the cd-B1phase to the chalcopyrite structure was observed to begin at 0.55 GPa, which differed from the increasing pressure process, and the lattice parameter c of chalcopyrite also changed.

Acknowledgments

The authors would like to express their gratitude to the Graduate School and Faculty of Science, Chulalongkorn University, Thailand, for financial support. T.B. acknowledges research grants from the Asahi Glass Foundation, National Research Council of Thailand and Thailand Research Fund contracts number RSA5580014. This project has been partially supported by special Task Force for Activating Research (STAR), Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund. Computing facilities are supported by Chulalongkorn University Centenary Academic Development Project (CU56-FW10).

References

[1] F. Kang, J. Ao, G. Sun, Q. He, and Y. Sun, Curr.Appl. Phys. **10**, 886 (2010).

[2] S. Jost, F. Hergert, R. Hock, J. Schulze, A. Kirbs, T. Vob, M. Purwins, and M. Schmid, Sol. Energy. Mater.Sol. Cells.**81**, 636 (2007).

[3] C. Persson, Y. J. Zhao, S. Lany, and A. Zunger, Phys. Rev. B. **72**, 035211 (2005).

[4] Y. Mori, T. Ikai, and K. Takarabe, Phys. Stat. Sol.(b) **235**, 317 (2003).

[5] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, and D. R. Allan, J. Phys. Chem. Solids **56**, 545 (1995).

[6] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, and D. R. Allan, Phys. Rev. B. **48**, 1314 (1993).

[7] S.M. Patel, and Basumati H. Patel, Matter. Lett.**5**, 35 (1986).
[8] S.M. Patel, and Basumati H. Patel, Thin Solid Films.**173**, 169 (1989).
[9] R. Shuka, P. Khurana, and K. K. Srivastara, J. Master. Sci. **3**, 132 (1991).
[10] A. Jagomagi, J. Krustok, J. Raudoja, M. Grossberg, I. Oja, M. Krunks, and M. Danilso, Thin Solid Films.**480**, 246 (2005).
[11] A. Jayaraman, P. D. Dernier, H. M. Kasper, and R. G. Maines, High-Temp. High-Pressure. **9**, 97 (1977).
[12] K. J. Range, G. Engert, J. Engles, and A. Weiss, Z. Naturforsch. B **24**, 813 (1969).
[13] K. J. Range and G. Engert, Solid State Commun. **7**, 1749 (1969).
[14] L. Merrill and W. A. Bassett, Rev. Sci. Instrum. **45**, 290 (1974).
[15] M. I. Eremets, High Pressure Experimental Methods (Oxford University Press, 1996).
[16] T. Bovornratanaraks, Ph.D. Thesis(University of Edinburgh, UK, 2001).
[17] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
[18] F. Birch, Phys. Rev. B **71**, 809 (1947).
[19] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory Report LAUR, (2001).
[20] A. Boultif, and D. Louer, J. Appl. Cryst. **37**, 724 (2004).
[21] K. Kotmool and T. Bovornratanaraks, Thai J. Phys. **4**, 1 (2009).
[22] T. Bovornratanaraks, V. Saengsuwan, K. Yoodee, M.I. McMahon, C. Hejny and D. Ruffolo, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**,355801(2010).
[23] P.Pluengphon, T. Bovornratanaraks, S. Vannarat, and U. Pinsook, *J. Phys.: Condens Matter*,**24**, 095802, (2012).

Phases Stability and Mechanical Properties of GaAs in *P6/mmm* and *CsCl-like* phases under High Pressure

Prayoonsak Pluengphon [1], Thiti Bovornratanaraks [2, 3, *], Sornthep Vannarat [4], and Udomsilp Pinsook [2, 3]

[1] *Division of Physical Science, Faculty of Science and Technology, Huachiew Chalermprakiet University, Samutprakarn 10540, Thailand*

[2] *Extreme Conditions Physics Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

[3] *ThEP Center, CHE, 328 Si-Ayuttaya Road, Bangkok 10400, Thailand*

[4] *Large-Scale Simulation Research Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center, Pathumthani 12120, Thailand*

E-mail: thiti.b@chula.ac.th

Ab initio calculations were performed for studying the structural phase transitions of GaAs up to 200 GPa. By comparing the minimum free energies of structures, we found the thermodynamically stable phases of GaAs under pressure beyond GaAs-III (*Imm2*) with space groups *P6/mmm* and *CsCl-like* at the pressure range of 116-147 GPa and 147-200 GPa, respectively. The stability of *P6/mmm* and *CsCl-like* phases were confirmed by all positive vibration modes of phonon dispersion relations. The transformation path from *P6/mmm* to *CsCl-like* phases was fully investigated and found that the upper bound of enthalpy barrier is 0.035 eV. By analyzing the results of electronic density of states and elastic parameters, it can be concluded that the GaAs in *CsCl-like* phase is a ductile material, while the *P6/mmm* phase is brittle.

I. INTRODUCTION

Gallium arsenide (GaAs), a III-V binary compound semiconductor, is widely used in many applications such as solar cell fabrications and diode devices. The stable structure of GaAs at the ambient pressure is the zinc blende (*ZB*) phase, which is similar to the other III-V binary compounds such as GaP, InP and InAs.[1] In previous studies, it has been suggested that GaAs-*ZB* transforms to an orthorhombic phase near 17 GPa.[2, 3] By studying the x-ray-diffraction pattern from synchrotron radiation, Weir *et al.*[4] suggested that the evolution of GaAs structures under high pressure are the following: GaAs-I (*ZB*) → GaAs-II (*Pmm2*) → GaAs-III (*Imm2*) → GaAs-IV (*Hex*), with the transitions pressures of 17, 24, and 60 GPa, respectively. The simple hexagonal phase (*Hex*) in GaAs-IV is similar to the ambient pressure phase of GaSb.[5,6] Zhang and Cohen[7] studied the equilibrium lattice parameters and internal parameters of GaAs-II by using *ab initio* pseudopotential calculations within the local density functional (LDA) in the form of Perdew and Zunger. They found that GaAs-II is orthorhombic structure, which is thermodynamically favored over the rocksalt (RS) structure. Later, McMahon and Nelmes[8] used the angle-dispersive powder diffraction technique and observed that the structure of GaAs-II is *Cmcm*. Mujica and Needs[9] using first principle calculations confirmed that GaAs-II in *Cmcm* structure is more stable than *Pmm2*. Durandurdu and Drabold[10] performed a local-orbital quantum molecular dynamic method with a 216-atom model of GaAs. They used norm-conserving pseudopotentials and Harris functional, and found that the GaAs *ZB* phase transforms to *Cmcm* at 23.5 GPa, and *Cmcm* phase changes to *Imm*2 structure at 57 GPa. From the study of the electronic density of states (EDOS), they concluded that both high-pressure phases of GaAs are semimetals. The stability of vibration modes in both high-pressure phases was confirmed by phonon density of states (PDOS). For very high pressure phases, Garcia and Cohen[11] studied the *3d* states in Ga compounds with core relaxation effects and predicted that body-centered cubic structure should be stable phase of GaAs above 125 GPa.

The theoretical and experimental investigations of GaAs in I, II and III phases under high pressure have been widely conducted. However, the studies of vibrational modes and mechanical properties under extremely high pressure (100-200 GPa) in GaAs-IV and V phases are not completed. In this work, the novel investigation of GaAs under high pressure are carried out. The enthalpy comparisons of GaAs high pressure structures are studied up to 200 GPa. We would like to predict the mechanism of path transformation in GaAs from IV to V which is well above the experimental observation. We also analyze the phonon dispersion relations in GaAs IV and V so that the stability of *P6/mmm* and *CsCl-like* phases under the influence of lattice vibration can be verified. In order to analyze properties of GaAs IV and V, the EDOS, elastic constants, namely, the bulk modulus, Young's modulus and shear modulus are studied to classify the electrical properties and metallization of the phases IV and V.

