

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นกับ
การศึกษาโครงสร้างของสารควบแน่น
Density Functional Theory for
Studying Structures of Condensed Matters

ประยูรศักดิ์ เปลื้องผล*

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์กายภาพ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยหัวเฉียวเฉลิมพระเกียรติ ตำบลบางโฉลง อำเภอบางพลี จังหวัดสมุทรปราการ 10540

Prayoonsak Pluengphon*

Division of Physical Science, Faculty of Science and Technology,
Huachiew Chalermprakiet University, Bangchalong, Bangplee, Samutprakarn 10540

บทคัดย่อ

ปัญหาของระบบหลายอนุภาคคือหัวข้อที่ท้าทายสำหรับการค้นหาคำตอบที่ถูกต้องเกี่ยวกับสมบัติต่าง ๆ ในระบบของแข็ง ในยุคเริ่มต้นนั้นกลศาสตร์ควอนตัมคือวิธีการที่ประสบความสำเร็จในการอธิบายพฤติกรรมของอนุภาคเดี่ยว ในความต่างศักย์ที่ถูกกำหนดขึ้น ต่อมาฮาร์ทรี่และฟอร์คได้เสนอว่าฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนหลายตัวคือสเลเตอร์ดีเทอร์มิแนนต์ที่เกิดจากฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยว ทฤษฎีของฮาร์ทรี่และฟอร์คสามารถอธิบายสมบัติของระบบของระบบอิเล็กตรอนกลุ่มเล็ก ๆ ได้ อย่างไรก็ตาม วิธีการที่กล่าวมาทั้งหมดไม่เหมาะสมในการแก้ปัญหาของระบบหลายอนุภาค ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นอย่างทวีคูณของตัวแปรที่ไม่ทราบค่าเมื่อจำนวนอิเล็กตรอนในระบบมากขึ้น ปัจจุบันนี้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นวิธีที่นิยมสำหรับการคำนวณสมบัติของของแข็งโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ ในบทความนี้จะระบุนวิธีการพื้นฐานสำหรับการคำนวณพลังงานต่ำสุดในระบบของแข็งโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นได้อธิบาย ตัวอย่างสมบัติของของแข็งจากการคำนวณด้วยฟังก์ชันนอลความหนาแน่นได้ถูกนำเสนอและผลการคำนวณถูกเปรียบเทียบกับผลการทดลองก่อนหน้า

คำสำคัญ : ระบบหลายอนุภาค; ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น; ระบบของแข็ง

Abstract

Many-body problem is a challenge topic for finding the exact solution of the properties in a solid system. At the beginning, quantum mechanics is a major success method for explaining the properties of a single particle in any given potential. Later, Hartree and Fock proposed that the many-electron wave function is the Slater determinant of the single-electron wave functions.

Hartree-Fock's theory can explain the antisymmetric property of tiny-electron systems. However, these techniques are not practical for solving the solution in the systems that contain large number of electrons, which is called many-body system. Because the unknown parameters are the multiple increasing, when number of electrons increasing. Nowadays, density functional theory (DFT) is the popular method for calculating the solid properties by using computer program. In this article, the fundamental process for calculating the minimum energy of a solid system by using DFT was explained. The examples of solid properties based on DFT simulation were introduced, and the DFT calculation results were compared with the previous experiments.

Keywords: many-body problem; density functional theory; solid system

1. บทนำ

ในอดีตกาลที่ผ่านมา กฎเกณฑ์และทฤษฎีต่าง ๆ ทางฟิสิกส์ได้รับความสำเร็จอย่างมากมาในการพยายามอธิบายและเข้าถึงปรากฏการณ์ธรรมชาติ ตั้งแต่ความเข้าใจพื้นฐานเกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของมวลสารขนาดใหญ่ ในระดับการเคลื่อนที่ของดวงดาว จนถึงพฤติกรรมของอนุภาคขนาดเล็กที่อยู่ในสารก่อก่อนหนึ่ง ๆ จุดเริ่มต้นในการมีความรู้และความเข้าใจที่ถูกต้องและสมบูรณ์เกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของวัตถุนั้น เริ่มจากการศึกษาของ เซอร์ ไอแซค นิวตัน (Sir Isaac Newton) นักฟิสิกส์และคณิตศาสตร์ชาวอังกฤษได้ เสนอกฎของการเคลื่อนที่ 3 ข้อ ซึ่งได้รับการยอมรับอย่างมากมายมาจนถึงปัจจุบัน เมื่อถึงในช่วงยุค ค.ศ. 1900 นับว่าเป็นยุคทองของฟิสิกส์ยุคใหม่ เพราะได้มีการพัฒนาองค์ความรู้ใหม่ๆ จากกฎของนิวตันเกี่ยวกับความเข้าใจในสารเพิ่มเติมมากขึ้นเรื่อย ๆ เริ่มจาก แมกซ์ พลังค์ (Max Planck) ได้พบว่า การแผ่รังสีของวัตถุดำนั้น มีการปลดปล่อยและดูดกลืนพลังงานเป็น ปริมาณที่ไม่ต่อเนื่อง (quanta) โดยเขาพบว่าสมบัติทางฟิสิกส์บางอย่างของอนุภาคจะมีค่าที่เป็นไปได้เป็นจำนวนเท่าของค่าคงตัวหนึ่งซึ่งคือค่าคงที่ของพลังค์ เท่านั้น ไม่ใช่จะมีค่าใด ๆ ก็ได้ นอกจากนี้ หลุยส์ เดอ บรอยล์ (Louis de Broglie) ได้เสนอว่าสารมีสมบัติ

