หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3
สสารในเชิงฟิสิกส์

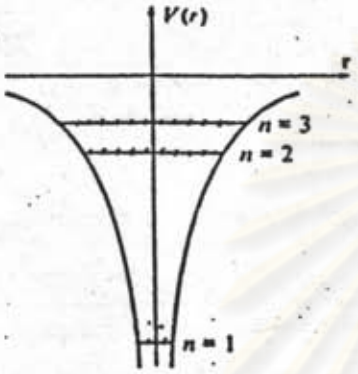
ในขณะที่นักเคมีมองปัญหาที่เกี่ยวข้องกับสสารที่ลักษณะการเกิดพันธะของอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของสสารนั้น นักฟิสิกส์ก็พยายามอธิบายสมบัติของสสารเช่นกัน แต่การมองปัญหาของนักฟิสิกส์นั้นมองที่ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่อยู่ในสสาร ซึ่งมีการแบ่งออกเป็นแถบๆ แต่ละแถบประกอบด้วยระดับพลังงานที่มีค่าใกล้เคียงกัน และแต่ละแถบจะถูกคั่นออกจากกันด้วยช่วงของพลังงานที่อิเล็กตรอนในสสารไม่สามารถอยู่ได้

ในบทนี้จะกล่าวถึงการเกิดแถบพลังงาน ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในแต่ละสถานะในแถบพลังงาน การจำแนกสารโดยใช้ทฤษฎีแถบพลังงาน และตัวอย่างการคำนวณที่ทำให้เห็นลักษณะการเกิดแถบพลังงานอย่างชัดเจน ซึ่งได้แก่ เทคนิกการคำนวณแบบไทบายดิง(tigh binding method) และแบบจำลองของอิเล็กตรอนที่อยู่ในสภาพที่เกือบเป็นอิสระ(nearly free electron model).

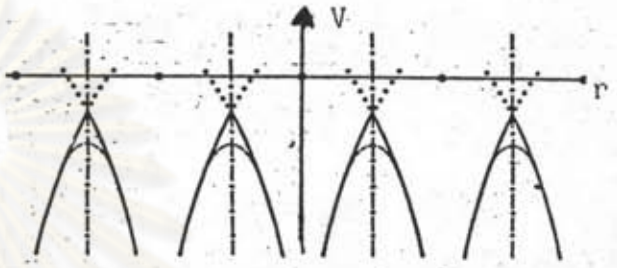
3.1 การเกิดแถบพลังงาน(3)

ในขณะที่อะตอมอยู่เดี่ยวๆเช่นในกรณีของอะตอมของไฮโดรเจน อิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมจะมีพลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสเท่านั้น ระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนเหล่านี้สามารถอยู่ได้จะมีได้บางค่าเท่านั้น ทำให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าที่ไม่ต่อเนื่อง การจัดอิเล็กตรอนลงในระดับพลังงานเหล่านี้เพื่อให้เกิดเสถียรภาพมากที่สุด จะต้องจัดในลักษณะที่ทำให้พลังงานของอะตอมมีค่าต่ำที่สุด และเป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี(Pauli exclusion principle) การจัดอิเล็กตรอนลงในระดับพลังงาน จึงเริ่มจัดลงในระดับพลังงานที่มีค่าต่ำสุดก่อน นั่นคือ อิเล็กตรอนตัวแรกๆจะถูกจัดให้อยู่ในวงโคจรที่อยู่ใกล้นิวเคลียส ซึ่งจะเสถียรมากกว่าตัวที่อยู่ไกลออกไป เมื่อเราเอาอะตอมหลายๆอะตอมมารวมกัน ทำให้เกิดเป็นสสารเป็นก้อนขึ้นมา อิเล็กตรอนที่อยู่ในแต่ละอะตอมจะได้รับการรบกวนจากพลังงานศักย์ที่เกิดอันตรกริยากับอะตอมข้างเคียง ทำให้พลังงานที่อิเล็กตรอนได้รับเปลี่ยนไปเป็นดังในรูปที่ 2 บริเวณที่พลังงานศักย์เปลี่ยนไปจากเดิมมากได้แก่ บริเวณที่อยู่กึ่งกลางระหว่างอะตอม 2 อะตอมซึ่งพลังงานศักย์จะเป็นลบมากขึ้น บริเวณที่อยู่ใกล้นิวเคลียสพลังงานศักย์จะเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จากการศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยใช้รังสีเอกซ์พบว่า อะตอมต่างๆที่มาเรียงกันเป็นผลึกนั้นจะมีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ มีลักษณะซ้ำๆกัน ดังนั้นพลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนมองเห็นจึงมี

ลักษณะการเปลี่ยนแปลงเป็นคาบ(periodic function) ผลจากการรบกวนเนื่องจากอันตรกริยากับอะตอมที่อยู่ข้างเคียง ทำให้ระดับที่เคยมีลักษณะเป็นสถานะเดี่ยวๆแยกกันอยู่ มีการแยกเป็นระดับพลังงานย่อยๆ เกิดเป็นแถบพลังงานขึ้นมา โดยแต่ละแถบพลังงานจะประกอบด้วยระดับพลังงานย่อยๆเป็นจำนวนมาก



รูปที่31 — แสดงลักษณะของพลังงานศักย์
---- แสดงลักษณะระดับพลังงานในอะตอม



รูปที่32 — แสดงพลังงานศักย์ที่มีลักษณะเป็นคาบในระบบที่มีอะตอมเรียงอย่างเป็น - ระเบียบ
.....แสดงลักษณะพลังงานศักย์ของอะตอมอิสระ

3.2 พังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในผลึก(2,3)

ผลจากการนำอะตอมมาเรียงกันอย่างเป็นระเบียบ ทำให้พลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนที่อยู่ห่างจากนิวเคลียสมากๆซึ่งอยู่ระหว่างอะตอม 2 อะตอมมองเห็นมีค่าน้อยลง อิเล็กตรอนดังกล่าวจึงสามารถเคลื่อนที่ไปได้ทั่วทั้งก้อนสาร ในขณะเดียวกันก็จะมองเห็นพลังงานศักย์เนื่องจากอะตอมที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบและมีลักษณะซ้ำกันเป็นคาบๆนั้นเป็นพังก์ชันที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นคาบด้วยโดยมีคาบของการเปลี่ยนแปลงเท่ากัน พังก์ชันคลื่นที่ใช้แทนอิเล็กตรอนที่อยู่ในผลึกจึงควรรวมเอาลักษณะของอนุภาคอิสระ และผลจากพลังงานศักย์ที่มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงเป็นคาบไว้ด้วย