III. CALCULATION DETAILS

In this work, the *ab initio* calculations are performed based on the density functional theory (DFT) as implemented in the CASTEP code.[12, 13] The ground states properties such as the electron density and the total energy were evaluated by self-consistently solving the Kohn-Sham equations. First of all, the exchange-correlation functionals were tested by comparing the calculated results with the experimental results for GaAs-ZB at ambient pressure. The cutoff energy and k-point grid of 500 eV and 6×6×6, which gave the energy convergence at 5 meV/atom, were used. The lattice parameter ($a=b=c$) in ZB at ambient pressure were determined as 5.576 and 5.729 Å by using the LDA and the generalizaed-gradient approximation (GGA) functionals[14-16] respectively. The GGA functional of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) was used. The GaAs bulk modulus from the experiments[17,18] is 74.7 GPa, while the calculated result of bulk modulus are 75.5 GPa (LDA), and 60.3 GPa (GGA-PBE), shown in Table1.

TABLE I. The lattice parameter and bulk modulus of GaAs-ZB at ambient pressure compared with the previous experiments.[17, 18]

Parameter/Method	Exp. (Å)	LDA (Å)	GGA-PBE (Å)
Lattice parameter	5.653(Ref.17)	5.576	5.729
Bulk Modulus	74.7(Ref.17,18)	75.5	60.3

We found that the LDA functional gives a better agreement with the experimental results than the GGA-PBE. The LDA functional was therefore selected for the rest of this study. The ultrasoft pseudo-potentials that include the electronic configurations $3d^{10}4s^24p^1$ for Ga and $4s^24p^3$ for As were used. The cutoff energy of 500 eV was found to be suitable for calculating the geometry optimization, single point energy, electronic density of state (EDOS) and elastic parameter. Forces on the optimized atomic positions were calculated by using the Hellmann-Feynman theorem. The Brouillion Zone integration was performed using the Monkhorst-Pack grids[19] of 6×6×6 for ZB phase, 10×10×8 for *Cmcm* phase, 12×12×10 for *Imm2* phase, 10×10×5 for *P6/mmm* phase and 10×10×10 for *CsCl-like* phase. These were sufficient to converge the total energies to within 5 meV per atom for all structures. The phonon density of states (PDOS) and phonon dispersion relation were calculated by the finite displacement method[20] using the super cell of 2×2×2 unit cells.

III. RESULTS AND DISCUSSION

For finding the mechanism of GaAs phase transitions, we optimized the interested space groups to find the total energy per primitive cell (E) and their volume (V) at a given pressure (P). The E-V curves of, GaAs in *ZB*(I), *Cmcm*(II), *Imm2*(III), *Hex*(IV), *CsCl-like*(V) and *Cinabar*(Cin) phases , were fitted by using the third order Birch-Murnaghan equation of state[21, 22] as shown in Fig.1(a). The *F-m3m* structure has also been observed with remarkably higher in energy compared to the ZB (about 4 eV). Therefore, the *F-*

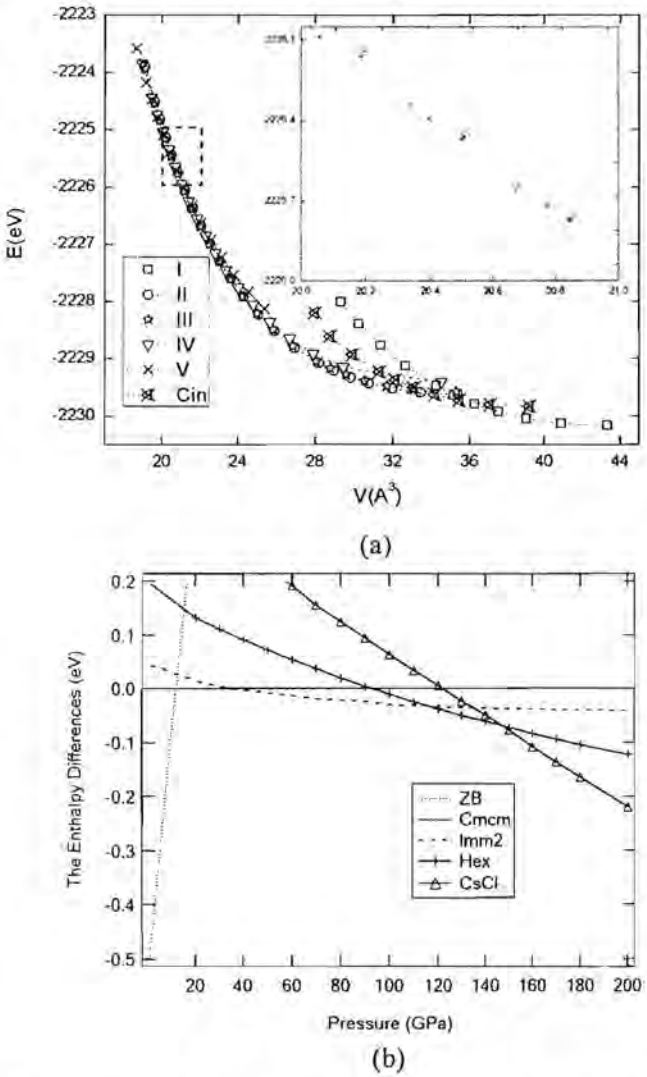


FIG. 1. (a) E-V curves of GaAs in *ZB*(I), *Cmcm*(II), *Imm2*(III), *Hex*(IV), *CsCl-like*(V) and Cinabar(Cin) phases. The inset showed the lowest-energy structures at extremely high pressure that compared with other phases (b) The enthalpy difference of GaAs high pressure phases compared with the enthalpy's *Cmcm* phase.

m3m structure is not included in this figure. Our calculation shows that the *Cinabar* phase is not a stable structure under this condition (0 K) because *ZB* transforms directly to the *Cmcm* without going through the *Cinabar* phase that has the higher free energy. The insert graph in Fig 1(a) showed that *Cmcm-like* structure gives the lowest energy compared with other candidate structures. The enthalpy (H) per a formula unit of a GaAs space group can be calculated from the relation $H=E+PV$, which is the free energy of system at 0 K. The enthalpies of GaAs structures were compared under pressure up to 200 GPa. We found the minimum enthalpy structures between 0-200 GPa as shown in Fig. 1 (b), which consist of GaAsI-ZB (0-12 GPa), GaAsII-*Cmcm* (12-37 GPa), GaASIII-*Imm2* (37-115 GPa), GaAsIV-Hex (116-147 GPa) and GaAsV-*CsCl-like* (147-200 GPa) respectively. Therefore, for lower pressure range, we report the transition sequence from ZB→*Cmcm*→*Imm2* which is in good agreement with Durandurdu and Drabold's work.[3] We found that the enthalpy of ZB compared to the *Cmcm* and the volume reduction during the *ZB-Cmcm* phase transition are larger than those of the *Imm2*. This can be understood since the ZB to *Cmcm* transition is a structural reconstruction, but *Cmcm-Imm2* transition is a distortion from the orthorhombic structure. Under extremely high pressure (>100 GPa), we found that *Imm2* structure changes to the *P6/mmm* phase which confirms the experimental result of Weir *et al.*[4] Moreover, we showed that the *CsCl-like* structure is the thermodynamically stable phase above *P6/mmm* in good agreement with Garcia and Cohen suggestions.