ความเป็นทวิภาคซึ่งแสดงสมบัติว่าเป็นได้ทั้งคลื่นและอนุภาคได้ในวัตถุนิดเดียวกัน ซึ่งเป็นการจุดประกายก่อให้เกิดฟิสิกส์ควอนตัมขึ้นมา โดยเริ่มมีการศึกษาสมบัติของอนุภาคในระดับอะตอมมากขึ้น ซึ่งเป็นสิ่งที่มองไม่เห็นโดยตรงแต่ก็สามารถตรวจวัดสมบัติและพฤติกรรมได้จากการทดลอง กลศาสตร์ควอนตัมเป็นสิ่งที่แปลกใหม่และท้าทาย ในยุคปี ค.ศ. 1900 กลศาสตร์ควอนตัมถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่องในการศึกษาระบบเล็ก ๆ ในระดับอะตอม อย่างไรก็ตาม การใช้กลศาสตร์ควอนตัมกับระบบใหญ่ ๆ เช่น ระบบที่มีกลุ่มอิเล็กตรอนในผลึกของแข็ง ยังมีความยุ่งยากในการศึกษา สมการที่ใช้มีความซับซ้อนมากขึ้น และการเข้าถึงคำตอบที่ถูกต้องนั้นยังต้องอาศัยการประมาณเข้ามาเกี่ยวข้อง ไม่สามารถแก้สมการได้โดยตรง ต่อมาในปี ค.ศ. 1964 ทฤษฎีความหนาแน่น ได้ถูกนำเสนอขึ้นและมีความเหมาะสมในการอธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ ในผลึกของแข็งได้อย่างดี วิวัฒนาการทางทฤษฎี เป็นสิ่งที่น่าสนใจในการหาคำตอบของธรรมชาติเพื่อให้มีความรู้ความเข้าใจและนำมาใช้ประโยชน์นำมาซึ่งเทคโนโลยีใหม่ ๆ ในปัจจุบัน ดังนั้นวัตถุประสงค์หลักของบทความนี้ต้องการจะชี้ให้เห็นถึงความก้าวหน้าทางทฤษฎีในระดับจุลภาคตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน

โดยเฉพาะการศึกษาปัญหาของระบบหลายอนุภาค (many-body problem) ในผลึกของแข็ง

2. กลศาสตร์ควอนตัมกับระบบหลายอนุภาค

ในด้านการศึกษาทางทฤษฎีควอนตัมนั้น เออร์วิน ชโรดิงเจอร์ (Erwin Schrödinger) และเวอร์เนอร์ ไฮเซนเบิร์ก (Werner Heisenberg) [1] ได้เสนอวิธีการที่แตกต่างกันในการแก้ปัญหาของระบบง่าย ๆ โดยเริ่มจากศึกษาพฤติกรรมของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวที่อยู่ในบ่อของพลังงานศักย์ของกลุ่มนิวเคลียสในรูปแบบต่าง ๆ มีตัวดำเนินการในการวัด (operator) ซึ่งตัดแปลงมาจากกลศาสตร์แบบฮามิลตัน (Hamiltonian mechanics) โดยเริ่มศึกษาจากตัวดำเนินการในการวัดพลังงานของระบบที่สนใจศึกษาเป็นตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน (\hat{H}) สามารถเขียนเป็นสมการของค่าไอเกน (Eigenvalue equation) ชุดของผลเฉลยในสมการจะประกอบด้วยค่าไอเกน (Eigenvalue) E และฟังก์ชันไอเกน (Eigenfunction) ψ ทั้งทฤษฎีของชโรดิงเจอร์และไฮเซนเบิร์กประสบความสำเร็จอย่างดีในการอธิบายสมบัติและพฤติกรรมของอิเล็กตรอนตัวเดียวที่อยู่ในระบบที่มีพลังงานศักย์รูปแบบหนึ่ง ๆ