บล็อก(F. Bloch) ได้พิสูจน์ให้เห็นว่า พังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ในสนามที่มีพลังงานศักย์ที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นคาบ จะอยู่ในรูปผลคูณของพังก์ชันคลื่นระนาบ(plane wave) กับพังก์ชันที่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นคาบเช่นเดียวกับพลังงานศักย์ เรียกพังก์ชันที่ได้นี้ว่า พังก์ชันของบล็อก(Bloch function, ψ_k) และเรียกทฤษฎีนี้ว่า ทฤษฎีของบล็อก (Bloch Theorem)

$$\psi_k(r) = U_k(r)\, e^{ik.r} \qquad \text{.....(3.2.1)}$$

ฟังก์ชันของบล็อกต้องสอดคล้องตามเงื่อนไขขอบเขตแบบวนกลับ (cyclic boundary condition) นั่นคือ

$$\psi_k(r+na) = \psi_k(r) \quad \ldots\ldots(3.2.2)$$

$$u_k(r+na)e^{ik.(r+na)} = u_k(r)e^{ik.(r+na)}$$

$$u_k(r+na)e^{ik.(r+na)} = u_k(r)e^{ik.r} \quad \ldots\ldots(3.2.3)$$

เมื่อ a เป็นบราเวียส แลททิซ เวคเตอร์ ทำให้ได้ว่า k จะมีค่าเพียงบางค่าโดยจะมีค่าไม่ต่อเนื่อง ถ้าคิดใน 1 มิติจาก $e^{ik_x n_x a_x} = 1$

ดังนั้น $k_x n_x a_x = 2\pi s$ หรือ $k_x = \frac{+2\pi s}{n_x a_x}$

โดย $s = 0,1,2,\ldots$

k เป็นเวคเตอร์ในรีซิโพรคอลแลททิซ

n_x เป็นจำนวนอะตอมในทิศทาง x

a_x เป็นคาบของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกในทิศทาง x (ขนาดของบราเวียส แลททิซ เวคเตอร์ ในทิศทาง x)

ผลจากการที่พลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนที่อยู่ในผลึกมองเห็นเป็นฟังก์ชันที่มีลักษณะเป็นคาบทำให้สามารถกระจายให้อยู่ในรูปอนุกรมฟูเรียร์ได้เป็น

$$U(r) = \sum_{G=0} u_G e^{iG.r} \quad \ldots\ldots(3.2.4)$$

โดยที่ $G_A = \frac{2\pi sbxc}{a.(bxc)}$, $G_B = \frac{2\pi scxa}{a.(bxc)}$, $G_C = \frac{2\pi saxb}{a.(bxc)}$ $\ldots\ldots(3.2.5)$

เวคเตอร์ G เรียกว่า รีซิโพรคอลแลททิซเวคเตอร์(reciprocal lattice vector)

a,b,c เป็นแลททิซเวคเตอร์ในไดเรกแลททิซ

s เป็น เลขจำนวนเต็ม $s = 0,1,2,\ldots$

ดังนั้นการศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้รังสีเอกซ์ ทำให้เราทราบขนาดและทิศทางของ a, b, c เราจึงสามารถหาได้ว่า G จะมีค่าเป็นเท่าใดได้บ้าง จากนั้นจึงสร้างรีซิโพรคอลแลททิซได้ โดยให้จุดแลททิซอยู่ที่จุดเริ่มต้นและจุดปลายของรีซิโพรคอลแลททิซเวคเตอร์เหล่านี้ การเปลี่ยนตำแหน่งจากจุดแลททิซหนึ่งไปยังอีกจุดแลททิซหนึ่งสามารถบอกได้โดยใช้รีซิโพรคอลแลททิซเวคเตอร์ จากแลททิซเวคเตอร์นี้เราสามารถสร้างยูนิทเซล(unit cell) ขึ้นมาได้ โดยการลากเส้นตรง จากจุดแลททิซที่เราสนใจไปยังจุดแลททิซที่อยู่ใกล้ที่สุดทั้งหมด แล้วใช้ระนาบที่ตั้งฉากกับเส้นเชื่อมเหล่านั้นตัดแบ่งครึ่งเส้นเชื่อม จะได้ยูนิทเซลเป็นปริมาตรที่ล้อมรอบจุดแลททิซที่เราสนใจไว้ เราเรียกยูนิทเซลนี้ว่า บริลลันโซนที่ 1 (first Brillouin zone) ในกรณี 1 มิติขอบเขตของบริลลันที่ 1 จะอยู่ที่ $k = \frac{1}{2}G$ โดยที่ $G = \frac{\pi}{a}$ และถือว่าจุดที่เราสนใจอยู่ที่ $k = 0$ ในทำนองเดียวกัน ถ้าสร้างเซลโดย

ใช้ระนาบตั้งฉากแบ่งครึ่งเส้นเชื่อมระหว่างจุด k = 0 กับจุดแลททิซที่อยู่ถัดไปจะได้บริลลันโซนที่ 2 (second Brillouin zone) อยู่ระหว่างขอบของโซนที่ 1 กับขอบที่เกิดจากการแบ่ง ส่วนโซนถัดไปก็สามารถสร้างได้ในทำนองเดียวกัน