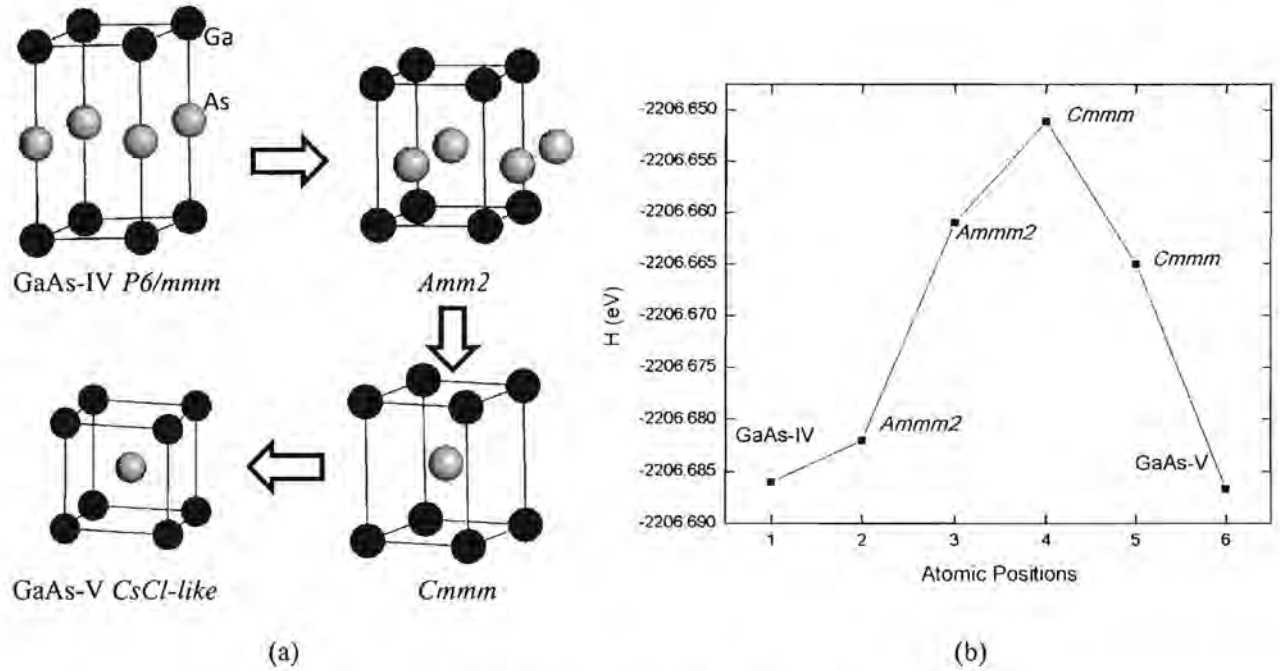


FIG. 2. (a) Structural evolution during the phase transition from *P6/mmm* to *CsCl-like* phases were estimated. (b) The enthalpy barrier during phase transformation from GaAs IV to GaAsV at 147 GPa.

In order to explore the nature of *P6/mmm*→*CsCl-like* transition mechanism, we analyze the transformation path between these two phases. Firstly, we investigate the transition pressure of *P6/mmm*→*CsCl-like* which can be predicted at 147 GPa where the enthalpy of two structures are equal. Secondly, we analyze the transformation path from *P6/mmm* structure. The As-plane was shifted from Ga-plane in direction [110] and the space group of GaAs was changed from to *Amm2*, shown in Fig. 2(a). Lattice parameters and angles in the unit cell were optimized at 147 GPa. We studied two point of shifted-plane in unstable structure (*Amm2*) and found that the enthalpy is increasing along the distance of shifted-plane from Ga-plane. Finally, the As-plane was shift to the center of unit cell; as a result, the space group was change from *Amm2* to *Cmmm*. We found that enthalpy of a system is decreasing significantly when the orthorhombic *Cmmm* structure was transform to a cubic structure of CsCl-like phase. Hence, we concluded that *P6/mmm* changes to two unstable orthorhombic phases during the transition that are *Amm2* and *Cmmm* before finally changes to the stable cubic *CsCl-like* structure respectively. The upper bound of potential in *P6/mmm*→*CsCl-like* path transformation is estimated to be 0.035 eV as shown in Fig. 2(b).

From studying H-P curve, we got the phase transitions of GaAs up to 200 GPa; however, the minimum free energy of a system (G = H-TS or H at 0 K) is not enough to conclude the stability of lattice at finite temperature. We, therefore, studied the vibration modes of phonon so that the stability of high pressure phases GaAs can be verified. The phonon dispersion relation of GaAs-ZB at the ambient pressure was investigated and compared with the circles, which are data points from the experimental work[23] as shown in Fig. 3(a). The phonon calculation tested at ambient phase gave a good agreement with the experimental report. For GaAs phases II and III, the vibration modes have been analyzed by Durandurdu and Drabold.[10] In this work, we, therefore, analyze phonon dispersion relation in *P6/mmm* and *CsCl-like* phases. Fig. 3(b) shows the vibration modes of *P6/mmm* phase. All positive vibration modes confirmed the stability of simple hexagonal phase at 130 GPa. For *CsCl-like* phase, we found all positive phonon frequencies above 160 GPa, shown in Fig. 3(c). Figure 3(d) shows the dominated frequencies at 3, 10 and 11 THz. These frequencies were found in both *P6/mmm* and *CsCl-like* phases.