อย่างไรก็ตาม การพยายามอธิบายปัญหาของอิเล็กตรอนหลายตัว [2] ด้วยสมการของชโรดิงเจอร์นั้น ความเป็นจริงที่สามารถทำได้ในปัจจุบันนั้นยังคงทำได้แค่ตั้งสมการ โดยมีรูปแบบเป็น $\hat{H}\psi = E\psi$ โดยที่

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

ในสมการ (1) นั้น แสดงการแจกแจงตัวดำเนินการฮามิลโตเนียนในรูปผลรวมของพลังงานต่าง ๆ ภายในระบบแสดงทางด้านขวามือของสมการ (1) ประกอบด้วย พจน์แรกคือผลรวมของพลังงานจลน์

จากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในระบบ พจน์ที่สองคือผลรวมของพลังงานศักย์จากแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พจน์ที่สามคือผลรวมของพลังงานศักย์จากแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน พจน์ที่สี่คือผลรวมของพลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ของนิวเคลียส และพจน์สุดท้ายคือผลรวมของพลังงานศักย์จากแรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส ตามลำดับ รายละเอียดของค่าคงที่และตัวแปรอ่านเพิ่มเติมได้ที่เอกสารอ้างอิง [2] ปัจจุบันชุดคำตอบของสมการ (1) ยังไม่สามารถแก้ได้โดยตรง การประมาณในขั้นต้นเริ่มจากมองว่าไอออนเคลื่อนที่ช้ามากเมื่อเทียบกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนทำให้ฟังก์ชันคลื่นในการวัดสมบัติของอิเล็กตรอนกับของนิวเคลียสมีอิสระต่อกัน ซึ่งเรียกว่าการประมาณของบอร์นและโอเพินไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) [3] จากการประมาณดังกล่าวเราสามารถกำหนดฟังก์ชันคลื่นของระบบของแข็งในรูปของผลคูณระหว่างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนและฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียส ทำให้สามารถแยกวัดสมบัติได้ อย่างไรก็ตาม ส่วนที่เป็นพลังงานหลักที่สำคัญของระบบจะอยู่ในส่วนของอิเล็กตรอนซึ่งคือ

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

ในการพยายามหาคำตอบของสมการ (2) ประสบความสำเร็จในระดับหนึ่งด้วยวิธีการประมาณของฮาร์ทรีและฟอร์ค (Hartree and Fock) [4,5] โดยพวกเขาแนะนำว่าฟังก์ชันคลื่นของกลุ่มอิเล็กตรอนสามารถเขียนได้จาก ดีเทอร์มิแนนท์ของเมตริกซ์ (Slater determinant) ของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยวในระบบ ผลเฉลยของสมการสามารถอธิบายอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยน (exchange interaction) และสมบัติความอสมมาตร (antisymmetric property) ของฟังก์ชันคลื่นได้ดี

อย่างไรก็ตาม เมื่อเทียบกับผลการทดลองพบว่าพลังงานของการคำนวณด้วยวิธีของฮาร์ตรีและฟอร์คยังมีค่าสูงกว่าการทดลอง และมีความพยายามหาพลังงานส่วนต่างนี้ ซึ่งภายหลังถูกระบุว่าเป็นพลังงานเนื่องจากผลกระทบสหสัมพันธ์ (correlation effect) ของกลุ่มอิเล็กตรอนนั่นเอง และในการคำนวณกับระบบซับซ้อนที่มีอิเล็กตรอนหลายตัวมากขึ้น การแก้สมการด้วยวิธีของฮาร์ตรีและฟอร์คก็จะยิ่งทวีความยุ่งยากมากขึ้นจึงไม่เป็นที่นิยมในการหาคำตอบของการจำลองโครงสร้างขนาดใหญ่ ดังนั้นการพยายามหาคำตอบสมการ (2) ในระบบของผลึกของแข็งจึงนิยมใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory or DFT) [6,7] ซึ่งผลเฉลยของวิธีนี้รวมผลของอันตรกิริยาของการแลกเปลี่ยนและสหสัมพันธ์ของกลุ่มอิเล็กตรอนไว้ด้วย

3. ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ในการศึกษาทางทฤษฎีเพื่อวัดสมบัติของสารควบแน่นนั้น ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นวิธีที่นิยมใช้ซึ่งเหมาะสมกับการคำนวณหาคำตอบด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในกระบวนการแบบแอบอีนีโอ (Ab initio method) โดยเริ่มจากการใช้กฎเกณฑ์หรือทฤษฎีพื้นฐานในระบบอนุภาคและใช้การประมาณบางอย่างเพื่อที่จะทำนายสมบัติของสารทั้งก้อน โดยกระบวนการดังกล่าวไม่ได้พึ่งพาหรือนำผลการทดลองมาใช้ในการคำนวณ ดังนั้นกระบวนการแบบแอบอีนีโอจึงเป็นกระบวนการที่ประสบความสำเร็จในระดับหนึ่งในการนำทฤษฎีในระดับอนุภาคมาทำนายสมบัติของสารก้อนใหญ่ได้ หลักการเบื้องต้นของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์กและโคห์น (Hohenberg-Kohn theorems) [8] ซึ่งกล่าวโดยสรุปอย่างง่ายว่าปริมาณต่าง ๆ ที่สามารถ