ในไดเรกแลททิซ เราสามารถสร้างเซลของวิกเนอร์และไซท์ได้ด้วยวิธีการเดียวกัน และใช้เซลของวิกเนอร์-ไซท์นี้ในการศึกษาลักษณะของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ในผลึก โดยถือว่าฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ในแต่ละเซลจะมีลักษณะเหมือนๆกัน ทั้งนี้เพราะว่าต่างก็อยู่ในสภาวะแวดล้อมที่เหมือนกัน ทำให้พลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนในแต่ละเซลมองเห็นมีลักษณะเหมือนกัน ในกรณีของรีซิโพรคอลแลททิซก็คล้ายๆกัน เราจึงใช้บริลลันโซนที่ 1 ในการศึกษาพลังงานของอิเล็กตรอน โดยพยายามเขียนโมเมนตัมของผลึก (crystal momentum,k) ใดๆ ให้อยู่ในรูปของ k ที่อยู่ในบริลลันโซนที่ 1 โดยการหาค่ารีซิโพรคอลแลททิซเวคเตอร์ G ใดๆมาบวกเข้า ทำให้

$$k' + G = k \qquad \text{.....(3.2.6)}$$

แต่ค่า k' เดิมนั้นสอดคล้องกับสถานะที่มีค่าพลังงานมากกว่าสถานะที่มีโมเมนตัมของผลึกเป็น k ซึ่งอยู่ในบริลลันโซนที่ 1 ทำให้ต้องมีการกำหนดดัชนีเป็นตัวชี้ว่า เป็นพลังงานที่เกิดจากโซนไหน จากค่าพลังงาน $\epsilon(k')$ จึงเขียนเป็น $\epsilon_n(k)$ โดยค่าดัชนี n จะเป็นตัวบอกว่าเป็นระดับพลังงานที่ได้จากโซนไหน การที่เราเขียนความสัมพันธ์ระหว่างระหว่างระดับพลังงานจากโซนต่างๆในรูปฟังก์ชันของโมเมนตัมของผลึกที่มีค่าอยู่ในบริลลันโซนที่ 1 โดยใช้ความสัมพันธ์ตามสมการ(5.2.6) กราฟระหว่างพลังงาน $\epsilon(k)$ กับ k ที่ได้ออกมาเรียกว่า รีดิวซ์โซนสคีม(reduced zone scheme) พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่มีโมเมนตัมของผลึกเป็น k' และ k

$$\psi_{k'}(r) = e^{ik'\cdot r} u_{k'}(r) = e^{i(k+G)\cdot r} U_{k+G}(r)$$

$$\psi_{k'}(r) = e^{ik\cdot r} u'_k(r)$$

$$\psi_{k'}(r) = \psi_k(r) \qquad \text{.....(3.2.7)}$$

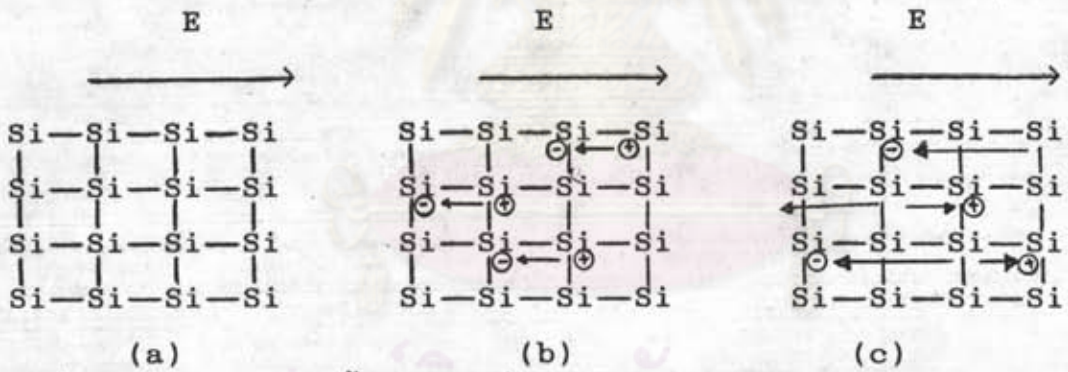
เนื่องจากทั้ง $e^{iG\cdot r}$ และ u_{k+G} ต่างก็เป็นฟังก์ชันที่มีความเป็นคาบเท่ากันจึงเป็นการสะดวกที่เราอธิบายสมบัติของสารโดยใช้เฉพาะฟังก์ชันคลื่นที่มีโมเมนตัมของผลึกอยู่ในบริลลันโซนที่ 1 เท่านั้น

จากการพิจารณาปัญหาของอิเล็กตรอนที่อยู่ในสนามที่มีพลังงานศักย์ที่มีลักษณะเป็นคาบ โดยการใช้เงื่อนไขแบบวนกลับทำให้เราทราบว่า ค่า k ที่สอดคล้องกับฟังก์ชันของบล็อกในแต่ละบริลลันโซนมีกี่ค่า ทำให้สามารถอธิบายสมบัติเกี่ยวกับการนำไฟฟ้าของสารได้

3.3 การจำแนกชนิดของสสารโดยใช้หลุมแถบพลังงาน

การจัดอิเล็กตรอนลงในระดับพลังงานซึ่งมีลักษณะเป็นแถบพลังงานในผลึก มีหลัก

การเช่นเดียวกันกับการจัดอิเล็กตรอนลงในชั้นพลังงานในอะตอมเดี่ยวๆ โดยต้องทำให้พลังงานรวมแล้วต้องมีค่าต่ำสุด เพื่อให้อะตอมเสถียรมากที่สุด และต้องเป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี ดังนั้นการจัดอิเล็กตรอนลงระดับชั้นพลังงานต่างๆจึงเริ่มจากชั้นพลังงานที่มีค่าน้อยก่อน เมื่อเต็มแล้วจึงเลื่อนขึ้นไปในชั้นที่มีค่าระดับพลังงานสูงกว่าขึ้นไป ให้ระดับพลังงานสูงสุดที่อิเล็กตรอนครอบครองอยู่ในขณะนั้นเป็น ϵ_f สถานะต่างๆใน k-space ที่มีพลังงาน ϵ_f นี้เรียกว่า ผิวของเฟอร์มิ(Fermi surface) จำนวนระดับพลังงาน(สถานะ)ที่มีอยู่ในช่วง 1 หน่วยพลังงาน เรียกว่าความหนาแน่นสถานะ(density of state) และจากการพิจารณาค่า k ที่มีอยู่ได้โดยใช้เงื่อนไขขอบเขตแบบวนกลับจะทำให้เห็นว่า ในระบบที่ประกอบด้วยอะตอมเพียงชนิดเดียว N อะตอม ในแต่ละแถบพลังงานจะมีค่า k ที่อิเล็กตรอนมีได้ N ค่า นั่นคือสถานะที่จะมีได้ในบริลลันโซนที่ 1 มีอยู่ N สถานะ แต่ละสถานะบรรจุอิเล็กตรอนได้ 2 อิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนคู่นี้ต้องมีสปินตรงกันข้ามกัน ดังนั้นถ้าแต่ละอะตอมให้วาเลนซ์อิเล็กตรอนได้ 1 ตัว ก็จะทำให้มีอิเล็กตรอนเพียงครึ่งหนึ่งของสถานะที่มีอยู่ในแถบพลังงาน 1 แถบ ดังนั้นเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปจะทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในแถบพลังงานนั้นได้ ทำให้มีการนำไฟฟ้าเกิดขึ้น