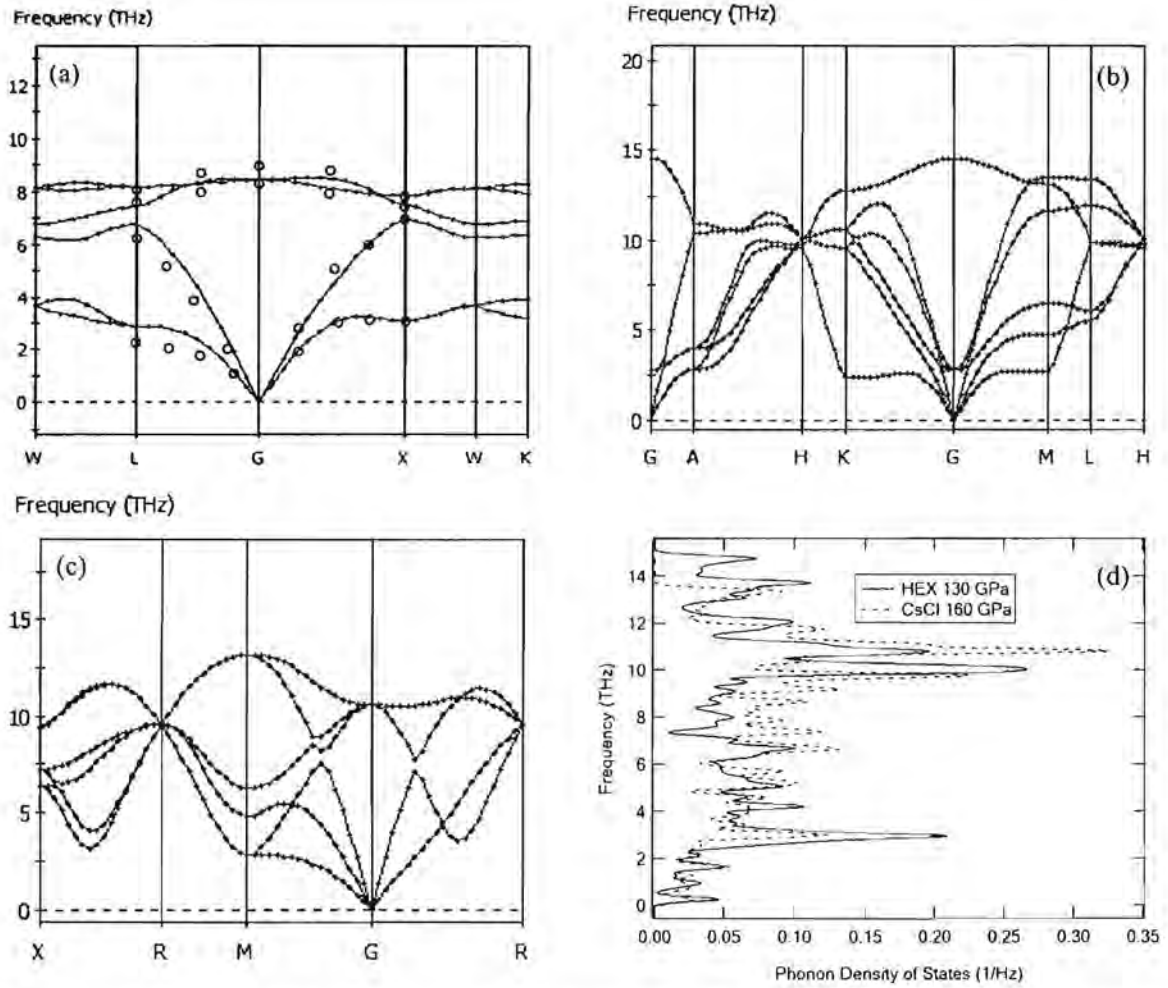


FIG. 3. Phonon dispersions of (a) ZB phase at 0 GPa compared with the crosses from the previous experiment Ref 23. (b) Simple hexagonal phase at 130 GPa and (c) CsCl phase at 160 GPa. (d) Comparison PDOS between simple hexagonal phase at 130 GPa and CsCl phase at 160 GPa.

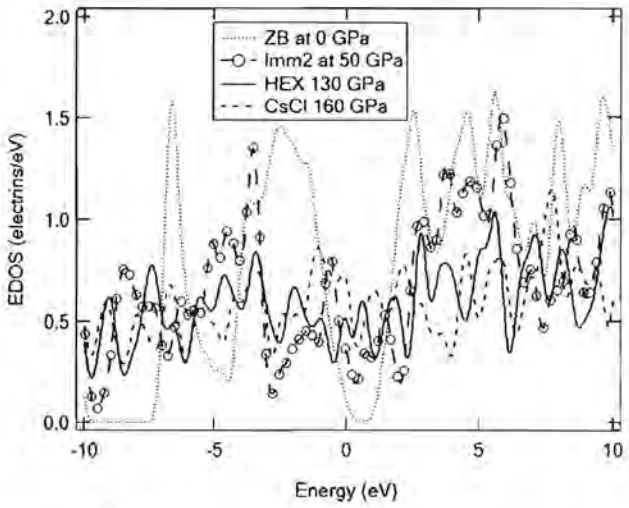


FIG. 4. The EDOSs of GaAs in *ZB* at 0 GPa, *Imm2* at 50 GPa, *P6/mmm* at 130 GPa and *CsCl-like* at 160 GPa.

Next, we analyze the EDOS in *P6/mmm* and *CsCl-like* phases compared with *ZB* and *Imm2*. In Fig. 4, the gap of DOS in *ZB* phase confirmed that GaAs-*ZB* is semiconductor phase. Moreover, GaAs becomes the semi-metal in *Imm2* phase at 50 GPa due to having small fluctuation near Fermi level of EDOS which confirmed the previous work.[10] We studied band structure of *Imm2* and found that the conduction band minimum (CBM) is lower than the valence band maximum (VBM). However, the conduction band and valence band are not fully overlap which causing the indirect band in semimetal.[24] For studying EDOS in *P6/mmm* and *CsCl-like* phases, these phases are remarkably close to the metallic phases because the available states of these phases at near Fermi level do not show the reducing of available states. In addition, we would like to obtain extensive detail on the metallization of GaAs under high pressure. Therefore, the elastic properties such as elastic constants (C_{ij}), bulk modulus (B), shear modulus (G) and Young's modulus (Y) were studied for determining the full physical preoperties of GaAs in *P6/mmm* and *CsCl-like* phases. At the beginning, the elastic parameters in ambient pressure phase (ZB) were tested by using LDA functional as shown in Table II. We found that the LDA functional gives a good agreement with the previous experiments[17-18, 25] more than using GGA-PBE. The elastic properties of materials such as B, G, Y and Poisson's ratios (v) can be estimated by using the Voigt–Reuss–Hill procedure.[26-28] Voigt and Reuss equations are the upper and lower limits of true crystalline constants, while the mean value from the Voigt (B_V, G_V) and Reuss (B_R, G_R) approximation is the Hill (B_H, G_H) modulus, which Hill modulus shown in Table II. Type of material is classified as brittle material if the ratio of B/G less than 1.75, and it is a ductile material when the ratio greater than 1.75.[29,30] From the ration B/G in Table II, it can be concluded that GaAs in *CsCl-like* phase is a ductile material, while *P6/mmm* phase is a brittle. The value of Y in *P6/mmm* phase is higher than another phase. The the type of bonds can be suggested by the value of Y which are covalent bond at the range 200-1500 GPa, metallic bond at 60-300 GPa and ionic bond at 32-96 GPa respectively.[31] For *P6/mmm*→*CsCl-like* phase transition, the value of G from *P6/mmm* (145 GPa) to *CsCl-like* (150 GPa) is reducing under pressure because of the changing type of bonds in stable phases. With the increasing pressure up to 200 GPa, shear modulus in body-centered cubic or *CsCl-like* phase increases rapidly because a cubic structure was equally packed in all dimensions from the very high external forces; as a result, the ratio of B/G remarkably reduced.

TABLE II. Elastic parameters in a unit GPa of GaAs-*ZB* (0 GPa), GaAs-*P6/mmm* (120 and 140 GPa) and GaAs-*CsCl-like* (150, 175 and 200 GPa).

P(GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B	G	Y	B/G
0	120	53	53	53	120	120	62	62	62	75	48	87	1.56
120	1235	261	121	121	1235	1375	159	159	487	539	328	1173/1355	1.64
145	1401	311	150	150	1401	1566	167	167	545	621	359	1323/1539	1.73
150	667	587	587	587	667	667	39	39	39	614	39	117	15.7
175	787	653	653	653	787	787	129	129	129	698	99	195	7.05
200	965	691	691	691	965	965	262	262	262	782	202	389	3.87

IV. CONCLUSIONS

We performed *ab initio* calculations in CASTEP code for studying the transitions pressure and stability of high pressure phases of GaAs between 0-200 GPa. We found that LDA functional gives a good agreement with the experimental results at ambient pressure better than GGA-PBE. The stability of high pressure phases at 0 K were considered by comparing the minimum free energy or enthalpy of system. It was found that the GaAs high pressure phases are GaAs I-*ZB* (0-12 GPa), GaAS II-*Cmcm* (12-37 GPa), GaAs III-*Imm2* (37-115 GPa), GaAs IV-*P6/mmm* (116-147 GPa) and GaAs V-*CsCl-like* (147-200 GPa) respectively. The stability of *P6/mmm* and *CsCl-like* phases were examined from phonon dispersion calculations. All positive frequencies of vibration modes in phonon dispersions relation confirmed the stability of these extremely high pressure phases (GaAs-IV and V). Transformation path from *P6/mmm* to *CsCl-like* phases was estimated and found that *P6/mmm* changes to two unstable orhtotrhombic phases during the transition which are *Amm2* and *Cmmm*, and then changes to the cubic *CsCl-like* structure. The upper bound of enthalpy barrier is 0.035 eV. We also studied EDOS of GaAs under pressure and found that the ZB semiconductor phase in GaAs changed to semimetal phase in GaAs-III and predicted the metalic phase for GaAs IV and V structures. In addition, physical properties of the metallic phases GaAs were examined by analyzing the elastic parameters. From the results, it can be concluded that *CsCl-like* phase is a ductile material, while the Hex phase is a brittle material.