ตรวจวัดได้เป็นฟังก์ชันนอลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และกล่าวว่าจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรูปแบบเดียวที่ทำให้เกิดระดับพลังงานต่ำสุดในสถานะพื้นของระบบ จากทฤษฎีบทดังกล่าวและการใช้วิธีวาริเอชันนอล (variational method) [6,7] จะได้สมการคล้ายสมการของชโรดิงเจอร์ ซึ่งคือ

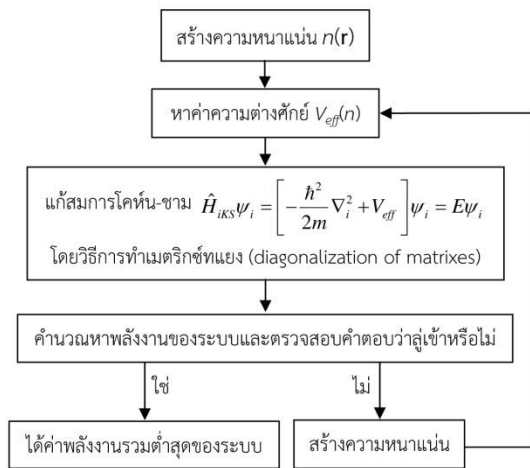
$$\hat{H}_{IKS}\psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{eff} \right] \psi_i = E\psi_i \dots\dots\dots(3)$$

สมการ (3) เรียกว่า สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations) โดยที่ \hat{H}_{IKS} คือ ฮามิลโตเนียนของโคห์น-ชาม และ V_{eff} คือ ศักย์ยังผล สมการโคห์น-ชามนั้นมีหน้าตาคล้ายคลึงกับสมการชโรดิงเจอร์ของระบบอนุภาคเดี่ยวก็เพราะเราสามารถเปลี่ยนจากระบบอนุภาคหลายตัวให้อยู่ในรูปแบบเดียวกันกับระบบอนุภาคเดี่ยว แต่สิ่งที่แตกต่างคือผลเฉลยของไอเกนฟังก์ชัน (ψ_i) ไม่ใช่ฟังก์ชันคลื่นแต่ถูกเรียกว่า โคห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbital) ไม่มีความหมายโดยตรงทางฟิสิกส์ [9] แต่อย่างไรก็ตามความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่ง r ($n(r)$) สามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \dots\dots\dots(4)$$

ค่า i คือ ดัชนีระบุสถานะ และ occ ระบุว่าเป็นสถานะที่มีการครอบครอง โคห์น-ชามออร์บิทัลกระจายในชุดเซต (basis set) [9] ของฟังก์ชันที่เหมาะสมกับระบบที่เราศึกษา กระบวนการในการหาคำตอบของสมการโคห์น-ชามทำได้โดยใช้วิธีการวนวงจรดังรูปที่ 1 ซึ่งเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า “self-consistent” [10] เริ่มจากการสุ่มโคห์น-ชามออร์บิทัลขึ้นมา 1 ชุดภายใต้ชุดเซตฟังก์ชันที่เราเลือกใช้ จากสมการที่ (4) เราจะได้ค่าความหนาแน่นเริ่มต้น หลังจากได้ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแล้วค่าความต่างศักย์ก็จะถูกสร้างขึ้นตามมา เพราะว่าความต่างศักย์เป็นฟังก์ชันนอลของ

ความหนาแน่นอิเล็กตรอน หลังจากนั้นสมการโคห์น-ชามก็จะถูกแก้เพื่อหาผลเฉลยออกมา จากผลเฉลยนี้จะได้รับค่าไอเกนพลังงานและโคห์น-ชามออร์บิทัลชุดใหม่ ออกมา หลังจากนั้นนำคำตอบชุดใหม่คำนวณหาค่าพลังงานและเปรียบเทียบการลู่เข้ากับข้อมูลรอบก่อนหน้า หากชุดคำตอบดังกล่าวยังไม่ถูกต้อง เมื่อนำชุดของโคห์น-ชามออร์บิทัลที่ได้มารวมกันใหม่ก็จะได้ลักษณะของความหนาแน่นเปลี่ยนไป และก็จะไปเริ่มกระบวนการวนจริงในขั้นตอนแรกใหม่อีกครั้งหนึ่ง โดยทำซ้ำจนกว่าจะพบคำตอบที่ให้ค่าพลังงานของระบบต่ำสุด