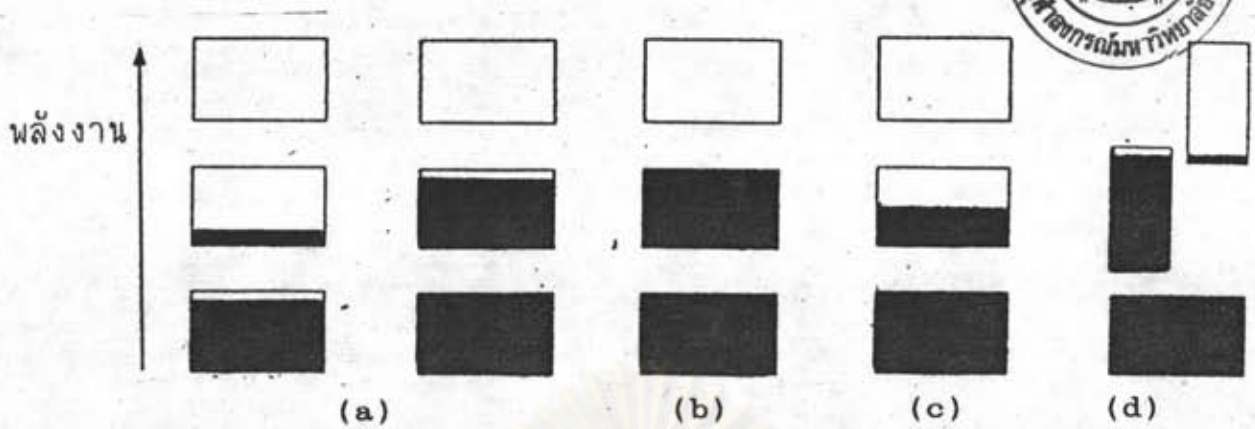


รูปที่3.3 แสดงการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

(a) ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์วาเลนซ์อิเล็กตรอนทุกตัวอยู่ที่แถบวาเลนซ์ซึ่งมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มทำให้ไม่นำไฟฟ้า

(b),(c) เมื่อฉายแสงที่มีพลังงานมากกว่าความกว้างของแถบช่องว่างพลังงานอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบนำทำหน้าที่นำไฟฟ้า ในขณะเดียวกันก็ทิ้งโฮล(hole) ซึ่งมีประจุบวกไว้ที่แถบวาเลนซ์ซึ่งโฮลก็จะทำหน้าที่นำไฟฟ้าเช่นกัน โดยจะเคลื่อนที่ไปตามอิทธิพลของสนามไฟฟ้า(E) ทำให้เกิดกระแส(I) ขึ้น

เรียกแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนไม่เต็มนี้ว่า แถบการนำ(conduction band)ลักษณะเช่น



รูปที่3.4 แสดงลักษณะของแถบพลังงานและการเข้าครอบครองสถานะต่างๆของอิเล็กตรอน(2)

(a) สารกึ่งตัวนำ ช่องว่างแถบพลังงานจะแคบ มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มแถบวาเลนซ์ ไม่มีในแถบนำ

(b) ฉนวน ช่องว่างแถบพลังงานจะกว้าง มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มแถบวาเลนซ์ ไม่มีอิเล็กตรอนในแถบนำ

(c) โลหะ(ตัวนำ) มีอิเล็กตรอนเต็มแถบวาเลนซ์และมีบางส่วนในแถบนำ

(d) สารกึ่งโลหะ แถบวาเลนซ์และแถบนำจะมีการเหลื่อมซ้อนกัน มีอิเล็ตรอนไม่เต็มทั้งในแถบวาเลนซ์และแถบนำ

นี้จะพบในกรณีของโลหะซึ่งนำไฟฟ้าได้ดี แต่ถ้าแต่ละอะตอมให้จำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนเป็นจำนวนคู่ จะทำให้สามารถจัดเข้าไปในสถานะต่างๆได้เต็มแถบพลังงานพอดี ลักษณะเช่นนี้ทำให้สสารชนิดนั้นไม่นำไฟฟ้าที่อุณหภูมิศูนย์เคลวิน เรียกแถบพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มทุกสถานะในแถบพลังงานนั้นว่า แถบวาเลนซ์(valence band) ที่ขอบของบริลลันโซนจะมีการแยกกันของระดับพลังงาน ทำให้เกิดเป็นแถบพลังงานแยกเป็นแถบๆ ความกว้างของช่องว่างแถบพลังงาน(energy gap) ซึ่งเป็นที่อยู่ของแถบหวงห้าม (forbidden band) ซึ่งมีระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนจะมีไม่ได้จะขึ้นกับชนิดของสาร ในสารบางอย่างช่องว่างแถบพลังงานนี้จะไม่กว้างมากนัก เมื่อกระตุ้นด้วยแสงหรือพลังงานความร้อนก็สามารถทำให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์เปลี่ยนระดับพลังงานไปอยู่ในแถบพลังงานที่อยู่สูงถัดไปได้ ทำให้เกิดที่ว่างขึ้นในแถบวาเลนซ์ ดังนั้นเมื่อผ่านสนามไฟฟ้าเข้าไปในสารเหล่านี้จะทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้นได้ เราเรียกสารที่มีสมบัติเช่นนี้ว่า สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ในสารบางอย่างช่องว่างแถบพลังงานหรือแถบต้องห้ามนั้นกว้างมาก การกระตุ้นด้วยแสง หรือพลังงานความร้อน ไม่สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะจากสถานะในแถบวาเลนซ์ไปเป็นสถานะที่อยู่ในแถบพลังงานที่อยู่สูงถัดไป ซึ่งเราเรียก แถบ

การนำ(conduction band)ได้ ทำให้เมื่อผ่านสนามไฟฟ้าไปแล้วไม่มีการนำไฟฟ้าเกิดขึ้น เราเรียกสารพวกนี้ว่าพวกฉนวน(insulator) สารบางอย่างมีการเหลื่อมซ้อนกันระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบการนำ ทำให้มีการนำไฟฟ้าได้ดี เราเรียกสารเหล่านี้ว่า สารกึ่งโลหะ (semimetal)