ACKNOWLEDGMENTS

P. Pluengphon would like to acknowledge the research funding from Faculty of Science and Technology, Huachiew Chalermprakiet University. T. Bovornratanaraks acknowledges the financial support from Asahi Glass Foundation, National Research Council of Thailand and Thailand Research Fund contract number RSA5580014. This project has been partially supported by special Task Force for Activating Research (STAR), Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund. Computing facilities are supported by Chulalongkorn University Centenary Academic Development Project (CU56-FW10). U. Pinsook acknowledges the funding from A1B1 Faculty of Science, Chulalongkorn University.

[1] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz and R. J. Needs, Rev. Mod. Phys. **75** 863 (2003).
[2] S. C. Yu, I. L. Spain and E. F. Skelton, Sol. Stat. Comm. **25** 49 (1978).
[3] M. A. Baublitz and A. L. Ruoff , J. Appl. Phys. **53** 6179(1982).
[4] S. T. Weir, T. K. Vohra, C. A. Vanderborg and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **39** 1280 (1989).
[5] S. B. Zhang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **35** 7604 (1987).
[6] S. T. Weir, Y. K. Vohra and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **36** 4543 (1987).
[7] S. B. Zhang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **39** 1450 (1989).
[8] M. I. McMahon and R. J. Nelmes, Phys. Status Solidi B **198** 389 (1996).
[9] A. Mujica and R. J. Needs, J. Phys.: Cond. Matt. **8** L237 (1996).
[10] M. Durandurdu and D. A. Drabold, Phys. Rev. B **66** 045209 (2002).
[11] A. Garcia and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **47** 6751 (1993).
[12] M. C. Payne, M. P. Teter,D. C. Allan, T. A. Arias and D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64** 1045 (1992).
[13] M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, J. Phys.: Cond. Matt. **14** 2717 (2002).
[14] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** 5048 (1981).
[15] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** 3865 (1996).
[16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46** 6671 (1992).
[17] S. Saib and N. Bouarissa, Sol. Stat. Elec. **50** 763 (2006).
[18] McSkimin, H. J. Jayaraman, A. Andreatch and P Bell, J. Appl. Phys. **38** 2362 (1967).
[19] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13** 5188 (1976).
[20] G. J. Ackland, M. C. Warren, and S. J. Clark, J. Phys.: Cond. Mat., **9** 7861 (1997).
[21] F. Birch, Phys. Rev. **71** 809 (1947).
[22] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. **30** 244 (1944).
[23] D. Straucht and B. Dorner, J. Phys.: Cond. Matt. **2** 1457 (1990).
[24] B. I. Halperin and T. M. Rice, Rev. of Mod. Phys. **40** 755 (1968).
[25] A. M. Teweldeberhan, J. L. Dubois and S. A. Bonev, Phys. Rev. Lett. 105 235503 (2010).
[26] W. Voigt Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner:Leipzig) (in German) 716 (1928).
[27] A. Reuss and Z. Angew, Math. Mech. **9** 49 (1929).
[28] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A **65** 349 (1952).
[29] S. F. Pugh, Phil. Mag. **45** 833 (1953).
[30] M. Aftabuzzaman and A. K. M. A. Islam, J. Phys.: Cond. Matt. 23 105701 (2011).
[31] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillo, Annu. Rev. Mater. Res. **3** 1 (2001).

Existence of the β-tin structure in Sr: First Evidence from Computational Approach

P. Tsuppayakorn-aek[1,2,3], W. Chaimayo[1], T. Bovornratanaraks[1,2,3], and U. Pinsook[1,2,3]

[1]*Extreme Conditions Physics Research Laboratory (ECPRL),*
Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 10330
[2]*ThEP Center, CSE, 328 Si Ayutthaya Road, Ratchathewi, Bangkok, 10400 and*
[3]*Center of Excellence in Forum for Theoretical Science,*
Department of Physics, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

(Dated: February 14, 2014)

Abstract

Molecular Dynamics (MD) calculation is one of the most powerful theoretical methods widely used to predict and to confirm structural phase transitions. In this work, the MD method has been used to verify phase transition from body-centred cubic (bcc) to β-tin structure, then, to the *Cmcm* and hexagonal close-packed (hcp) structure, respectively. The transition sequence from previous theoretical works has been confirmed. In this study, Density Functional Theory (DFT), has been used to calculate phonon dispersion to confirm the stability of β-tin and hcp phases. The long time discrepancies in transition sequence between the calculation and the experimental works has been explained by conventional DFT calculation using screened exchange local density approximation (sX-LDA). More importantly, the existence of β-tin structure is finally theoretically predicted and the transition nature of Sr has also been revealed.

I. INTRODUCTION

Strontium (Sr) is an alkaline-earth metal, which its phase transition under extreme pressure was suggested to be caused by s-to-d orbital electron transfer from lower pressure to higher pressure phases[1–4]. At ambient pressure, strontium possesses a face-centered cubic (fcc) structure[5] and transforms to a body-centered cubic (bcc) structure at 3.5 GPa[6]. At higher pressure, it transforms to Sr-III at 26 GPa[7], to Sr-IV at 41 GPa[7] and to Sr-V at 46 GPa[7]. The phase Sr-V is stable to at least 74 GPa[10].

Energy-dispersive powder x-ray diffraction experiment carried out by M. Winzenick and W. B. Holzapfel[8] firstly revealed the crystal structure of Sr-III to be orthorhombic structure with spacegroup *Imma* at 31.6 GPa. More importantly, the recent study[9] using full Debye-Scherer angle-dispersive powder x-ray diffraction reinvestigate the crystal structure of Sr-III and identified it to be the tetragonal structure with spacegroup $I4_1/amd$ named as β-tin structure.

On further compression, McMahon *et al.*[10] were the first who observed Sr-IV phase at above 35 GPa using angle-dispersive powder x-ray diffraction, however, its structure was not yet determined[10]. The Sr-IV structure was later determined to be complex monoclinic structure at 37.8 GPa with space group Ia which can be viewed as the distorted structure of Sr-III, (distorted β-tin structure) by Bovornratanaraks *et al.*[11], using angle dispersive x-ray powder diffraction. In addition, Sr-V was first observed at pressure above 49 GPa and its full structure solution was again determined by McMahon *et al.*[10] to be an incommensurate structure having space group of $I4/mcm$ with atomic positions (x, y = x+1/2, z = 0) where x$\sim$0.15.