รูปที่ 1 แผนภาพการหาคำตอบของสมการโคห์น-ชาม ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ [9]

4. การนำผลเฉลยของสมการโคห์น-ชามไปใช้

ในการนำผลเฉลยของสมการโคห์น-ชามไปใช้นั้นขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการวิจัย ในที่นี้จะยกตัวอย่างการนำไปศึกษาการหาโครงสร้างที่เสถียรของสารควบแน่นหรือของแข็ง ระบบผลึกในของแข็งเป็นตัวอย่างเบื้องต้นที่ดีของระบบหลายอนุภาคซึ่งประกอบไปด้วยกลุ่มนิวเคลียสและกลุ่มอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนในผลึกของตัวนำและสารกึ่งตัวนำมีการเคลื่อนที่ใกล้เคียงกับระบบอิเล็กตรอนอิสระ ใน

การศึกษาระบบที่เราสนใจเป็นที่ทราบกันดีว่าระบบทางเทอร์โมไดนามิกส์จะเสถียรในสถานะหรือโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำ ยกตัวอย่าง เช่น การค้นหากลุ่มอนุภาคธาตุเงิน (Ag) 6 อะตอมจะเสถียรในโครงสร้างใด [11] ซึ่งการศึกษาโดยวิธีการทดลองโดยตรงนั้นทำได้ค่อนข้างยากเนื่องจากกลุ่มอนุภาคมีจำนวนอนุภาคน้อย การคำนวณแบบแอบอิงิโนโซทำได้โดยการออกแบบรูปร่างโครงสร้างที่เราคาดเดาว่าน่าจะมีพลังงานต่ำในหลาย ๆ รูปแบบ เช่น การเรียงแบบระนาบ รูปห้าเหลี่ยม และรูปทรงแบบปิระมิด หลังจากนั้นคำนวณหาค่าพลังงานรวมของระบบในแต่ละโครงสร้างและเปรียบเทียบในตาราง 1

ตาราง 1 เปรียบเทียบค่าพลังงานรวมสัมพัทธ์ในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ของธาตุทองแดง (Cu) และเงิน (Ag) 6 อะตอม [11]

โครงสร้าง	Cu ₆	Ag ₆
สามเหลี่ยมระนาบเดียว	0.00	0.02
ปิระมิดห้าเหลี่ยม	0.01	0.00
สามเหลี่ยมฐานปิระมิดคู่	0.46	0.21
ทรงเหลี่ยมแปดหน้า	0.65	0.79

งานวิจัยในรูปแบบนี้เป็นประโยชน์ในการอธิบายพฤติกรรมของกลุ่มอนุภาคในระดับนาโน ซึ่งในระดับดังกล่าวกำลังเป็นที่นิยมศึกษาสมบัติของสารในปัจจุบัน โดยที่เทคโนโลยีในการทดลองในปัจจุบันพยายามจะดึงสมบัติของสารระดับนาโนออกมาประยุกต์ใช้ เช่น การทำก๊าซเซนเซอร์และเครื่องวัดปริมาณแอลกอฮอล์จากผงของซิงค์ออกไซด์ [12] นอกจากนี้วิธีการแบบแอบอิงิโนโซยังสามารถใช้ในการทำนายการเปลี่ยนแปลงของของแข็งหรือสารควบแน่นได้อย่างดีและสอดคล้องกับการทดลอง [13,14] เริ่มจากการคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ความดันปกติ

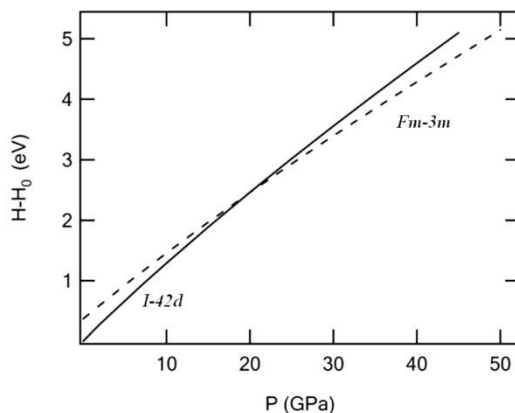
พบว่าผลจากการคำนวณมีความใกล้เคียงกับผลการทดลอง ซึ่งถือเป็นจุดเริ่มต้นที่ดีในการทำนายสมบัติของสาร ทั้งนี้คำตอบของสมการโคห์น-ฮามสามารถพัฒนาได้ด้วยการเปลี่ยนพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ (exchange correlation energy) ฟังก์ชันนอลซึ่งรู้จักกันอย่างแพร่หลายในการเริ่มต้นศึกษาด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น คือ local density approximation (LDA) และ generalized gradient approximation (GGA) [9] ซึ่ง LDA และ GGA มีการพัฒนาโปรแกรมอยู่เรื่อย ๆ ซึ่งแต่ละฟังก์ชันนอลก็เหมาะสมกับระบบที่แตกต่างกันออกไป เมื่อเริ่มต้นศึกษาจึงต้องทำการทดสอบโดยเทียบผลของแต่ละวิธีกับผลการทดลองก่อนเสมอ