สิ่งที่ใช้ในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงลักษณะระดับพลังงานของอิเล็กตรอน จากลักษณะที่เป็นสถานะเดี่ยวๆ ไปเป็นลักษณะของแถบพลังงานเมื่ออิเล็กตรอนเปลี่ยนสภาวะแวดล้อมจากสภาพที่เป็นอะตอมเดี่ยวๆไปอยู่ในผลึกได้อย่างชัดเจน ได้แก่เทคนิกการคำนวณระดับพลังงานแบบไท-บายดิง(Tight-Binding Method) เป็นเทคนิกการคำนวณที่ช่วยให้มองเห็นสาเหตุของการเกิดแถบพลังงานได้อย่างชัดเจนและตรงไปตรงมา

3.4 เทคนิกการคำนวณระดับพลังงานแบบไท-บายดิง(Tight-Binding Method)(3)

เทคนิกการคำนวณระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในผลึกแบบไท-บายดิงนี้ เราเลือกใช้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนดังกล่าวในรูปผลรวมของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในอะตอมอิสระ(atomic orbital) ในรูป

$$\Psi(r) = \sum_{R=1} e^{ik\cdot R}\, \phi(r-R) \quad \text{.....(3.4.1)}$$

โดยที่ $$\phi(r) = \sum_{n=1} . b_n \Psi_n(r) \quad \text{.....(3.4.2)}$$

$\Psi_n(r)$ เป็นฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรที่ n ของอะตอมอิสระ

R เป็นทรานสเลชันนอลเวกเตอร์(translational vector) หรือแลททิซเวคเตอร์(lattice vector)

ในการคำนวณโดยวิธีนี้ถือว่า ในขณะที่เรานำอะตอมมาวางใกล้ๆกัน เนื่องจากฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้นิวเคลียสที่ n มีค่าน้อยๆ จะมีค่ามากเฉพาะในบริเวณที่ใกล้ๆนิวเคลียสเท่านั้น ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเหล่านี้จึงไม่ได้รับผลกระทบจากอะตอมข้างเคียง(ฟังก์ชันคลื่นจะไม่มีการซ้อนทับกัน) ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเหล่านี้จึงไม่เปลี่ยน แต่ว่าอิเล็กตรอนที่อยู่ถัดออกมา จะได้รับผลกระทบนี้มาก ทำให้พลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนได้รับเปลี่ยนไป ΔU ฟังก์คลื่นของอิเล็กตรอนจึงเปลี่ยนไปเป็นดังสมการ(3.4.2) ในขณะที่แฮมิลโตเนียนเปลี่ยนไปเป็น

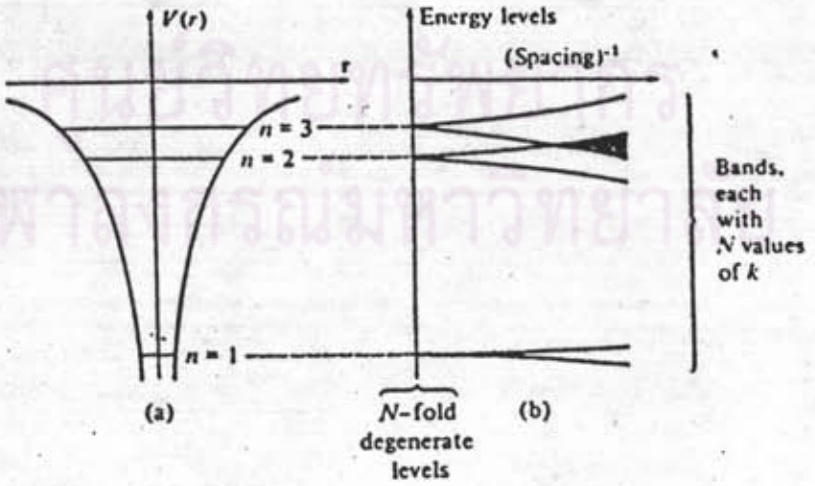
$$H' = H_{at} + \Delta U \quad \text{.....(3.4.3)}$$

โดยที่ ΔU มีค่าน้อยมากในการคำนวณจึงใช้วิธีเพอร์เทอร์เบชัน(perturbation method) และพบว่า ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีการจัดตัว ในลักษณะที่ทำให้เกิดเป็นแถบพลังงานในขณะที่อิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้นิวเคลียสยังคงมีระดับพลังงานเหมือนเดิม จำนวนของฟังก์ชันคลื่น Ψ_n ที่ใช้ในสมการ(3.4.2) เรามักเลือกเฉพาะฟังชันก์คลื่นที่มีระดับพลังงานเท่ากับ หรือใกล้เคียงกับระดับพลังงานเดิมของวาเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมที่

เป็นองค์ประกอบผลึกเช่น ถ้าอิเล็กตรอนมาจากชั้นพลังงานย่อย p ฟังก์ชันคลื่น Ψ_n ที่เลือกจะมี 3 ฟังก์ชันได้แก่ ฟังก์ชันคลื่น p_x , p_y และ p_z แต่ในบางกรณีก็เลือกฟังก์ชันคลื่นที่มีพลังงานมากขึ้นถัดไปด้วย $\phi(r)$ ที่ได้จึงเป็นการรวมกันของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในอะตอมอิสระหลายๆฟังก์ชันซึ่งก็คือลักษณะของการเกิดไฮบริไดเซชันนั่นเอง เช่น ในกรณีของโลหะทรานสิชัน พบว่า ฟังก์ชันคลื่นที่ใช้ได้ดีเกิดจากการผสมกันของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานย่อย s และ d แสดงว่า ก่อนที่โลหะทรานสิชันจะมีการสร้างพันธะจะมีการเกิดการไฮบริไดเซชันของชั้นพลังงานย่อย s และ d (s-d hybridization) สำหรับการรวมฟังก์ชันคลื่นจากทุกๆ อะตอมที่มีตำแหน่งต่างกันด้วยเวคเตอร์ R แสดงให้เห็นว่า ในวิธีการคำนวณนี้เรารวมผลที่เกิดจากการซ้อนกันของฟังก์ชันคลื่นซึ่งเกิดจากการสร้างพันธะเข้ามาพิจารณาด้วย การเลือกใช้ฟังก์ชันคลื่นในรูปฟังก์ชันคลื่นของอะตอมอิสระคูณกับฟังก์ชันคลื่นระนาบ(plane wave)$e^{ik.R}$ ดังในสมการ (5.4.2) จะทำให้ฟังก์ชันคลื่นมีสมบัติ เป็นไปตามเงื่อนไขของบล็อก