Sr has not only been investigated experimentally[9–11], but also computationally[12,14–16]. In early computational work[12], phase transition in Sr was predicted using the linear-muffin-tin-orbital-atomic sphere approximation method with the combination of nonlocal exchange corrections and the Local-Density Approximation (LDA) which showed that the phase transition of fcc to bcc structure agrees with an experimental work[7]. Recently, the calculation of strontium phases in a medium-pressure-ranged order between 24 GPa and 27 GPa was performed by Srepusharawoot *et al.*[15] using *ab initio* molecular dynamics calculation. In this work, bcc structure is found to transform to $R3c$ structure at 27 GPa[15]. However, from the same work[15], by using DFT, enthalpy-pressure relation suggests that the bcc should trans-

form to hcp as the hcp has lower energy compared to that of Sr-IV in 20-30 GPa range[15]. The calculation[15] seemed to disagree with the experiment done by Bovornratanaraks *et al.*[11]. Moreover, the calculations[14,16] also disagreed with the experiment[11]. In addition, another type of calculation called *ab initio* random structure searching (AIRSS)[17] confirmed that *Cmcm* structure is one of Sr phases existing between 25 GPa - 40 GPa and is confirmed to be stable by Kim *et al.*[16]. In addition, the *Cmcm* structure will distorts to the hcp structure at 40 GPa[16].

From another *ab initio* calculation by Phusittrakool *et al.*[14], Sr-IV was found to be more stable than the β-tin structure at 20 GPa - 40 GPa range in which the β-tin structure has been experimentally observed[9]. From these evidences, all the theoretical studies of Sr[14–16] show that under high pressure and 0 K, the β-tin structure is a probable structure but not at high temperature (i.e. 300 K). This discrepancy between experimental observation and theoretical prediction have long been unsolved.

In this work, the stability of β-tin and the recently proposed hcp structure[15] will be fully investigated by Density Functional Theory (DFT) and Molecular Dynamics (MD). The discrepancy of the existence of β-tin structure between previous theoretical studies[14–16] and experimental reports[7–11] will be discussed. In addition, the cause of the discrepancy will be illustrated.

II. METHOD

The existence of β-tin structure become doubtful as it was found experimentally[9], however, not theoretically[14–16]. Therefore, there was an attempt[15] to investigate the discrepancy using MD calculations which were purposefully performed at room temperature in order to mimic the conditions used in the experiments[9]. The MD study[15] was established to apply pressure to initial bcc structure which is the lower pressure phase of β-tin structure as reported in[9,11]. The bcc structure finally relaxed to $R3c$[15] which is once proposed to be the coexisting phase of β-tin structure[15].

In this work, MD calculations were also established. $NPT?$ ensembles[19] was employed for the 16-atom system at 300 K and at under the pressure of 30 GPa and 40 GPa when using bcc and β-tin, respectively, as the initial structures. The Brillouin Zone (BZ) were chosen by the Monkhost-Pack mesh (MP) criteria proposed by H. J. Monkhorst and J. D. Pack[20].

In addition, Gamma point (Γ-point) was used as the k-point sampling. The MD calculation showed that the bcc transforms to *Cmcm* at 30 GPa and the β-tin structure transforms to *hcp* structure at 40 GPa (see Fig. 1).

To find structural phase transitions, stability of phases and, moreover, to compare with the experimental works[9,11] and the MD calculations described above, DFT calculations were also performed with some known high-pressure phases of Sr, *i.e.*, fcc[5], bcc[7,8], β-tin[9], and Sr-IV[11] structures.

DFT calculations were configured to use self-consistent field method, the method to find the ground state energy has been used[23]. Moreover, the Generalized-Gradient Approximation (GGA) of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[24] exchange-correlation functional has been employed with ultrasoft psesudopotential[25] which treats $5s^2$, $4p^6$ and $3d^2$ states as valence states. The cutoff energy were set to 700 eV which is optimized to be able to lead the calculation to converge. For the fcc and *Cmcm* structure, the BZ were chosen by the MP mesh resulting in 12×12×12 k-points for fcc, bcc, β-tin, hcp, *Cmcm* structures and 6×5×6 k-point for Sr-IV.

DFT calculations presented in this work were set to perform structural optimization in each pressure increasing step. Enthalpy difference was calculated as the first step for phase transitions identification (see Fig. 2). To find the enthalpy difference between the β-tin and the hcp structures between 20-40 GPa, energy-volume curves were fitted using third order Birch-Murnaghan equation of state[18] . Then the enthalpy was calculated using equation, $H = E + PV$. The intersection point of energy difference curves define phase transition events (see Fig. 2). The existence β-tin and hcp structure were further investigated using phonon dispersion and phonon density of state using energy cutoff of 310 eV, 3×3×5 and 5×5×4 for q-points, and MP 5×5×8 and 9×9×6 for k-point in both β-tin and the hcp structures, respectively. Finite displacement method and super cell scheme using PBE functional at 40 GPa by CASTEP code were employed in these phonon calculations.

From our experience, β-tin and hcp have been the controversial structures among the experiments[9,11] and the calculation works[15,16]. They are, therefore, were specially focused. In early calculation work, β-tin and hcp structure used PBE[16] functional. In this work, not only PBE was used in order to reproduce the results[14–16], screened-exchange Local Density Approximation (sX-LDA)[27–29], was also additionally used. Surprisingly, a significant improvement of overall energy was obtained as the overall energy was lowered. Cutoff energy

used in this calculation were set to be 660 eV with the norm-conserving pseudo-potential[30] calculation treating $5s^2$, $4p^6$ and $3d^2$ states as the valence states. The brillouin zone (BZ) were chosen by the MP resulting in 3×3×5 and 5×5×4 k-points for both β-tin and hcp structures.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

From MD calculation demonstrated using enthalpy-*vs*-time step plot shown in Fig. 1, bcc structure exhibits the transformation to *Cmcm* structure at 30 GPa and at 300 K. *Cmcm* structure was also previously determined to have lower enthalpy compared to that of bcc previously calculated using VASP[16]. From these theoretical evidence, *Cmcm* was shown to exist instead of β-tin structure which was reported to be present in the experimental work done by Allan *et al*[9]. In more profound details, the *Cmcm* structure has been later explained by burgers mechanism[13] to exist as an intermediate phase of bcc-to-hcp transformation.

The contradiction between experimental discovery[9] and theoretical prediction[15,16]. β-tin was set as an initial structure and then calculated at 40 GPa and 300 K to find the relaxed structure using MD method with NPT ensemble, similarly to what has been done in Fig. 1. The calculation shows that β-tin structure transforms to hcp structure and its stability undergoes from ~1.5 ps to 5 ps. The calculation consequently suggested that the β-tin structure is not a positive candidate structure.

For DFT calculation, the enthalpy-*vs*-pressure curves of fcc, bcc, β-tin, Sr-IV, *Cmcm* and hcp structures were shown in Fig. 2. Crossing points of curves from each structure represent the fcc-to-bcc transformation at 1.4 GPa and to hcp structure at 23.8 GPa. In addition, hcp structure (with space group $P6_3/mmc$) was found to have lower enthalpy compared to Sr-IV. The hcp structure was found in this calculation but, surprisingly, not in the experiment[9]. The calculation using GGA presented in this work can be validated as it agrees with the previous computational works[15,16].

From Fig. 2, *Cmcm* and hcp have proximity of enthalpy. However, hcp structure was found to be more energetically favourable than the *Cmcm* structure calculated using MD method. Although the computational resulst described above supports the existence of hcp structure, the hcp structure has not been found experimentally[9]. The disagreement was, therefore, further investigated using phonon dispersions which can verify the stability of hcp

and, of course, β-tin structures at 40 GPa.