ตาราง 2 เปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a, c) ของสาร CuGaSe_2 ที่สภาวะความดันปกติ (0 GPa)

a (Å)	c (Å)	c/a	Ref.
5.618	11.196	1.993	GGA (My work)
5.542	10.840	1.957	LDA [15]
5.614	11.030	1.965	Exp. [16]
5.596	11.003	1.966	Exp. [17]

ในรูปที่ 2 แสดงตัวอย่างการคำนวณด้วยฟังก์ชันนอล GGA ในรุ่นของ Perdew-Burke-

Ernzerhof (PBE) [18] เปลี่ยนเฟสของสาร CuGaSe_2 จากโครงสร้างในกลุ่มปริภูมิ (space group) จาก $I-42d$ ไปยัง $Fm-3m$ จากการคำนวณพบว่าเกิดขึ้นที่ 20 GPa ซึ่งโครงสร้างทั้งสองสอดคล้องกับการทดลอง [19] นอกจากนี้ผลการคำนวณในสารกลุ่มเดียวกัน คือ CuInSe_2 เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองพบว่าลำดับการเปลี่ยนเฟสสอดคล้องกับผลการทดลองเช่นกัน [14] ดังแสดงในตาราง 3 พบว่าได้ลำดับการเปลี่ยนโครงสร้างภายใต้ความดันที่เหมือนกันกับการทดลอง แม้ว่าค่าความดันในการเปลี่ยนโครงสร้างจะแตกต่างกันบ้าง ทั้งนี้เนื่องจากการประมาณค่าความดันจะอยู่ในรูปของอนุพันธ์ของความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรจึงต้องการความแม่นยำมากกว่าทำให้ผลที่ได้คลาดเคลื่อนจากการทดลองมากขึ้น

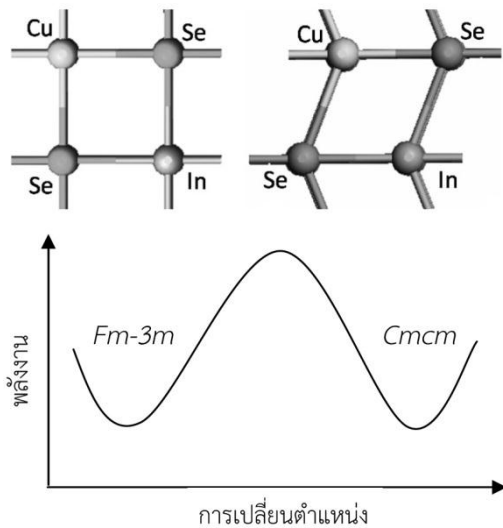


รูปที่ 2 การเปลี่ยนเฟสของสาร CuGaSe_2 จากโครงสร้าง $I-42d$ ไปยัง $Fm-3m$

ตาราง 3 เปรียบเทียบผลการคำนวณด้วยวิธีแอบอินิโซ [14] กับผลการทดลองจากการวัดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ [13]

การเปลี่ยนโครงสร้าง CuInSe_2	ผลการคำนวณจาก [14] (ผลการทดลองจาก [13])	
	ความดันในการเปลี่ยนโครงสร้าง (GPa)	ปริมาตรที่ลดลง (%)
$I-42d \rightarrow Fm-3m$	12 (7.1-8.7)	-13.9 (-11)
$Fm-3m \rightarrow Cmcm$	42 (33.9-53.2)	-1.9 (-1)

นอกจากการหาความดันในการเปลี่ยนโครงสร้างแล้ว การศึกษาด้วยทฤษฎีที่กล่าวมานี้ยังนำไปใช้ในการศึกษาวิถีของการเปลี่ยนเฟส (path of transformation) ได้อีกด้วย โดยการเปลี่ยนโครงสร้างจะต้องเอาชนะกำแพงศักย์ค่าหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 3 แสดงการเลื่อนระนาบระหว่างโครงสร้าง Fm-3m ไปยัง Cmcm ซึ่งในการคำนวณ พบว่ากำแพงพลังงานในสาร CuInSe_2 มีค่าเท่ากับ 17 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ [14] ซึ่งแสดงถึงกลไกการเปลี่ยนโครงสร้างที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 3 กำแพงศักย์ในการเปลี่ยนเฟสระหว่างสองโครงสร้างจาก Fm-3m ไปยัง Cmcm [14]