$$\Psi(r+R) = e^{ik.R}\,\Psi(r) \qquad \text{.....(3.4.4)}$$

ผลจากการคำนวณโดยใช้เทคนิกไท-บายดิงทำให้ได้ลักษณะระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่อยู่ในผลึกแยกเป็นแถบๆ แต่ละแถบประกอบขึ้นด้วยระดับพลังงานย่อยๆมีจำนวนเท่ากับจำนวนอะตอมทั้งหมดที่มีอยู่ในผลึก ความกว้างของแถบพลังงานแต่ละแถบจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับว่าอิเล็กตรอนจะได้การรบกวนจากอะตอมข้างเคียงมากน้อยเพียงใด อิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้นิวเคลียสจะได้รับการรบกวนน้อยแถบพลังงานจึงไม่กว้าง อิเล็กตรอนที่อยู่ถัดออกมาจะได้รับการรบกวนมากขึ้นทำให้แถบพลังงานกว้างขึ้นดังรูปที่3.5

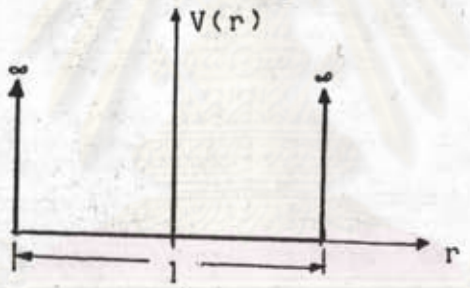


รูปที่3.5 (a) แสดงลักษณะพลังงานศักย์และระดับพลังงานในอะตอมอิสระ
(b) แสดงลักษณะแถบพลังงานที่เกิดจากการนำอะตอมมาวางใกล้กัน

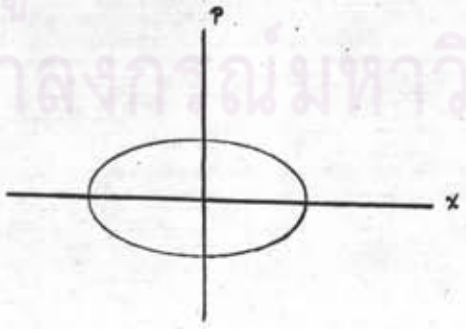
สำหรับค่าพลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนที่อยู่ในผลึกมองเห็นนั้น มีวิธีการพิจารณาหลายทฤษฎีในกรณีของโลหะนำไฟฟ้าได้ดีนั้น สามารถอธิบายได้โดยใช้แบบจำลองของอิเล็กตรอนอิสระ(free electric Fermi gas model) ได้เป็นอย่างดี ส่วนในสารชนิดอื่นก็มีเทคนิกอื่นๆ ในการคำนวณซึ่งจะได้เสนอในหัวข้อถัดไป

3.5 แบบจำลองอิเล็กตรอนอิสระ(Free Electron Fermi Gas Model)

การพิจารณาระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่อยู่ในสาร ในขั้นแรกเพื่อให้ง่ายจะพิจารณาเหมือนกับว่า พลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนมองเห็นนั้นมีค่าน้อยมาก อิเล็กตรอนที่อยู่ในสสารจึงมีสภาพเหมือนถูกขังให้เคลื่อนที่อยู่ในกล่องที่มีพลังงานศักย์เท่ากับค่าคงที่ค่าหนึ่งดังในรูปที่3.6



รูปที่3.6 แสดงพลังงานศักย์โดยประมาณที่อิเล็กตรอนมองเห็นตามแบบจำลองอิเล็กตรอนอิสระ



รูปที่3.7 แสดงทางเดินของจุดที่แทนสถานะที่อนุภาคที่มีการเคลื่อนที่แบบฮาร์โมนิกออสซิลเลเตอร์สามารถอยู่ได้

ตามแนวความคิดแบบเดิมก่อนที่จะมีทฤษฎีควอนตัม อิเล็กตรอนที่อยู่ในกล่องนี้จะมีระดับพลังงานเป็นเท่าใดๆก็ได้ ขึ้นกับตำแหน่งและโมเมนตัม และมักจะแทนสภาวะต่างๆของอิเล็กตรอนด้วยจุดในเฟสสเปซ (phase space) เช่นคิดว่าอิเล็กตรอนที่อยู่ในกล่องนี้เคลื่อนที่แบบฮาร์โมนิกออสซิลเตอร์ จะมีพลังงาน $E = \frac{P^2}{2m} + \frac{mw^2x^2}{2}$ สถานะของอิเล็กตรอนที่มีค่าพลังงานคงที่นี้จะแทนได้ด้วยจุดในเฟสสเปซดังรูปที่3.7

ในทฤษฎีดังกล่าวเราสามารถทราบตำแหน่งและโมเมนตัมของอิเล็กตรอนได้พร้อมๆกัน และไม่มีข้อบังคับว่า อิเล็กตรอนที่มีจำนวนมากนั้นจะครอบครองสถานะต่างๆกันอย่างไร ทำให้ได้ว่า เมื่อระบบอยู่ในสถานะที่มีพลังงานต่ำสุด อิเล็กตรอนเหล่านี้ก็ควรอยู่ในสถานะที่มีค่าพลังงานต่ำสุดด้วย ทำให้ได้กราฟความหนาแน่นสถานะเป็นในรูปที่3.8

รูปที่3.8 แสดงความหนาแน่นสถานะตามแนวความคิดก่อนที่จะมีทฤษฎีควอนตัม
E_0 เป็นระดับพลังงานต่ำสุด