From Fig. 3, phonon dispersion of the β-tin structure is shown to have the negativity of phonon branch, which is evidenced along Z-to-A, M-to-G (G is Γ-point), G-to-Z, Z-to-R, R-to-X and X-to-G directions. As a result, not only β-tin structure was not shown to be a good candidate for stable structure at 40 GPa, the hcp structure was calculated to have positive phonon frequency which leads the structure to be more favorable (see Fig. 3).

As Sr is an alkaline earth metal, it has been known to have s-to-d orbital electron transfer[1–4] for its phase transition under high pressure. One great example is the transition between bcc to Sr-III[8] was found to have the d-orbital filled when its volume is decreased[4].

In order to investigate the discrepancy mentioned above, various kinds of functional were tested. The functional LDA[26], PBE[24] and sX-LDA[27–29] were used in the DFT calculation. The valence states electrons of strontium were treated as $5s^2$, $4p^6$ and $3d^2$ states.

Energy levels comparison calculated from each functional and also from an experiment[31] were shown in Fig 4. Energy levels were calculated using spin $5s^2$ valence states. One electron spin in 5s is excited and elevated to $5p$ and, moreover, by having and increasing of energy, an electron spin was then promoted to $4d$[28,29]. In Fig. 4, the calculation from sX-LDA functional demonstrated to have electron configuration corresponding to experiment[31] regarding to the elevation of energy from $5s5p$ to $5s4d$ where the other functionals have indifferent energy between $5s5p$ to $5s4d$ orbitals. It has been demonstrated that the sX-LDA functional can differentiate the energy from $5s5p$ and $5s4d$[29]

In brife, sX-LDA functional treats d electron differently compared to other functionals[24,26], PBE and LDA, see Fig 4. The lack of use sx-LDA functional was later found to account for the absence of high-pressure phase, β-tin which was seen in previous theoretical works[14–16]. The sX-LDA functional is then utilized and compared with PBE (see Fig 5) in hcp structure DFT calculation. By using PBE, hcp is shown to be stable which does not agree with experiments reported in[7–9] and computational works reported in[14]. In the contrary, calculation using sX-LDA agreed with those work[9] as β-tin has lower enthalpy and more stable compared to that of hcp.

As sX-LDA can solved some discrepancies between experimental[9] and theoretical works[14–16]. The sX-LDA was use to revalidated the enthalpy different with bcc, hcp and β-tin as shown in Fig. 6. Consequently, β-tin was finally demonstrated for the first time to be more stable than *hcp* (see Fig. 6) and agree well with experimental result[9]. All in all, this work concludes

that sX-LDA is the functional which solved the long-been-discrepancy of β-tin existence.

Even sX-LDA is elaborated to have competence to solve s-to-d orbital problem. It is, however, catch a little attention as no one has used the functional for structural phase transition prediction but for optical[32], band gap[29], band structure electronic density of state[29]. Therefore. this work trailblazes the use of sX-LDA to find structural transition of solids which was validated by solving long-known computational experimental disagreement. Although sX-LDA is proven to be a qualified candidate for alkaline-earth metal, it should also be worth a try for calculation in other elements of this family.

IV. CONCLUSIONS

All calculations presented in this work were established to explain high-pressure phases of strontium. Molecular Dynamics (MD) method demonstrated the bcc-to-*Cmcm* transition at 300 K and 30 GPa and β-tin-to-hcp transition at 300 and 40 GPa. This work originally shows the path transitions of lower-pressure phases→higher-pressure phases, bcc→*Cmcm* and β-tin→hcp.

In further investigation, DFT was used. Functional PBE was further used to recalculated and revalidated the results from MD. The DFT results demonstrate that the hcp is more energetically favourable than the *Cmcm* structure is and it has lower enthalpy than both the β-tin structure and Sr-IV. As the β-tin structure should actually be the lowest enegy as found presented in experiments[9,11], further DFT calculation was established using sX-LDA functional. The results from sX-LDA illustrate the existence of β-tin which, for the first time, agree well with experimental work[9].

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by Asahi Glass Foundation, Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP), 90th Year Chulalongkorn Scholarship and Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University. T.B. acknowledge TRF contract number RSA5580014. Computing facilities have been partially provided by National Research Council of Thailand (NRCT), the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University (RES560530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR),

Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University through the Energy Materials Physics Research Group.

Electronic address :thiti.b@chula.ac.th

---

[1] B. Vasvari, A. O. E. Animalu, and V. Heine, Phys. Rev. 154, 535 (1967)

[2] H. L. Skriver, Phys. Rev. Lett. 49, 1768 (1982)

[3] H. L. Skriver, Phys. Rev. B 31, 1909 (1985).

[4] R. Ahuja, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B 58, 8152 (1998).

[5] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 72, 207 (1938).

[6] A. Jayaraman, W. Klement, Jr., and G. C. Kennedy, Phys. Rev. 132, 4 (1963)

[7] H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, Phys. Lett. 100A, 191 (1984)

[8] M. Winzenick and W. B. Holzapfel, Phys. Rev. B 53, 2151 (1996)

[9] D.R. Allan, R.J. Nelmes, M.I. McMahon, S.A. Belmonteand,T. Bovornratanaraks, Rev. High Pressure Sci. Tech, Vol. 7, 236-238 (1998)

[10] M.I. McMahon, T. Bovornratanaraks. D. R. Allan, S. A. Belmonte and R. J. Nelmes, Phys. Rev. B 61, 3135 (2000)

[11] T. Bovornratanaraks. D. R. Allan, S. A. Belmonte, M.I. McMahon and R. J. Nelmes, Phys. Rev. B 73, 144112 (2006)

[12] R. H. Mutlu, Phys. Rev. B 54, 16321 (1996)

[13] W. G. Burgers, Physica (Amsterdam) 1, 561 (1934).

[14] A. Phusittrakool, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja, and U. Pinsook, Phys. Rev. B77, 174118 (2008)

[15] P. Srepusharawoot, W. Luo, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja, and U. Pinsook, Solid State Commun. 152, 1172 (2012)

[16] D. Y. Kim, P. Srepusharawoot, C. J. Pickard, R. J. Needs, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja and U. Pinsook, Appl. Phys. Lett. 101, 052604 (2012)

[17] C. J Pickard and R J Needs 2011 J. Phys.: Condens. Matter 23 053201

[18] F.Birch Phys. Rev. 71, 809824 (1947)

[19] H. C. Andersen , J. Chem. Phys., 72, 2384-2393 (1980)

[20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B. 8213, 5188 (1976)

[21] M. D. Segell, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S.J. Clark, M. C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2717 (2002)

[22] S. J. Clark, M. D. Segell, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, Z. Kristallogr. 220, 567 (2005)

[23] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965)

[24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)

[25] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).

[26] J. P. Perdew and A. Zunger Phys. Rev. B. 23, 5048-5079 (1981)

[27] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, and J. A. Majewski, and M. Levy Phys. Rev. B. 53, 3764 (1996)

[28] B. Lee, L.W., C.D. Spataru, S. G. Louie, Phys. Rev. B. 76, 245114 (2007)

[29] S. J. Clark and J. Robertson, Phys. Rev. B. 82, 085208 (2010)

[30] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett., 43, 1494-1497 (1979).

[31] C. E. Moore, Atomic Energy Levels, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 467, Vol. II (1952); reprinted as Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (U.S.) 35 (1971).