ประโยชน์ที่สำคัญอย่างยิ่งของการทำนายการเปลี่ยนเฟสคือการคาดเดาและขยายผลการเปลี่ยนเฟสภายใต้ความดันที่สูงมาก ๆ ซึ่งการทดลองอาจจะยังไม่ถึง ณ เวลานี้ด้วยข้อจำกัดของเทคโนโลยี อย่างไรก็ตาม เทคโนโลยีต้องก้าวหน้าขึ้นเรื่อย ๆ การศึกษาโดยวิธีคำนวณแบบแอบอิงิโซจึงเป็นใบเบิกทางที่ดีในการแนะนำผู้ทดลองให้เข้าใจธรรมชาติของสสารและดึงมาใช้ประโยชน์ได้มากยิ่งขึ้น นอกจากการคำนวณหาค่าพลังงานรวมของระบบแล้ว กลุ่มนักวิจัยทางด้านนี้ยังมี

การพัฒนาโปรแกรมเพื่อให้มีความสามารถในการวัดสมบัติของสารหลากหลายมากขึ้นไปอีก ตัวอย่างโปรแกรมที่มีชื่อเสียงเป็นที่ยอมรับกันในปัจจุบัน ได้แก่ CASTEP [20], ABINIT [21], VASP [22] และ Quantum Espresso [23] เป็นต้น ซึ่งแต่ละโปรแกรมมีจุดเด่นของตนเอง เช่น โปรแกรม CASTEP จะเน้นการคำนวณด้านระบบผลึกของแข็งและใช้เซตของฟังก์ชันเป็นคลื่นระนาบ (plane wave basis set) เป็นหลัก ส่วนโปรแกรม VASP ใช้เซตของเกาส์เซียน (Gaussian basis set) ซึ่งเหมาะกับระบบที่แตกต่างออกไป โดยเซตของคลื่นระนาบจะถูกใช้จำลองได้ดีในการแก้ปัญหาในระบบที่อิเล็กตรอนวงนอกมีการเคลื่อนที่แบบเกือบอิสระ เช่น สารกึ่งตัวนำและโลหะ เป็นต้น ส่วนเซตของเกาส์เซียนเหมาะกับระบบที่อิเล็กตรอนถูกยึดติดกับแกนอะตอมด้วยพลังงานศักย์ยึดเหนี่ยวที่มีค่าสูงกว่าโปรแกรม ABINIT และ Quantum Espresso อนุญาตให้ใช้ได้ฟรีและร่วมกันพัฒนาโปรแกรมได้ โดย Quantum Espresso มีจุดเด่นทางด้านการทำ phonon dispersion relation และอุณหภูมิวิกฤตของสารตัวนำยิ่งยวด ปัจจุบันวารสารต่าง ๆ ในระดับนานาชาติมีการตีพิมพ์ผลงานผ่านการคำนวณโดยการใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลกันมากขึ้น สามารถเทียบเท่ากับการทำทดลอง ซึ่งผลการคำนวณและการทดลองที่สอดคล้องกันจะทำให้งานวิจัยนั้น ๆ สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น และก่อให้เกิดประโยชน์อย่างสูงในการสร้างองค์ความรู้ใหม่ให้กับวงการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

5. สรุป

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นถูกใช้เป็นพื้นฐานในการคำนวณด้วยสมการโคห์น-ชามเพื่อทำนายสมบัติของสารควบแน่นโดยเฉพาะของแข็งที่มีรูปผลึกที่แน่นอน การคำนวณจะศึกษาสมบัติที่

เกี่ยวข้องกับพลังงานสถานะพื้นของสารโดยเริ่มจากการหาพลังงานต่ำสุดของระบบ ผลเฉลยของสมการโคห์น-ฮามใช้โคห์น-ฮามออร์บิทัลเป็นตัวแทนฟังก์ชันคลื่นที่ปรากฏในกลศาสตร์ควอนตัมทำให้เหมาะสมต่อการคำนวณด้วยวิธี self-consistent โดยคำตอบของสมการจะขึ้นกับจำนวนฟังก์ชันในเซตพื้นฐาน (basis set) ตัวแปรจึงไม่เพิ่มขึ้นแบบทวีคูณตามจำนวนอิเล็กตรอนในระบบเหมือนกับกรณีปัญหาด้วยสมการชโรดิงเงอร์ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นสามารถอธิบายพฤติกรรมสหสัมพันธ์ของกลุ่มอิเล็กตรอนได้ในรูปของฟังก์ชันนอลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ เช่น LDA และ GGA ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้ผลการทำนายถูกต้องมากขึ้น ในการคำนวณสามารถเลือกและพัฒนาฟังก์ชันนอลที่เหมาะสมกับระบบที่ผู้วิจัยสนใจได้ ในการนำผลของสมการโคห์น-ฮามไปใช้เทียบและต่อยอดจากผลการทดลองนั้น พบว่าในการคำนวณที่ผ่านมา ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นสามารถทำนายการเปลี่ยนแปลงเฟสภายใต้ความดันได้ถูกต้อง ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงของสาร CuInSe_2 [14] และ CuGaSe_2 [19] เป็นต้น อีกทั้งยังสามารถคาดเดาผลล่วงหน้าในสถานะที่การทดลองยังไม่สามารถทำนายได้ในปัจจุบันได้อีกด้วย ดังนั้นการศึกษาและจำลองด้วยทฤษฎีจึงเป็นประโยชน์ต่อการแนะนำแนวทางในการพัฒนาประสิทธิภาพวัสดุอุปกรณ์และเทคโนโลยีต่าง ๆ ซึ่งสามารถช่วยลดระยะเวลาการทำการทดลองให้น้อยลง