แต่เมื่อนำทฤษฎีควอนตัมมาช่วยในการพิจารณา เพื่อให้ง่ายเข้าเราจะพิจารณาว่า อนุภาคที่อยู่ในกล่องที่มีพลังงานศักย์ดังในรูปที่3.6 เป็นเสมือนอนุภาคอิสระที่มีมวลเปลี่ยนไปจาก m เป็น m^* มวล m^* นี้เรียกว่า มวลยังผล(effective mass) แฮมิลโตเนียนของอิเล็กตรอนตามทฤษฎีนี้จึงมีค่าเป็น

$$H = \frac{P^2}{2m^*} \qquad \text{.....(3.5.1)}$$

ทำให้ได้พลังงานเป็น $E_k = \sum_{i=1} \frac{h^2 k_i^2}{2m^*}$ .....(3.5.2)

ซึ่งเป็นฟังก์ชันของเวคเตอร์คลื่น k จากเงื่อนไขขอบเขต (boundary condition) อิเล็กตรอนจะออกไปนอกสารไม่ได้ทำให้ได้ว่า ค่า k จะมีได้เป็นบางค่าเท่านั้นคือ

$$k_i = \pm \frac{2n\pi}{L_i} \qquad \text{.....(5.5.3)}$$

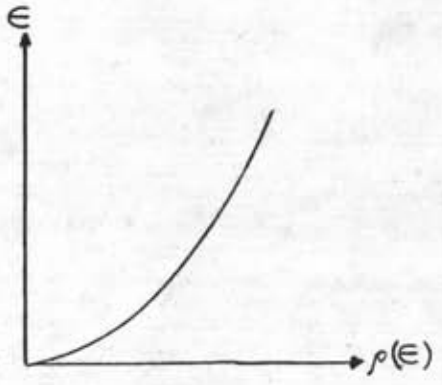
$n = 0, 1, 2, \ldots$

โดยที่ L_i เป็นความยาวของสารในทิศ i

$i = x, y, z$

จากสมการ(3.5.2)และ(3.5.3)จะได้ว่า พลังงานที่อิเล็กตรอนมีได้จะมีเป็นบางค่าเท่านั้น เมื่อพิจารณาการจัดอิเล็กตรอนเข้าไปในสถานะต่างๆ เพื่อให้ผลึกเสถียรจะต้องทำให้พลังงานรวมมีค่าต่ำสุด ต้องเริ่มจากการจัดอิเล็กตรอนลงไปในชั้นพลังงานที่มีค่าต่ำๆก่อน และการจัดต้องให้เป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี(Pauli exclusion principle) ทำให้แต่ละระดับพลังงานมีอิเล็กตรอนอยู่ได้มากที่สุด 2 ตัว โดยทั้ง 2 ตัวนี้จะมีสปินตรงกันข้ามกัน ทำให้ที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์อิเล็กตรอนเหล่านี้ไม่อยู่ที่สถานะเดียวกันหมดเหมือนในทฤษฎีเดิม ระดับพลังงานสูงสุดที่อิเล็กตรอนอยู่ได้เรียกว่า ระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi level) จุดต่างๆในสเปซของเวคเตอร์ k ที่มีค่าพลังงานเท่ากับระดับพลังงานของเฟอร์มิเรียกว่า ผิวของเฟอร์มิ (Fermi surface) ลักษณะการพิจารณาระดับพลังงานของอิเล็กตรอนแบบนี้เรียกว่า การพิจารณาโดยใช้แบบจำลองอิเล็กตรอนอิสระ

รูปที่3.9 แสดงความสัมพันธ์ของพลังงานกับเวคเตอร์คลื่น k ตามทฤษฎีอิเล็กตรอนอิสระ



รูปที่3.10 แสดงความสัมพันธ์ของความหนาแน่นสถานะ $\rho(\in)$ กับพลังงาน $\in$

การพิจารณาระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่อยู่ในสสารโดยใช้แบบจำลองอิเล็กตรอนอิสระดังกล่าวเป็นการพิจารณาหาความสัมพันธ์ของระดับพลังงานของอิเล็กตรอนกับเวคเตอร์คลื่น k แบบง่ายๆ โดยรวมเอาผลจากพลังงานศักย์ไว้ในมวลยังผล ต่อมาได้มีผู้คิดแบบจำลองที่มีลักษณะคล้ายๆ กัน โดยคิดว่า พลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนในผลึกมองเห็นมีค่าน้อยมาก ทำให้คิดว่าเป็นเพียงเทอมที่มารบกวนเท่านั้นได้ ทำให้พลังงานของระบบเปลี่ยนไปเล็กน้อยเท่านั้น เรียกแบบจำลองแบบนี้ว่าแบบจำลองของอิเล็กตรอนที่ใกล้จะเป็น

อิสระ(nearly free electron model)

3.6 แบบจำลองของอิเล็กตรอนที่ใกล้เป็นอิสระ(2)(Nearly Free Electron Model)

ในการศึกษาโครงสร้างผลึก โดยอาศัยการสะท้อนของแบรกก์ (Bragg reflection) จะพบว่า เมื่อมีคลื่นที่มีเวคเตอร์คลื่นเป็น k เคลื่อนที่ตกกระทบผลึกที่มีค่าคงที่ของผลึก(lattice constant) เป็น a คลื่นจะเกิดการสะท้อนเมื่อ $k = \pm n\frac{\pi}{a}$ โดยที่ n เป็นจำนวนเต็ม ดังนั้นถ้าเรานำอิเล็กตรอนที่มีเวคเตอร์คลื่นเป็น $\pm\frac{\pi}{a}$ เข้าไปในผลึก อิเล็กตรอนนี้ก็จะถูกทำให้สะท้อนกลับออกมาด้วย แบบจำลองของอิเล็กตรอนที่ใกล้เป็นอิสระ (nearly free electron model) อธิบายปรากฏการณ์นี้ได้ดังนี้

เนื่องจากพลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนได้รับมีค่าน้อยมาก ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านี้เคลื่อนที่ไปได้อย่างเดียวกับอิเล็กตรอนอิสระ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเหล่านี้จึงแทนได้ด้วยคลื่นระนาบ ผลกระทบจากการที่พลังงานศักย์มีลักษณะเป็นคาบ จะแสดงผลในรูปผลการรบกวน(เป็น perturbation term) ฟังก์ชันคลื่นที่ใช้แทนอิเล็กตรอนนี้มีได้ทั้งคลื่นที่เคลื่อนที่ไปทางขวาและซ้าย ทำให้ลักษณะฟังก์ชันคลื่นที่เป็นไปได้มี 2 แบบ(พิจารณาเฉพาะใน 1 มิติ)

$$\left.\begin{aligned}\psi(+) &= e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2\cos(\pi x/a)\\ \psi(-) &= e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i\sin(\pi x/a)\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots(3.6.1)$$