[32] M. Kim, Y. J. Zhao, and A. J. Freeman and W. Mannstadt, Appl. Phys. Lett. 84, 3579 (2004)

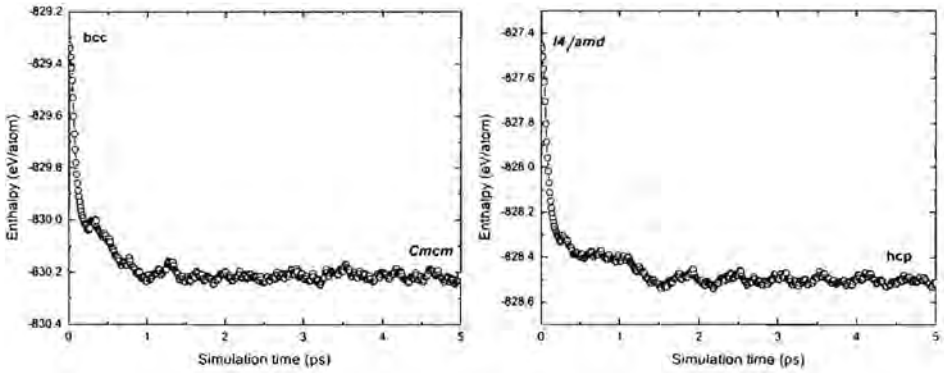


FIG. 1. (left) MD calculation of the bcc super cells structure. *Cmcm* appears some picoseconds after the simulation has started. (right) MD calculation of $I4_1/amd$ super cells structure demonstrates hcp to appear at some picoseconds after the simulation has started. The graph demonstrates the phase transition from $I4_1/amd$ to *hcp*

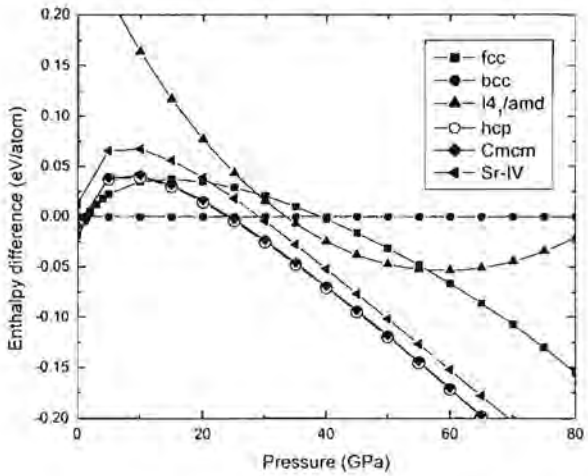


FIG. 2. The enthalpy difference of fcc, β-tin, hcp, Sr-IV, and *Cmcm* structure related to the bcc structure at ambient pressure. The crossection point of each line represents the occuring of transition event.

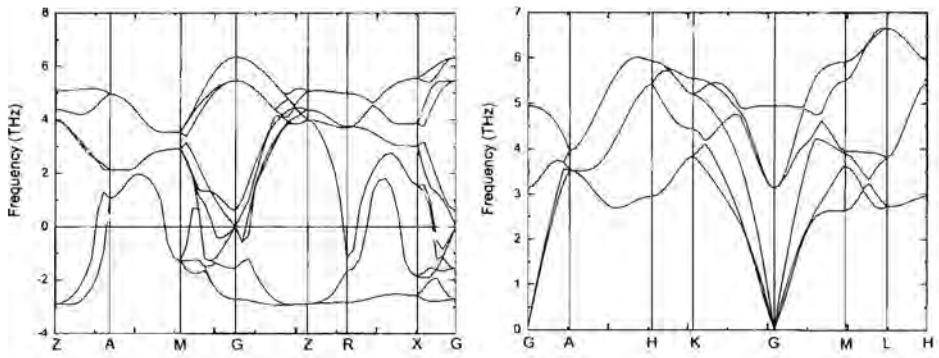


FIG. 3. (reft) Phonon dispersion and density of phonon state of β-tin at 40 GPa calculated using PBE functional. The negative phonon can be interpret that the structure is unlikely to be stable and (right) those of hcp structure at 40 GPa was also calculated using PBE functional. The positive phonon branch suggests the stability of the structure.

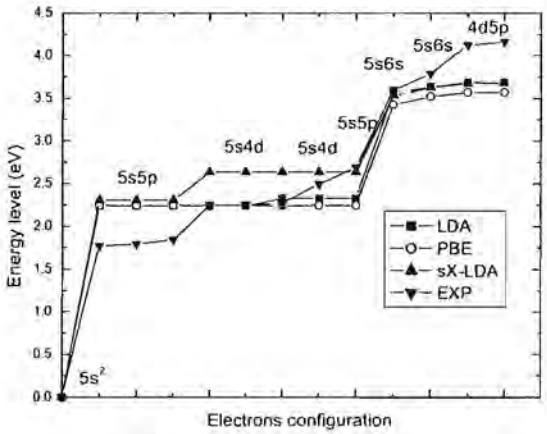


FIG. 4. Energy levels in each electron configuration of isolate strontium were calculated from various functional. PBE and LDA functional provide indifferent energy of $5s5p$ and $5s4d$ while the difference is found in experiement and also from the calculation using sX-LDA.

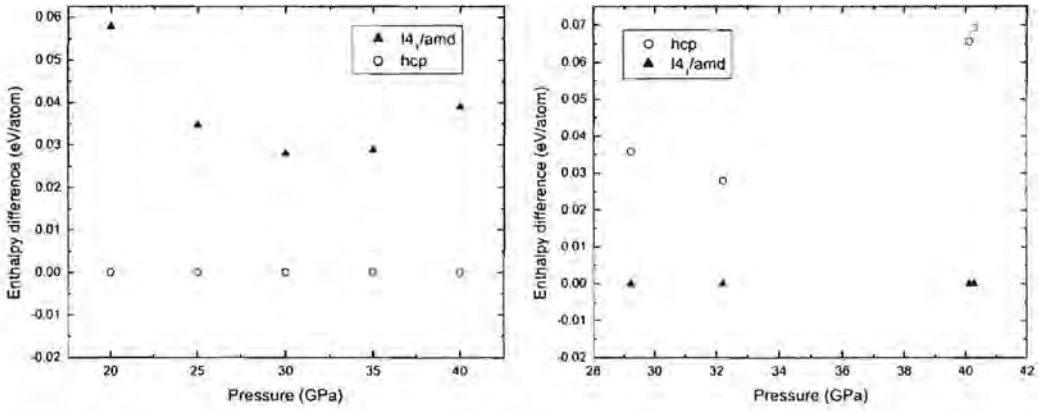


FIG. 5. (left) The enthalpy different of β-tin to hcp structure calculated using GGA and (right) the enthalpy different of hcp stucture to β-tin using sX-LDA. at ??? pressure.

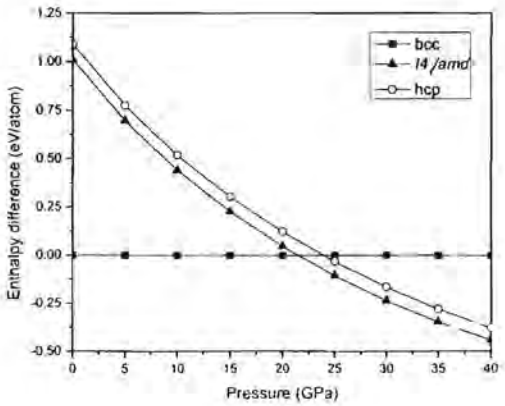


FIG. 6. The enthalpy different of *I4/amd* and hcp structure calculated using sX-LDA compared to bcc at ambient pressure.