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] นรา จิรภัทรพิมล, 2553, กลศาสตร์ควอนตัม, ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, เชียงใหม่, 260 น.
- [2] Kaxiras, E., 2003, Atomic and Electronic

Structure of Solids, Cambridge University Press, New York, 697 p.

- [3] Born, M. and Oppenheimer, J.R., 1927, Zur Quantentheorie der Molekeln [On the Quantum Theory of Molecules], Ann. Phys. 84: 457 p.
- [4] Szabo, A. and Ostlund, N.S., 1996, Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, Inc., New York, 466 p.
- [5] Hinchliffe, A., 2000, Modelling Molecular Structures, 2nd Ed., John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 186 p.
- [6] Sholl, D.S. and Steckel, J.A., 2009, Density Functional Theory, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 253 p.
- [7] Robert, P.G. and Weitao, Y., 1994, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 352 p.
- [8] Hohenberg, P. and Kohn, W., 1964, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136(3B): B864–B871.
- [9] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A. and Joannopoulos, D., 1992, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients, Rev. Mod. Phys. 64: 1045-1097.
- [10] Kohn, W. and Sham, L.J., 1965, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140 (4A): A1133–A1138.

- [11] Phaisangittisakul, N., Paiboon, K., Bovornratanaraks, T. and Pinsook, U., 2012, Stable structures and electronic properties of 6-atom noble metal clusters using density functional theory, *J. Nanopart. Res.* 14: 1020-1230.
- [12] Hongsith, N., Wongrat, E., Kerdcharoen, T. and Choopun, S., 2010, Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures, *Sensors and Actuators B* 144: 67-72.
- [13] Bovornratanaraks, T., Saengsuwan, V., Yoodee, K., McMahan, M.I., Hejny, C. and Ruffolo, D., 2010, High pressure orthorhombic structure of CuInSe_2 , *J. Phys.: Cond. Matt.* 22: 355801-3558104.
- [14] Pluengphon, P., Bovornratanaraks, T., Vannarat, S., Yoodee, K., Ruffolo, D. and Pinsook, U., 2012, Ab initio calculation of high pressure phases and electronic properties of CuInSe_2 , *Sol. Stat. Comm.*, 152: 775-779.
- [15] Belhadj, M., Tadjer, A., Abbar, B., Bousahafs, Z. and Aourag, H., 2004, Structural electronic and optical calculations of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ternary chalcopyrites, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241: 2516-2528.
- [16] Spiess, H.W., Haeberlin, V., Brandt, G., Räuber, A. and Schneider, J., 1974, Nuclear magnetic resonance in $\text{I}_B\text{-III-VI}_2$ semiconductors, *Phys. Stat. Sol. (b)* 62: 183-192.
- [17] Abrahams, S.C. and Bernstein, J.L., 1974, Piezoelectric nonlinear optic CuGaSe_2 and CdGeAs_2 : Crystal structure, chalcopyrite microhardness, and sublattice distortion, *J. Chem. Phys.*, 61: 1140-1146.
- [18] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M., 1996, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865-3868.
- [19] Tinoco, T., Polian, A., Gomez, D. and Itie, J.P., 1996, Structural studies of CuInS_2 and CuInSe_2 under high pressure, *Phys. Stat. Sol. (b)* 198: 433-438.
- [20] Segall, M.D., Lindan, P.J.D., Probert, M.J., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Clark, S.J. and Payne, M.C., 2002, First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Physics-Condensed Matter* 14: 2717-2744.
- [21] ABINIT Group, Abinit Code, Available Source: <http://www.abinit.org/>, April 12, 2013.
- [22] VASP Group, Vienna ab initio simulation package, Available Source: <http://www.vasp.at/>, April 12, 2013.
- [23] Quantum Espresso Group, Quantum Espresso Code, Available Source: <http://www.quantum-espresso.org/>, April 12, 2013.