เมื่อระบบไม่ถูกรบกวนทั้ง $\psi(+)$ และ $\psi(-)$ จะมีพลังงานค่าเดียวกัน คือ

$$E = \frac{h^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi x}{a}\right)^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3.6.2)$$

แต่เมื่อมีการรบกวนเกิดขึ้นระดับพลังงานนี้จะแยกเป็น 2 ระดับโดยมีค่าต่างกันเป็น Eg

พิจารณาเทอมที่มารบกวน U(x)

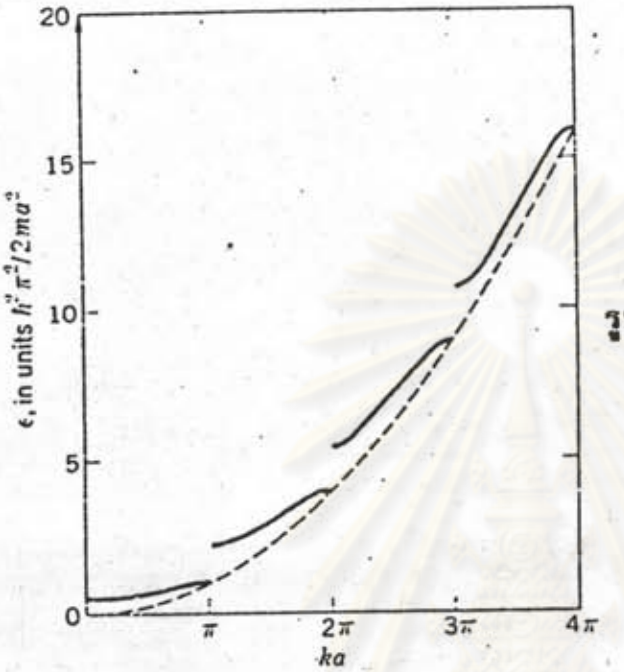
$$U(x) = u\cos\frac{2\pi x}{a} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3.6.3)$$

จะได้ช่องว่างแถบพลังงานที่เกิดขึ้น(Eg)จะมีค่าเป็น

$$Eg = 2u\int_0^1 dx(\cos 2\pi x/a)(\cos^2 \pi x/a - \sin^2 \pi x/a) = u \quad ..(3.6.4)$$

ระดับพลังงานจะแยกเป็น $\frac{h^2 k^2}{2m} \pm \frac{u}{2}$ จะไม่มีระดับพลังงานที่มีค่าเป็น $\frac{h^2k^2}{2m}$ ให้อิเล็กตรอนอยู่ได้ แบบจำลองอิเล็กตรอนที่ใกล้เป็นอิสระนี้ใช้ได้ดีกับวาเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมองค์ประกอบของผลึก

ในทำนองเดียวกัน ถ้าพิจารณาที่ k มีค่า $\pm \frac{n\pi}{a}$ อื่นๆ ก็จะพบลักษณะของช่องว่างแถบพลังงานเกิดขึ้นเช่นเดียวกัน ทำให้ได้ความสัมพันธ์ของพลังงานและเวคเตอร์คลื่นของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนในผลึก(dispersion relation) ดังรูปที่3.11



รูปที่3.11 แสดงลักษณะแถบพลังงานที่ได้จากแบบจำลองอิเล็กตรอนที่ใกล้เป็นอิสระ

สำหรับพลังงานศักย์ที่อิเล็กตรอนมองเห็นนั้น การพิจารณาแบบง่ายๆอาจพิจารณาได้จาก การใช้แบบจำลองที่ได้จากการศึกษาวิชาพลศาสตร์ไฟฟ้า(electrodynamic) ซึ่งทำให้ทราบว่า ในขณะที่มีอิเล็กตรอนตัวหนึ่งอยู่ห่างนิวเคลียสมากกว่าอิเล็กตรอนตัวนอกสุดของอะตอม อิเล็กตรอนตัวนั้นจะไม่ได้รับพลังงานศักย์เนื่องจากอะตอมเลย แต่เมื่ออิเล็กตรอนตัวนั้นขยับเข้ามาอยู่ระหว่างวงโคจรของอิเล็กตรอนตัวนอกสุด กับวงที่อยู่ถัดเข้ามา อิเล็กตรอนดังกล่าวจะได้รับพลังงานศักย์เนื่องจากอันตรกริยากับประจุ +e ที่นิวเคลียส ถ้าขยับเข้าไปในวงถัดไปอีกอิเล็กตรอนจะมองเห็นประจุที่นิวเคลียสเป็น +2e เช่นเดียวกับอิเล็กตรอนที่วางอยู่นอกทรงกลมกลวงที่มีประจุกระจายอยู่ที่ผิวทรงกลม อิเล็กตรอนจะมองเห็นเหมือนกับว่า ประจุทั้งหมดรวมกันอยู่ที่ใจกลางของทรงกลม แต่ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เข้าไปอยู่ในทรงกลมจะมองไม่เห็นพลังงานศักย์เนื่องจากประจุที่ผิวทรงกลมเลย แบบจำลองนี้ใช้ได้ดีกับโลหะที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 1 ตัว

ในกรณีที่อิเล็กตรอนอยู่ในบริเวณที่มีพลังงานศักย์มากขึ้น การคำนวณโดยใช้แบบจำลองอิเล็กตรอนอิสระ และแบบจำลองอิเล็กตรอนที่ใกล้จะเป็นอิสระจะใช้ไม่ได้ ในบริเวณดังกล่าวได้แก่ บริเวณใกล้นิวเคลียสอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีลักษณะคล้ายอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมอิสระมากขึ้น การพิจารณาจึงต้องใช้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมอิสระมาพิจารณา โดยใช้ในรูปผลรวมของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมเดี่ยวๆ

เราเรียกวิธีนี้ว่า ลีเนียร์ คอมบิเนชัน ออฟ อะตอมมิก ออร์บิทอล (linear combination of atomic orbital, LCAO) วิธีการนี้มีชื่อเฉพาะเรียกต่างๆกันขึ้นกับลักษณะการนำมาใช้ เช่น วิธีเซลลูลาร์ (cellular method) เอพีดับบลิว(APW) โอพีดับบลิว(OPW)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย