การศึกษาคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุโลหะแถว 4d ทองแดงและทองด้วยวิธี *Ab-initio*

นายกุมรินทร์ ไพบูลย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

Ab-initio STUDY OF 6-ATOM 4d METAL, COPPER AND GOLD CLUSTERS

Mr. Kummarin Paiboon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Physics

Department of Physics

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุโลหะแถว 4d ทองแดงและทองด้วยวิธี *Ab-initio*
โดย	นายกุมรินทร์ ไพบูลย์
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิติ บวรรัตนารักษ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นคร ไพศาลกิตติสกุล

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

………………………………………….. คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

……………………………………………ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปัจฉา ฉัตราภรณ์)

………………………………………….. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิติ บวรรัตนารักษ์)

……………………………………………อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นคร ไพศาลกิตติสกุล)

……………………………………………กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมชาย เกียรติกมลชัย)

……………………………………………กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร.สิรพัฒน์ ประโทนเทพ)

กุมรินทร์ ไพบูลย์ : การศึกษาคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุโลหะแถว 4d ทองแดงและทองด้วยวิธี *Ab-initio*. (*Ab-initio* STUDY OF 6-ATOM 4d METAL, COPPER AND GOLD CLUSTERS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.ธิติ บวรรัตนารักษ์,อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ผศ.ดร.นคร ไพศาลกิตติสกุล, 99 หน้า.

การศึกษาชิ้นนี้ได้ทำการคำนวณโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุด พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม ความยาวพันธะเฉลี่ย และโครงสร้างอิเล็กตรอนของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุโลหะแถว 4d ด้วยวิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นโดยใช้ฟังก์ชันนัลแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไป โครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณจำนวน 5 โครงสร้าง เกิดจากการหาโครงสร้างที่เหมาะสุดจากโครงสร้างเริ่มต้นที่หลากหลายของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม จากการคำนวณพบว่าโครงสร้างที่มักจะมีพลังงานต่ำสุด คือโครงสร้างพีรามิดคู่สามหน้ารูปหมวกและโครงสร้างทรงแปดหน้า และมีเพียงคลัสเตอร์ของเงินเท่านั้น ที่พบว่าโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุดเป็นโครงสร้าง 2 มิติ คือ โครงสร้างสามเหลี่ยมแบนราบ ซึ่งโครงสร้างนี้จะมีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกับโครงสร้างใน 3 มิติ คือ โครงสร้างพีระมิดฐานห้าเหลี่ยม สำหรับความยาวพันธะเฉลี่ย พบว่าโครงสร้างที่มักจะมีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุด คือโครงสร้างสามเหลี่ยมแบนราบ นอกจากนี้แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมและความยาวพันธะเฉลี่ยจะมีรูปร่างคล้ายรูปพาลาโบลา ซึ่งเกี่ยวข้องกับการครอบครองอิเล็กตรอนในชั้น d ในออร์บิทอลแบบสร้างพันธะและแบบทำลายพันธะ และสุดท้ายยังพบการเคลื่อนย้ายตำแหน่งของอิเล็กตรอนในชั้น 5s สำหรับธาตุอิทเตรียมและไนโอเบียม เพื่อสร้างพันธะในคลัสเตอร์ ขณะที่อิเล็กตรอนในชั้นต่างๆของธาตุอื่นๆในแถวค่อนข้างเปลี่ยนแปลงน้อย

นอกจากนี้ได้มีการคำนวณสมบัติต่างๆ ในคลัสเตอร์ของทองแดงและทอง เนื่องจากธาตุทั้งสองมีโครงสร้างอิเล็กตรอนวงนอกแบบเดียวกับเงิน จึงอาจมีสมบัติเชิงโครงสร้างที่ใกล้เคียงกัน ผลการคำนวณในส่วนนี้แสดงให้เห็นการเกิดไฮบริไดเซชั่นแบบ s-d ในโครงสร้าง 2 มิติ และพบความแตกต่างของค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในโครงสร้าง 2 มิติ และ 3 มิติ สำหรับคลัสเตอร์ของทองแดงและเงิน ส่วนในกรณีของทองจะไม่พบความแตกต่างนี้

....

ภาควิชา ฟิสิกส์	ลายมือชื่อนิสิต...
สาขาวิชา ฟิสิกส์	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก....................................
ปีการศึกษา 2554	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ....

5172225223 : MAJOR PHYSICS
KEYWORDS : Density Functional Theory / Cluster / Nanocluster / 4d metal

KUMMARIN PAIBOON : *Ab-initio* STUDY OF 6-ATOM 4d METAL, COPPER AND GOLD CLUSTERS. ADVISOR : ASST. PROF. THITI BOVORNRATANARAKS, Ph.D., CO-ADVISOR : ASST. PROF. NAKORN PHAISANGITTISAKUL, Ph.D., 99 pp.

The lowest energy structures, binding energies per atom, average bond lengths and electronic configuration of the 6-atom 4d metal clusters have been investigated using density functional theory with the generalized gradient approximation. The 5 optimized structures of these clusters were obtained from various isometric forms for 6-atom cluster. We found that, most of the lowest energy structures are the capped trigonal bipyramid or octahedron structure. Only for the silver cluster that possess the lowest energy structure as a two-dimensional structure (planar triangular), which has binding energy about the same to that of the 3D structure, namely pentagonal pyramid. In the case of the average bond length, the planar triangular is often to be the shortest average bond length structure. Moreover, the trend of the binding energy and the average bond lengths show a parabolic-like shape which can be explained by the occupation of d electron in their bonding and anti-bonding states. We report the delocalization of 5s electron in Y and Nb clusters, however, for other elements the outer electron seem to be localized.

Furthermore, we also calculated the properties in 6-atom Cu and Au cluster. Because of their valence electron is same as Ag, then, their structural properties may be identical. Our results show the s-d hybridization in the 2D structure. For the average static polarizability, there are some difference between the static polarizabilities of 2D and 3D structures for the Cu_6 and Ag_6 cluster, but not in the case of Au_6 cluster.

Department : Physics .... Student's Signature ....

Field of Study : Physics .... Advisor's Signature ....

Academic Year : 2011 .... Co-advisor's Signature ....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้คงไม่สามารถเกิดขึ้นได้ หากไม่ได้รับการสนับสนุนจากทุกท่าน ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิติ บวรรัตนารักษ์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นคร ไพศาลกิตติสกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์และอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม สำหรับแนวทางการทำวิทยานิพนธ์ รวมถึงคำแนะนำที่มีประโยชน์อย่างมากมาย แนวคิดและความเข้าใจในวิธีการทำงานวิจัย อีกทั้งการสนับสนุนอย่างต่อเนื่องในทุกๆด้าน

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข สำหรับความรู้มากมายซึ่งล้วนเป็นประโยชน์อย่างยิ่ง รวมถึงคำแนะนำและแนวคิดใหม่ๆในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณกรรมการคุมสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำอันมีประโยชน์สำหรับการปรับปรุงวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) ที่ช่วยสนับสนุนเงินทุนสำหรับการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณเพื่อนๆ และบุคคลที่ใกล้ชิดข้าพเจ้าที่มีส่วนช่วยเหลือในด้านต่างๆ ทั้งที่เกี่ยวกับวิทยานิพนธ์ และการให้กำลังใจซึ่งเป็นส่วนสำคัญยิ่งที่ทำให้ข้าพเจ้าทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้

สุดท้ายขอขอบพระคุณพ่อวีระ และคุณแม่สมทรงที่สนับสนุนข้าพเจ้าด้วยดีมาโดยตลอด หากไม่ได้ท่านทั้งสอง งานต่างๆทั้งที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาและไม่เกี่ยวข้องกับการศึกษาของข้าพเจ้าจะไม่สามารถสำเร็จลงได้เลย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฌ
สารบัญภาพ	ญ
บทที่	
1. บทนำ	1
2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 โลหะทรานซิชั่นแถว 4d	4
2.2 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น	11
2.3 การวิเคราะห์ประชากรของมุลลิแกน	20
2.4 ทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล	21
2.5 โพลาไรเซบิลิตี้	25
3. รายละเอียดการคำนวณ	29
4. ผลการคำนวณและวิเคราะห์	34
4.1 การตรวจสอบสมบัติของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุโลหะทรานซิชันในแถว 4d	34
4.1.1 โครงสร้างและความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์	34
4.1.2 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม	38
4.1.3 โครงสร้างอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์ และโครงสร้างอิเล็กตรอนในวัสดุขนาดใหญ่	45
4.2 สมบัติของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม ของ ทองแดง เงินและทอง	53
4.2.1 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม	53
4.2.2 ความยาวพันธะเฉลี่ย	55
4.2.3 โครงสร้างอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์	57
4.2.4 ผลการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในคลัสเตอร์	62
5. สรุปผลการคำนวณ	65

บทที่	หน้า
รายการอ้างอิง..	68
ภาคผนวก..	71
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์...	88

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 โครงสร้างผลึก ค่าความหนาแน่น พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมและความยาวพันธะของธาตุทรานซิชันแถว 4d 6
2.2 โครงสร้างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุโลหะแถว 4d 10
2.3 รัศมีอะตอมของธาตุทรานซิชันแถว 4d 11
3.1 พลังงานคัทออฟฟ์ ขนาด k point และ จำนวน k point ที่ใช้คำนวณในวัสดุขนาดใหญ่... 33
4.1 โครงสร้างและความยาวพันธะเฉลี่ยในสภาวะสมดุลของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุโลหะแถว 4d 35
4.2 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุแถว 4d 38
4.3 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่คำนวณได้เปรียบเทียบกับผลจากงานวิจัยก่อนหน้า 40
4.4 จำนวนอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆ ของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุแถว 4d โดยเฉลี่ย 46
4.5 สัดส่วนอิเล็กตรอนชั้นนอกในออร์บิทอลต่างๆสำหรับอะตอมเดี่ยวของธาตุแถว 4d 47
4.6 สัดส่วนอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆของวัสดุขนาดใหญ่ในธาตุแถว 4d โดยเฉลี่ย........ 50
4.7 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุทองแดง เงินและทอง 53
4.8 ความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุทองแดง เงินและทอง......... 56
4.9 สัดส่วนของอิเล็กตรอนชั้นนอกของอะตอมแต่ละชนิดของธาตุ ทองแดง เงินและทอง...... 59
4.10 ความยาวพันธะและการซ้อนทับของฟังก์ชันคลื่นระนาบลงบนฟังก์ชันคลื่นแบบออร์บิทอลของอะตอมในบริเวณระหว่างสองอะตอมของธาตุทองแดง เงินและทอง 61
4.11 ค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม ของธาตุทองแดง เงินและทอง 63
4.12 ค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุทองแดง เงินและทอง........ 63

สารบัญภาพ

ภาพที่ หน้า

2.1 โครงผลึกบราเวส์ ทั้ง 14 แบบ 5

2.2 โครงสร้างผลึกชนิด HCP, BCC และ CCP 6

2.3 รูปร่างฟังก์ชั่นคลื่นของออร์บิทอล d ทั้ง 5 แบบ 8

2.4 การทำซ้ำด้วยวิธีเซลคอนซิสแตนฟิลด์ 17

2.5 ฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียม 19

2.6 ระบบโมเลกุลไฮโดรเจน 21

2.7 ฟังก์ชันคลื่นแบบสร้างพันธะและฟังก์ชันคลื่นแบบทำลายพันธะ 23

2.8 ความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนในบริเวณต่างๆ ของฟังก์ชันคลื่น แบบสร้างพันธะและฟังก์ชันคลื่นแบบทำลายพันธะ 24

2.9 แผนภาพพลังงานของการสร้างพันธะในโมเลกุลไฮโดรเจน 25

2.10 การเกิดโพลาไรเซชันในสารไดอิเล็กตริก 26

3.1 โครงสร้าง 5 แบบของคลัสเตอร์ ขนาด 6 อะตอม ที่เลือกมาใช้ในการคำนวณ 29

3.2 กราฟการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานคัทออฟฟ์ 30

3.3 กราฟการทดสอบการลู่เข้าของขนาดของซุปเปอร์เซลล์ 30

4.1 ความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์และวัสดุขนาดใหญ่ในธาตุโลหะทรานซิชันแถว 4d... 37

4.2 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนในชั้น 4d 43

4.3 กราฟแสดงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสัมพัทธ์ในคลัสเตอร์โครงสร้างต่างๆ ของธาตุแถว 4d 44

4.4 การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในชั้นต่างๆ ของคลัสเตอร์ที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงที่สุดเมื่อเทียบกับอะตอมเดี่ยวสำหรับธาตุในแถว 4d 48

4.5 การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในชั้นต่างๆของวัสดุขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับอะตอมเดี่ยวสำหรับธาตุในแถว 4d 50

4.6 กราฟพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมในคลัสเตอร์ของธาตุ ทองแดง เงินและทอง 54

4.7 กราฟพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสัมพัทธ์ของคลัสเตอร์กับธาตุ ทองแดง เงินและทอง 55

4.8 กราฟแสดงความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์ในธาตุ ทองแดง เงินและทอง 56

ภาพที่ หน้า

4.9 กราฟแสดงความยาวพันธะเฉลี่ยสัมพัทธ์ของคลัสเตอร์ในธาตุ ทองแดง เงินและทอง..... 57

4.10 โครงสร้างคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้างที่จำแนกชนิดของอะตอมและพันธะ........................ 58

บทที่ 1

บทนำ

ในปัจจุบันการศึกษาเกี่ยวกับวัสดุที่มีขนาดในระดับนาโน (10^{-9}เมตร) เป็นหัวข้อที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่ง ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติของวัสดุนาโนต่างจากสมบัติที่พบในวัสดุขนาดใหญ่เป็นอย่างมาก อีกทั้งวัสดุเหล่านี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้อย่างหลากหลาย การศึกษาเกี่ยวกับสสาร (matter) ในทางฟิสิกส์มักจะทำการศึกษาเกี่ยวกับพฤติกรรมของวัสดุขนาดใหญ่ซึ่งมีจำนวนอะตอมเป็นจำนวนมาก หรือศึกษาลึกลงไปในระดับอะตอมและโมเลกุลเดี่ยว แต่การศึกษากลุ่มอะตอมที่มีขนาดอยู่ระหว่างวัสดุขนาดใหญ่ที่มีจำนวนอะตอมมหาศาลกับอะตอมเดี่ยวนั้นไม่ค่อยได้รับสนใจมากนัก จนกระทั่งหลังจากปี ค.ศ.1970 [1] การศึกษาเกี่ยวกับกลุ่มอะตอมที่มีขนาดอยู่ระหว่างวัสดุขนาดใหญ่กับอะตอมเริ่มได้รับความสนใจอย่างจริงจังเพื่อเป็นเหมือนตัวเชื่อม จากความเข้าใจในระดับอะตอมขึ้นไปจนสามารถอธิบายของแข็งได้อย่างสมบูรณ์ยิ่งขึ้น เรียกกลุ่มอะตอมที่มีขนาดอยู่ในช่วงดังกล่าวว่า “คลัสเตอร์”

คลัสเตอร์ (cluster) คือกลุ่มของอะตอมที่อยู่รวมกัน ซึ่งอาจเกิดจากอะตอมชนิดเดียวกัน อะตอมต่างชนิดกันหรือเกิดจากโมเลกุลก็ได้ การที่คลัสเตอร์สามารถมีได้หลายขนาดและหลายรูปร่างนี้ทำให้คลัสเตอร์มีความแตกต่างจากโมเลกุลของสารต่างๆ ซึ่งมักจะมีรูปร่างโมเลกุลและประกอบด้วยจำนวนอะตอมที่แน่นอน สมบัติด้านต่างๆของคลัสเตอร์จะขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของคลัสเตอร์ ส่วนในของแข็งสมบัติต่างๆจะขึ้นกับโครงสร้างผลึกในของแข็งนั้น สิ่งที่น่าสนใจในคลัสเตอร์คือ สมบัติหลายประการในคลัสเตอร์มีจะความแตกต่างจากในวัสดุขนาดใหญ่ (bulk material) เป็นอย่างมาก ทำให้มีความคิดที่จะนำคลัสเตอร์ไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆมากมาย เช่น การศึกษาการนำคลัสเตอร์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีและการนำคลัสเตอร์ไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บข้อมูลแบบแม่เหล็ก [2] ความแตกต่างระหว่างคลัสเตอร์และวัสดุขนาดใหญ่นั้นเกิดจากปัจจัยหลายประการอาทิ เช่น ในคลัสเตอร์จะมีสัดส่วนของอะตอมที่ผิวเป็นจำนวนมากกว่าในวัสดุขนาดใหญ่ทำให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาต่างๆสูงตามไปด้วย ค่าความหนาแน่นของสถานะ (density of state) ในคลัสเตอร์จะมีความไม่ต่อเนื่องซึ่งจะคล้ายกับที่พบในโมเลกุล ส่วนในวัสดุขนาดใหญ่นั้นความหนาแน่นของสถานะจะมีความต่อเนื่องเป็นลักษณะแถบของพลังงาน ลักษณะที่แตกต่างไปนี้ของคลัสเตอร์ทำให้สมบัติ เช่น สมบัติเชิงเคมี สมบัติเชิงแสง สมบัติเชิงแม่เหล็ก สมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลมีความแตกต่างไปอย่างมาก จึงมักมีการศึกษาสมบัติเหล่านี้เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอะตอมในคลัสเตอร์เพื่อขยายความเข้าใจไปยังวัสดุขนาดใหญ่

คลัสเตอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากห้องทดลองโดยมีวิธีสังเคราะห์ที่หลากหลาย [1] อาทิ เช่น การระเหยไอของอะตอมจากวัสดุขนาดใหญ่แล้วปล่อยให้อะตอมเข้าจับตัวกัน หรือช่วยให้

อะตอมเคลื่อนที่ช้าลงโดยให้อะตอมที่หลุดออกมาเข้าชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อยเพื่อลดพลังงานจลน์ของอะตอมแล้วรวมตัวเป็นคลัสเตอร์ ด้วยเทคนิคทางการทดลองในปัจจุบันทำให้สามารถวัดสมบัติต่างๆของคลัสเตอร์อาทิเช่น การวัดค่าโพลาไรเซบิลิตี้ (polarizability) โฟโตไอออไนเซชั่นและศักย์ไอออไนซ์ (photoionization and ionization potential) และสมบัติเชิงแสง (optical properties) [3] ในคลัสเตอร์ได้ อย่างไรก็ตามในปัจจุบันยังไม่มีวิธีการหรือเทคนิคที่สามารถนำมาใช้สร้างคลัสเตอร์ที่มีขนาดและรูปร่างเฉพาะได้ อีกทั้งการวัดปริมาณต่างๆในคลัสเตอร์ยังมีข้อจำกัดอยู่มาก เช่น การที่ไม่สามารถตรวจสอบโครงสร้างที่แท้จริงของคลัสเตอร์ได้โดยตรงจากการทดลองและการที่ในปัจจุบันยังไม่มีเครื่องมือที่สามารถวัดอุณหภูมิเพื่อคำนวณพลังงานจลน์ของคลัสเตอร์ [1] ดังนั้นการศึกษาคลัสเตอร์โดยวิธีการทางทฤษฎีร่วมกับข้อมูลจากการทดลองจึงเป็นวิธีที่เหมาะสมและสามารถทำได้อย่างหลากหลาย

กลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics) เป็นทฤษฎีที่ประสบความสำเร็จเป็นอย่างมากในการนำมาอธิบายระบบอะตอม แต่เมื่อระบบมีจำนวนอนุภาคเป็นจำนวนมาก การใช้ กลศาสตร์ควอนตัมมาคำนวณนั้นจะมีความซับซ้อนเป็นอย่างมาก จึงมีการพัฒนาทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory) ขึ้นเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในระบบหลายอนุภาค โดยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นนี้จะมีการพิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นตัวแปรพื้นฐานแทนที่ฟังก์ชั่นคลื่น ทำให้สามารถลดความซับซ้อนของปัญหาระบบหลายอนุภาคลงไปได้อย่างมาก ด้วยเหตุนี้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นจึงมักถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในการคำนวณระบบที่เป็นโมเลกุล คลัสเตอร์และของแข็ง ทั้งในสาขาฟิสิกส์ เคมีและในทางวัสดุศาสตร์

การศึกษาโครงสร้างของคลัสเตอร์มีความจำเป็นมากต่อการคำนวณสมบัติต่างๆ ของคลัสเตอร์และเมื่อนำข้อมูลจากการคำนวณเหล่านี้มาประกอบกับข้อมูลทางการทดลองจะเป็นแนวทางสู่การสร้างวัสดุและอุปกรณ์ในระดับนาโน เช่น ทรานซิสเตอร์หรือไดโอดได้ จากงานวิจัยที่ผ่านมา [4] ได้มีการคำนวณพลังงานและสมบัติต่างๆในคลัสเตอร์ขนาดเล็ก (n = 2-10) ของเงินด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นโดยเลือกใช้ฟังก์ชันนัลแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์แบบโลคอลเดนซิตี้ (local density approximation-LDA) พบว่าในคลัสเตอร์ขนาดเล็กของเงินจะพบโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุดทั้งใน 2 มิติ และใน 3 มิติ โดยโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุดของคลัสเตอร์ที่มีขนาดตั้งแต่ 6 อะตอมลงไปจะเป็นโครงสร้างใน 2 มิติ ส่วนโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุดของคลัสเตอร์ขนาด 7 อะตอมขึ้นไปจะเป็นโครงสร้างใน 3 มิติ นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้าง 2 มิติ และ 3 มิติในคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม มีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกันมาก ทำให้คาดหมายว่าคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในเงินจะเป็นขนาดที่เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นแบบ 3 มิติ มีงานวิจัยอีกหลายชิ้นที่ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติของคลัสเตอร์ขนาดเล็กของธาตุในทรานซิชันตัวอื่นๆที่อยู่ในแถวเดียวกับเงินโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นอย่างต่อเนื่องอาทิ ในอิทเตรียม

(Y) [5] ไนโอเบียม (Nb) [6,7] รูบิเดียม (Ru) [8] โรเดียม (Rh) [9,10] พาราเดียม (Pd) [11,12] และ แคดเมียม (Cd) [13] อย่างไรก็ตามการศึกษาที่ผ่านมานี้มักเป็นการศึกษาโครงสร้างและสมบัติที่ขึ้นกับขนาดของคลัสเตอร์เท่านั้น การศึกษาคลัสเตอร์ในขนาดที่จำเพาะ เป็นการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างอิเล็กตรอนวงนอกต่อสมบัติของคลัสเตอร์ การศึกษาในคลัสเตอร์ขนาดที่จำเพาะนี้มักจะเลือกขนาดคลัสเตอร์ที่เป็นไปตามแบบจำลองแบบชั้น (shell model) โดยคลัสเตอร์ขนาดที่เป็นไปตามแบบจำลองแบบชั้นและมีขนาดเล็กที่สุด คือ คลัสเตอร์ขนาด 13 อะตอม ในปี ค.ศ. 2004 ได้มีการศึกษาโครงสร้างอะตอม, โครงสร้างอิเล็กตรอนและโมเมนต์แม่เหล็กของคลัสเตอร์ขนาด 13 อะตอมสำหรับคลัสเตอร์ที่มีสมมาตรน้อยในธาตุแถว 4d [14] และในปี 2009 ได้มีการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติแม่เหล็กของคลัสเตอร์ขนาด 13 อะตอม ในธาตุแถว 3d, 4d และ 5d ด้วยวิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นและวิธีพลวัตรเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamic) [15]

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

บทที่ 2

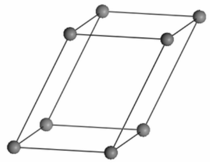
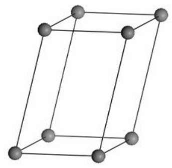
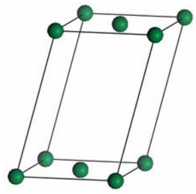
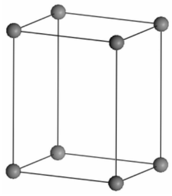
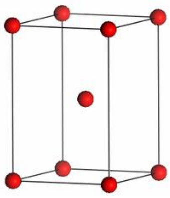
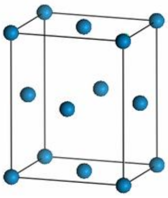
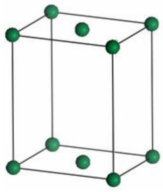
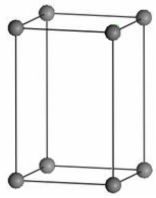
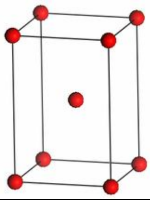
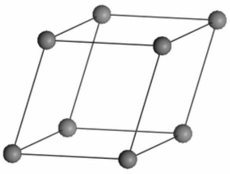
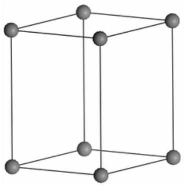
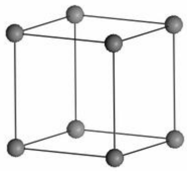
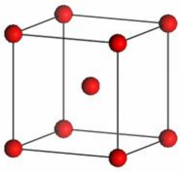
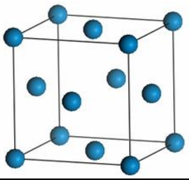
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

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

2.1 โลหะทรานซิชั่นแถว 4d

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

ในส่วนของวัสดุขนาดใหญ่ได้มีการแบ่งระบบผลึกที่เกิดจากการเรียงตัวของอะตอมซ้ำๆกัน โดยเรียกบริเวณนี้ว่า 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 จะเป็นตัวกำหนดระบบของผลึกในเซลล์หน่วยแสดงดังภาพที่ 2.1 นอกจากนี้ในแต่ละระบบผลึกยังมีตำแหน่งของอะตอมที่ต่างกันทำให้ระบบผลึกสามารถแบ่งย่อยได้อีกเป็นทั้งหมด 14 แบบ เรียกระบบผลึกนี้ว่า โครงผลึกบราเวส์ (Bravais lattices) ซึ่งแสดงในภาพที่ 2.1 เช่นเดียวกัน

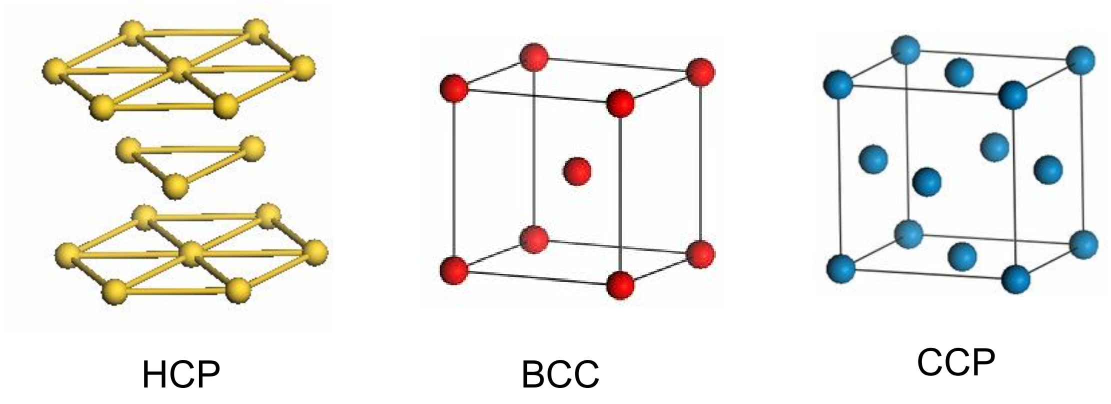
ระบบผลึก 7 แบบ	**โครงผลึกบราเวส์ 14 แบบ**
ไตรคลินิก (triclinic)	
โมโนคลินิก (monoclinic)	 
ออร์ธอรอมบิก (orthorhombic)	   
เตตระโกนอล (tetragonal)	 
ไตรโกนอล (trigonal)	
เฮกซะโกนอล (hexagonal)	
ลูกบาศก์ (cubic)	  

ภาพที่ 2.1 โครงผลึกบราเวส์ (Bravais lattices) ทั้ง 14 แบบ

สำหรับธาตุที่จะนำมาศึกษาสำหรับงานวิจัยชิ้นนี้คือธาตุโลหะทรานซิชั่นในแถว 4d ซึ่งเป็นธาตุกลุ่มที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทอล 4d แตกต่างกัน โดยธาตุกลุ่มนี้ประกอบด้วย Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag และ Cd โครงสร้างผลึกของธาตุเหล่านี้มีความแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.1

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 2.1 โครงสร้างผลึก ค่าความหนาแน่น พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมและความยาวพันธะของธาตุทรานซิชันแถว 4d [15,16]



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างผลึกชนิด HCP, BCC และ CCP

จากตารางที่ 2.1 โครงสร้างวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุทรานซิชันในแถวนี้ จะพบโครงสร้าง 3 แบบ คือ hcp, bcc และ ccp ซึ่งมีโครงสร้างทางเรขาคณิตดังแสดงในภาพที่ 2.2 โดยโครงสร้าง bcc เป็นโครงสร้างที่มีจุดแลตทิซ (lattice point) อยู่ที่มุมทั้งแปดและที่จุดกึ่งกลางของเซลล์หน่วย (unit cell) จำนวนอะตอมในเซลล์หน่วยจึงมีสองอะตอม โครงสร้าง ccp หรือ fcc จะมีจุดแลตทิซ

อยู่ที่มุมและที่กลางหน้าของเซลล์หน่วยทั้ง 6 ด้าน ในยูนิตเซลล์มีอะตอมอยู่ทั้งหมด 4 อะตอม ส่วนโครงสร้าง hcp เป็นโครงสร้างที่มีลักษณะรูปทรงกระบอก มีพื้นที่หน้าตัดเป็นรูปหกเหลี่ยมมุมทุกมุมและกลางหน้าตัดมีอะตอมอยู่และมีอะตอม 3 อะตอมแทรกอยู่ตรงกลางระหว่างพื้นที่หน้าตัดทั้งสอง เซลล์หน่วยของ hcp จะมีพื้นที่หน้าตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนมีอะตอมอยู่ที่มุมทั้งแปดและตรงกลางเซลล์

เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของธาตุทรานซิชั่นในกลุ่มนี้จะเห็นว่ามักจะมีโครงสร้างผลึกแบบชิดที่สุด (close-packed structure) ด้วยพันธะโลหะที่แข็งแรงจึงส่งผลให้โลหะทรานซิชันมักมีความหนาแน่นสูง โดยแนวโน้มความหนาแน่นของโลหะเหล่านี้จากซ้ายไปขวาของตารางธาตุจะค่อยๆเพิ่มขึ้นทีละน้อยจนถึงช่วงกลางแล้วจะค่อยๆลดลงในช่วงท้าย ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Cohesive energy) ของผลึกเหล่านี้ คือเมื่อโครงสร้างผลึกมีพลังงานยึดเหนี่ยวมากจะส่งผลให้ความหนาแน่นของผลึกมีค่าสูงตามไปด้วย เมื่อพิจารณาความยาวพันธะเฉลี่ยของวัสดุขนาดใหญ่จะพบว่ามีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของผลึก โดยเมื่อผลึกมีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงจะทำให้ความยาวพันธะของผลึกในธาตุนั้นสั้นลง ดังนั้นธาตุทั้งในทางซ้ายมือและขวามือของแถว 4d นี้จะมีความยาวพันธะสูงกว่าธาตุที่อยู่ตรงกลาง

สำหรับในกรณีของอะตอมในธาตุแถวนี้ จะพบว่าจำนวนอิเล็กตรอนชั้นนอกของธาตุในแถวนี้สำหรับออร์บิทอล 4d และ 5s จะมีไม่เท่ากัน เมื่อพิจารณาเฉพาะในออร์บิทอล d ซึ่งมีการเพิ่มขึ้นของอิเล็กตรอนในชั้นนี้จากซ้ายไปขวาของตารางธาตุ ออร์บิทอลนี้จะมีเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม (ℓ) เท่ากับ 2 ทำให้สามารถมีเลขควอนตัมแม่เหล็ก (m) ได้ทั้งหมด 5 ค่าคือ -2, -1, 0, 1, 2 จากผลเฉลยของสมการชโรดิงเจอร์ในกรณีของอะตอมไฮโดรเจน เมื่อพิจารณาฟังก์ชันคลื่นในส่วนที่เกี่ยวข้องกับมุมซึ่งอยู่ในรูปฮาร์โมนิกทรงกลม (Spherical harmonic) $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ เมื่อค่า ℓ = 2 ฟังก์ชันคลื่นที่ m ต่างๆจะมีรูปแบบดังนี้

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

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

$$Y_2^{-1}(\theta,\varphi)=\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi} \tag{2.1}$$

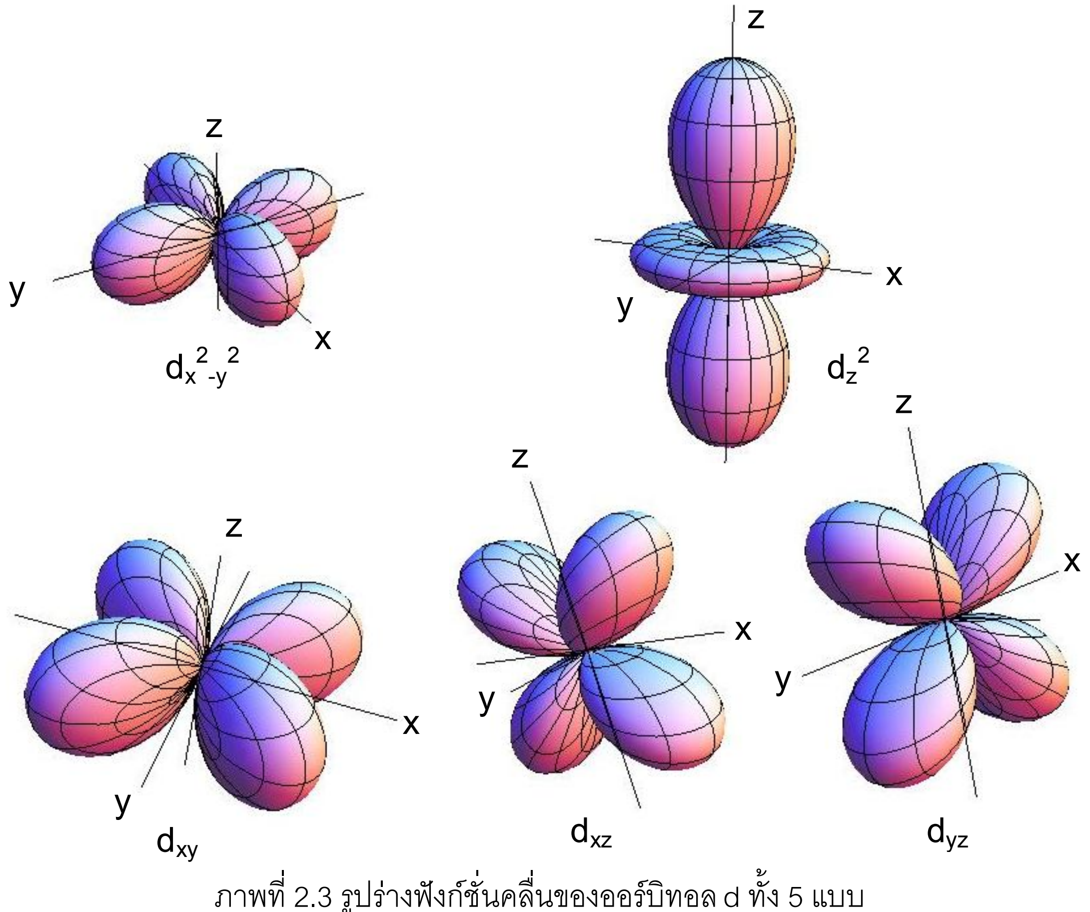
$$Y_2^{1}(\theta,\varphi)=\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\cos\theta e^{i\phi}$$

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

จะเห็นว่าผลเฉลยที่เป็นจำนวนจริงจะพบใน $Y_2^0(\theta,\varphi)$ เท่านั้นดังนั้นฟังก์ชันคลื่นที่เหลือจึงจำเป็นต้องทำการรวมแบบการซ้อนทับเชิงเส้น (Linear superposition) ของค่า $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ อื่นๆ เพื่อให้ได้ฟังก์ชันที่เป็นค่าจริง ดังนั้นออร์บิทอล d จึงสามารถเขียนได้ทั้งหมด 5 ออร์บิทอลคือ

$$
\begin{aligned}
d_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{2}i}\left(Y_2^2 - Y_2^{-2}\right) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta \sin 2\phi \\
d_{yz} &= \frac{1}{\sqrt{2}i}\left(Y_2^1 - Y_2^{-1}\right) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cos\theta \sin\phi \\
d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_2^1 + Y_2^{-1}\right) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cos\theta \cos\phi \qquad (2.2) \\
d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_2^2 + Y_2^{-2}\right) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta \cos 2\phi \\
d_{z^2} &= Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(3\cos^2\theta - 1\right)
\end{aligned}
$$

เมื่อนำออร์บิทอลเหล่านี้ไปวาดกราฟจะได้กราฟแสดงรูปร่างของออร์บิทอล d ทั้งหมด 5 แบบดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 รูปร่างฟังก์ชั่นคลื่นของออร์บิทอล d ทั้ง 5 แบบ

จากภาพที่ 2.3 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} จะมีลักษณะรูปร่างที่แตกต่างออกไปคือมีสองพูอยู่บนแกน z และมีวงแหวนในระนาบ xy อยู่ตรงกลาง โดยรูปร่างของออร์บิทอลเหล่านี้จะเกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะเกิดเป็นโครงสร้างลักษณะต่างๆในคลัสเตอร์ โมเลกุลและวัสดุขนาดใหญ่

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) ซึ่งมีใจความว่าเมื่อแต่ละออร์บิทอลมีพลังงานเท่ากันอิเล็กตรอนจะกระจายอยู่เดี่ยวๆในแต่ละออร์บิทอลก่อนโดยมีสปินในทิศเดียวกัน เมื่อออร์บิทอลต่างๆมีอิเล็กตรอนครบแล้วอิเล็กตรอนตัวต่อไปจะเข้าไปจับคู่โดยมีสปินตรงข้ามกัน

อย่างไรก็ตามยังมีธาตุโลหะทรานซิชันบางชนิดที่มีโครงสร้างอิเล็กตรอนไม่เป็นไปตามหลักของอาฟบาว การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุโลหะแถว 4d แสดงในตารางที่ 2.2

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] $5s^2$ $4d^{10}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

ตารางที่ 2.2 โครงสร้างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุโลหะแถว 4d

จากตารางที่ 2.2 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 ทำให้แรงดึงดูดของนิวเคลียสต่ออิเล็กตรอนชั้น 5s ลดลง เป็นผลให้ขนาดอะตอมใหญ่ขึ้น จะเห็นได้ว่าแนวโน้มรัศมีของอะตอมนี้มีลักษณะใกล้เคียงกับแนวโน้มของความยาวพันธะเฉลี่ยในวัสดุขนาดใหญ่ดังแสดงในตารางที่ 2.1 โดยขนาดรัศมีอะตอมของธาตุในแถว 4d แสดงดังตาราง 2.3 [16]

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

ตารางที่ 2.3 รัศมีอะตอมของธาตุทรานซิชันแถว 4d

2.2 **ทฤษฏีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น** (DFT)

งานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการคำนวณหาปริมาณต่างๆ ของคลัสเตอร์โดยใช้วิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นที่มีพื้นฐานจากทฤษฏีควอนตัม (Quantum theory) ซึ่งเป็นการคำนวณแบบหลายอนุภาค สำหรับในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงความสำคัญและรายละเอียดการพัฒนารวมไปถึงการนำวิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นไปใช้พอสังเขป โดยการคำนวณนี้สามารถนำไปสู่พลังงานรวมของระบบ ซึ่งสามารถบ่งบอกเสถียรภาพของคลัสเตอร์ชนิดต่างๆได้

จากกลศาสตร์ควอนตัม เมื่อมีการนำมาใช้ในการแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาค จะเริ่มจากการพิจารณาสมการชโรดิงเจอร์ที่ไม่ขึ้นกับเวลาดังนี้

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,.....,\vec{x}_N) = E\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,.....,\vec{x}_N) \tag{2.3}$$

เมื่อ $\hat{H}$ คือ ตัวดำเนินการแฮมิลโทเนียน (Hamiltonion) และ Ψ คือ เซตของคำตอบ หรือสถานะเจาะจง (Eigenstate) ของแฮมิลโทเนียนนั้น E คือ ค่าเจาะจง (Eigenvalue) ซึ่งเป็นจำนวนจริงและสอดคล้องกับสมการไอเกน จากสมการ (2.3) จะเห็นว่า ในส่วนของฟังก์ชันคลื่นมีความซับซ้อนมาก ถ้าระบบประกอบด้วยอนุภาค N ตัว เมื่อพิจารณาเฉพาะฟังก์ชั่นคลื่นส่วนของตำแหน่งพบว่าฟังก์ชันคลื่นนี้จะมีระดับขั้นความเสรีถึง $3N$ ซึ่งฟังก์ชันคลื่นที่เกี่ยวข้องกับทั้งตำแหน่งและสปินของอิเล็กตรอนในระบบนี้สามารถเขียนได้ดังสมการ (2.4)

$$\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,...,\vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \tag{2.4}$$

เมื่อพิจารณาในส่วนของแฮมิลโทเนียนจะพบว่าแฮมิลโทเนียนของระบบหลายอนุภาคสามารถเขียนได้ดังสมการ (2.5)

$$\hat{H} = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_I \frac{e^2 Z_I}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} \right] - \frac{\hbar^2}{2M}\sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2}\sum_{I,J}\frac{Z_I Z_J e^2}{\left|\vec{R}_I - \vec{R}_J\right|} \tag{2.5}$$

โดยที่ M และ m คือ มวลของนิวเคลียสและมวลของอิเล็กตรอน ตามลำดับ

$\vec{R}$ และ $\vec{r}$ คือ ตำแหน่งของนิวเคลียสและตำแหน่งของอิเล็กตรอน ตามลำดับ

จากสมการที่ (2.5) เทอมแรกคือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน ถัดมาเป็นพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน พลังงานจลน์ของนิวเคลียสและพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า แฮมิลโทเนียนตัวนี้มีความซับซ้อนมาก ทำให้ไม่สามารถแก้ปัญหาได้โดยตรง บอร์นและออพเปนไฮเมอร์ (Born and Oppenheimer) [17] ได้เสนอแนวคิดการประมาณแฮมิลโทเนียนตัวนี้ โดยมองว่านิวเคลียสหยุดนิ่ง เมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน ทำให้สามารถประมาณได้ว่า พลังงานจลน์ของนิวเคลียสมีค่าเป็นศูนย์และพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสเป็นค่าคงที่เรียกการประมาณนี้ว่า การประมาณของบอร์น-ออพเปนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) ทำให้แฮมิลโทเนียนสามารถลดรูปดังสมการ (2.6)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I}\frac{e^2 Z_I}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} \tag{2.6}$$

อย่างไรก็ตาม การที่แฮมิลโทเนียนลดรูปเหลือ 3 เทอม ก็ยังไม่สามารถนำมาแก้ปัญหาได้โดยตรงเนื่องจากเทอมอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนยังมีความซับซ้อนอยู่มาก ในปี 1920 โทมัสและเฟอร์มี (Thomas and Fermi) [18, 19] จึงเสนอแนวคิดสำคัญ คือการพิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนการพิจารณาฟังก์ชันคลื่นในระบบอิเล็กตรอนแก๊ส โดยสมการพลังงานของโทมัสและเฟอร์มีประกอบด้วย 4 เทอม เทอมแรกคือเทอมพลังงานจลน์ซึ่งเขียนได้เป็น

$$T[n] = \int d^3r\,\frac{\hbar^2}{2m}\frac{3}{5}\left(3\pi^2\right)^{2/3} n^{5/3}(\vec{r}) \tag{2.7}$$

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

เทอมถัดมาคือพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส สามารถเขียนในรูปของความหนาแน่นได้ดังนี้

$$E_{ext}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \tag{2.8}$$

ต่อมาจะเป็นสองเทอมซึ่งได้จากการประมาณของฮาทรีและฟอร์ค โดยเทอมแรกเป็นพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ

$$\frac{1}{2}\int d^3r d^3r'\,\frac{e^2 n(\vec{r})n(\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} \tag{2.9}$$

และเทอมสุดท้ายเป็นเทอมของพลังงานแลกเปลี่ยน (Exchange energy) เขียนได้เป็น

$$\varepsilon_{xc} = -\int d^3r\,\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2 n^{4/3}(\vec{r}) \tag{2.10}$$

เมื่อรวมเทอมทั้งหมดเข้าด้วยกันก็จะได้สมการพลังงานของระบบอิเล็กตรอนแก๊สซึ่งเป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนตามแนวคิดของโทมัสและเฟอร์มี

$$E^{TF}[n]=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{3}{5}\left(3\pi^2\right)^{2/3}\int d^3rn^{5/3}(\vec{r})+\int d^3rn(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})+\frac{1}{2}\int d^3rd^3r'\frac{e^2n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$
$$-\int d^3r\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}e^2n^{4/3}(\vec{r}) \quad (2.11)$$

จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีเพียง 3 ระดับขั้นความเสรี ซึ่งแนวคิดนี้สามารถลดความซับซ้อนของระบบลงได้เป็นอย่างมาก สำหรับความหนาแน่นที่แท้จริงของระบบ เฟอร์มีได้เสนอว่าสามารถหาได้จากการหาค่าต่ำสุดของพลังงานซึ่งเป็นไปตามเงื่อนไข

$$\int d^3rn(\vec{r})=N \quad (2.12)$$

ทำได้โดยการสร้าง ลากรานจ์ฟังก์ชันนัล (Lagrange functional) ดังนี้

$$L[n]=E^{TF}[n]+\lambda\left(N-\int d^3rn(\vec{r})\right) \quad (2.13)$$

เมื่อ λ คือ ตัวคูณลากรานจ์ จากนั้นจึงทำการหาอนุพันธ์ของฟังก์ชันนัลเพื่อหาพลังงานต่ำสุดดังแสดงในสมการที่ (2.14)

$$\frac{\delta L[n]}{\delta n}=0 \quad (2.14)$$

ผลจากการทำหาอนุพันธ์ของฟังก์ชันนัลจะเป็นไปตามสมการที่ (2.15)

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\right)^{2/3}n^{2/3}(\vec{r})+V_{ext}(\vec{r})+\int d^3r'\frac{e^2n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}-\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}e^2n^{1/3}(\vec{r})=\lambda \quad (2.15)$$

จากสมการที่ (2.15) จะเห็นได้ว่าสมการอยู่ในรูปแบบที่ง่ายขึ้นและเป็นสมการที่ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน อย่างไรก็ตามแนวคิดของโทมัสและเฟอร์มีนี้ยังคงเป็นไปไม่ได้ในทางปฏิบัติอีกทั้งยังเป็นการพิจารณาในระบบอิเล็กตรอนแก๊สเท่านั้นจึงทำให้ยังขาดข้อมูลของระบบตามความเป็นจริงอยู่มาก แต่แนวคิดนี้ก็นับเป็นรากฐานในทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นซึ่งมีการพิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นตัวแปรพื้นฐานสำหรับการแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคแทนการพิจารณาฟังก์ชันคลื่น การเปลี่ยนแปลงนี้ได้ลดความยุ่งยากของปัญหาลงอย่างมาก หลังจากนั้น ในปี ค.ศ. 1964 โฮเฮนเบิร์กและโคห์น (Hohenberg and Kohn) [20] ได้พยายามพัฒนาแนวคิดนี้โดยสร้างทฤษฎีบทขึ้นมา 2 ข้อ ประกอบด้วย

1. พลังงานศักย์ของระบบจะเป็นฟังก์ชันนัลแบบหนึ่งต่อหนึ่งของความหนาแน่นอิเล็กตรอน

จากหลักการข้อแรกนี้ทำให้ทราบว่า เมื่อต้องการแก้สมการชโรดิงเจอร์สามารถทำได้โดยหาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนที่การหาฟังก์ชันคลื่นได้ ซึ่งการกระทำเช่นนี้จะสามารถลดมิติของปัญหาลงไปได้อย่างมาก แต่หลักข้อแรกนี้ก็มิได้ให้ข้อมูลเกี่ยวกับวิธีการหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจึงจำเป็นต้องพึ่งหลักข้อที่สองซึ่งมีใจความว่า

2. ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แท้จริงของระบบเกิดจากค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบ

จากหลักการข้อนี้ทำให้เราทราบว่าเราสามารถเปลี่ยนค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจนกระทั่งได้พลังงานต่ำสุด และค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นเป็นค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ถูกต้อง อย่างไรก็ตามโฮเฮนเบิร์กและโคห์นก็ยังไม่สามารถหาฟังก์ชันนัลนั้นในรูปแบบชัดแจ้งได้ จากแนวคิดของโฮเฮนเบิร์กและโคห์นสามารถเขียนพลังงานรวมของระบบในรูปฟังก์ชันนัลแยกเป็นสองส่วนได้ดังนี้

$$E\left[n(\vec{r})\right] = E_{known}\left[n(\vec{r})\right] + E_{XC}\left[n(\vec{r})\right] \tag{2.16}$$

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

$$\begin{aligned} E_{known}\left[n(\vec{r})\right] = &-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \int d^3r\psi_i^*\nabla^2\psi_i + \int d^3rV_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) \\ &+\frac{e^2}{2}\iint d^3rd^3r'\frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{ion} \end{aligned} \tag{2.17}$$

โดยเทอมทางขวามือ เทอมแรกคือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน ส่วนเทอมที่สองคือ อันตรกิริยาคูลอมบ์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส และเทอมที่สามคือ อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน ส่วนเทอมสุดท้ายเป็น อันตรกิริยาคูลอมบ์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส ในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (E_{xc}) เป็นเทอมที่ไม่สามารถหาค่าได้แบบแม่นตรง ในงานวิจัยนี้เลือกวิธีการประมาณแบบผลต่างทั่วไป (GGA-Generalized Gradient Approximation) [21] ซึ่งสามารถเขียนในรูปทั่วไปได้ดังนี้

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d^3rn(\vec{r})\varepsilon_{xc}\left(n(\vec{r}),\nabla n(\vec{r})\right) \tag{2.18}$$

โดยฟังก์ชันนัลที่เลือกใช้เป็นชนิด PBE (Perdew, Burke, and Ernzerhof) [22] ซึ่งประกอบด้วยส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยนและพลังงานสหสัมพันธ์ดังสมการ

$$E_{XC} = E_X + E_C \tag{2.19}$$

โดยในส่วนของพลังงานสหสัมพันธ์สามารถเขียนได้ดังนี้

$$E_C^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d^3rn(\vec{r})[\varepsilon_C^{unif}(r_s,\zeta) + H(r_s,\zeta,t)] \tag{2.20}$$

เมื่อ ε_C^{unif} คือพลังงานสหสัมพันธ์ต่ออนุภาคของอิเล็กตรอนแก๊สที่มีความหนาแน่นสม่ำเสมอโดยเมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นสูงค่า ε_C^{unif} จะเขียนได้ดังสมการที่ (2.21)

$$\varepsilon_C^{unif}(r_s,\zeta) \to \left(e^2/a_0\right)\phi^3\left[\gamma\ln\left(r_s/a_0\right)-\omega\right] \tag{2.21}$$

และ $H(r_s,\zeta,t)$ สามารถเขียนได้เป็น

$$H(r_s,\zeta,t) = \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\gamma\phi^3\ln\left\{1+\frac{\beta}{\gamma}t^2\left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4}\right]\right\} \tag{2.22}$$

เมื่อ $t=\frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}$; $k_s=\left(\frac{4}{\pi}k_F\right)^{\frac{1}{2}}$; $k_F=(3\pi n)^{\frac{1}{3}}$; $\gamma=(1-\ln 2)/\pi^2\cong 0.031091$;
$\zeta=\left(n_{up}-n_{down}\right)/n$; $a_0=\hbar^2/me^2$; $\beta\cong 0.066725$; $r_s=(4\pi n/3)^{1/3}$; $\omega\approx 0.046644$
โดยที่

$$A=\frac{\beta}{\gamma}\left[\exp\left\{-\varepsilon_c^{unif}/\left(\gamma\phi^3e^2/a_0\right)\right\}-1\right]^{-1} \qquad (2.23)$$

โดย $\phi(\zeta)=\left[(1+\zeta)^{2/3}+(1-\zeta)^{2/3}\right]/2$ สำหรับในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยนสามารถเขียนได้ในรูปทั่วไปดังนี้

$$E_X^{GGA}[n(\vec{r})]=\int d^3rn(\vec{r})\varepsilon_X^{unif}\left(n(\vec{r})\right)F_X(s) \qquad (2.24)$$

โดยที่ ε_x^{unif} คือพลังงานแลกเปลี่ยนต่ออนุภาคของอิเล็กตรอนแก๊สที่มีความหนาแน่นสม่ำเสมอ ซึ่งมีค่าดังสมการที่ (2.25)

$$\varepsilon_x^{unif}=-3e^2k_F/4\pi \qquad (2.25)$$

และฟังก์ชัน $F_X(s)$ สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.26)

$$F_X(s)=1+\kappa-\frac{\kappa}{1+\mu s^2/\kappa} \qquad (2.26)$$

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

โดยค่าพลังพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบการประมาณแบบผลต่างทั่วไปชนิด PBE สามารถเขียนรวมกันได้เป็นดังสมการที่ (2.27)

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})]=\int d^3rn(\vec{r})\varepsilon_X^{unif}\left(n(\vec{r})\right)F_{XC}(r_s,\zeta,s) \qquad (2.27)$$

โดย $F_{XC}(r_s,\zeta,s)$ เป็นฟังก์ชันที่เป็นผลรวมของทั้งส่วนของการแลกเปลี่ยนและสหสัมพันธ์โดยในส่วนของสหสัมพันธ์ $F_C(s)$ สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.28) [23]

$$F_C=\frac{\varepsilon_c^{unif}(n)}{\varepsilon_x^{unif}(n)}\left(1-0.21951s^2+\ldots\right) \qquad (2.28)$$

หลังจากนั้นโคห์นและชาม (Kohn and Sham) [24] ได้ทำการหาค่าต่ำสุดของฟังก์ชันนัลจากสมการที่ (2.16) และได้สมการที่มีรูปร่างคล้ายกับสมการชโรดิงเจอร์ เรียกสมการนี้ว่า สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation) จากแนวคิดนี้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นจึงสามารถนำมาใช้งานได้จริงในทางปฏิบัติ สมการโคห์น-ชามมีรูปแบบดังแสดงในสมการที่ (2.29)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_{eff}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r})=\varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \qquad (2.29)$$

จะเห็นว่าสมการนี้เป็นการแก้ปัญหาของระบบที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ในศักย์ยังผล (Effective potential) $V_{eff}(\vec{r})$ เท่านั้น โดยเทอมศักย์ยังผลนี้ประกอบด้วยเทอมดังแสดงในสมการ (2.30)

$$V_{eff}(\vec{r})=V_{ext}(\vec{r})+V_H(\vec{r})+V_{XC}(\vec{r}) \qquad (2.30)$$

เทอมแรกทางขวามือของสมการ (2.30) คือ ศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียสและอิเล็กตรอน ส่วนเทอมที่สองแทนศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนและเทอมสุดท้ายถูกนิยามเป็นเทอมของการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (Exchange-Correlation) เมื่อพิจารณาสมการโคห์น-ชาม จะพบว่าเราไม่สามารถแก้สมการโดยวิธีทั่วไปได้ เนื่องจากแฮมิลโทเนียนในสมการโคห์น-ชาม ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนก็ขึ้นกับฟังก์ชันคลื่น และการจะได้ฟังก์ชันคลื่นก็จำเป็นจะต้องรู้แฮมิลโทเนียนของระบบก่อน ทำให้วิธีที่เหมาะสมสำหรับการแก้สมการนี้ คือวิธีทำซ้ำ (Iterative) โดยวิธีการเซลคอนซิสแตนฟิลด์ (Self-consistent field) สำหรับขั้นตอนการแก้สมการโคห์น-ชาม เริ่มจากการกระจายฟังก์ชันคลื่น $\varphi_i\left(\vec{r}\right)$ ให้อยู่ในรูปฟังก์ชันฐาน (basis function) ดังสมการ (2.31)

$$\varphi_i\left(\vec{r}\right)=\sum_{\mu}c_{i\mu}\chi_{\mu}\left(\vec{r}\right) \tag{2.31}$$

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

$$n\left(\vec{r}\right)=\sum_{i}\left|\varphi_i(\vec{r})\right|^2 \tag{2.32}$$

จากนั้นจึงนำฐานที่ได้กำหนดไว้ไปสร้างองค์ประกอบของเมทริกซ์ $F_{\mu\nu}$ ซึ่งนิยามโดย

$$F_{\mu\nu}=\int d^3r\chi_{\mu}^{*}\left(\vec{r}\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_{ext}\left(\vec{r}\right)+\int d^3r'\frac{e^2n\left(\vec{r}'\right)}{\left|\vec{r}'-\vec{r}\right|^{\nu}}+V_{xc}\left(\vec{r}\right)\right)\chi\left(\vec{r}\right) \tag{2.33}$$

และสร้างเมทริกซ์ซ้อนทับ (overlap matrix) $S_{\mu\nu}$ จากสมการ

$$S_{\mu\nu}=\int d^3r\chi_{\mu}^{*}\left(\vec{r}\right)\chi_{\nu}\left(\vec{r}\right) \tag{2.34}$$

จากนั้นจึงแก้สมการปัญหาค่าเจาะจงทั่วไป (Generalized eigen value problem)

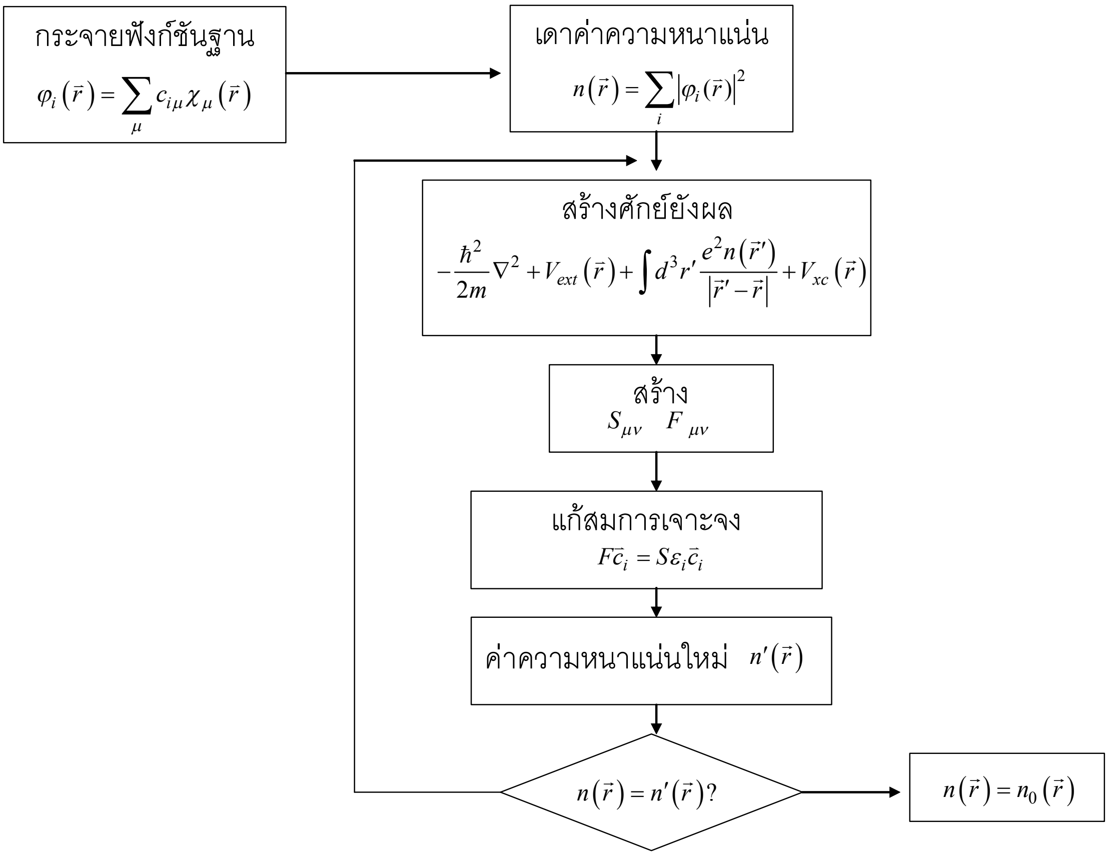
$$F\vec{c}_i=S\varepsilon_i\vec{c}_i \tag{2.35}$$

ซึ่งเขียนในรูปเมทริกซ์ ได้ดังนี้

$$\begin{pmatrix}F_{11} & \cdots & F_{1\nu}\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ F_{\mu1} & \cdots & F_{\mu\nu}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_{i1}\\ \vdots\\ c_{i\nu}\end{pmatrix}=\varepsilon_i\begin{pmatrix}S_{11} & \cdots & S_{1\nu}\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ S_{\mu1} & \cdots & S_{\mu\nu}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_{i1}\\ \vdots\\ c_{i\nu}\end{pmatrix} \tag{2.36}$$

หลังจากการแก้สมการปัญหาค่าเจาะจงทั่วไปแล้วจะได้เซตคำตอบของ $\{c_i\}$ เพื่อนำไปสร้างฟังก์ชั่นคลื่นตัวใหม่ได้จากสมการ (2.31) แล้วจึงทำการรวมฟังก์ชั่นคลื่นทั้งหมดเพื่อให้ได้ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่จากสมการ (2.32) หลังจากนั้นจึงเปรียบเทียบความหนาแน่นอิเล็กตรอนใหม่กับความหนาแน่นอิเล็กตรอนเดิม ถ้าความหนาแน่นมีค่าไม่ต่างจากเดิม ค่าความหนาแน่นนั้นจะเป็นค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น ซึ่งก็คือความหนาแน่นที่แท้จริงของอิเล็กตรอน แล้วจึงนำความหนาแน่นนั้นไปคำนวณหาพลังงานรวมในสถานะพื้นของระบบจาก

สมการที่ (2.16) แต่หากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทั้งสองต่างกัน ต้องมีการปรับปรุงค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนแล้วจึงนำไปสร้างศักย์ยังผลเพื่อเข้าสู่กระบวนการทำซ้ำต่อไปจนกว่าค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนลู่เข้าถึงค่าที่กำหนดไว้ กระบวนการทำซ้ำเช่นนี้เรียกว่าวิธีเซลคอนซิสแตนฟิลด์ สามารถสรุปเป็นแผนภาพได้ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 การทำซ้ำด้วยวิธีเซลคอนซิสแตนฟิลด์

สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ชุดคำสั่งที่ใช้ในการคำนวณคือ CAmbridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [25] ซึ่งทำการคำนวณระบบในลักษณะที่เป็นคาบและมีการใช้เซตฐานเป็นคลื่นระนาบ (plane wave) ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) ดังสมการ

$$\begin{aligned} \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= u_{\vec{k}}(\vec{r})\exp[i\vec{k}.\vec{r}] \\ &= \left\{\sum_{G} c_{\vec{G}} \exp[i\vec{G}.\vec{r}]\right\}\exp[i\vec{k}.\vec{r}] \\ &= \sum_{G} c_{\vec{G}+\vec{k}} \exp[i(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}] \end{aligned} \tag{2.37}$$

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 $\vec{b}_i$ เป็นเวกเตอร์โครงผลึกในปริภูมิส่วนกลับซึ่งมีความสัมพันธ์กับเวกเตอร์โครงผลึกในปริภูมิจริงดังนี้

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2.38)$$

จากสมการ (2.37) พบว่าการที่จะคำนวณผลเฉลย แม้เพียงแค่ใน k point ค่าเดียวต้องทำการรวมค่า $\vec{G}$ ที่เป็นไปได้ในจำนวนไม่จำกัด ซึ่งในทางปฏิบัติแล้วเป็นไปไม่ได้ แต่จากรูปแบบของสมการผลเฉลยนี้ทำให้เราเห็นว่า ผลเฉลยแสดงในรูปคลื่นระนาบซึ่งเหมือนกับในกรณีของการแก้ในสมการชโรดิงเจอร์ ในกรณีของอนุภาคอิสระซึ่งผลเฉลยอยู่ในรูปของพลังงานจลน์

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{G} + \vec{k}\right|^2 \quad (2.39)$$

เมื่อพิจารณาว่าผลเฉลยที่มีพลังงานต่ำจะมีความหมายในทางฟิสิกส์มากกว่าผลเฉลยที่พลังงานสูง ดังนั้นจึงทำการตัดค่าผลรวมแบบไม่จำกัดเทอมในสมการ (2.39) เหลือเพียงผลเฉลยที่มีพลังงานจลน์ต่ำกว่าค่า

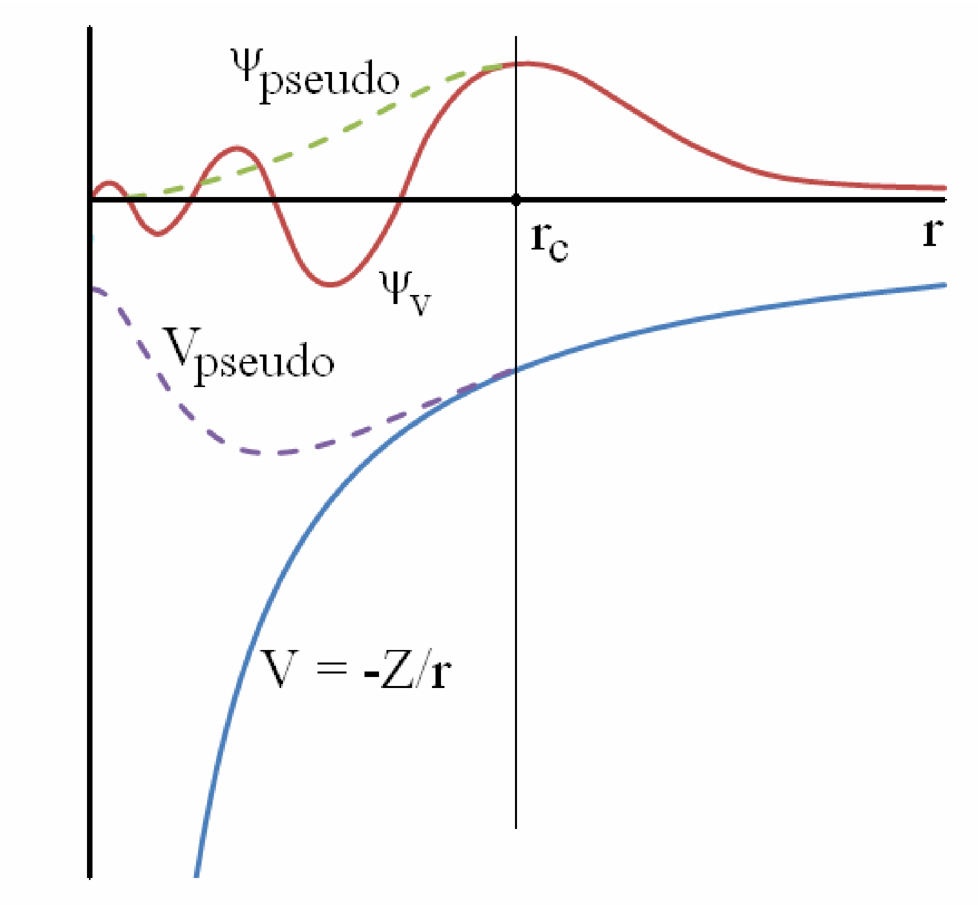
$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m}\vec{G}_{cut}^2 \quad (2.40)$$

การรวมแบบไม่จำกัดเทอม จึงถูกลดรูปเป็น

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\left|\vec{G}+\vec{k}\right| < \vec{G}_{cut}} c_{\vec{G}+\vec{k}} \exp[i(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}] \quad (2.41)$$

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

นอกจากนี้พบว่า ในการแก้สมการโคห์น-ชาม อิเล็กตรอนในบริเวณใกล้นิวเคลียสของอะตอมหรืออิเล็กตรอนวงใน มักไม่มีความเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาเคมีและสมบัติทางฟิสิกส์ของวัสดุ จึงมีการเสนอแนวคิดของศักย์เทียม (pseudopotential) ขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ.1959 โดยการแทนฟังก์ชันคลื่นจริงด้วยฟังก์ชันคลื่นเทียม (pseudo-wavefunction) และแทนศักย์ยังผลด้วยศักย์เทียม เพื่อลดจำนวนคลื่นระนาบที่ต้องใช้ในบริเวณนี้ ลักษณะของศักย์เทียมแสดงดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทุกตัวและศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน(เส้นทึบ) จะถูกประมาณค่าด้วยฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียม (เส้นประ) ที่ระยะ $r < r_c$ ซึ่งเป็นระยะที่พิจารณาว่าอิเล็กตรอนที่ระยะดังกล่าวทำหน้าที่เป็นอิเล็กตรอนแกน (core electron)

หลังจากสามารถคำนวณพลังงานรวมของระบบได้แล้ว ฟังก์ชันคลื่นจากการคำนวณด้วยวิธีเซลคันซิสแตนฟิลด์ยังสามารถนำมาใช้สำหรับการหาตำแหน่งที่เหมาะสมที่สุดของการจัดวางอะตอม ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีพลังงานรวมต่ำสุด คือ ตำแหน่งที่แรงกระทำต่ออะตอมแต่ละตัวเข้าใกล้ศูนย์ เริ่มจากนิยามของแรงซึ่งเขียนได้ตามสมการที่ (2.42)

$$F = -\nabla_R \langle E \rangle \tag{2.42}$$

โดยอาศัยทฤษฎีของเฮลมาน-ฟายแมน (Hellmann-Feynman theorem) สามารถคำนวณแรงที่กระทำต่ออะตอมตัวที่ i ได้ดังสมการที่ (2.43)

$$\begin{aligned}\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \lambda} &= \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \middle| H \middle| \psi \right\rangle + \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle + \left\langle \psi \middle| H \middle| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \\ &= E\left\{ \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \middle| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \right\} + \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle \\ &= E \frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial \lambda} + \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle = \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle \end{aligned} \tag{2.43}$$

โดยพลังงานจะขึ้นกับตัวแปร λ สำหรับในกรณีของการคำนวณแรงระหว่างอะตอม ค่าตัวแปร λ จะแทนระยะห่างระหว่างนิวเคลียส R และเมื่อพิจารณาตัวดำเนินการฮามิลโทเนียนของโคห์น-ชามจากสมการที่ (2.44)

$$\hat{H}(r,R) = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{e-e}(r) + V_{ion-e}(r,R) + V_{XC}(r) + V_{ion-ion}(R) \tag{2.44}$$

จะพบว่ามีเพียงส่วนของพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสและนิวเคลียสกับนิวเคลียสเท่านั้นที่ขึ้นกับตำแหน่งของนิวเคลียส ดังนั้นแรงที่กระทำต่อนิวเคลียสของแต่ละอะตอมจึงคำนวณได้จากสมการ

$$F = -\left\langle \nabla_R V(R) \right\rangle \tag{2.45}$$

การหาโครงสร้างที่อยู่ในสภาวะสมดุลนั้นคือ การหาจุดต่ำสุดของพลังงานรวม ซึ่งวิธีที่นำมาใช้ในการหาจุดต่ำสุดนี้มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี โดยวิธีเหล่านี้จะอาศัยข้อมูลจากแกรเดียนของพลังงานเพื่อใช้ในการค้นหาสำหรับจุดต่ำสุดของพลังงาน สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ได้เลือกวิธีของบรอยเดน-เฟลทเชอร์-โกลด์ฟาร์ด-ชาโน (BFGS, Broyden-Fletcher-Goldfard-Shanno) [26] มาทำการคำนวณ

2.3 **การวิเคราะห์ประชากรของมุลลิแกน** (Mulliken population analysis)

เนื่องจากเซตฐานแบบคลื่นระนาบที่ใช้ในการคำนวณมีลักษณะที่กระจาย ไม่จำกัดอยู่เฉพาะบริเวณรอบๆอะตอม จึงไม่สามารถนำมาคำนวณสัดส่วนของอิเล็กตรอนในบริเวณรอบๆ อะตอมได้ ดังนั้นในการคำนวณจึงจะคำนวณภาพฉาย (projection) ของเซตฐานแบบคลื่นระนาบลงบนเซตฐานของออร์บิทอลเชิงอะตอม (atomic orbital wave function) โดยใช้ วิธีการวิเคราะห์ประชากรของมุลลิแกน (Mulliken population analysis) [27, 28] ซึ่งประจุในอะตอม A แสดงดังสมการที่ (2.46)

$$Q_M(A) = \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}} \sum_{\mu}^{onA} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}(\vec{k}) S_{\nu\mu}(\vec{k}) \tag{2.46}$$

และอิเล็กตรอนที่ซ้อนทับอยู่ระหว่างอะตอม A และอะตอม B แสดงดังสมการที่ (2.47)

$$n_M = \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}} \sum_{\mu}^{onA} \sum_{\nu}^{onB} 2P_{\mu\nu}(\vec{k}) S_{\nu\mu}(\vec{k}) \tag{2.47}$$

โดยที่ $S_{\nu\mu}(\vec{k})$ คือ เมทริกซ์การซ้อนทับ (overlap matrix) ของเซตฐานที่เป็นแบบออร์บิทอลเชิงอะตอม $\left|\phi_\mu(\vec{k})\right\rangle$ เขียนได้เป็น

$$S_{\nu\mu}(\vec{k}) = \left\langle \phi_\nu(\vec{k}) \middle| \phi_\mu(\vec{k}) \right\rangle \tag{2.48}$$

และ $P_{\mu\nu}(\vec{k})$ แสดงดังสมการที่ (2.49)

$$P_{\mu\nu}(\vec{k}) = \left\langle \phi^\mu(\vec{k}) \middle| \hat{\rho}(\vec{k}) \middle| \phi^\nu(\vec{k}) \right\rangle \tag{2.49}$$

เมื่อ $\hat{\rho}(\vec{k})$ ในสมการที่ (2.49) คือ ตัวดำเนินการความหนาแน่น (density operator)

$$\hat{\rho}(\vec{k}) = \sum_{\alpha}^{occ} n_\alpha \left|\chi_\alpha(\vec{k})\right\rangle \left\langle \chi^\alpha(\vec{k})\right| \quad (2.50)$$

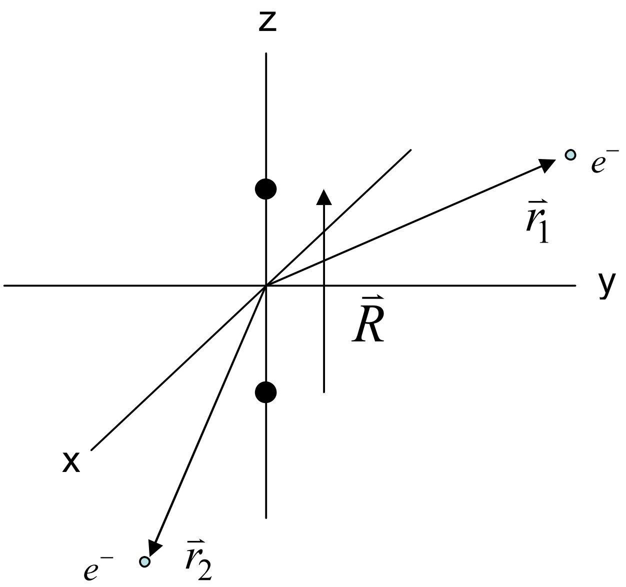
โดยที่ n_α แทนการครอบครองออร์บิทอลของสถานะคลื่นระนาบ มีค่า $n_\alpha = 1,2$ และ $\left|\chi_\alpha(\vec{k})\right\rangle$ เป็นการกระทำของตัวดำเนินการภาพฉายลงบนสถานะของคลื่นระนาบ $\hat{p}(\vec{k})\left|\psi_\alpha(\vec{k})\right\rangle$ โดยตัวดำเนินการภาพฉายนิยามได้ดังนี้

$$\hat{p}(\vec{k}) = \sum_{\mu} \left|\phi_\mu(\vec{k})\right\rangle \left\langle \phi^\mu(\vec{k})\right| \quad (2.51)$$

และสำหรับค่า $w_{\vec{k}}$ ในสมการที่ (2.46) และสมการที่ (2.47) จะเป็นตัวถ่วงน้ำหนักที่ขึ้นกับค่า k-point ในบริลลูอินโซน

2.4 **ทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล** (Molecular Orbital Theory)

การศึกษาการสร้างพันธะกันระหว่างอะตอมตามทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุลมีความจำเป็นต่อการนำมาอธิบายแนวโน้มของสมบัติต่างๆที่คำนวณได้จากคลัสเตอร์ ในขั้นต้นนี้เริ่มจากการพิจารณาระบบโมเลกุลของไฮโดรเจนซึ่งสามารถใช้หลักการแปรผัน (Variational Principle) มาทำการแก้ปัญหา



ภาพที่ 2.6 ระบบโมเลกุลไฮโดรเจน

โดยแฮมิลโทเนียนของระบบสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2 Z}{|\vec{r}_1|} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2 Z}{|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2 Z^2}{\vec{R}} \quad (2.52)$$

สำหรับการแก้ปัญหานี้จะถือว่าอิเล็กตรอนไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน และอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสมีค่าคงที่จึงสามารถแยกคิดแล้วนำมารวมในภายหลังได้ แฮมิลโทเนียนที่ใช้ในการคำนวณจึงสามารถเขียนได้ในรูปผลรวมของแฮมิลโทเนียนของอิเล็กตรอนเดี่ยวสองตัวที่ไม่มีอันตรกิริยาต่อกันดังสมการที่ (2.53)

$$\hat{H}^{elec} = \hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2) \tag{2.53}$$

โดยที่

$$\hat{h}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2 Z}{\left|\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}\right|} - \frac{e^2 Z}{\left|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}\right|} \tag{2.54}$$

เราสามารถหาผลเฉลยของระบบโดยการแก้สมการชโรดิงเจอร์ของ $\hat{h}(\vec{r})$ จากสมการที่ (2.55)

$$\hat{h}\varphi(\vec{r}) = \varepsilon\varphi(\vec{r}) \tag{2.55}$$

การจะแก้สมการนี้สามารถทำได้โดยใช้หลักการแปรผัน โดยการสร้างฟังก์ชั่นคลื่นจากการกระจายฟังก์ชันฐาน $\chi_\mu(\vec{r})$ ดังสมการ

$$\tilde{\varphi}_i(\vec{r}) = \sum_\mu c_{i\mu}\chi_\mu(\vec{r}) \tag{2.56}$$

จากนั้นจึงทำการหาเมทริกซ์ซ้อนทับและเมทริกซ์แฮมิลโทเนียนแกน (core hamiltonian matrix) จากสมการที่ (2.57) และ (2.58)

$$S_{\mu\nu} = \int d^3r\,\chi^*_\mu(\vec{r})\chi_\nu(\vec{r}) \tag{2.57}$$

$$h_{\mu\nu} = \int d^3r\,\chi^*_\mu(\vec{r})\hat{h}(\vec{r})\chi_\nu(\vec{r}) \tag{2.58}$$

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)

$$h\vec{c}_i = S\tilde{\varepsilon}_i\vec{c}_i \tag{2.59}$$

พลังงานที่คำนวณออกมาได้คือพลังงานที่เกิดจากการสมมุติฟังก์ชั่นคลื่นในตอนแรก พลังงานนี้จึงไม่ใช่พลังงานที่แท้จริงของระบบ สำหรับระบบไฮโดรเจนอะตอมนี้จะสามารถคำนวณพลังงานออกมาได้สองค่าดังนี้

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

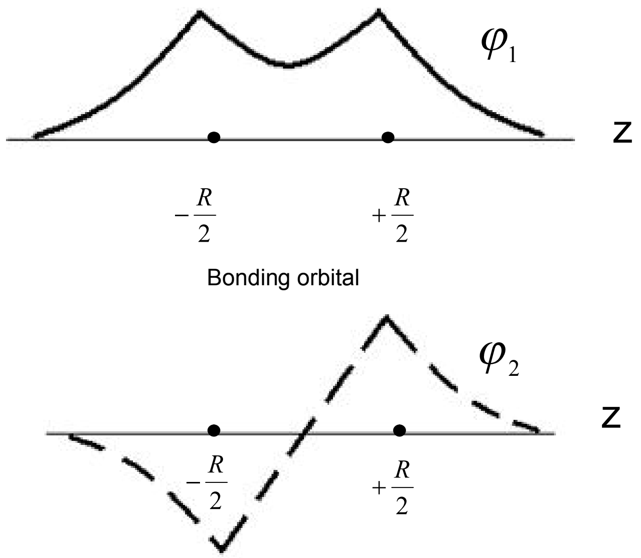
โดยมีเวกเตอร์ $\vec{c}_1$ และ $\vec{c}_2$ ที่สอดคล้องกับค่าพลังงานทั้งสองดังนี้

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

ดังนั้นสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นของระบบนี้ได้สองแบบคือ

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

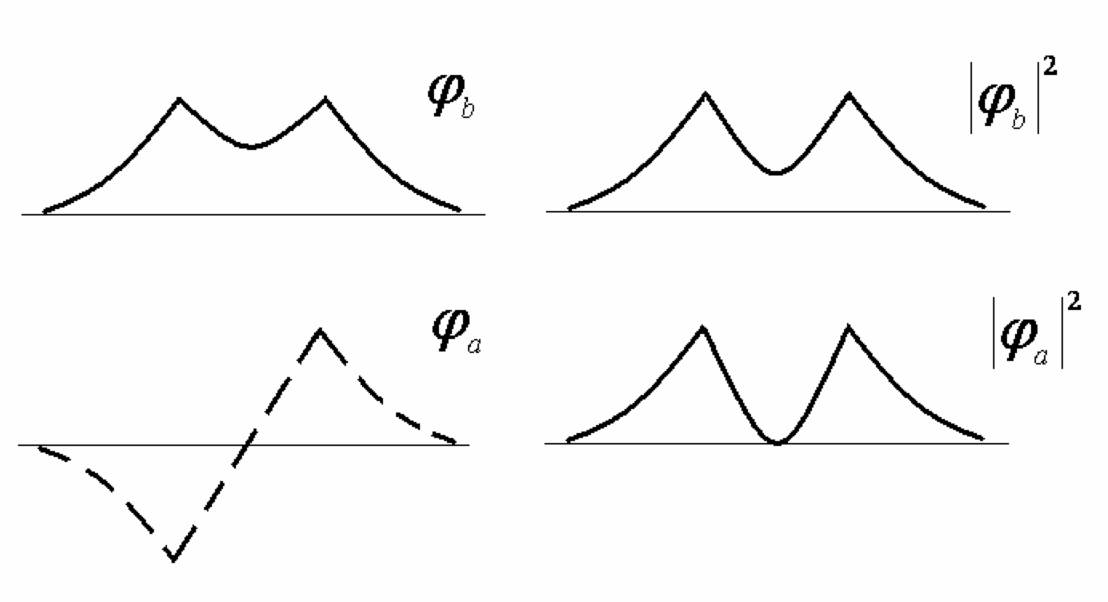
เมื่อ N_1 และ N_2 คือ ค่านอร์มัลไลซ์ ของฟังก์ชันคลื่น $\tilde{\varphi}_1$ และ $\tilde{\varphi}_2$ ตามลำดับเมื่อนำฟังก์ชันคลื่นทั้งสองมาวาดกราฟจะได้กราฟดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 ฟังก์ชันคลื่นแบบสร้างพันธะและฟังก์ชันคลื่นแบบทำลายพันธะ

จากภาพที่ 2.7 กราฟเส้นทึบแสดงถึงฟังก์ชันคลื่นที่มาจาก $\tilde{\varphi}_1$ เรียกฟังก์ชันคลื่นลักษณะนี้ว่าออร์บิทอลแบบสร้างพันธะ (bonding orbital) เนื่องจากมีกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนอยู่ระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองทำให้สามารถเกิดการสร้างพันธะเคมีได้ ส่วนฟังก์ชันคลื่นที่แสดงเป็นเส้นประสอดคล้องกับ $\tilde{\varphi}_2$ จะเรียกว่าออร์บิทอลแบบทำลายพันธะ (anti-bonding orbital) เนื่องจากบริเวณกึ่งกลางระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองจะไม่สามารถพบฟังก์ชันคลื่นได้แสดงว่าโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนอยู่ระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองเท่ากับศูนย์ การที่จะทราบว่าอะตอมจะสามารถสร้างพันธะได้หรือไม่ขึ้นอยู่กับค่าพลังงานที่คำนวณได้ทั้งสอง กล่าวคือพิจารณาว่าค่าพลังงานที่เป็นของฟังก์ชันคลื่นแบบสร้างพันธะหรือแบบทำลายพันธะจะมีค่าต่ำกว่ากัน หากฟังก์ชันคลื่นแบบสร้างพันธะมีพลังงานที่ต่ำกว่าจะทำให้ทราบว่าอะตอมสามารถเกิดพันธะได้ ในทางกลับกันถ้าฟังก์ชันคลื่นแบบทำลายพันธะมีค่าพลังงานที่ต่ำกว่าก็หมายความว่าอะตอมจะ

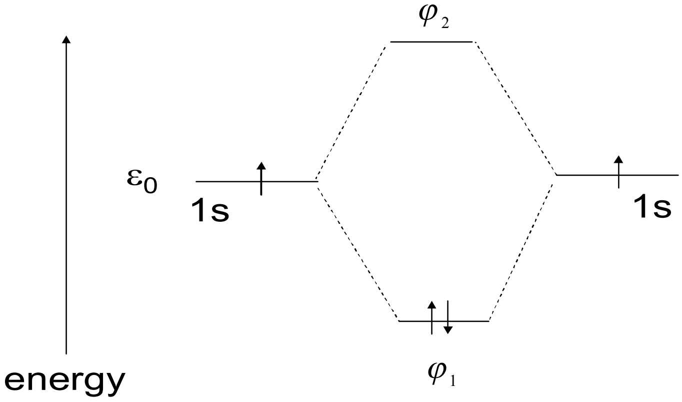
ไม่สามารถสร้างพันธะกันได้ โดยค่าความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนในโมเลกุลไฮโดรเจนสำหรับออร์บิทอลทั้งสองชนิดแสดงดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 ความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนในบริเวณต่างๆของฟังก์ชันคลื่นแบบสร้างพันธะและฟังก์ชันคลื่นแบบทำลายพันธะ

จากภาพที่ 2.8 จะเห็นได้ว่าเมื่อหาโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสอง ในกรณีที่เป็นออร์บิทอลแบบสร้างพันธะจะพบโอกาสที่จะมีอิเล็กตรอนอยู่ระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองในลักษณะการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน จึงสามารถตีความฟังก์ชันคลื่นแบบนี้เป็นการสร้างพันธะในโมเลกุลได้ แต่เมื่อพิจารณาฟังก์ชันคลื่นที่เป็นแบบทำลายพันธะจะเห็นว่าไม่มีโอกาสที่จะมีฟังก์ชันคลื่นทะลุไปสู่อะตอมข้างเคียงได้เลย จึงสามารถตีความฟังก์ชันคลื่นแบบนี้เป็นการทำลายพันธะในโมเลกุลได้

เมื่อพิจารณาในส่วนของพลังงาน แผนภาพพลังงานของการสร้างพันธะในโมเลกุลสามารถแสดงได้ดังภาพที่ 2.9 เมื่อพลังงานในสถานะพื้นของอะตอมมีค่าเท่ากับ ε_0



ภาพที่ 2.9 แผนภาพพลังงานของการสร้างพันธะในโมเลกุลไฮโดรเจน

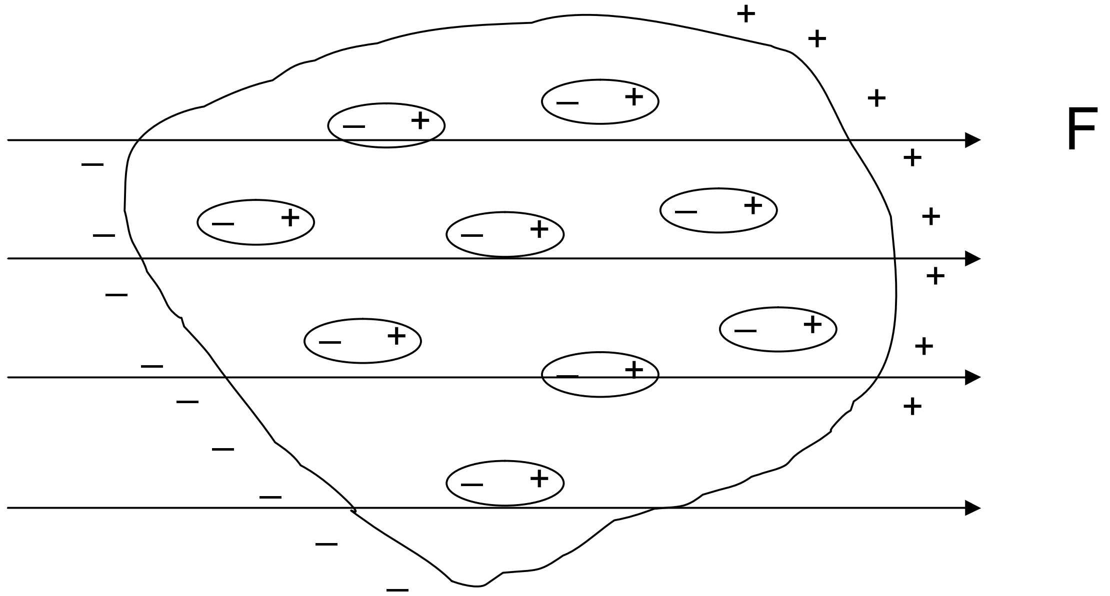
เมื่ออะตอม 2 อะตอมเข้าใกล้กันจะทำให้เกิดการรบกวนซึ่งกันและกันทำให้ระดับพลังงานของอะตอมทั้งสองมีการเลื่อนตำแหน่งไปจากเดิม ระดับพลังงานที่เกิดขึ้นใหม่นี้เรียกว่า ออร์บิทอลเชิงโมเลกุล ซึ่งการเกิดพันธะระหว่างอะตอมจะเป็นการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันในออร์บิทอลนี้ โดยอิเล็กตรอนจะเติมลงไปในออร์บิทอลแบบสร้างพันธะก่อนเนื่องจากมีพลังงานต่ำกว่าและการเติมอิเล็กตรอนนี้ต้องเป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี เมื่ออิเล็กตรอนในออร์บิทอลแบบสร้างพันธะเต็มแล้วอิเล็กตรอนตัวต่อไปจึงจะเข้าไปครอบครองในออร์บิทอลแบบทำลายพันธะ โดยสัดส่วนของการครอบครองออร์บิทอลแบบทำลายพันธะนี้มีผลทำให้ความเสถียรของพันธะลดลง

2.5 **โพลาไรเซบิลิตี้** (polarizability)

เมื่อทำการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของคลัสเตอร์ในโครงสร้างแบบต่างๆแล้ว หากพบว่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของโครงสร้างมีค่าใกล้เคียงกันอาจสามารถแยกแยะความแตกต่างของคลัสเตอร์เหล่านั้นได้โดยพิจารณาความสามารถในการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าหรือค่าโพลาไรเซบิลิตี้ของคลัสเตอร์นั้นๆ

โพลาไรเซบิลิตี้ คือ ปริมาณที่บ่งบอกถึงความสามารถที่จะตอบสนองของสารเมื่อสสารนั้นอยู่ในสนามไฟฟ้า สำหรับสารไดอิเล็กตริก (dielectric) อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่ในอะตอมได้อย่างอิสระ ถ้าประจุลบกระจายอย่างสมมาตรรอบๆนิวเคลียสที่ประกอบด้วยประจุบวก อะตอมของสารนี้จะมีไดโพลโมเมนต์เป็นศูนย์ แต่เมื่ออะตอมอยู่ในสนามไฟฟ้า สนามไฟฟ้าจะแยกนิวเคลียสและอิเล็กตรอนออกจากกัน โดยนิวเคลียสจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางเดียวกับสนาม และอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงข้าม ถ้าสนามไฟฟ้ามีความเข้มมากพอจะสามารถดึงประจุ

ทั้งสองจนแยกกันอย่างสมบูรณ์เรียกว่า เกิดการไอออนไนซ์ แต่เมื่อสนามไฟฟ้ามีความเข้มไม่เพียงพอที่จะแยกนิวเคลียสและอิเล็กตรอนออกจากกันอย่างสมบูรณ์จุดศูนย์กลางของประจุบวกและประจุลบ จะถูกแยกจากกันและมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกันเรียกว่า เกิดการโพลาไรซ์ ซึ่งแสดงได้ดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 การเกิดโพลาไรเซชันในสารไดอิเล็กตริก

จากการเกิดโพลาไรซ์นี้การแยกตัวของกลุ่มประจุลบและบวกจะส่งผลให้เกิดเป็นไดโพลโมเมนต์เล็กๆ $\vec{p}$ ชี้ในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า $\vec{F}$ โดยความสัมพันธ์ของไดโพลและสนามไฟฟ้าเป็นดังสมการที่ (2.60)

$$\vec{p} = \alpha \vec{F} \tag{2.60}$$

เรียก α ว่าโพลาไรเซบิลิตี้ของอะตอม

สำหรับในโมเลกุล สมมาตรมักจะไม่เป็นทรงกลม ทำให้ค่าโพลาไรเซบิลิตี้ขึ้นอยู่กับทิศทางของสนามซึ่งสัมพัทธ์กับแกนในโมเลกุล โดยความสัมพันธ์ระหว่างไดโพลโมเมนต์กับสนามไฟฟ้าจะเป็นไปดังสมการที่ (2.61)

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} \tag{2.61}$$

จากสมการ (2.61) โพลาไรเซบิลิตี้จะแยกออกเป็น 9 องค์ประกอบ ซึ่งเปลี่ยนแปลงตามแกนอ้างอิงของโมเลกุลในสารนั้น และเมื่อไดโพลโมเมนต์เล็กๆนี้ เรียงตัวในทิศตามสนามไฟฟ้าอย่างเป็นระเบียบจะเรียกว่าเกิดการโพลาไรเซชัน (polarization) การคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้นี้สามารถคำนวณได้จากจากสมการที่ (2.62) [29]

$$\alpha_{ij} = -\frac{\partial^2 E(\vec{F})}{\partial \vec{F}_i \partial \vec{F}_j} \tag{2.62}$$

เมื่อ E คือพลังงานรวมของระบบและ $\vec{F}$ คือสนามไฟฟ้าตามแนวต่างๆระบุโดยดัชนี $i, j = x, y, z$ อย่างไรก็ตามสมการที่ (2.62) นี้ไม่สามารถคำนวณได้โดยตรงด้วยทฤษฏีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น จึงจำเป็นต้องมีทฤษฏีที่ช่วยในการประมาณการรบกวนต่อระบบเข้ามาประกอบด้วย เรียกทฤษฏีนี้ว่า ทฤษฏีการรบกวนฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional perturbation theory – DFPT) สำหรับในกรณีนี้สนามที่รบกวนระบบเป็นสนามไฟฟ้า เมื่อระบบถูกรบกวนจากสนามไฟฟ้าภายนอกค่าศักย์ไฟฟ้าจะสามารถเขียนได้เป็น

$$V_{ext} = V_{ext}^{(0)} + \lambda V_{ext}^{(1)} + \lambda^2 V_{ext}^{(2)} + \ldots \tag{2.63}$$

โดยที่ λ คือ พารามิเตอร์ต่อเนื่องที่แปรค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 บ่งบอกถึงการรบกวนระบบ นอกจากนี้ปริมาณอื่นๆก็จะสามารถกระจายได้ในลักษณะเดียวกัน ได้แก่ พลังงานรวม โคห์น-ชาม ออร์บิทอล ความหนาแน่น พลังงานของอิเล็กตรอนเดี่ยวและแฮมิลโทเนียน

พลังงานที่เกิดจากการรบกวน หาได้จากการหาค่าต่ำสุดของเทอมการรบกวนอันดับที่ 2 โดยในโปรแกรม CASTEP ค่าพลังงานนี้สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (2.64)

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_n \left[\left\langle \varphi_n^{(1)} \middle| H^{(0)} - \varepsilon_n^{(0)} \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle + \left\langle \varphi_n^{(1)} \middle| V^{(1)} \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle + \left\langle \varphi_n^{(0)} \middle| V^{(1)} \middle| \varphi_n^{(1)} \right\rangle \right] + \\ &\frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} n^{(1)}(\vec{r}) n^{(1)}(\vec{r}') + \sum_n \left\langle \varphi_n^{(0)} \middle| V^{(2)} \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle \end{aligned} \tag{2.64}$$

เมื่อตัวยก (superscript) 0 แทนสถานะพื้น ที่ไม่มีการรบกวน ส่วนเลข 1 และ 2 แทนการรบกวนอันดับที่ 1 และ 2 ตามลำดับ โดยเซตฐานของออร์บิทอลที่ถูกรบกวนในอันดับที่ 1 แสดงดังสมการที่ (2.65)

$$\left| \varphi_n^{(1)} \right\rangle = \sum_{n \neq k} \left| \varphi_k^{(0)} \right\rangle \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{2.65}$$

เมื่อ V_{kn} แสดงดังสมการที่ (2.66)

$$V_{kn} = \left\langle \varphi_k^{(0)} \middle| V \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle \tag{2.66}$$

โดยที่ $V^{(1)}$ และ $V^{(2)}$ หาได้จากสมการที่ (2.67) และ (2.68) ตามลำดับ

$$V^{(1)} = \left\langle \varphi_n^{(0)} \middle| V \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle \tag{2.67}$$

$$V^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\left| V_{nk} \right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{2.68}$$

โดยตัวแปรที่อยู่ในสถานะพื้นจะไม่ถูกรบกวน สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.69)

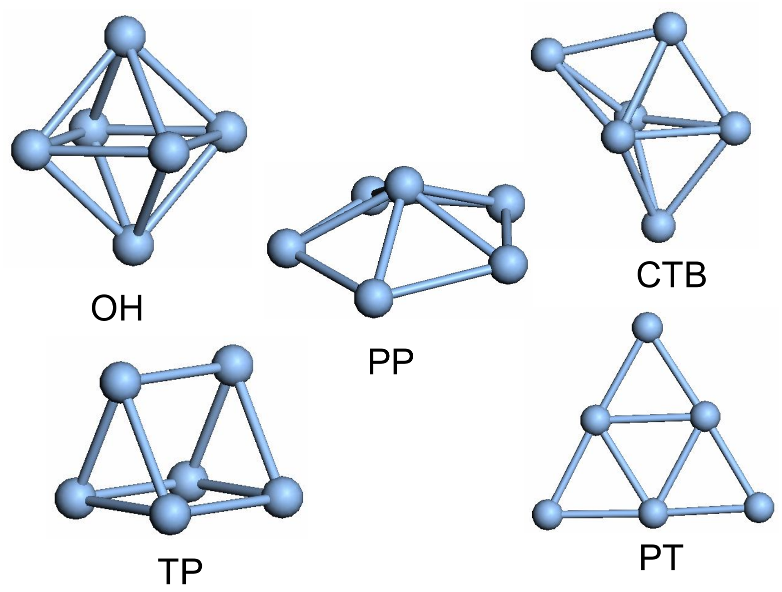
$$H^{(0)} \left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle = \varepsilon_n^{(0)} \left| \varphi_n^{(0)} \right\rangle \tag{2.69}$$

เมื่อได้พลังงานจากการรบกวนมาแล้วจึงนำไปรวมกับพลังงานที่สถานะพื้นจะได้พลังงานรวมเป็นฟังก์ชันของสนามไฟฟ้า แล้วจึงนำค่าพลังงานนี้ไปคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้จากสมการที่ (2.62) ต่อไป

บทที่ 3

รายละเอียดการคำนวณ

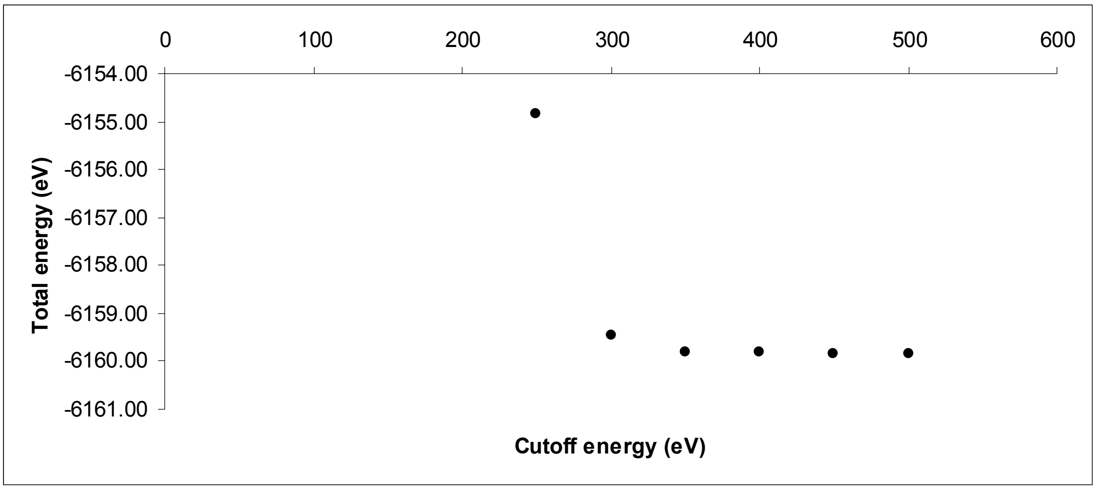
ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดการคำนวณสมบัติต่างๆ ของคลัสเตอร์และวัสดุขนาดใหญ่ ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้คำนวณปริมาณต่างๆโดยใช้โปรแกรม CAmbridge Serial Total Energy Package (CASTEP) การประมาณฟังก์ชันนัลแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ซึ่งเป็นการประมาณผลของพลังงานศักย์ที่เกิดจากหลักการกีดกันของเพาลีและสหสัมพันธ์ (correlation) ระหว่างอิเล็กตรอน เลือกใช้แบบผลต่างทั่วไป (GGA-Generalized Gradient Approximation) ที่พัฒนาโดย Perdew, Burke และ Ernzerhof (PBE) โดยฟังก์ชันนัลดังกล่าวจะพิจารณาทั้งในส่วนของตำแหน่งและความชัน (gradient) ของความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพื่อนำไปคำนวณค่าพลังงาน เลือกการคำนวณแบบไม่คิดผลการโพลาไรซ์ของสปิน (non-spin polarized) และไม่คิดผลของสัมพัทธภาพ (relativistic effect) การคำนวณจะหยุดเมื่อแรงที่กระทำต่อแต่ละอะตอมมีค่าน้อยกว่า 0.05 eV/Å ซึ่งถือว่าเป็นจุดที่โครงสร้างอยู่ในสภาวะสมดุล และค่าความแตกต่างของพลังงานระหว่างขั้นตอนการคำนวณต่ำกว่า 2×10^{-5} eV/atom สำหรับโครงสร้างเริ่มต้นที่ใช้ในการคำนวณจะมีหลากหลายแบบ แต่หลังจากการหาโครงสร้างที่เหมาะที่สุดแล้วจะเลือกโครงสร้างจากการคำนวณมาเพียง 5 แบบ คือ พีระมิดฐานห้าเหลี่ยม (PP), พีรามิดคู่สามหน้ารูปหมวก (CTB), ทรงแปดหน้า (OH), สามเหลี่ยมแบนราบ (PT) และ ปริซึมฐานสามเหลี่ยม (TP) ดังแสดงในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 โครงสร้าง 5 แบบของคลัสเตอร์ ขนาด 6 อะตอม ที่เลือกมาใช้ในการคำนวณ

สำหรับในส่วนของการเลือกค่าพลังงานคัทออฟฟ์ (cutoff energy) จะทำการทดสอบการลู่เข้าของค่าพลังงานรวมในการคำนวณ โดยเลือกโครงสร้าง PP ในคลัสเตอร์ของเงินมาเป็น

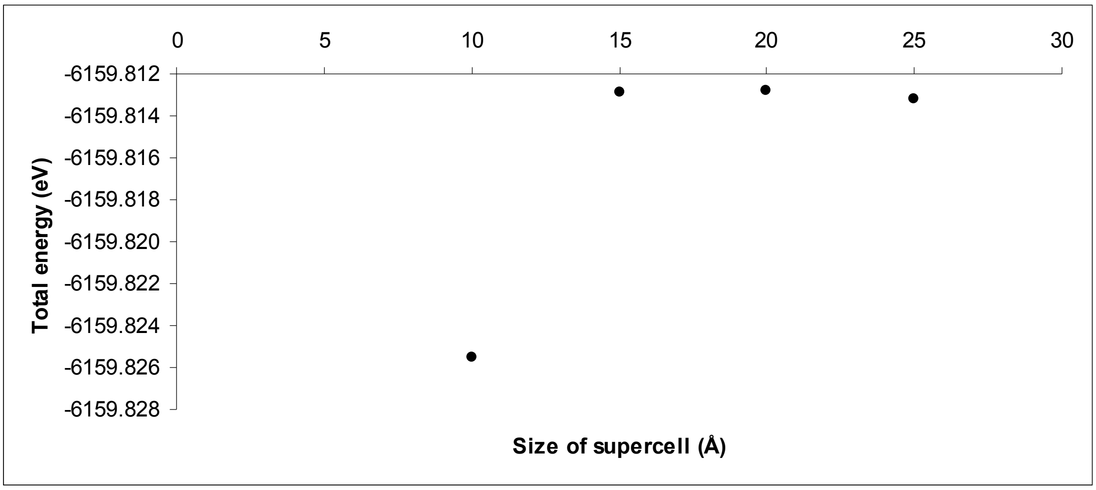
ตัวแทนในการทดสอบทั้งนี้เนื่องจากทั้ง 5 โครงสร้างมีจำนวนอะตอมเท่ากัน สำหรับการเปลี่ยนค่าพลังงานคัทออฟฟ์จะเริ่มจาก 250 eV เพิ่มขึ้นทีละ 50 eV จนถึง 500 eV โดยใช้ค่า k point เป็น 3×3×3 และใช้ซุปเปอร์เซลล์ (super cell) ขนาด 10×10×10 $Å^3$ ได้ผลดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 กราฟการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนแปลงพลังงานคัทออฟฟ์

จากภาพที่ 3.2 แกนตั้งคือพลังงานรวม ส่วนแกนนอนคือค่าพลังงานคัทออฟฟ์ที่เลือกใช้ จะเห็นว่าค่าพลังงานรวมเริ่มลู่เข้าเมื่อใช้พลังงานคัทออฟฟ์ประมาณ 360 eV ซึ่งเป็นค่าพลังงานที่มีการกระจายจำนวนเซตฐาน (basis set) เพียงพอต่อการคำนวณแล้ว 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 $Å^3$ โดยเพิ่มค่าความยาวด้านของซุปเปอร์เซลล์นี้ทุกด้านพร้อมกัน ครั้งละ 5 Å ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 กราฟการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวมเมื่อเปลี่ยนแปลงขนาดของซุปเปอร์เซลล์

จากภาพที่ 3.3 แกนตั้ง คือพลังงานรวมของคลัสเตอร์ ส่วนแกนนอน คือความยาวด้านของซุปเปอร์เซลล์ จะเห็นได้ว่าค่าความยาวด้านของซุปเปอร์เซลล์ เริ่มลู่เข้าตั้งแต่ 15 Å 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 3.1

$$E_b = E_{tot}^{free-atom} - E_{tot}^{lowest} \tag{3.1}$$

จากสมการ (3.1) $E_{tot}^{free-atom}$ คือพลังงานของอะตอมเดี่ยวในธาตุที่ทำการศึกษา ส่วน E_{tot}^{lowest} คือพลังงานเฉลี่ยของหนึ่งอะตอมในคลัสเตอร์

เมื่อทราบค่าพิกัดของอะตอมที่อยู่ในตำแหน่งสมดุลซึ่งคำนวณได้จากโปรแกรมแล้ว ค่าพิกัดนี้จะแสดงอยู่ในรูปตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน (fractional coordinate) ในการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยทำได้โดยนำค่าตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วนที่ได้นี้มาคูณกับขนาดของซุปเปอร์เซลล์เพื่อให้ได้ตำแหน่งที่แท้จริงของอะตอมบนซุปเปอร์เซลล์ จากนั้นจึงนำตำแหน่งอะตอมที่ได้ไปคำนวณหาค่า d_{ij} จากสมการที่ (3.2)

$$d_{ij} = \sqrt{\left(x_i - x_j\right)^2 + \left(y_i - y_j\right)^2 + \left(z_i - z_j\right)^2} \tag{3.2}$$

เมื่อได้ค่า d_{ij} แล้วจึงทำการคำนวณหาความยาวพันธะเฉลี่ยของอะตอมในคลัสเตอร์ d_{av}^i จากสมการที่ (3.3) [2]

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp\left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i}\right)^6\right]}{\sum_j \exp\left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i}\right)^6\right]} \tag{3.3}$$

เมื่อ d_{ij} คือ ระยะทางระหว่างอะตอมตัวที่ i และอะตอมตัวที่ j โดยค่า d_{ij} ที่สั้นที่สุดจะถูกนำไปใช้เป็นค่าเริ่มต้นสำหรับค่า d_{av}^i จากสมการที่ (3.3) จะเห็นว่าการหาค่าเฉลี่ยของความยาวพันธะสำหรับอะตอมแต่ละตัวด้วยวิธีนี้ ฟังก์ชันเลขชี้กำลัง (exponential function) จะเป็นฟังก์ชันที่กำหนดน้ำหนัก (weight) ของระยะทางระหว่างอะตอมที่นำมาเฉลี่ย คือ เมื่อระยะทางระหว่างอะตอมมีค่ามาก ค่าฟังก์ชันเลขชี้กำลังนี้จะมีค่าน้อย แต่ในทางกลับกัน เมื่อระยะทางระหว่าง

อะตอมมีค่าน้อยฟังก์ชันเลขชี้กำลังนี้มีค่ามาก ซึ่งเป็นไปตามสมบัติทางฟิสิกส์ คือ เมื่อระยะทางระหว่างอะตอมมีค่าน้อยกว่า แรงทางไฟฟ้าที่ดึงดูดกันจะมีค่ามากจึงเกิดเป็นพันธะได้มากกว่าการที่อะตอมแต่ละอะตอมอยู่ห่างกันนั่นเอง จากนั้นจึงทำการเฉลี่ยค่า d_{av}^{i} ตามสมการที่ (3.4) เพื่อหาค่าความยาวพันธะเฉลี่ย

$$d_{av} = \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{6} d_{av}^{i} \tag{3.4}$$

สำหรับการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ (polarizability) จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแปลงการกำหนดค่าบางประการ เนื่องจากโปรแกรมที่ใช้สำหรับการคำนวณจะรองรับการคำนวณที่เกี่ยวกับการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าเมื่อมีการตั้งค่าตามที่กำหนดเท่านั้น โดยชนิดของศักย์เทียมเลือกใช้แบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ (norm-conservative psuedopotential) ซึ่งมีเงื่อนไขบังคับให้ฟังก์ชันคลื่นเทียมที่ใช้แทนอิเล็กตรอนแกน (core electron) ต้องมีขนาดเท่ากับฟังก์ชันคลื่นจริง แทนที่ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟท์ (ultrasoft psuedopotential) ซึ่งไม่มีเงื่อนไขกำหนดขนาดของฟังก์ชันคลื่นเทียม โดยจะเป็นการสร้างฟังก์ชันคลื่นระนาบเทียมที่มีค่าพลังงานคัทออฟฟ์น้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ การคำนวณมีการกำหนดให้อิเล็กตรอนมีตำแหน่งอยู่ในบริเวณใกล้นิวเคลียสและการคำนวณแบบนี้จะสามารถทำได้เมื่อไม่คิดผลการโพลาไรซ์ของสปินในอิเล็กตรอนเท่านั้น

ในส่วนของการคำนวณในวัสดุขนาดใหญ่ เนื่องจากในวัสดุขนาดใหญ่ต่างชนิดกันจะมีโครงสร้างของผลึกและเซลล์หน่วยที่มีความแตกต่างกันมาก ทำให้การกำหนดค่า k point และค่าพลังงานคัทออฟฟ์ไม่สามารถใช้ค่าร่วมกันได้ทั้งหมด จึงเลือกใช้ค่าแนะนำจากโปรแกรมดังแสดงในตารางที่ 3.1

ธาตุ/พารามิเตอร์	**พลังงานคัทออฟฟ์** (eV)	**ขนาด** k point	**จำนวน** k point
Y	260	8×8×4	20
Zr	245	9×9×6	36
Nb	320	8×8×8	20
Mo	290	8×8×8	20
Tc	290	11×11×6	48
Ru	300	11×11×6	48
Rh	280	8×8×8	20
Pd	300	6×6×6	10
Ag	300	6×6×6	10
Cd	260	10×10×4	28
Cu	290	8×8×8	20

ตารางที่ 3.1 พลังงานคัทออฟฟ์ ขนาด k point และ จำนวน k point ที่ใช้คำนวณในวัสดุขนาดใหญ่

ในการคำนวณ สำหรับการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในวัสดุขนาดใหญ่ต้องทำการเปลี่ยนแปลงศักย์เทียมเป็นแบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟและกำหนดให้ตำแหน่งของอิเล็กตรอนอยู่ใกล้กับนิวเคลียสเช่นเดียวกันกับที่ใช้ในการคำนวณในคลัสเตอร์

บทที่ 4

ผลการคำนวณและวิเคราะห์

ในบทนี้จะแบ่งเนื้อหาเป็น 2 ส่วน โดยในตอนที่ 4.1 จะกล่าวถึงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติเชิงโครงสร้างของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุโลหะแถว 4d อันประกอบด้วยความยาวพันธะเฉลี่ยและพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม รวมถึงการครอบครองออร์บิทอลของอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยสำหรับคลัสเตอร์กลุ่มนี้ด้วย ในตอนที่ 4.2 จะทำการศึกษาสมบัติต่างๆอย่างละเอียดยิ่งขึ้นในคลัสเตอร์ของ Cu, Ag และ Au โดยนอกจากสมบัติที่ได้ทำการคำนวณเช่นเดียวกับในตอนที่ 4.1 แล้ว ในส่วนนี้จะคำนวณการครอบครองออร์บิทอลของอิเล็กตรอนสำหรับอะตอมแต่ละตัวเพื่อตรวจสอบการเกิดพันธะในคลัสเตอร์ คำนวณค่าการซ้อนทับของฟังก์ชันคลื่นระหว่างอะตอมเพื่อจะบ่งบอกถึงความแข็งแรงของพันธะระหว่างอะตอมต่างๆและการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในโครงสร้าง 2D และ 3D เพื่อประโยชน์ในการแยกแยะโครงสร้างเหล่านี้ออกจากกัน สำหรับความแม่นยำในการคำนวณ ค่าความผิดพลาดของการคำนวณพลังงานรวมซึ่งเกิดจากการเลือกใช้พลังงานคัทออฟฟ์ที่แสดงในภาพที่ 3.2 พบว่าความแตกต่างของพลังงานรวมที่คำนวณได้เมื่อเลือกใช้พลังงานคัทออฟฟ์ 400 eV เปรียบเทียบกับพลังงานรวมที่คำนวณได้จากการเลือกพลังงานคัทออฟฟ์ที่สูงขึ้นคือ 450 และ 500 eV มีความแตกต่างกันประมาณ 0.02 eV

4.1 การตรวจสอบสมบัติของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม ของธาตุโลหะทรานซิชันในแถว 4d

ในตอนนี้จะทำการตรวจสอบแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุในแถว 4d เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนในชั้น d สำหรับการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยจะทำเพื่อบ่งบอกความแน่นหนาของการจับตัวกันของอะตอมเป็นคลัสเตอร์ จากนั้นจะมีการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมซึ่งสามารถบ่งบอกถึงเสถียรภาพของคลัสเตอร์ และสุดท้ายจะเป็นการคำนวณสัดส่วนการครอบครองอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆของคลัสเตอร์โดยเฉลี่ยเพื่อพิจารณาแนวโน้มการเกิดพันธะในคลัสเตอร์

4.1.1 โครงสร้างและความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์

เนื่องจากอะตอมของธาตุแถว 4d นี้ ไม่ว่าจะมีโครงสร้างเป็นโครงผลึกหรือมีการรวมตัวเป็นคลัสเตอร์ ก็ยังคงมีโครงสร้างอิเล็กตรอนภายในอะตอมเป็นแบบเดียวกัน ทำให้คาดว่าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในแถวที่พบในวัสดุขนาดใหญ่จะสามารถพบได้ในคลัสเตอร์

เช่นเดียวกัน สำหรับในส่วนของการหาโครงสร้างที่เหมาะสม เราได้ทำการเลือกโครงสร้างเริ่มต้นที่หลากหลายมาทำการคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดซึ่งพิจารณาจากโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุด เพื่อหาตำแหน่งของอะตอมที่เหมาะสม หลังจากได้โครงสร้างจากการคำนวณจำนวน 5 โครงสร้างแล้วจึงทำการคำนวณสมบัติต่างๆ โดยการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยในคลัสเตอร์ของแต่ละโครงสร้างในแต่ละธาตุ ทำเพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงความยาวพันธะเฉลี่ยเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอิเล็กตรอนในชั้น 4d และตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงความยาวพันธะเฉลี่ยของโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดโดยค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในงานวิจัยชิ้นนี้นิยามให้เป็นค่าบวก ค่าความยาวพันธะเฉลี่ยที่คำนวณได้จากโครงสร้างที่เหมาะที่สุดทั้ง 5 โครงสร้างของธาตุแถว 4d แสดงในตารางที่ 4.1

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

ตารางที่ 4.1 โครงสร้างและความยาวพันธะเฉลี่ย (Å) ในสภาวะสมดุลของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุโลหะแถว 4d

ช่องที่แสดงเครื่องหมายลบหมายความว่าโครงสร้างนั้นไม่ลู่เข้าตามเงื่อนไขของการหาค่าที่เหมาะสมที่สุด คือ ต้องมีแรงที่กระทำต่ออะตอมแต่ละตัวต่ำกว่า 0.05 eV/Å และค่าความแตกต่างของพลังงานที่คำนวณในแต่ละขั้นตอนจะต้องต่ำกว่า 2×10^{-5} eV/atom

จากตารางที่ 4.1 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 แต่เมื่อทำการคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของธาตุทั้งสองแล้วพบว่าโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุด คือ โครงสร้าง CTB และ OH ตามลำดับ สำหรับใน Zr โครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำสุดคือ PT มีความยาว 2.53 Å ขณะที่โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดคือ CTB ซึ่งจากคลัสเตอร์ของธาตุทั้งสามชนิด โครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดกับโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดจะพบว่าเป็นคนละโครงสร้างกัน

เราพบว่าค่าความยาวพันธะเฉลี่ยที่คำนวณได้สำหรับโครงสร้าง TP และ OH ของธาตุ Nb คือ 2.50 และ 2.57 Å ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในช่วงเดียวกับผลการคำนวณจากงานวิจัยที่ผ่านมา [6] ซึ่งได้ใช้วิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นและใช้ฟังก์ชันนัลแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์แบบผลต่างทั่วไป (GGA) คำนวณค่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมต่างๆ และได้รายงานว่าใน TP มีค่าความยาวพันธะอยู่ในช่วง 2.42-2.94 Å และใน OH มีค่าความยาวพันธะอยู่ในช่วง 2.46-3.14 Å เมื่อพิจารณาโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดของ Nb พบว่าคือโครงสร้าง CTB ซึ่งเป็นคนละโครงสร้างกับโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดคือ TP

ใน Mo พบโครงสร้างที่คำนวณได้เพียงสามโครงสร้างและ Mo ยังเป็นธาตุที่คลัสเตอร์มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดในกลุ่ม โครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสูงสุดใน Mo คือ CTB ซึ่งมีความยาวพันธะเฉลี่ยเท่ากับ 2.38 Å ส่วนโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำสุดคือ PT อีกทั้งโครงสร้างนี้ของ Mo ยังเป็นโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำที่สุดในคลัสเตอร์ทั้งหมดที่ทำการคำนวณในงานวิจัยชิ้นนี้อีกด้วย

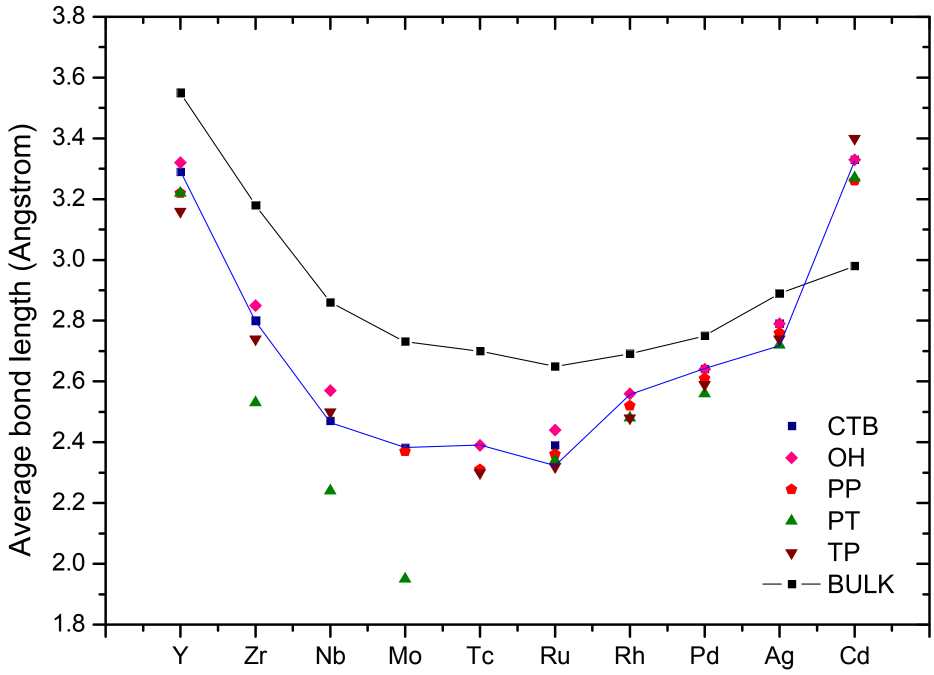
ส่วนในธาตุ Ru ผลการคำนวณในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าโครงสร้าง TP และ OH มีค่าความยาวพันธะเฉลี่ย 2.33 และ 2.44 Å ตามลำดับ [8] โดยที่ผลการคำนวณที่คำนวณได้คือ 2.32 และ 2.44 Å ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าค่าความยาวพันธะเฉลี่ยที่คำนวณได้กับงานวิจัยก่อนหน้ามีค่าใกล้เคียงกันมาก

สำหรับโครงสร้าง OH ในธาตุ Rh ค่าความยาวพันธะเฉลี่ยที่คำนวณได้คือ 2.56 Å ขณะที่ในงานวิจัยที่ผ่านมาคำนวณได้ 2.60 Å [9] และในโครงสร้างเดียวกันนี้สำหรับธาตุ Pd ผลการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยคือ 2.64 Å ขณะที่งานวิจัยที่ผ่านมามีค่า 2.69 Å [11]

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

ในธาตุ Ag สองโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุดคือ PP และ PT ซึ่งมีรายงานค่าความยาวพันธะเฉลี่ยอยู่ที่ 2.69 และ 2.65 Å ตามลำดับ [4] สำหรับผลที่เราคำนวณได้มีค่าเป็น 2.76 และ 2.72 Å ตามลำดับ จะเห็นว่าการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุแถว 4d สำหรับงานวิจัยนี้มีผลการคำนวณแตกต่างจากผลการคำนวณจากงานวิจัยที่ผ่านมามากที่สุดไม่เกิน 0.07 Å อนึ่งงานวิจัยชิ้นนี้ใช้วิธีหาค่าความยาวพันธะเฉลี่ยโดยการหาแบบเฉลี่ยทั้งหมด ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาอาจใช้เทคนิคการคำนวณความยาวพันธะจากตำแหน่งของอะตอมโดยตรงแล้วรายงานค่าเป็นช่วงหรือวิธีการที่ต่างกันในการคำนวณค่านี้

จากนั้นจึงทำการศึกษาแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์ในธาตุชนิดต่างๆเมื่อจำนวนอิเล็กตรอนในชั้น d เพิ่มขึ้นได้กราฟดังแสดงในภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 ความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์และวัสดุขนาดใหญ่ในธาตุโลหะทรานซิชันแถว4d

แกนตั้งแสดงความยาวพันธะเฉลี่ย มีหน่วยเป็น Å ส่วนแกนนอนเป็นธาตุในแถวที่ 5 จุดสีแทนโครงสร้างของคลัสเตอร์ชนิดต่างๆ เส้นสีฟ้าในกราฟ คือ เส้นแสดงโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงที่สุด ส่วนเส้นสีดำคือเส้นแสดงค่าความยาวพันธะในวัสดุขนาดใหญ่

จากภาพที่ 4.1 จะพบแนวโน้มรูปประฆังหงาย โดยสามารถอธิบายแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงนี้ได้โดยทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbital Theory) ซึ่งเกี่ยวกับการเกิดพันธะแบบสร้างพันธะและแบบทำลายพันธะ คือ เมื่อมีการเติมอิเล็กตรอนในชั้น d ของคลัสเตอร์เพิ่มขึ้นจะเป็นการไปเพิ่มการเกิดพันธะแบบสร้างพันธะ ทำให้พันธะมีความเหนียวแน่นมากขึ้น ความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์จึงค่อยๆลดลง เมื่ออิเล็กตรอนในชั้น d เพิ่มขึ้นจนถึงกลาง

แถว 4d นี้ จะเริ่มมีการเติมอิเล็กตรอนในสถานะทำลายพันธะ ทำให้เกิดการคลายตัวออกของคลัสเตอร์ ความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์จึงเพิ่มขึ้นในช่วงท้ายของแถว แนวโน้มเช่นนี้สามารถพบได้ทั้งในวัสดุขนาดใหญ่และในคลัสเตอร์ เพียงแต่ในวัสดุขนาดใหญ่ค่าความยาวพันธะเฉลี่ยจะมีแนวโน้มที่จะมีค่าสูงกว่าในคลัสเตอร์ เนื่องจากในคลัสเตอร์มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงกว่า ดังนั้นโครงสร้างของคลัสเตอร์จึงมีลักษณะที่อัดแน่นกว่า ความยาวพันธะของคลัสเตอร์จึงมีแนวโน้มที่จะต่ำกว่าในวัสดุขนาดใหญ่ด้วย ยกเว้นในกรณีของ Cd ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่คำนวณได้ต่ำมาก จะมีความยาวพันธะเฉลี่ยยาวกว่าในวัสดุขนาดใหญ่

เมื่อพิจารณาแนวโน้มจากเส้นสีฟ้าจะพบว่าในคลัสเตอร์ ค่าความยาวพันธะเฉลี่ยไม่สัมพันธ์กับโครงสร้างที่จะมีพลังงานต่ำหรือสูง และเมื่อพิจารณาโครงสร้างเดียวกันของแต่ละธาตุพบว่าแนวโน้มค่าความยาวพันธะเฉลี่ยจะมีรูปร่างแบบระฆังหงาย ยกเว้นในกรณีของโครงสร้าง PT ซึ่งจะได้กราฟรูปตัววี โดย Mo มีความยาวพันธะที่ต่ำมากเท่ากับ 1.95 Å โดยโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดมักจะเป็นโครงสร้าง PT หรือ TP เท่านั้น

4.1.2 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม

พลังงานยึดเหนี่ยวเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงเสถียรภาพของโครงสร้างต่างๆได้ ดังนั้นเราได้ทำการคำนวณหาพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของคลัสเตอร์เพื่อทราบถึงโอกาสในการพบคลัสเตอร์ในรูปทรงต่างๆสำหรับแต่ละธาตุ ผลการคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้างแสดงดังตารางที่ 4.2

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

ตารางที่ 4.2 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม (eV) ของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุแถว 4d ช่องที่มีเครื่องหมายลบหมายความว่าเป็นโครงสร้างที่ไม่ลู่เข้าจากการคำนวณ

แล้วจึงนำค่าที่ได้สำหรับโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุดและโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงเป็นอันดับสองไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้าได้ผลดังตารางที่ 4.3 ซึ่งผลการคำนวณมักจะใกล้เคียงหรือมีค่าสูงกว่างานวิจัยที่ผ่านมา ยกเว้นใน Ag ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมจากการคำนวณจะสูงกว่าค่าที่ได้จากงานวิจัยที่ผ่านมา โดยความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวที่คำนวณได้เกิดจากการใช้ฟังก์ชันนัลแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ที่แตกต่างกันซึ่งได้วิเคราะห์สาเหตุของความแตกต่างนี้ไว้ในหน้าที่ 42 สำหรับค่าความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวมีประมาณ 0.4 eV ทั้งในโครงสร้าง PP และ PT ซึ่งคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ได้ความแตกต่างประมาณ 20 %

ธาตุ/โครงสร้าง	ผลการคำนวณ		ผลจากงานวิจัยก่อนหน้า	
	โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุด (eV)	โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงอันดับสอง (eV)	โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุด (eV)	โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงอันดับสอง (eV)
Y	CTB (2.51)	OH (2.49)	OH (2.50) [5]	-
Zr	CTB (4.89)	OH (4.89)	-	-
Nb	CTB (6.82)	OH (6.78)	TP (4.18) [6]	-
Mo	CTB (7.89)	PP (7.64)	-	-
Tc	OH (7.34)	TP (7.25)	-	-
Ru	TP (5.80)	CTB (5.59)	TP (4.07) [8]	OH (3.98) [8]
Rh	OH (3.62)	TP (3.58)	OH (3.28) [9]	-
Pd	OH (1.97)	CTB (1.90)	OH (2.11) [11]	-
Ag	PT (1.64)	PP (1.61)	PT (2.04) [4]	PP (2.03) [4]
Cd	CTB (0.16)	OH (0.15)	CTB (0.14) [13]	-

ตารางที่ 4.3 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่คำนวณได้เปรียบเทียบกับผลจากงานวิจัยก่อนหน้า

จากตารางที่ 4.3 พบว่า ในธาตุ Y โครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดคือ CTB ซึ่งใกล้เคียงกับโครงสร้าง OH โดยมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 2.51 และ 2.49 eV ตามลำดับ ส่วนโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำสุดคือ PT จากงานวิจัยที่ศึกษาโดย H. K. Yuan et al. [5] พบว่าโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดคือ OH ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยชิ้นนี้ เนื่องจากงานวิจัยชิ้นนี้มีการใช้ฟังก์ชันนัลแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ชนิด GGA แบบ PBE ขณะที่ H. K. Yuan et al. ใช้ชนิด GGA แบบ Becke, Perdew and Wang (BPW) โดยมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากับ 2.50 eV ซึ่งจะเห็นว่าค่าที่คำนวณได้กับค่าที่ถูกคำนวณโดย H. K. Yuan et al. มีความใกล้เคียงกันมากในโครงสร้าง OH

ใน Zr พบว่าโครงสร้าง CTB และ OH ยังคงเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดเช่นเดียวกับที่พบใน Y โดยทั้งสองโครงสร้างมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากันที่ 4.89 eV ส่วนโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำที่สุดในกลุ่มคือ PT โดยมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากับ 4.23 eV จากการหาข้อมูลของผู้วิจัย ไม่พบรายงานพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมในคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุนี้จากงานวิจัยก่อนหน้า

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 [6] และเมื่อพิจารณาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่คำนวณได้ของโครงสร้าง TPเทียบกับที่ได้จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะพบว่ามีค่าสูงกว่าประมาณ 2.27 eV จะเห็นได้ว่าผลที่คำนวณได้จากงานวิจัยชิ้นนี้มีความแตกต่างจากงานวิจัยที่ผ่านมาในกรณีของ Nb โดยในงานวิจัยที่ผ่านมามีการใช้พลังงานคัทออฟฟ์ 174.62 eV ซึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้ค่าพลังงานคัทออฟฟ์จะลู่เข้าที่ 400 eV ส่วนโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำสุดยังคงเป็น PT

ใน Mo พบว่าคลัสเตอร์ของธาตุชนิดนี้เป็นคลัสเตอร์มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงมากเมื่อเทียบกับธาตุอื่นๆภายในแถว 4d โดยมีโครงสร้าง CTB เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุดมีค่า 7.89 eV ส่วนโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำสุดของ Mo เป็น PT ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 7.20 eV ผู้วิจัยไม่พบรายงานค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุ Mo

คลัสเตอร์ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมโดยเฉลี่ยสูงรองจาก Mo คือ Tc ซึ่งมี OH เป็นโครงสร้างที่พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุดที่ 7.34 eV สำหรับใน Tc ไม่พบว่า PT เป็นโครงสร้างที่ลู่เข้า โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำสุดเป็น PP ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยว

ต่ออะตอมเท่ากับ 7.08 eV สำหรับใน Tc ไม่พบรายงานค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมจากงานวิจัยก่อนหน้าเช่นเดียวกัน

นอกจากนี้ใน Ru ผลการคำนวณที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Shunfang Li et al. ซึ่งใช้วิธีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นโดยเลือกพลังงานคัทออฟฟ์เท่ากับ 213 eV [8] พบว่าโครงสร้าง TP เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดเช่นกัน โดยค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่พบในรายงานมีค่า 4.07 eV และในรายงานยังระบุโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกับ TP คือ OH ซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 3.98 eV ส่วนในงานวิจัยนี้ซึ่งใช้พลังงานคัทออฟฟ์ 400 eV พบว่าโครงสร้าง TP มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 5.80 eV และโครงสร้าง OH มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากับ 5.55 eV เนื่องจากมีการใช้ค่าพลังงานคัทออฟฟ์ต่างกันและมีการใช้วิธีศักย์เทียมแทนการใช้วิธีโปรเจคเตอร์ อาคเมนต์เทด เวฟ (projector augmented wave) ทำให้ผลการคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวที่ได้มีความแตกต่างจากงานวิจัยของ Shunfang Li et al.

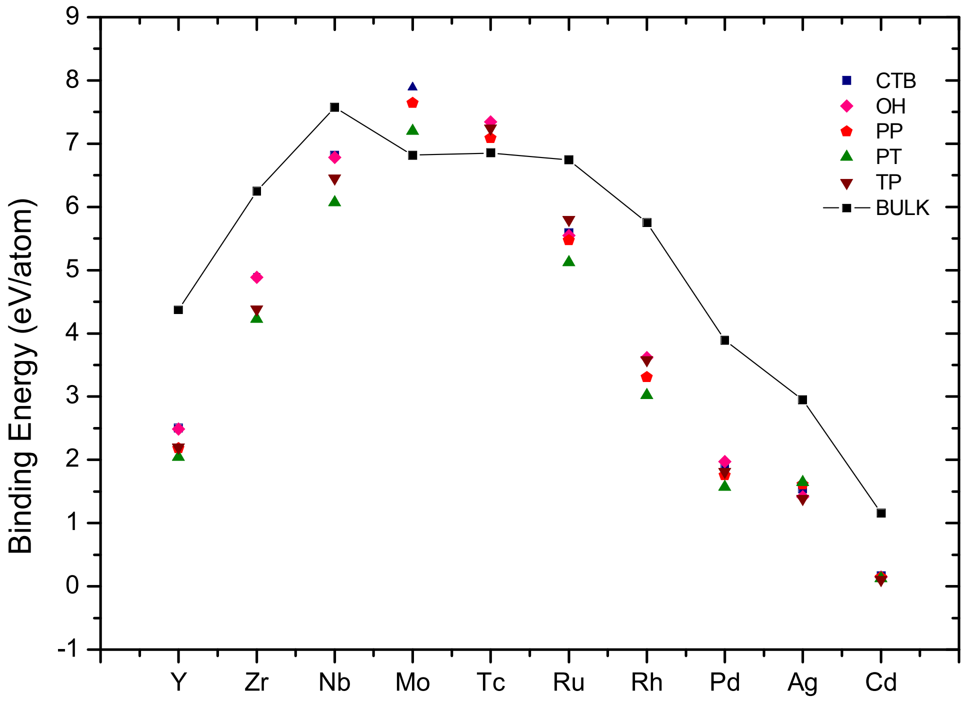
สำหรับกรณีของ Rh มีการค้นพบว่าคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม เป็นเมจิกนัมเบอร์ (magic number) ซึ่งเป็นจำนวนอะตอมในคลัสเตอร์ที่มีโอกาสเกิดได้สูงกว่าคลัสเตอร์ขนาดอื่นๆ และด้วยการคำนวณด้วยเซตฐานแบบออร์บิทอลอะตอม (atomic orbital) พบว่าโครงสร้าง OH เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดที่ 3.28 eV [9] ในขณะที่จากการคำนวณด้วยเซตฐานแบบคลื่นระนาบในงานวิจัยนี้ก็ให้ผลที่สอดคล้องกัน กล่าวคือ OH เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดโดยมีค่า 3.62 eV และโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำสุดยังคงเป็น PT

สำหรับคลัสเตอร์ของ Pd ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดที่คำนวณได้มีค่า 1.97 eV ซึ่งมาจากโครงสร้าง OH และค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่คำนวณได้มีความใกล้เคียงกับงานวิจัยของ F. Aguilera-Granja et al. [11] ซึ่งพบว่า OH เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดเช่นกันโดยมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 2.11 eV ในงานวิจัยของ Aguilera-Granja et al. มีการใช้เซตฐานแบบออร์บิทอลอะตอมเทียม (pseudoatomic orbital) ขณะที่งานวิจัยนี้มีการใช้เซตฐานแบบคลื่นระนาบ

อีกธาตุหนึ่งที่มีความน่าสนใจเป็นพิเศษคือ Ag เนื่องจากพบว่าโครงสร้าง PT เป็นโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดและมีโครงสร้าง PP ที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกับ PT โดยมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 1.65 และ 1.61 eV ตามลำดับ มีค่าต่างกันประมาณ 0.04 eV ซึ่งทั้งสองโครงสร้างถูกพบว่าเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดเช่นกันจากงานวิจัยที่ผ่านมา [4] โดยโครงสร้าง PT และ PP มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเท่ากับ 2.04 และ 2.03 eV ตามลำดับ สำหรับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่แตกต่างกันอาจมาจากการเลือกใช้

ฟังก์ชันนัลแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ที่แตกต่างกัน โดยงานวิจัยชิ้นนี้เลือกใช้แบบ GGA ซึ่งได้รวมข้อมูลผลต่างของความหนาแน่นเข้าไปด้วย ส่วนงานวิจัยก่อนหน้าใช้แบบ การประมาณความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local Density Approximation-LDA) ซึ่งพิจารณาตำแหน่งของอิเล็กตรอนเพียงอย่างเดียว

ธาตุตัวสุดท้ายในแถวคือ Cd พบว่ามีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเฉลี่ยประมาณ 0.14 eV สอดคล้องกับผลที่คำนวณได้จากการศึกษาของ Jijun Zhao [13] ซึ่งโครงสร้างที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดคือ CTB ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม 0.14 eV จะเห็นได้ว่าทุกโครงสร้างใน Cd มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำกว่าคลัสเตอร์ของธาตุอื่นๆในแถวเดียวกันมากประมาณ 10 เท่า ทำให้คาดหมายว่าจะไม่พบคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของ Cd ในการทดลอง



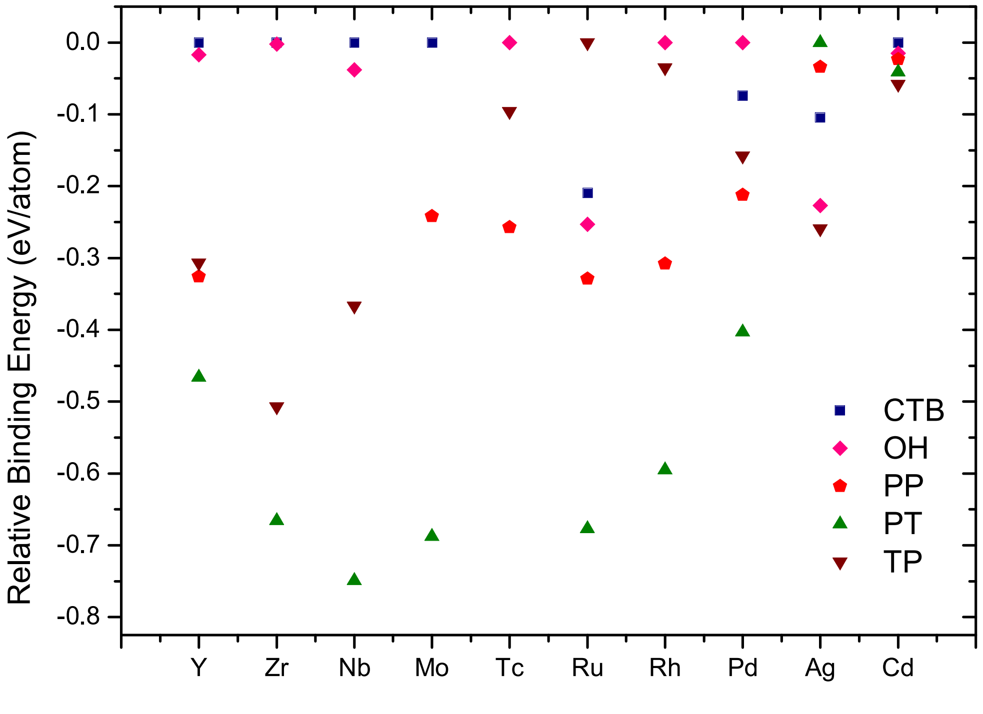
ภาพที่ 4.2 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมและวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุในแถว 4d

จากภาพที่ 4.2 โครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดใน 4 ธาตุแรกของแถวเป็น CTB แล้วจึงเปลี่ยนเป็นโครงสร้าง OH และ TP ในคลัสเตอร์ของ Tc และ Ru ตามลำดับ จากนั้นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดจะเปลี่ยนเป็น OH ใน Rh และ Pd สำหรับเงินเป็นธาตุเดียวที่มีโครงสร้าง 2 มิติ อย่าง PT เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุด และทุกโครงสร้างของ Cd เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำมากเมื่อเทียบกับคลัสเตอร์ของธาตุอื่นๆ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดในคลัสเตอร์ของธาตุแถว 4d ที่พบนี้จะ

แตกต่างจากตอนที่เป็นวัสดุขนาดใหญ่ ทั้งนี้เนื่องจากคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม ของธาตุกลุ่มนี้อาจไม่ใช่คลัสเตอร์ที่เสถียรซึ่งสามารถพบได้จริงในการทดลอง

จากแนวโน้มของกราฟจะเห็นว่ากราฟมีรูปร่างเป็นระฆังคว่ำ ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล และรูปร่างของกราฟนี้จะมีลักษณะตรงข้ามกับกราฟความยาวพันธะเฉลี่ยที่มีรูปร่างเป็นแบบระฆังหงายโดยธาตุที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงกว่าก็มักจะมีความยาวพันธะสั้นกว่า จากกราฟในส่วนของวัสดุขนาดใหญ่แนวโน้มนี้ก็ยังเป็นเช่นเดียวกับในคลัสเตอร์ ซึ่งผลในการคำนวณสอดคล้องกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (cohesive energy) ที่ได้จากการศึกษาที่ผ่านมา [15] โดยแนวโน้มพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของวัสดุขนาดใหญ่จะมีค่าสูงกว่าของคลัสเตอร์ เสมอ และในแคดเมียมค่าพลังงานยึดเหนี่ยวจะมีค่าต่ำมากเช่นกัน

ต่อไปจะเป็นการเปรียบเทียบค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสัมพัทธ์ซึ่งเกิดจากการลบค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของแต่ละโครงสร้าง ออกด้วยค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่สูงที่สุดในแต่ละธาตุ



ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสัมพัทธ์เทียบกับโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดในคลัสเตอร์โครงสร้างต่างๆของธาตุแถว 4d

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

4.1.3 โครงสร้างอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์ และโครงสร้างอิเล็กตรอนในวัสดุขนาดใหญ่

ในส่วนนี้จะทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอน ในคลัสเตอร์และวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุต่างๆในแถว 4d เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงนี้สามารถบ่งบอกถึงการสร้างพันธะขึ้นในคลัสเตอร์ได้ สำหรับการคำนวณในส่วนนี้เนื่องจากเซตฐานที่ใช้ในโปรแกรม CASTEP เป็นแบบคลื่นระนาบ จึงไม่สามารถหาจำนวนของอิเล็กตรอนในออร์บิทอลได้ จึงทำการหาภาพฉาย (projection) ของคลื่นระนาบลงบนออร์บิทอลอะตอมต่างๆแทน โดยใช้วิธีการวิเคราะห์ประชากรของมุลลิแกน (Mulliken population analysis) [27]

การคำนวณหาโครงสร้างอิเล็กตรอนของคลัสเตอร์จะเลือกโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุดและโครงสร้างในลำดับถัดมาซึ่งมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่างจากโครงสร้างแรกไม่เกิน 0.05 eV ซึ่งถือว่าเป็นโครงสร้างที่มีโอกาสพบใกล้เคียงกับโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดเช่นเดียวกัน เพื่อทำการคำนวณจำนวนอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในชั้นต่างๆ เมื่อมีการสร้างพันธะเป็นคลัสเตอร์ ได้ผลดังตารางที่ 4.4 ซึ่งสามารถนำมาเปรียบเทียบกับจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆของอะตอมเดี่ยวได้จากตารางที่ 4.5

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

ตารางที่ 4.4 จำนวนอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุแถว 4d โดยเฉลี่ย

* อิเล็กตรอนในออร์บิทอล 4s และ 5s

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

ตารางที่ 4.5 จำนวนอิเล็กตรอนชั้นนอกในออร์บิทอลต่างๆสำหรับอะตอมเดี่ยวของธาตุแถว 4d

ผลจากการคำนวณที่ได้จากตารางที่ 4.4 ในธาตุ Y, Rh, Pd, Ag และ Cd อิเล็กตรอนที่ใช้ในการคำนวณจะเป็นอิเล็กตรอนที่ครอบครองออบิทัลในชั้น 5s และ 4d เท่านั้น ส่วนในธาตุที่เหลือจะใช้อิเล็กตรอนในชั้น 4s, 4p, 5s และ 4d มาทำการคำนวณ ทั้งนี้เป็นผลมาจากศักย์เทียมที่กำหนดจำนวนอิเล็กตรอนเพื่อสร้างเป็นอิเล็กตรอนชั้นในสำหรับแต่ละธาตุมีจำนวนไม่เท่ากัน ซึ่งการสร้างศักย์เทียมดังกล่าวเป็นข้อจำกัดของโปรแกรม

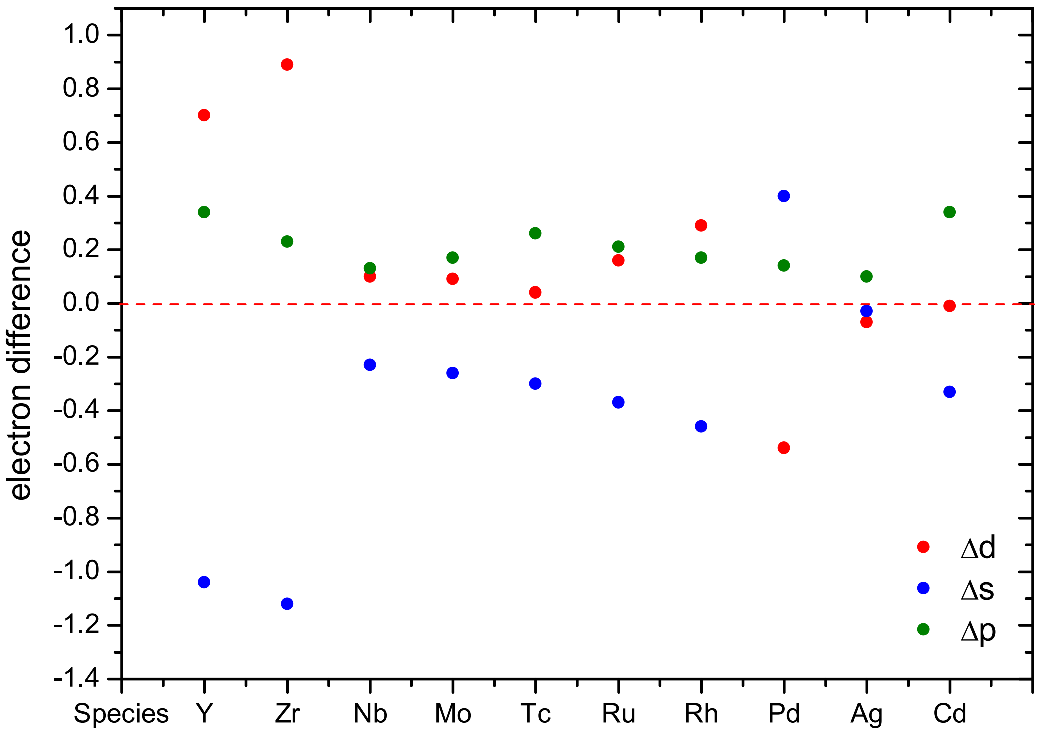
สำหรับในธาตุ Y ทั้งโครงสร้าง CTB และ OH พบการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนทั้งในชั้น 5s, 4p และ 4d โดยการเปลี่ยนแปลงนี้แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการสร้างพันธะในคลัสเตอร์ของ Y จะมีการเลื่อนระดับพลังงานในชั้น 5s ให้สูงขึ้น สังเกตได้จากการลดลงของอิเล็กตรอนในชั้น s จาก 2 เป็น 0.95 ซึ่งแสดงถึงการที่อิเล็กตรอนส่วนหนึ่งย้ายมาครอบครองในระดับพลังงานที่ต่ำกว่าคือระดับ 4d โดยการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆของโครงสร้างทั้งสองของ Y มีค่าใกล้เคียงกันมากแสดงในตารางที่ 4.4 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 การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนจะมีลักษณะตรงข้ามกับธาตุที่ผ่านมาโดยในคลัสเตอร์จะมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนอิเล็กตรอนจากชั้น 4d ไปสู่ชั้น 5s เนื่องจากในอะตอมของ Pd มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มชั้น 4d อยู่แล้วจึงไม่สามารถรับอิเล็กตรอนเพิ่มได้อีก

สำหรับในกรณีของคลัสเตอร์ Cd จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆมีค่าน้อยมากจนไม่มีความแตกต่างกับที่พบในอะตอมโดยเฉพาะอิเล็กตรอนในชั้น 4d ซึ่งไม่มีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอน ส่วนการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของจำนวนอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์ของธาตุอื่นๆที่เหลือในแถวนี้จะพบได้เพียงเล็กน้อย

จากตารางที่ 4.4 และ 4.5 พบว่าอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆจะมีการเปลี่ยนแปลงมากน้อยแตกต่างกันไปเมื่อมีการจัดตัวเป็นคลัสเตอร์ โดยเมื่อนำผลต่างของจำนวนอิเล็กตรอนของคลัสเตอร์ที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงที่สุดกับจำนวนอิเล็กตรอนในของอะตอมเดี่ยวสำหรับชั้นเดียวกันมาลงจุดกราฟจะได้กราฟความสัมพันธ์ดังภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในชั้นต่างๆของคลัสเตอร์ที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงที่สุดเมื่อเทียบกับอะตอมเดี่ยวสำหรับธาตุในแถว 4d

กราฟในภาพที่ 4.4 คำนวณจากการนำจำนวนอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์มาลบออกด้วยจำนวนอิเล็กตรอนในอะตอมเดี่ยว ค่าที่ติดลบแสดงถึงการเสียอิเล็กตรอนออกจากออร์บิทอลนั้นไปสู่ออร์บิทอลอื่น ในทางกลับกันค่าบวกแสดงถึงการรับอิเล็กตรอนเข้ามาในออร์บิทอล

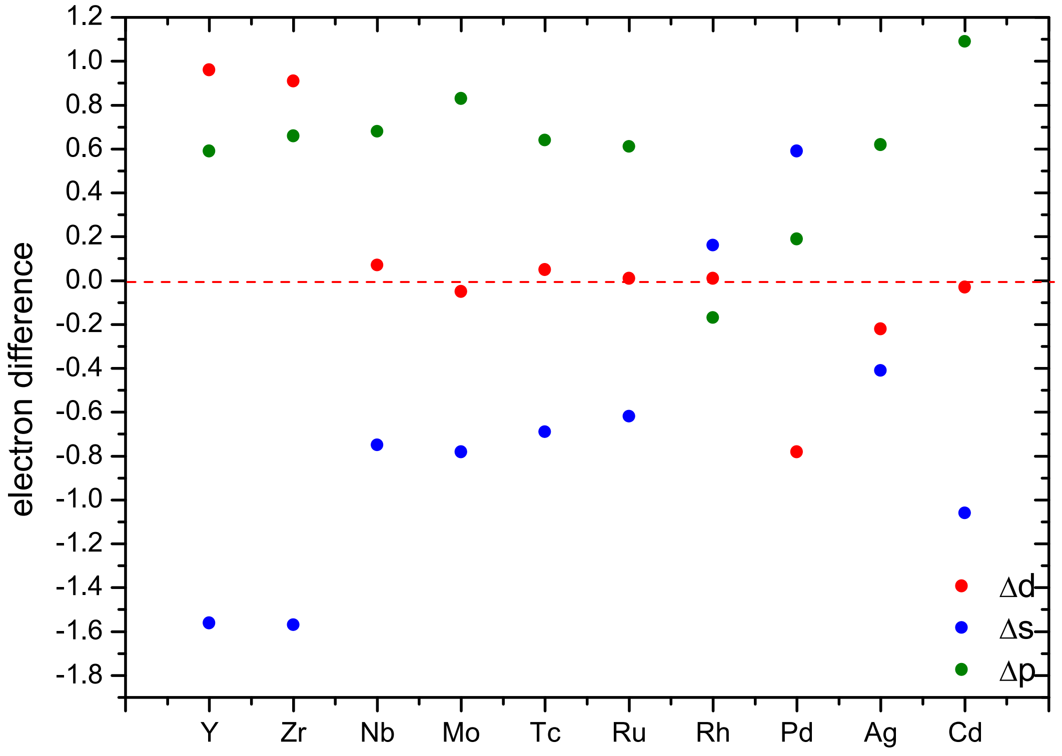
จากกราฟจะเห็นได้ว่าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆในกรณีของใน Y และ Zr ค่าผลต่างของจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆ มีค่าค่อนข้างสูงกว่าธาตุอื่นๆ เนื่องจากอะตอมของธาตุทั้งสองเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนครอบครองอยู่เต็มในชั้น 5s ในการสร้างพันธะระดับพลังงานชั้น 5s จึงยกตัวขึ้น สัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆจึงมีการเพิ่มขึ้นตามไปด้วยดังแสดงในตารางที่ 4.4 และ 4.5 ซึ่งเป็นผลจากการรับอิเล็กตรอนจากชั้น 5s สำหรับธาตุ Nb-Rh พบแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนเมื่อเทียบกับอะตอมเดี่ยวเล็กน้อยซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดไฮบริดออร์บิทอลของออร์บิทอล s, p และ d สำหรับใน Ag สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนนี้จะพบน้อยที่สุดในแถว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนเพื่อสร้างพันธะในสัดส่วนที่น้อยนี้คาดหมายได้ว่าคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในโครงสร้าง 2 มิติของ Ag อาจไม่สามารถพบได้เนื่องจากอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆมีจำนวนใกล้เคียงกับอะตอมเดี่ยว ส่วนในกรณีของ Cd ที่ในอะตอมมีอิเล็กตรอนครอบครองอยู่เต็มทั้งในออร์บิทอล 5s และ 4d จะไม่พบความเปลี่ยนแปลงของจำนวนอิเล็กตรอนชั้น 4d ในคลัสเตอร์

ผลึกในวัสดุขนาดใหญ่เป็นโครงสร้างที่สามารถพบได้จริงตามธรรมชาติ ลักษณะการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในผลึกจึงเป็นลักษณะที่สามารถเกิดขึ้นได้จริง ดังนั้นสำหรับโครงสร้างสัดส่วนของอิเล็กตรอนที่คำนวณได้จากคลัสเตอร์จะถูกนำมาเปรียบเทียบกับในกรณีของโครงผลึก

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

ตารางที่ 4.6 สัดส่วนอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆของวัสดุขนาดใหญ่ในธาตุแถว 4d โดยเฉลี่ย

* อิเล็กตรอนในออร์บิทอล 4s และ 5s



ภาพที่ 4.5 การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในชั้นต่างๆของวัสดุขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับอะตอมเดี่ยวสำหรับธาตุในแถว 4d

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนเพื่อเกิดเป็นคลัสเตอร์กับผลึกของวัสดุขนาดใหญ่ ดังภาพที่ 4.4 และ 4.5 จะพบว่า ในธาตุ Y และ Zr ความแตกต่างระหว่างอิเล็กตรอนในชั้น 5s จะสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนดังแสดงในตารางที่ 4.4 และ 4.6 โดยอิเล็กตรอนในชั้น 5s ของคลัสเตอร์จะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าในวัสดุขนาดใหญ่ วัสดุขนาดใหญ่จะมีแนวโน้มเสียอิเล็กตรอนในชั้นนี้สูงกว่าในคลัสเตอร์เพื่อนำไปสร้างพันธะ ส่วนในชั้น 4p คลัสเตอร์จะมีการเพิ่มขึ้นของอิเล็กตรอนในออร์บิทอลนี้น้อยกว่าในวัสดุขนาดใหญ่เช่นกัน สำหรับสัดส่วนอิเล็กตรอนในชั้น 4d สำหรับคลัสเตอร์ของธาตุกลุ่มนี้จะมีความแตกต่างจากวัสดุขนาดใหญ่ไม่มากนัก อย่างไรก็ตามแม้การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในออร์บิทอลต่างๆของธาตุทั้งสองนี้จะมีค่าน้อยกว่าในวัสดุขนาดใหญ่แต่อิเล็กตรอนจะมีการเคลื่อนย้ายจากออร์บิทอล 5s ไปที่ออร์บิทอล 4d ในลักษณะเดียวกัน

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

สำหรับในคลัสเตอร์ของ Rh เมื่อมีการเปรียบเทียบกับวัสดุขนาดใหญ่จะพบว่าการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆมีค่ามากกว่าในวัสดุขนาดใหญ่ โดยในวัสดุขนาดใหญ่จำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆมีค่าใกล้เคียงกับในอะตอม ซึ่งการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนที่น้อยมากของวัสดุขนาดใหญ่นี้เป็นลักษณะที่พบได้ใน Rh เท่านั้นซึ่งต่างจากธาตุอื่นๆในแถวนี้

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

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

จากการเปรียบเทียบสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆของคลัสเตอร์ของธาตุในแถว 4d กับวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุนั้นๆจะพบว่าในวัสดุขนาดใหญ่มักมีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในออร์บิทอลต่างๆสูงกว่าในคลัสเตอร์ เนื่องจากวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุ

เหล่านี้มีเสถียรภาพสูงกว่าคลัสเตอร์ จึงทำให้สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนเพื่อนำมาสร้างพันธะจึงมีค่าสูงกว่าตามไปด้วย เว้นแต่ในกรณีของ Rh ซึ่งการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนในวัสดุขนาดใหญ่พบได้น้อยกว่าในคลัสเตอร์ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานจากงานวิจัยก่อนหน้า [9] ว่าคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของ Rh นั้นเป็นเมจิกนัมเบอร์หรือคลัสเตอร์ขนาดที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้มากกว่าขนาดอื่นๆ

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

4.2 สมบัติของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม ของธาตุทองแดง เงินและทอง

จากผลการคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยว ความยาวพันธะเฉลี่ยและโครงสร้างอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุในแถว 4d พบว่าธาตุเงิน เป็นเพียงธาตุเดียวที่มีโครงสร้าง PT เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงที่สุด สอดคล้องกับงานวิจัยของ B. K. Agrawal et al. [4] อีกทั้งการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์ PT ของเงินยังมีน้อยมาก รวมถึงการพบไฮบริไดเซชั่นแบบ s-d เฉพาะในโครงสร้างนี้อีกด้วย ดังนั้นผู้วิจัยจึงทำการตรวจสอบว่าในธาตุที่อยู่หลักเดียวกันอย่างทองแดงและทองจะมีสมบัติเหล่านี้เหมือนหรือแตกต่างกันอย่างไร

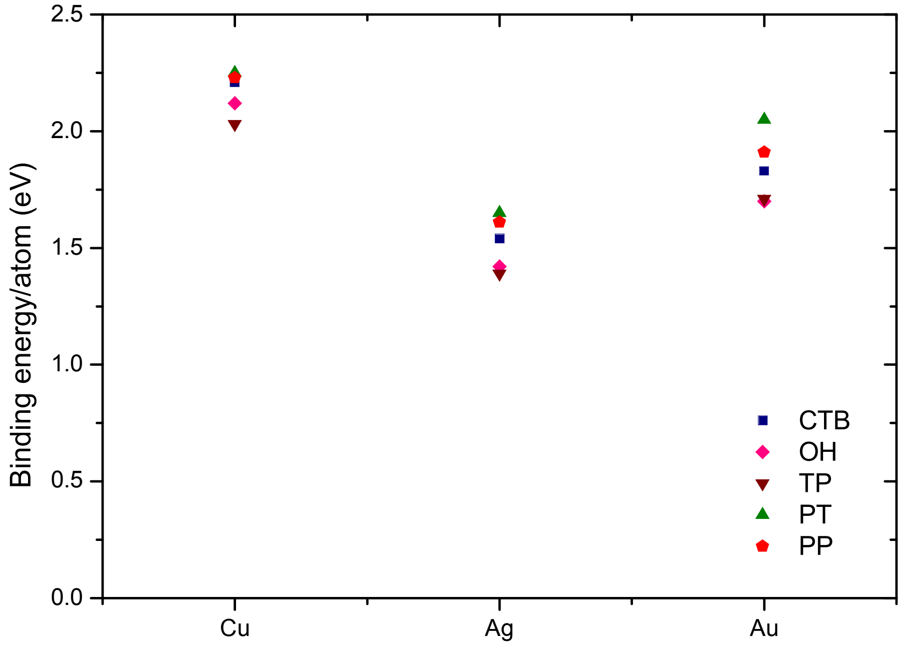
4.2.1 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม

การศึกษาธาตุสมบัติของคลัสเตอร์ในธาตุทั้งสาม 3 เริ่มจากการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม เพื่อเปรียบเทียบโอกาสในการพบคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมโครงสร้างต่างๆในแต่ละธาตุ ได้ผลดังตารางที่ 4.7

คลัสเตอร์ / โครงสร้าง	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

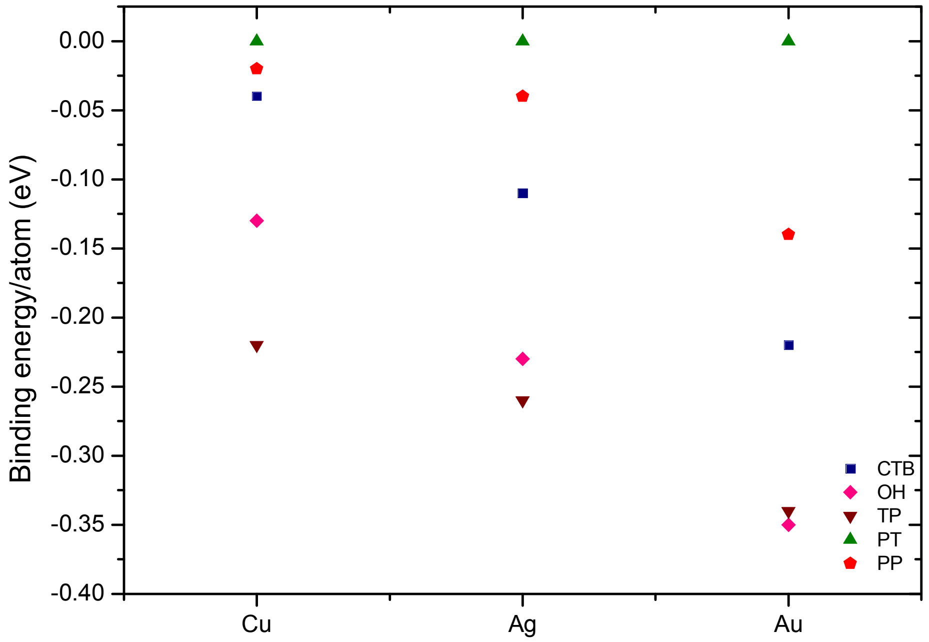
ตารางที่ 4.7 พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม (eV) ของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมในธาตุทองแดง เงินและทอง

เมื่อพิจารณาธาตุในหมู่เดียวคือ ทองแดง เงินและทอง เห็นได้ว่าโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดจะเป็นโครงสร้าง PT เช่นเดียวกัน เนื่องจากโครงสร้างอิเล็กตรอนวงนอกของทั้ง 3 ธาตุเหมือนกันจึงทำให้มีโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดเป็นแบบเดียวกัน ส่วนโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำสุดของทั้ง 3 ธาตุจะเป็น TP นอกจากนี้โครงสร้าง PT และ PP ในคลัสเตอร์ของธาตุทองแดงและเงิน ยังมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมใกล้เคียงกันมากประมาณ 0.03 และ 0.04 eV ตามลำดับ อีกทั้งยังมีค่าสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [30] ซึ่งพบว่าโครงสร้าง PT ของทองเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดโดยมีค่า 2.18 eV



ภาพที่ 4.6 กราฟพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอม (eV) ในคลัสเตอร์ของธาตุทองแดง เงินและทอง

จากกราฟภาพที่ 4.6 จะเห็นว่า ในทุกๆโครงสร้างเงินจะเป็นธาตุที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำสุด ถัดมาจะมีค่าสูงขึ้นในทองและมีค่าสูงสุดที่ทองแดง ซึ่งแนวโน้มที่พบในวัสดุขนาดใหญ่ทองมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมมากที่สุดคือ 3.81 eV ขณะที่ทองแดงมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมรองลงมาคือ 3.49 eV ส่วนเงินจะมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมจะต่ำกว่าธาตุทั้งสองคือ 2.95 eV [15] จากนั้นได้ทำการลงจุดกราฟพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสัมพัทธ์เพื่อพิจารณาโอกาสที่จะพบโครงสร้างคลัสเตอร์ในแบบต่างๆของธาตุกลุ่มนี้ได้ผลดังภาพที่ 4.7



ภาพที่ 4.7 กราฟพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสัมพัทธ์กับโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดของคลัสเตอร์ในธาตุทองแดง เงินและทอง

สำหรับในทองแดงค่าความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของโครงสร้าง PT, PP และ CTB จะมีค่าน้อยมากประมาณ 0.04 eV และจะต่างกันมากขึ้นในเงิน โดยมีโครงสร้างที่พลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมใกล้เคียงกันคือ PT และ PP ส่วนทองจะมีความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมในแต่ละโครงสร้างมากที่สุดในทั้ง 3 ธาตุ เมื่อพิจารณาตัวประกอบโบลต์ซมันน์ที่อุณหภูมิห้องจึงคาดหมายว่าในคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของทองแดงสามารถพบโครงสร้าง PT, PP และ CTB ได้ในสัดส่วนที่ใกล้เคียงกันกว่าสองโครงสร้างที่เหลือ ส่วนในเงินมีโอกาสมากที่จะพบโครงสร้าง PP หรือ PT และในทองมีโอกาสพบโครงสร้าง PT มากที่สุด

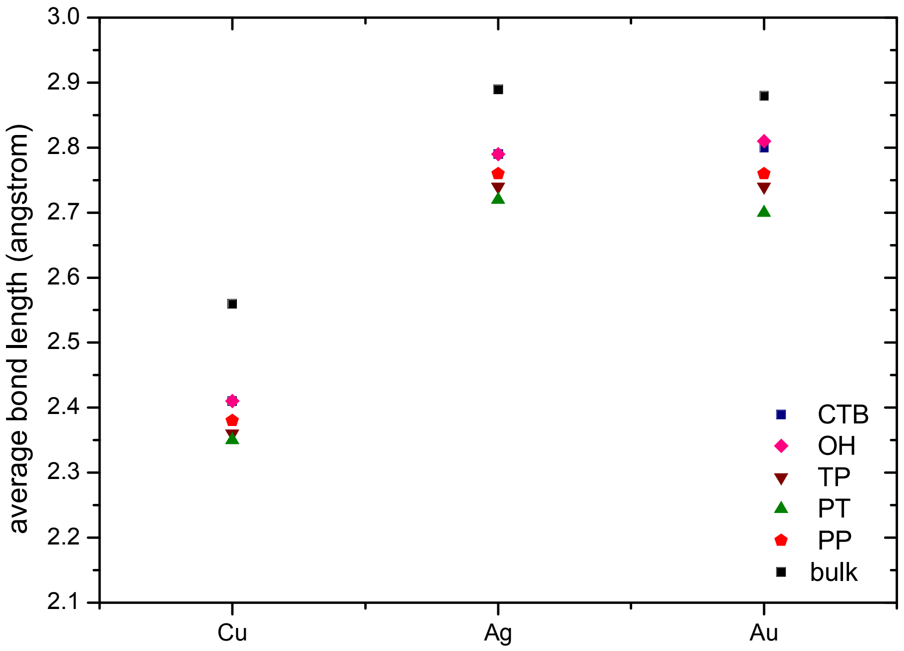
4.2.2 **ความยาวพันธะเฉลี่ย**

เมื่อทำการคำนวณค่าความยาวพันธะเฉลี่ยต่ออะตอมของคลัสเตอร์ 6 อะตอมในธาตุทั้ง 3 พบว่าค่าความยาวพันธะเฉลี่ยต่ออะตอมเป็นไปดังตารางที่ 4.8

คลัสเตอร์ / โครงสร้าง	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

ตารางที่ 4.8 ความยาวพันธะเฉลี่ย (Å) ของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุทองแดง เงินและทอง

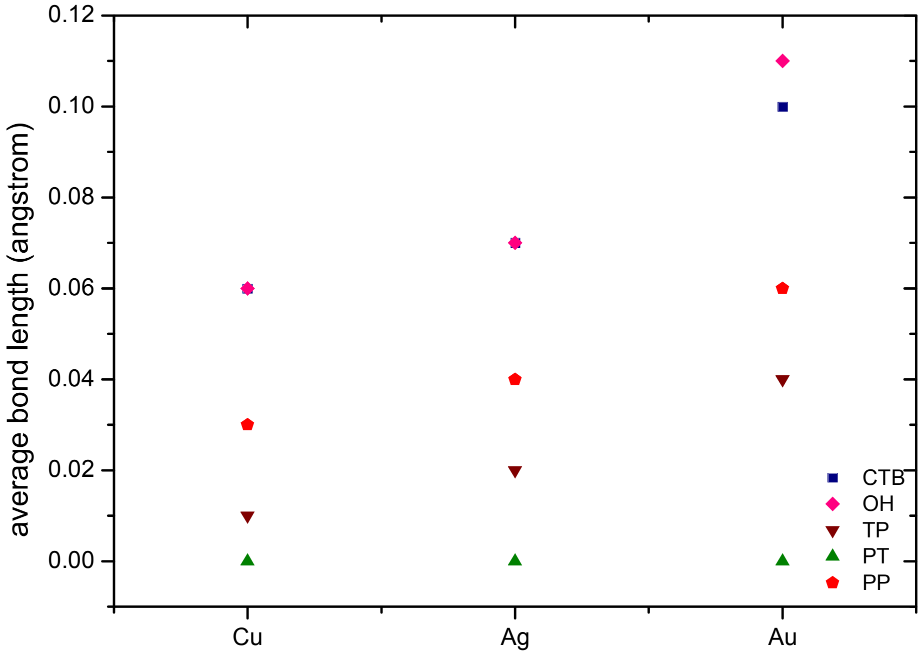
จากตารางที่ 4.8 จะเห็นว่า โครงสร้าง PT เป็นโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดเสมอ โดยในคลัสเตอร์ของทองแดงโครงสร้าง PT มีค่าความยาวพันธะเฉลี่ยต่ออะตอมสั้นที่สุดในกลุ่ม ซึ่งสอดคล้องกับการที่โครงสร้างนี้เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงสุดในกลุ่ม คือประมาณ 2.25 eV



ภาพที่ 4.8 กราฟแสดงความยาวพันธะเฉลี่ยของคลัสเตอร์ในธาตุทองแดง เงินและทอง

จากกราฟภาพที่ 4.8 พบว่า ในคลัสเตอร์ของธาตุทองแดงจะมีความยาวพันธะเฉลี่ยของทุกโครงสร้างสั้นกว่าคลัสเตอร์ของเงินและทองขณะที่โครงสร้างต่างๆ ในคลัสเตอร์เงินและทองจะมีค่าความยาวพันธะเฉลี่ยใกล้เคียงกันทั้งๆที่ในทองมีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงกว่าเงินเนื่องจากอะตอมของทองมีขนาดใหญ่กว่าจึงทำให้พันธะมีแนวโน้มที่จะยาวขึ้น ซึ่งสมบัตินี้มีความใกล้เคียงกับที่พบในวัสดุขนาดใหญ่ คือในวัสดุขนาดใหญ่ของทองแดงมีความยาวพันธะเฉลี่ย 2.56 Å ส่วนในเงิน

และทองมีค่า 2.89 และ 2.88 Å [16] โดยการที่ในคลัสเตอร์มีความยาวพันธะน้อยกว่าวัสดุขนาดใหญ่เกิดจากสัดส่วนของพื้นผิวต่อปริมาตรในคลัสเตอร์มีค่าสูงกว่า ทำให้อะตอมจับตัวกันแน่นกว่าความยาวพันธะเฉลี่ยจึงสั้นกว่าวัสดุขนาดใหญ่ จากนั้นได้ทำการลงจุดกราฟความยาวพันธะเฉลี่ยสัมพัทธ์ของคลัสเตอร์โครงสร้างต่างๆโดยการลบค่าความยาวพันธะเฉลี่ยของแต่ละโครงสร้างด้วยโครงสร้างที่ความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำสุด ได้ผลดังภาพที่ 4.9

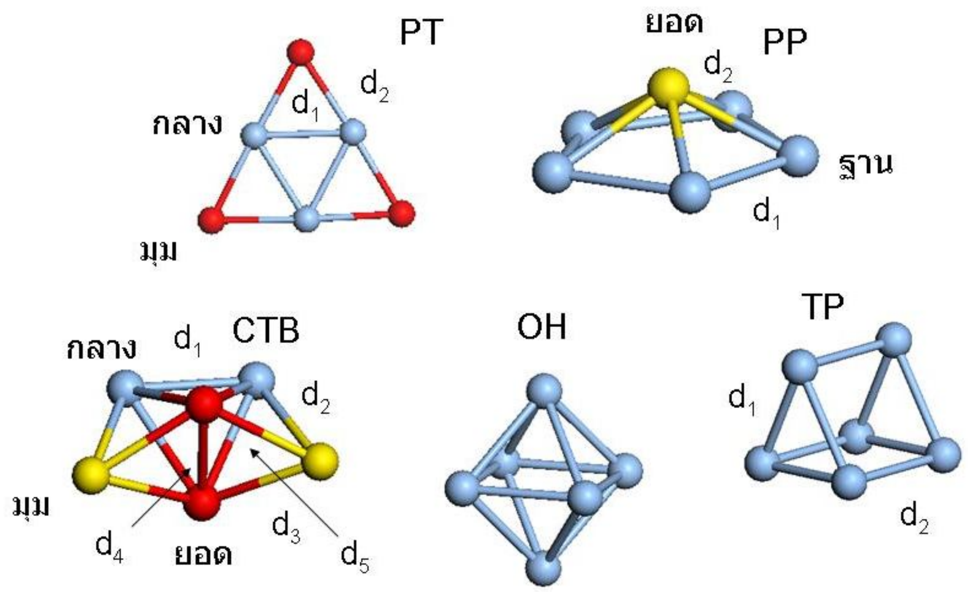


ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความยาวพันธะเฉลี่ยสัมพัทธ์ของคลัสเตอร์ในธาตุทองแดง เงินและทอง

จากภาพที่ 4.9 จะเห็นได้ว่า คลัสเตอร์ของธาตุทั้ง 3 จะมีโครงสร้าง PT เป็นโครงสร้างที่มีความยาวพันธะต่ำสุด รองลงมาคือโครงสร้าง TP และ PP เสมอ และจะเห็นว่าค่าความยาวพันธะเฉลี่ยสัมพัทธ์ในโครงสร้างต่างๆสำหรับคลัสเตอร์ทองแดงจะใกล้เคียงกันมากที่สุดจากนั้นจะห่างมากขึ้นในเงินและทองตามลำดับ

4.2.3 **โครงสร้างอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์**

ในหัวข้อนี้ได้ทำการคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆรวมถึงอิเล็กตรอนที่ซ้อนทับอยู่ระหว่างอะตอมของคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้างในธาตุทองแดง เงินและทอง โดยในโครงสร้างคลัสเตอร์ทั้ง 5 ชนิดได้ถูกจำแนกชนิดของอะตอมและพันธะตามสมมาตรได้ดังภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.10 โครงสร้างคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้างที่จำแนกชนิดของอะตอมและพันธะ

จากภาพที่ 4.10 สำหรับโครงสร้าง PT จะประกอบด้วยอะตอม 2 ชนิดโดยสามอะตอมที่อยู่ตรงกลางคลัสเตอร์จะเรียกว่าอะตอมกลาง และอะตอมที่เหลือจะเรียกว่าอะตอมมุม ในคลัสเตอร์โครงสร้าง PP นั้นอะตอมที่อยู่ตรงกลางจะเรียกว่าอะตอมยอด ส่วนอะตอมที่อยู่ล้อมรอบจะเรียกว่าอะตอมฐาน ส่วนโครงสร้างแบบ CTB จะประกอบด้วยอะตอมสามชนิดคือ อะตอมมุม, อะตอมกลางและอะตอมยอดอย่างละสองอะตอม สำหรับในโครงสร้าง OH จะเห็นว่าทั้ง 6 อะตอมมีความสมมาตรแบบเดียวกันทั้งหมดจึงมีอะตอมเพียงชนิดเดียวและใน TP จะมีอะตอมที่หน้าสามเหลี่ยมทั้งสองหน้าซึ่งเหมือนกัน จึงมีอะตอมชนิดเดียว

ผลการคำนวณสัดส่วนจำนวนอะตอมในออร์บิทอลต่างๆของคลัสเตอร์ทั้ง 5 ชนิดของธาตุทั้งสามแสดงดังตารางที่ 4.9

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	1.1	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	0.1	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	0.6	0.4	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	0.2

ตารางที่ 4.9 สัดส่วนของอิเล็กตรอนชั้นนอกของอะตอมแต่ละชนิดในคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้างของธาตุทองแดง เงินและทอง

จากตารางที่ 4.9 จะเห็นว่าในภาพรวมแล้วอิเล็กตรอนในชั้น d จะค่อนข้างมีการเคลื่อนย้ายตำแหน่งน้อยเมื่อเทียบกับตอนที่เป็นอะตอมเดี่ยวซึ่งมีอิเล็กตรอน 10 ตัว ในขณะที่อิเล็กตรอนในชั้น s จะมีแนวโน้มการย้ายตำแหน่งไปจากตอนที่เป็นอะตอมเดี่ยวเมื่อมีการรวมตัวเป็นคลัสเตอร์ โดยในอะตอมกลางของโครงสร้าง PT จะพบการย้ายตำแหน่งของอิเล็กตรอนในชั้น s ไปยังชั้น p นอกจากนี้ในอะตอมมุมของโครงสร้างนี้ยังพบว่าอิเล็กตรอนในชั้น p มีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนน้อยมากเมื่อเทียบกับอะตอมเดี่ยวคือ 0.03 อิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะจึงมีแค่อิเล็กตรอนในชั้น s และชั้น d ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอิเล็กตรอนเกิดเป็นไฮบริดออร์บิทอลแบบ s-d ในอะตอมที่มุมในคลัสเตอร์ของทั้งสามธาตุ สำหรับโครงสร้าง PP พบไฮบริดออร์บิทอลแบบ p-d ในคลัสเตอร์ของทองเนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนในชั้น 6s ของอะตอมชนิดนี้เมื่อเทียบกับอะตอมเดี่ยว ส่วนในโครงสร้าง CTB ไฮบริไดเซชั่นแบบ p-d จะพบในอะตอมกลางของทองแดงและในอะตอมมุมของเงิน ในกรณีของโครงสร้าง TP พบการไฮบริไดเซชั่นแบบ p-d เช่นกันในอะตอมมุมของทอง นอกจากนี้การไฮบริดแบบ s-p-d ยังสามารถพบได้ทั่วไปในอะตอมชนิดต่างๆของคลัสเตอร์ทั้ง 5 แบบ

จากนั้นจึงทำการคำนวณจำนวนอิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างอะตอมต่างๆในคลัสเตอร์รวมถึงความยาวพันธะระหว่างอะตอมที่ได้แสดงในภาพที่ 4.10 จำนวนอิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างอะตอมนี้จะเป็นผลคูณภายในของฟังก์ชันคลื่นระนาบลงบนฟังก์ชันคลื่นแบบออร์บิทอลของอะตอมในบริเวณระหว่างสองอะตอม ปริมาณนี้สามารถบ่งบอกถึงความแข็งแรงของการสร้างพันธะระหว่างอะตอมได้โดยยิ่งค่านี้เป็นบวกมากจะแสดงถึงการสร้างพันธะที่มากขึ้น ส่วนถ้าค่าเป็นลบจะบ่งบอกถึงการครอบครองออร์บิทอลแบบทำลายพันธะ

คลัสเตอร์		PT		PP		CTB					OH	TP	
		d1	d2	d1	d2	d1	d2	d3	d4	d5	d	d1	d2
Cu_6	Å	2.4	2.33	2.44	2.32	2.36	2.45	2.38	2.31	2.46	2.41	2.35	2.37
	|e|	0.12	0.45	0.45	0.2	0.62	0.19	0.38	0.15	0.02	0.26	0.35	0.43
Ag_6	Å	2.79	2.7	2.81	2.7	2.71	2.85	2.76	2.64	2.88	2.79	2.72	2.78
	|e|	0.123	0.4	0.38	0.23	0.53	0.19	0.34	0.33	0.05	0.23	0.34	0.3
Au_6	Å	2.82	2.66	2.8	2.71	2.69	2.84	2.75	2.71	2.91	2.81	2.73	2.76
	|e|	0.13	0.35	0.33	0.2	0.47	0.17	0.3	0.2	0.06	0.21	0.29	0.3

ตารางที่ 4.10 ความยาวพันธะ (Å) และการซ้อนทับของฟังก์ชันคลื่นระนาบลงบนฟังก์ชันคลื่นแบบออร์บิทอลของอะตอมในบริเวณระหว่างสองอะตอม(|e|) ในคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้างของธาตุทองแดง เงินและทอง

จากตารางที่ 4.10 โดยภาพรวมจะเห็นว่าแนวโน้มความยาวพันธะจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อธาตุมีจำนวนอิเล็กตรอนมากขึ้น เมื่อพิจารณาโครงสร้าง PT พบว่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมกลางด้วยกันจะมีค่ามากกว่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมมุมเล็กน้อย โดยค่าการซ้อนทับ (overlap) ของฟังก์ชันคลื่นระหว่างอะตอมของอะตอมกลางด้วยกันมีค่าน้อยกว่าของอะตอมกลางกับอะตอมมุมทำให้พันธะระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมมุมมีความแข็งแรงกว่า สำหรับโครงสร้าง PP ที่มีอะตอมที่ฐาน 5 อะตอมจะพบว่าค่าการซ้อนทับของฟังก์ชันคลื่นระหว่างอะตอมที่ฐานด้วยกันมีค่าสูงกว่าของการซ้อนทับระหว่างอะตอมที่ฐานกับอะตอมยอด แสดงให้เห็นว่าอะตอมที่ฐานมีการสร้างพันธะกันหนาแน่นกว่าที่สร้างกับอะตอมที่ยอด ในโครงสร้าง CTB พบว่าพันธะที่แข็งแรงที่สุดคือพันธะที่สร้างระหว่างอะตอมกลางทั้งสองขณะที่พันธะระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมที่ยอดมีการซ้อนทับน้อยมากทำให้บริเวณนี้ไม่มีการสร้างพันธ ภายในคลัสเตอร์ โดยลักษณะดังกล่าวจะเกิดกับอะตอม CTB ของธาตุทั้งสามชนิด ในคลัสเตอร์โครงสร้าง OH จะพบว่าจะพบค่าการซ้อนทับลดลงเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของขนาดอะตอม ในกรณีของคลัสเตอร์ TP จะพบว่าการซ้อนทับระหว่างอะตอมในหน้าสามเหลี่ยมด้วยกันเองและพันธะระหว่างอะตอมระหว่างหน้าสามเหลี่ยมจะมีค่าแตกต่างกันน้อยมาก โดยค่าความแตกต่างนี้จะลดลงตามขนาดอะตอมที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาในคลัสเตอร์ของทองจะพบว่าความแข็งแรงของพันธะทั้งสองแบบในโครงสร้าง TP นี้จะมีค่าเท่ากัน

4.2.4 ผลการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในคลัสเตอร์

ในส่วนของการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ทำเพื่อประโยชน์ในการแยกแยะโครงสร้างของคลัสเตอร์ที่มีพลังงานใกล้เคียงกันออกจากกัน ซึ่งในกรณีนี้คือ โครงสร้าง PT, PP, และ CTB โดยการแยกแยะสมบัติการโพลาไรซ์ที่แตกต่างกันของโมเลกุลเมื่อมีสนามไฟฟ้าคงที่กระทำต่อคลัสเตอร์ได้ผลการคำนวณดังตารางที่ 4.11

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

ตารางที่ 4.11 ค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม ของธาตุทองแดง เงินและทอง

จากตารางที่ 4.11 จะเห็นว่าค่าโพลาไรเซบิลิตี้ของคลัสเตอร์ในโครงสร้าง PP และ CTB แทบจะไม่มีความแตกต่างกันในทั้งสามธาตุ แต่ในทองแดงและเงินมีความแตกต่างของค่าโพลาไรเซบิลิตี้ของโครงสร้าง PT กับคลัสเตอร์โครงสร้างสามมิติ PP และ CTB โดยโครงสร้าง PT จะมีค่าโพลาไรเซบิลิตี้สูงกว่าโครงสร้างในสามมิติทั้งในธาตุทองแดงและเงินประมาณ 5 % และ 6 % ตามลำดับ ซึ่งค่าโพลาไรเซบิลิตี้ที่ต่างกันนี้ทำให้สามารถแยกแยะโครงสร้าง PT ออกมาจากโครงสร้าง PP และ CTB ในการทดลองได้ สำหรับในกรณีของทองพบว่าค่าโพลาไรเซบิลิตี้ของคลัสเตอร์ทั้งสามโครงสร้างมีความแตกต่างกันน้อยมากทำให้การแยกแยะคลัสเตอร์ของทองด้วยวิธีนี้ไม่สามารถทำได้ อย่างไรก็ตามจากการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมก่อนหน้านี้พบว่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมของ PT ต่างจากคลัสเตอร์โครงสร้างอื่นๆอยู่พอสมควรทำให้มีโอกาสพบคลัสเตอร์ในโครงสร้างนี้มากกว่าโครงสร้าง PP และ CTB

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

ตารางที่ 4.12 ค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในวัสดุขนาดใหญ่ของธาตุทองแดง เงินและทอง

ส่วนในวัสดุขนาดใหญ่ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ fcc พบว่ามีค่าโพลาไรเซบิลิตี้สูงกว่าในคลัสเตอร์โดยเฉลี่ยอย่างชัดเจนสำหรับทองแดงและทองคือประมาณ 40 % และ 37 % ตามลำดับ ส่วนในวัสดุขนาดใหญ่ของเงินมีค่าโพลาไรเซบิลิตี้ต่ำกว่าในคลัสเตอร์โดยเฉลี่ยประมาณ 8 %

บทที่ 5

สรุปผลการคำนวณ

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

5.1 **ธาตุทรานซิชั่นในแถว** 4d :

จากการคำนวณหาโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดและความยาวพันธะเฉลี่ยพบว่า โครงสร้างของคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุกลุ่มนี้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในแถวต่างจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในแถวที่พบในวัสดุขนาดใหญ่ เมื่อพิจารณาค่าความยาวพันธะเฉลี่ยพบว่าค่าความยาวพันธะเฉลี่ยที่คำนวณได้มีความใกล้เคียงกับงานวิจัยก่อนหน้า [4, 6, 8, 9, 11] โดยผลที่คำนวณได้มีความแตกต่างจากงานวิจัยก่อนหน้าไม่เกิน 0.07 Å โครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดมักจะเป็นโครงสร้าง PT เมื่อนำค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเข้ามาร่วมพิจารณาด้วยจะพบว่าโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยสั้นที่สุดไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับการที่โครงสร้างจะมีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงหรือต่ำ ส่วนของแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวพันธะเฉลี่ยเมื่อมีการเพิ่มอิเล็กตรอนในชั้น 4d พบว่ามีรูปแบบเป็นลักษณะระฆังหงายซึ่งเกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะเคมีตามทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุลโดยการครอบครองสถานะแบบสร้างพันธะในคลัสเตอร์ช่วงแรกจะทำให้ความยาวพันธะสั้นและเมื่ออิเล็กตรอนครอบครองสถานะทำลายพันธะมากขึ้นความยาวพันธะจะสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าแนวโน้มลักษณะเดียวกันนี้ยังสามารถพบได้ในวัสดุนาดใหญ่เช่นกันเพียงแต่ค่าความยาวพันธะเฉลี่ยในวัสดุขนาดใหญ่มักจะสูงกว่าในคลัสเตอร์ยกเว้นแต่ในกรณีคลัสเตอร์ของ Cd เท่านั้น

สำหรับการคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมพบว่าในคลัสเตอร์ของ Y, Ru, Rh, Pd และ Cd ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงหรือสูงกว่างานวิจัยที่ผ่านมา ส่วนในคลัสเตอร์ของเงินพบว่าค่าที่คำนวณได้มีค่าต่ำกว่าในงานวิจัยที่ผ่านมา ในธาตุ Nb พบว่าโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดที่คำนวณได้เป็นคนละโครงสร้างกับที่เคยรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา นอกจากนี้เรายังได้รายงานโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดสำหรับคลัสเตอร์ของ

ธาตุ Zr, Mo และ Tc ที่ยังไม่มีการรายงานโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดจากงานวิจัยก่อนหน้า สำหรับโครงสร้าง 2 มิติคือ PT พบว่าเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดในธาตุ Ag เท่านั้น และยังพบโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกันเป็นโครงสร้าง 3 มิติคือ PP นอกจากนี้ในคลัสเตอร์ของ Cd ทุกโครงสร้างพบว่ามีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำกว่าคลัสเตอร์ของธาตุชนิดอื่นประมาณ 10 เท่า คือ0อประมาณ 0.15 eV จึงคาดว่าไม่น่าจะพบคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอมของธาตุนี้ได้ในการทดลอง เมื่อเปรียบเทียบแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมเมื่ออิเล็กตรอนในชั้น 4d เพิ่มขึ้นจะได้กราฟความสัมพันธ์เป็นรูประฆังคว่ำซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยแนวคิดเกี่ยวกับการครอบครองสถานะแบบสร้างพันธะและทำลายพันธะของอิเล็กตรอนตามทฤษฎีออร์บิทอลเชิงโมเลกุล เมื่อเปรียบเทียบผลจากที่คำนวณได้ในคลัสเตอร์กับในวัสดุขนาดใหญ่พบว่าแนวโน้มรูประฆังคว่ำนี้มีการพบได้ในวัสดุขนาดใหญ่เช่นเดียวกัน เพียงแต่ในวัสดุขนาดใหญ่ผลึกของธาตุต่างๆ มักจะมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวสูงกว่าในคลัสเตอร์

เมื่อทำการวิเคราะห์สัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนโดยเฉลี่ยในคลัสเตอร์เหล่านี้พบว่าในคลัสเตอร์ของ Y และ Zr มีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนจากชั้น 5s ไปยังชั้น 4d ส่วนในคลัสเตอร์ของ Cd ไม่พบการเปลี่ยนแปลงในอิเล็กตรอนชั้น 4d แต่จะมีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนในชั้น 5s และ 4p เท่านั้น และการเปลี่ยนแปลงนี้จะพบได้มากขึ้นในวัสดุขนาดใหญ่ ส่วนธาตุอื่นๆมีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจำนวนอิเล็กตรอนในลักษณะการเกิดไฮบริไดเซชั่นให้เห็นได้ทั่วไป โดยแนวโน้มส่วนใหญ่ของธาตุในแถวนี้อิเล็กตรอนชั้น s จะมีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งเพื่อสร้างพันธะในคลัสเตอร์ ขณะที่อิเล็กตรอนในชั้น d ค่อนข้างมีการเปลี่ยนแปลงน้อย เมื่อพิจารณาวัสดุขนาดใหญ่จะพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของจำนวนอิเล็กตรอนอย่างชัดเจนกว่าที่พบในคลัสเตอร์ขนาด 6 อะตอม ยกเว้นในกรณีของ Rh ที่การเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์สูงกว่าในวัสดุขนาดใหญ่

5.2 **ธาตุทองแดง เงินและทอง** :

การคำนวณค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมพบว่าธาตุกลุ่มนี้จะมีโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุดเป็นโครงสร้างใน 2 มิติคือ PT และโครงสร้างนี้จะมีพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกับโครงสร้าง 3 มิติคือ PP โดยความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวในโครงสร้างทั้งสองในคลัสเตอร์ของธาตุกลุ่มนี้อยู่ในช่วง 0.03-0.04 eV และเงินเป็นคลัสเตอร์ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมต่ำที่สุดในกลุ่ม ซึ่งลักษณะเช่นนี้สามารถพบได้ในวัสดุขนาดใหญ่เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ในคลัสเตอร์ของธาตุทองแดง โครงสร้าง PT, PP และ CTB ยังมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมใกล้เคียงกันมากส่วนในคลัสเตอร์ของเงินจะมีเพียงโครงสร้าง PT และ PP เท่านั้นที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่อ

อะตอมใกล้เคียงกันขณะที่ในคลัสเตอร์ของทองแต่ละโครงสร้างจะมีพลังงานยึดเหนี่ยวค่อนข้างห่างกัน

ผลการคำนวณความยาวพันธะเฉลี่ยพบว่าในคลัสเตอร์ของทองแดงจะมีค่าความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำกว่าคลัสเตอร์ของเงินและทอง ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับที่พบในวัสดุขนาดใหญ่เช่นเดียวกัน โดย PT เป็นโครงสร้างที่มีความยาวพันธะเฉลี่ยต่ำสุดเสมอ และยังเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออะตอมสูงที่สุดอีกด้วยสำหรับธาตุกลุ่มนี้ นอกจากนี้ยังพบแนวโน้มโครงสร้างแต่ละโครงสร้างจะมีความยาวพันธะเฉลี่ยห่างกันมากขึ้นตามจำนวนอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้นอีกด้วย

การคำนวณจำนวนของอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆพบว่าการสร้างพันธะในคลัสเตอร์ของธาตุในกลุ่มนี้จะมีการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนในชั้น s ขณะที่อิเล็กตรอนในชั้น d ค่อนข้างมีการเคลื่อนย้ายตำแหน่งน้อย ในโครงสร้าง PT ของทั้งสามธาตุพบการเคลื่อนย้ายจากออร์บิทอล s ไปสู่ออร์บิทอล p และยังพบไฮบริดออร์บิทอลชนิด s-d ในโครงสร้างแบบนี้อีกด้วย ขณะที่โครงสร้าง PP, CTB และ TP มักพบไฮบริดออร์บิทอลชนิด p-d ในอะตอมต่างๆ นอกจากนี้ไฮบริดออร์บิทอลชนิด s-p-d ยังสามารถพบได้ทั่วไปในอะตอมชนิดต่างๆของคลัสเตอร์ทั้ง 5 โครงสร้าง

สำหรับการคำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้พบว่าในคลัสเตอร์ของธาตุทองแดงและเงินที่มีโครงสร้างเป็น 2 มิติ และใน 3 มิติ ค่าโพลาไรเซบิลิตี้ที่คำนวณได้มีความแตกต่างกัน แต่ในกรณีของทองค่าโพลาไรเซบิลิตี้ในโครงสร้างต่างๆมีความใกล้เคียงกันมาก

รายการอ้างอิง

[1] Haberland, H. Clusters of atoms and molecules, theory, experiment and clusters of Atoms. Berlin : *Springer*, 1994.

[2] Piotrowski, M.J. and Piquini, P. Density functional theory investigation of 3*d*, 4*d*, and 5*d* 13-atom metal clusters. Phys. Rev. B 81 (2010) : 155446.

[3] De Heer, W.A. The physics of simple metal clusters. Rev. Mod. Phys 65 (1993) : 611.

[4] Agrawal, B.K., Savitri, A., Pankaj, S., and Singh, S. *Ab-initio* study of small silver nanoclusters. J. of Nanoparticle Research 6 (2004) : 363.

[5] Yuan, H.K., Chen, H., Kuang A.L., Ahmed, A.S., and Xiong, Z.H. Density-functional calculations of the structure and electronic and magnetic properties of small yttrium clusters Y_n (n=2–17). Phys. Rev. B 75 (2007) : 174412.

[6] Kumar, V., and Kawazoe, Y. Atomic and electronic structures of niobium clusters. Phys. Rev. B 65 (2002) : 125403.

[7] Fa, W., Luo, C., and Dong, J. Structure-dependent ferroelectricity of niobium clusters (Nb_N, N=2–52). Phys. Rev. B 71 (2005) : 245415.

[8] Li, S., et al. Structural and electronic properties of Ru_n clusters (n=2–14) studied by first-principles calculations. Phys. Rev. B 76 (2007) : 045410.

[9] Reddy, B.V., Nayak, S.K., Khanna, S.N., Rao, B.K., and Jena, P. Electronic structure and magnetism of Rh_n (n=2 – 13) clusters. Phys. Rev. B 59 (1999) : 5214.

[10] Granja, F.A., Rodrı´guez-Lo´pez, J.L., Michaelian, K., Berlanga-Ramı´rez, E.O., and Vega, A. Structure and magnetism of small rhodium clusters. Phys. Rev. B 66 (2002) : 224410.

[11] Granja, F.A., Ferrer, J., and Vega, A. Collinear versus noncollinear magnetic order in Pd atomic clusters: *Ab initio* calculations. Phys. Rev. B 74 (2006) : 174416.

[12] Robles, R. and. Khanna, S.N. Oxidation of Pd_n (n=1–7, 10) clusters supported on alumina/NiAl(110). Phys. Rev. B 82 (2010) : 085428.

[13] Zhao, J. Density-functional study of structures and electronic properties of Cd clusters. Phys. Rev. A 64 (2001) : 043204.

[14] Chang, C.M., and Chou, M.Y. Alternative Low-Symmetry Structure for 13-Atom

Metal Cluster. Phys. Rev. Lett. 93 (2004) : 133401.

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

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

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

[18] Thomas, L.H. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Soc. 23 (1927) : 542–548.

[19] Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Zeit. Phys. 48 (1928) : 73.

[20] Hohenberg, P., and Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. B 136 (1964) : 864-871.

[21] 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.

[22] Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77 (1996) : 3865-3868.

[23] Ma, S.K., and Brueckner, K.A. Correlation energy of an electron gas with slowly varying high density. Phys. Rev. 165 (1968) : 18-31.

[24] Khon, W., and Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. A 140 (1965) : 1133-1138.

[25] Clark, S.J., et al. CASTEP. Zeitschrift fuer Kristallographie 220 (2005) : 567-570.

[26] Pfrommer, B.G., et al. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. J. Comput. Phys. 131 (1997) : 133-140.

[27] Segall, M.D., et al. Population analysis of plane wave electronic structure calculations. Molecular Physics 89 (1996) : 571-577.

[28] Segall, M.D., et al. Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. Phys. Rev. B 54 (1996) : 16317.

[29] Idrobo, J.C., Ogut, S., and Jellinek, J. Size dependence of the static polarizabilities and absorption spectra of Ag_n (n = 2-8) clusters. Phys. Rev. B 72 (2005) :

085445.

[30] Wang, J., Wang, G., and Zhao, J. Density-functional study of Au_n(n = 2-20) clusters:Lowest-energy structures and electronic properties. Phys. Rev. B 66 (2002) : 035418 .

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

โปรแกรม CASTEP

Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) เป็นโปรแกรมประยุกต์เชิงพาณิชย์ ที่มีพื้นฐานมาจากทฤฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นโดยใช้เซตฐาน (basis set) แบบคลื่นระนาบ ใช้คำนวณสมบัติของวัสดุชนิดต่างๆ อาทิเช่น ผลึกของวัสดุขนาดใหญ่ พื้นผิวของวัสดุ โมเลกุลและของแข็งอสัณฐาน โดยเป็นการคำนวณแบบ first principle คือ การคำนวณสมบัติต่างๆของสารโดยไม่ต้องอาศัยข้อมูลจากการทดลอง ด้วยเหตุนี้ CASTEP จึงเหมาะสมกับการคำนวณในระบบที่ทำการทดลองได้ยากหรือไม่สามารถทำการทดลองได้เลย หรือแม้กระทั่งการทดลองที่ต้องมีค่าใช้จ่ายสูงก็สามารถทำการคำนวณเพื่อเป็นแนวทางและลดค่าใช้จ่ายจากการทดลองได้ โปรแกรม CASTEP ได้รับการพัฒนาจากกลุ่มวิจัยที่มีชื่อว่า Castep Developers Group (CDG) โดยสมาชิกปัจจุบันของกลุ่มวิจัยนี้ประกอบด้วย Matthew Segall, Matt Probert, Stewart Clark, Chris Pickard, Phil Hasnip, Keith Refson, Jonathan Yates และ Mike Payne

CASTEP เป็นโปรแกรมที่ใช้แก้ปัญหาระบบหลายอนุภาค โดยใช้การประมาณแบบบอร์น-ออพเปนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) เพื่อลดความซับซ้อนของปัญหาและในโปรแกรมจะใช้ทฤษฎีบทของบลอค (Bloch’s theorem) เพื่อสร้างฟังก์ชันคลื่นที่มีความเป็นคาบการใช้ฟังก์ชันคลื่นแบบคลื่นระนาบนี้จะมีความสะดวกในการทำฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มแบบเร็ว (Fast Fourier Transform) เพื่อแปลงระหว่างปริภูมิจริงและปริภูมิส่วนกลับเนื่องจากเป็นเซตฐานที่มีสมบัติตั้งฉาก นอกจากนี้ในโปรแกรม CASTEP ยังมีการใช้วิธี conjugate gradient minimization และการใช้ศักย์เทียม (pseudopotentials) ที่พิจารณานิวเคลียสและอิเล็กตรอนชั้นในเป็นแก่น (core) ซึ่งสามารถแทนได้ด้วยศักย์เทียมเพื่อลดการใช้ทรัพยากรในการคำนวณ

โปรแกรม CASTEP สามารถคำนวณเพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุด คำนวณแบบพลวัตรเชิงโมเลกุล (molecular dynamics) ที่อุณหภูมิจำกัด และคำนวณสมบัติของวัสดุ โดยสามารถจำลองระบบได้อย่างหลากหลายเพื่อคำนวณหาค่าพลังงาน สมบัติการสั่น การตอบสนองต่อการรบกวนและอื่นๆ โปรแกรมมีการคำนวณที่สามารถเชื่อมโยงกับการทดลองได้โดยตรงในหลายส่วน เช่น การคำนวณอินฟาเรดและรามาน สเปกโทรสโกปี นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และ core level spectra สำหรับการคำนวณสมบัติเชิงกล CASTEP สามารถคำนวณเทนเซอร์ความยืดหยุ่นของวัสดุ และสมบัติของวัสดุเช่น สัมประสิทธิ์พัวซอง (Poisson coefficient) ค่าคงที่ของลาม (Lame constants) และโมดุลัสเชิงปริมาตร สำหรับสมบัติการสั่นในของแข็งเช่น โฟนอนดิสเพอชั่น (phonon dispersion) ความหนาแน่นสถานะของโฟนอนและสมบัติทางอุณหพลศาสตร์

ก็สามารถคำนวณได้ด้วยโปรแกรม CASTEP เช่นเดียวกัน การคำนวณจะทำด้วยวิธีการตอบสนองเชิงเส้น (linear response) หรือวิธีการกระจัดจำกัด (finite displacements technique) ในวิธีการคำนวณแบบการตอบสนองเชิงเส้น สามารถนำมาคำนวณการตอบสนองของวัสดุต่อการรบกวนต่างๆ เช่น เมื่อถูกรบกวนด้วยสนามไฟฟ้าจะทำให้คำนวณค่าโพลาไรเซบิลิตี้ได้ในระบบโมเลกุลและได้ค่าสภาพยอมไดอิเล็กตริก (dielectric permittivity) สำหรับของแข็ง รายละเอียดเพิ่มเติมของโปรแกรม CASTEP สามารถศึกษาได้จากเวปไซต์ www.castep.org

ภาคผนวก ข

ตำแหน่งอะตอม

ตำแหน่งของอะตอมโดยสัดส่วนของโครงสร้างคลัสเตอร์ของธาตุทั้ง 12 ชนิด ที่ใช้ในการคำนวณสำหรับซุปเปอร์เซลล์ขนาด $15\times15\times15$ Å^3 โดยแสดงตำแหน่งในแกน x, y และ z

ธาตุ-โครงสร้าง	อะตอมตัวที่	x	y	z
Y-CTB	1	0.30010	0.48876	0.43425
	2	0.49968	0.51582	0.33274
	3	0.65768	0.49464	0.50072
	4	0.53867	0.45755	0.69009
	5	0.47598	0.37667	0.49773
	6	0.46534	0.58873	0.53383
Y-OH	1	0.38795	0.40799	0.42792
	2	0.44626	0.62296	0.40618
	3	0.59840	0.45891	0.41541
	4	0.36608	0.54010	0.59807
	5	0.57605	0.59096	0.58561
	6	0.51798	0.37603	0.60726
Y-PP	1	-0.68287	0.44955	0.35333
	2	-0.51211	0.59662	0.32061
	3	-0.36122	0.56659	0.48843
	4	-0.43928	0.40166	0.62462
	5	-0.63814	0.32926	0.54101
	6	-0.55915	0.51514	0.50272

Y-PT	1	0.38388	0.41834	-0.51159
	2	0.45528	0.61850	-0.51184
	3	0.59295	0.45682	-0.51052
	4	0.24273	0.58144	-0.51342
	5	0.66693	0.65926	-0.51219
	6	0.52236	0.25287	-0.51031
Y-TP	1	0.47375	0.35561	0.43012
	2	0.53299	0.43403	0.62228
	3	0.63971	0.49222	0.44344
	4	0.51316	0.64971	0.41630
	5	0.34701	0.51208	0.40502
	6	0.40847	0.59255	0.59574
Zr-CTB	1	-0.62588	0.46327	0.44391
	2	-0.49664	0.57368	0.41562
	3	-0.38903	0.60540	0.56207
	4	-0.46202	0.43203	0.53843
	5	-0.62905	0.39514	0.61672
	6	-0.57214	0.57274	0.59173
Zr-OH	1	0.40343	0.42242	0.44024
	2	0.44978	0.60954	0.41733
	3	0.58042	0.46486	0.42962
	4	0.38361	0.53376	0.58362
	5	0.56095	0.57647	0.57299
	6	0.51453	0.38991	0.59665

Zr-PT	1	0.38409	0.41749	-0.51466
	2	0.45220	0.61659	-0.51544
	3	0.59401	0.45931	-0.50529
	4	0.29454	0.55945	-0.51595
	5	0.62286	0.62073	-0.51411
	6	0.51642	0.31367	-0.50443
Zr-TP	1	0.47941	0.37499	0.43861
	2	0.52846	0.44140	0.60351
	3	0.61757	0.49130	0.45002
	4	0.50658	0.63060	0.42597
	5	0.36506	0.51523	0.41631
	6	0.41801	0.58267	0.57847
Nb-CTB	1	-0.63674	0.50681	0.45482
	2	-0.47741	0.51121	0.43218
	3	-0.40123	0.59221	0.54888
	4	-0.43335	0.43501	0.60557
	5	-0.56583	0.38709	0.55273
	6	-0.55931	0.58024	0.57573
Nb-OH	1	0.42053	0.43932	0.45493
	2	0.44659	0.60388	0.42921
	3	0.58562	0.45695	0.43153
	4	0.37752	0.54101	0.58107
	5	0.54374	0.55968	0.55858
	6	0.51870	0.39611	0.58513

Nb-PT	1	0.40218	0.41744	-0.51554
	2	0.44513	0.60412	-0.51484
	3	0.58503	0.47288	-0.50484
	4	0.30802	0.56143	-0.51488
	5	0.61771	0.61233	-0.51477
	6	0.50606	0.31903	-0.50501

Nb-TP	1	0.48547	0.38050	0.44674
	2	0.52990	0.44155	0.59145
	3	0.61221	0.48303	0.45659
	4	0.49858	0.62505	0.43100
	5	0.37219	0.52249	0.42126
	6	0.41672	0.58357	0.56585

Mo-CTB	1	0.48373	0.40701	0.42253
	2	0.49629	0.43222	0.57436
	3	0.60293	0.52435	0.48897
	4	0.50669	0.58391	0.39856
	5	0.37304	0.50846	0.45855
	6	0.45239	0.58025	0.56993

Mo-PP	1	-0.60520	0.48093	0.41586
	2	-0.49005	0.57953	0.39405
	3	-0.38859	0.55932	0.50658
	4	-0.44136	0.44878	0.59834
	5	-0.57489	0.40004	0.54178
	6	-0.55105	0.56659	0.55017

Mo-PT	1	0.40243	0.40429	-0.51607
	2	0.43399	0.60987	-0.51498
	3	0.59561	0.47976	-0.50424
	4	0.31134	0.56623	-0.51458
	5	0.61976	0.60723	-0.51478
	6	0.50100	0.31985	-0.50522
Tc-OH	1	0.41752	0.47703	0.44906
	2	0.45992	0.63020	0.43497
	3	0.57167	0.51698	0.43508
	4	0.40401	0.57514	0.57362
	5	0.55775	0.61541	0.55996
	6	0.51606	0.46183	0.57347
Tc-PP	1	-0.54791	0.48336	0.44135
	2	-0.43938	0.57672	0.39873
	3	-0.35226	0.55894	0.51909
	4	-0.40296	0.44808	0.60724
	5	-0.52816	0.38579	0.55275
	6	-0.50562	0.56439	0.56832
Tc-TP	1	0.46131	0.39514	0.45130
	2	0.50431	0.45950	0.59372
	3	0.58663	0.49587	0.46015
	4	0.49771	0.60829	0.43661
	5	0.37236	0.50720	0.42781
	6	0.41548	0.57167	0.56993

Ru-CTB	1	0.37062	0.48787	0.45947
	2	0.49973	0.50732	0.38154
	3	0.60830	0.49281	0.49753
	4	0.51924	0.46814	0.61828
	5	0.47488	0.37975	0.49874
	6	0.46468	0.58628	0.53377
Ru-OH	1	0.59918	0.48821	0.46867
	2	0.55379	0.58408	0.59165
	3	0.39827	0.56766	0.54724
	4	0.44365	0.47180	0.42411
	5	0.48904	0.43571	0.57619
	6	0.50830	0.62012	0.43981
Ru-PP	1	-0.60876	0.45169	0.41654
	2	-0.49346	0.55022	0.39480
	3	-0.39196	0.53017	0.50795
	4	-0.44430	0.41933	0.59960
	5	-0.57803	0.37078	0.54273
	6	-0.55168	0.53313	0.54799
Ru-PT	1	0.41667	0.48563	0.50427
	2	0.47114	0.63792	0.50416
	3	0.57585	0.51501	0.50514
	4	0.31995	0.60548	0.50317
	5	0.62357	0.66157	0.50401
	6	0.51975	0.37098	0.50541

Ru-TP	1	0.50296	0.38299	0.45696
	2	0.54483	0.44536	0.59500
	3	0.62450	0.48072	0.46570
	4	0.53135	0.59863	0.44079
	5	0.40993	0.50046	0.43217
	6	0.45177	0.56298	0.57001
Rh-OH	1	0.60408	0.48631	0.46674
	2	0.55644	0.58681	0.59567
	3	0.39343	0.56959	0.54917
	4	0.44097	0.46907	0.41999
	5	0.48854	0.43123	0.57954
	6	0.50878	0.62456	0.43656
Rh-PP	1	-0.61575	0.46291	0.46205
	2	-0.49119	0.56953	0.43893
	3	-0.38117	0.54797	0.56066
	4	-0.43814	0.42830	0.66014
	5	-0.58269	0.37525	0.59896
	6	-0.54849	0.54282	0.59756
Rh-PT	1	0.44102	0.40579	0.52397
	2	0.49687	0.56243	0.52378
	3	0.60492	0.43587	0.52488
	4	0.33438	0.53156	0.52252
	5	0.65979	0.59173	0.52356
	6	0.54857	0.28041	0.52510

Rh-TP	1	0.50333	0.37500	0.45527
	2	0.54747	0.44100	0.60157
	3	0.63249	0.47926	0.46379
	4	0.53208	0.60599	0.43712
	5	0.40291	0.50196	0.42842
	6	0.44706	0.56792	0.57447
Pd-CTB	1	0.34453	0.48751	0.45283
	2	0.49819	0.50944	0.36969
	3	0.62025	0.49291	0.49986
	4	0.52399	0.46414	0.64478
	5	0.48004	0.38711	0.49464
	6	0.47045	0.58107	0.52755
Pd-OH	1	0.59039	0.44817	0.46126
	2	0.54105	0.55206	0.59462
	3	0.37254	0.53410	0.54645
	4	0.42180	0.43018	0.41302
	5	0.47095	0.39131	0.57772
	6	0.49186	0.59095	0.42998
Pd-PP	1	-0.56805	0.46479	0.42858
	2	-0.44009	0.57462	0.40449
	3	-0.32735	0.55212	0.53033
	4	-0.38560	0.42832	0.63178
	5	-0.53442	0.37430	0.56897
	6	-0.50132	0.55032	0.57066

Pd-PT	1	0.39863	0.43094	-0.51163
	2	0.45877	0.59939	-0.51192
	3	0.57479	0.46323	-0.51082
	4	0.29376	0.56325	-0.51293
	5	0.62576	0.62422	-0.51197
	6	0.51241	0.30622	-0.51059
Pd-TP	1	0.50265	0.37017	0.45359
	2	0.54871	0.43911	0.60610
	3	0.63758	0.47886	0.46250
	4	0.53345	0.61060	0.43458
	5	0.39850	0.50176	0.42566
	6	0.44445	0.57064	0.57822
Ag-CTB	1	0.33001	0.49008	0.43360
	2	0.50629	0.51104	0.36070
	3	0.62992	0.49482	0.49259
	4	0.54226	0.46219	0.66029
	5	0.46876	0.39480	0.50632
	6	0.46020	0.56925	0.53585
Ag-OH	1	0.40265	-0.47202	0.40850
	2	0.56279	-0.38759	0.45241
	3	0.44445	-0.43854	0.58692
	4	0.60607	-0.52877	0.56600
	5	0.56428	-0.56223	0.38759
	6	0.44590	-0.61318	0.52211

Ag-PP	1	-0.65207	0.48403	0.43027
	2	-0.51008	0.60265	0.40137
	3	-0.38384	0.57814	0.53917
	4	-0.44869	0.43701	0.64404
	5	-0.61952	0.38547	0.58641
	6	-0.56056	0.55498	0.56723
Ag-PT	1	0.39563	0.42834	-0.51161
	2	0.45802	0.60330	-0.51198
	3	0.57842	0.46194	-0.51076
	4	0.28182	0.56750	-0.51307
	5	0.63540	0.63242	-0.51198
	6	0.51484	0.29374	-0.51047
Ag-TP	1	0.50445	0.36167	0.45237
	2	0.55260	0.43378	0.61184
	3	0.64556	0.47541	0.46163
	4	0.53229	0.61858	0.43135
	5	0.39119	0.50483	0.42197
	6	0.43924	0.57686	0.58149
Cd-CTB	1	0.29093	0.48987	0.42455
	2	0.49103	0.51629	0.32519
	3	0.66464	0.49343	0.51029
	4	0.54810	0.45608	0.69958
	5	0.47632	0.38342	0.49795
	6	0.46642	0.58307	0.53178

Cd-OH	1	0.68726	0.48442	0.48212
	2	0.49032	0.48797	0.67765
	3	0.29675	0.48682	0.48245
	4	0.49227	0.48386	0.28676
	5	0.49042	0.38303	0.48485
	6	0.49321	0.58803	0.47970
Cd-PP	1	-0.66008	0.47071	0.41772
	2	-0.49897	0.60913	0.38408
	3	-0.35752	0.59254	0.53888
	4	-0.43895	0.42319	0.63858
	5	-0.63943	0.36188	0.59823
	6	-0.57981	0.58481	0.59099
Cd-PT	1	0.37491	0.41096	-0.51160
	2	0.45332	0.62989	-0.51192
	3	0.60406	0.45317	-0.51051
	4	0.24439	0.58071	-0.51335
	5	0.66541	0.65796	-0.51213
	6	0.52204	0.25454	-0.51036
Cd-TP	1	0.50541	0.32790	0.44362
	2	0.56454	0.41655	0.63980
	3	0.67908	0.46787	0.45494
	4	0.53485	0.65006	0.41640
	5	0.36126	0.51007	0.40480
	6	0.42020	0.59869	0.60106

Cu-CTB	1	0.35231	0.48994	0.44107
	2	0.50295	0.50767	0.37994
	3	0.61018	0.49356	0.49434
	4	0.53649	0.46577	0.63775
	5	0.47146	0.40692	0.50533
	6	0.46405	0.55831	0.53094
Cu-OH	1	0.38875	-0.45984	0.41323
	2	0.52687	-0.38702	0.45111
	3	0.42480	-0.43097	0.56713
	4	0.56422	-0.50880	0.54908
	5	0.52814	-0.53766	0.39520
	6	0.42607	-0.58163	0.51123
Cu-PP	1	-0.63709	0.48839	0.44318
	2	-0.51310	0.59069	0.41842
	3	-0.40344	0.56741	0.53689
	4	-0.45969	0.44753	0.63149
	5	-0.60625	0.40143	0.57760
	6	-0.55519	0.54681	0.56089
Cu-PT	1	0.40701	0.43798	-0.51162
	2	0.46067	0.58871	-0.51203
	3	0.56440	0.46689	-0.51099
	4	0.30830	0.55805	-0.51279
	5	0.61398	0.61422	-0.51183
	6	0.50976	0.32140	-0.51063

Cu-TP	1	0.50487	0.38055	0.45786
	2	0.54641	0.44279	0.59547
	3	0.62665	0.47873	0.46586
	4	0.52983	0.60106	0.44001
	5	0.40807	0.50292	0.43190
	6	0.44950	0.56509	0.56954
Au-CTB	1	0.33232	0.49069	0.43008
	2	0.50751	0.51115	0.36123
	3	0.62940	0.49509	0.49139
	4	0.54609	0.46294	0.65820
	5	0.46542	0.39223	0.50933
	6	0.45671	0.57007	0.53913
Au-OH	1	0.37425	-0.45580	0.40200
	2	0.53521	-0.37094	0.44614
	3	0.41626	-0.42216	0.58134
	4	0.57871	-0.51284	0.56031
	5	0.53670	-0.54648	0.38099
	6	0.41773	-0.59769	0.51620
Au-PP	1	-0.65185	0.48422	0.42971
	2	-0.51004	0.60168	0.40163
	3	-0.38494	0.57649	0.53811
	4	-0.44849	0.43715	0.64459
	5	-0.61779	0.38594	0.58527
	6	-0.56164	0.55679	0.56918

Au-PT	1	0.39479	0.42757	-0.51162
	2	0.45774	0.60445	-0.51202
	3	0.57951	0.46149	-0.51079
	4	0.28433	0.56661	-0.51303
	5	0.63340	0.63074	-0.51194
	6	0.51436	0.29638	-0.51048
Au-TP	1	0.50391	0.36170	0.45206
	2	0.55231	0.43412	0.61223
	3	0.64568	0.47596	0.46135
	4	0.53289	0.61852	0.43120
	5	0.39113	0.50423	0.42177
	6	0.43941	0.57661	0.58201

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายกุมรินทร์ ไพบูลย์ เกิดเมื่อวันที่ 17 เมษายน พ.ศ.2527 ภูมิลำเนาอยู่ที่จังหวัดนครศรีธรรมราช สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เมื่อปี พ.ศ.2548

การนำเสนอผลงาน

23-26 มีนาคม 2554 K.Paiboon, T. Bovornratanaraks, U. Pinsook, and N. Phaisangittisakul. *Ab-initio* study of 6-atoms palladium, silver, and cadmium clusters. Siam Physics Congress 2011.

12-14 ธันวาคม 2554 K.Paiboon, T. Bovornratanaraks, U. Pinsook, and N. Phaisangittisakul. *Ab-initio* study of 6-atoms 4d metal clusters. 7th Mathematics and Physical Sciences Graduate Congress 2011