การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบโซเดียมออกไซด์ด้วยทฤษฎีคำนวณ

ธนิสรา น้อยนอนเมือง และ กนกนันทน์ ภาชีรักษ์*

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เลขที่ 1 ถ. ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

**ที่อยู่ E-mail kanoknan.ph@kmitl.ac.th*

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบโซเดียมออกไซด์ ด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิร์สปรินซิเปิล ได้คำนวณค่าพลังงานรวมที่เป็นฟังก์ชันของปริมาตรของสารประกอบโซเดียมออกไซด์ และนำข้อมูลที่ได้มาฟิตกับสมการสถานะของเบิร์ชและเมอร์นักแฮน เพื่อนำค่าคงที่ที่ได้จากสมการมาหาสมบัติทางโครงสร้างผลึก เช่น ค่าพลังงานต่ำสุดที่ภาวะสมดุล (E_0) ค่าปริมาตรผลึกที่ภาวะสมดุล (V_0) ค่าบัลก์มอดูลัส (B_0) และค่าอนุพันธ์อันดับหนึ่งของค่าบัลก์มอดูลัส (B'_0) ผลการคำนวณให้ค่าต่ำสุดที่ภาวะสมดุล คือ -44.88 อิเล็กตรอนโวลต์ ค่าปริมาตรผลึกที่ภาวะสมดุล คือ 175.5 ลูกบาศก์อังสตรอม ค่าบัลก์มอดูลัส คือ 45.4 กิกะปาสคาส และค่าอนุพันธ์อันดับหนึ่งของค่าบัลก์มอดูลัส คือ 4.3 ผลการคำนวณที่ได้ให้ผลสอดคล้องเป็นอย่างดีกับงานวิจัยก่อนหน้า บ่งบอกว่างานคำนวณนี้มีความน่าเชื่อถือ

คำสำคัญ: สมบัติทางโครงสร้าง โซเดียมออกไซด์ การคำนวณแบบเฟิร์สปรินซิเปิล

Theoretical calculations of structural properties of Na_2O

Tanisara Noinonmueng and Kanoknan Phacheerak*
College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND
*Corresponding Author; email: kanoknan.ph@kmitl.ac.th

Abstract

In this work, the structural properties of Na_2O in cubic structure were investigated by first-principles calculations. The total energies as a function of volume of a unit cell of cubic Na_2O were calculated and fitted data to the Birch - Murnaghan's equation of state. Then the structural properties such as the equilibrium energy (E_0), the equilibrium volume (V_0), the bulk modulus (B_0), and its pressure derivative (B'_0) were obtained. The obtained parameters are E_0 = -44.88 eV, V_0 = 175.5 $Å^3$, B_0 = 45.4 GPa, and B'_0 = 4.3. The calculated results are in good agreement with the values from literature, indicating that our calculations are reliable.

Keywords: structural properties, Na_2O, first-principles calculations

1. บทนำ

สารประกอบโซเดียมออกไซด์ (Na_2O) ได้รับความสนใจศึกษาจากนักวิจัยจำนวนมากและมีการประยุกต์ใช้งานที่หลากหลาย อาทิเช่น นำมาใช้เป็นแบตเตอรี่ชนิดแข็ง (solid-state batteries) ตัวตรวจจับก๊าซ (gas detector) และเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เป็นต้น มีงานวิจัยหลากหลายที่ศึกษาสมบัติที่น่าสนใจของสารประกอบ Na_2O ทั้งการศึกษาทางทฤษฎีและทางทดลอง ตัวอย่างงานที่ผ่านวิจัย ได้แก่. Zintl et al. (1934) ใช้เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-rays Diffraction) เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้างผลึกของสารประกอบ Na_2O และได้รายงานผลของค่าคงที่แลททิตไว้ Wu et al. (2020) ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-rays Diffraction) แบบผง ซึ่งใช้รังสีเอ็กซ์ที่มาจากแหล่งกำเนิดรังสีซินโครตรอน ในการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างผลึกของสารประกอบ Na_2O ภายใต้ความดันสูง ในส่วนของงานวิจัยด้านทฤษฎีคำนวณ Dovesi et al. (1991) ใช้ทฤษฎีการคำนวณแบบฮาร์ทรีและฟอร์ค (Hartree-Fock's theory) ในการคำนวณหาค่าคงที่ผลึกและค่าคงที่ยืดหยุ่นของสารประกอบ Na_2O พบว่าค่าที่ได้จากการคำนวณให้ผลสอดคล้องกับการทดลอง ต่อมา Moakafi et al. (2008) ได้ใช้ทฤษฎีการคำนวณแบบเฟิร์สปรินซิเปิล (First-principles calculations) ในการศึกษาผลของความดันที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของสารประกอบ Na_2O เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบ Na_2O ด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิร์สปรินซิเปิล ซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับในปัจจุบันถึงความแม่นยำและความน่าเชื่อถือ วิธีการคำนวณแบบเฟิร์สปรินซิเปิลเป็นการคำนวณ

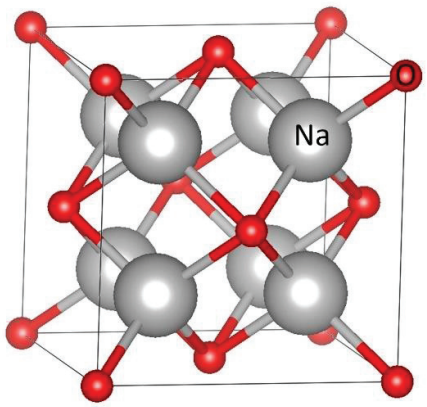
ที่อาศัยหลักการควอนตัมเชิงฟิสิกส์คำนวณ หลักการพื้นฐานในการคำนวณแบบเฟิร์สปรินซิเปิลคือการแก้ปัญหาสมการโชรดิงเจอร์ (Schrödinger equation) และอาศัยความรู้ทางกลศาสตร์ควอนตัมประกอบกับทฤษฎีฟังก์ชันนัลของความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) ในการแก้ปัญหา ซึ่งผลการคำนวณนี้สามารถนำไปเปรียบเทียบข้อมูลจากการทดลองหรือการคำนวณก่อนหน้าได้

2. วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างผลึกของสารประกอบ Na_2O ด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิร์สปรินซิเปิลซึ่งมีพื้นฐานมากจากทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นนำเสนอโดย Hohenberg and Kohn (1964) และ Kohn and Sham (1965) ในการศึกษาทางทฤษฎีเพื่อหาสมบัติที่น่าสนใจของสารประกอบจะเป็นการหาผลเฉลยของสมการโคห์น-ชาม ดังแสดงในสมการที่ 1

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \qquad (1)$$

การหาผลเฉลยของสมการโคห์น-ชาม ในงานวิจัยนี้อาศัยโปรแกรมคำนวณ Vienna Ab-initio Simulation Package หรือ VASP โดยเลือกใช้การประมาณค่าของอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนในระบบหลายอนุภาคแบบ Perdew-Burke-Ernzerhof Generalized Gradient Approximation (PBE-GGA) ซึ่งนำเสนอโดย Perdew et al. (1996) ซึ่งค่าที่ได้จากการคำนวณจะเป็นค่าพลังงานรวมของโครงสร้างผลึกของสารประกอบที่ศึกษานั่นเอง โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบ Na_2O ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 โครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ของสารประกอบ Na_2O ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

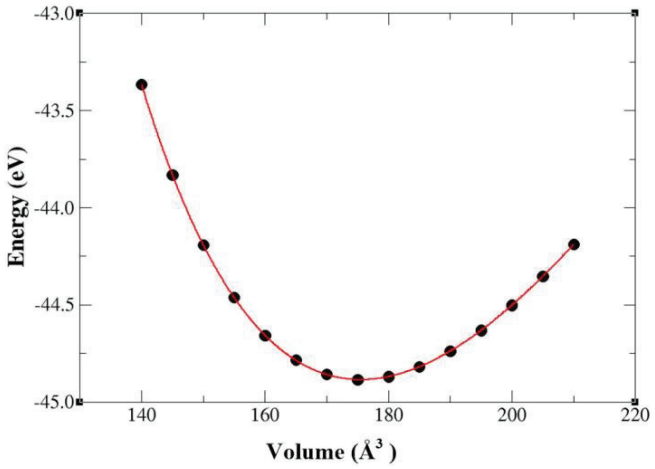
ในงานวิจัยนี้ ค่าพลังงานรวม (*E*) ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ของสารประกอบ Na_2O จะถูกคำนวณโดยกำหนดค่าปริมาตรผลึกของหน่วยเซลล์ตั้งแต่ 140 $Å^3$ จนถึง 210 $Å^3$ จากนั้นจะนำชุดข้อมูลพลังงานที่เป็นฟังก์ชันของปริมาตรหรือ E(V) ที่ได้ไปฟิตติ้งกับสมการสถานะของเบิร์ชและเมอร์นักแฮนเพื่อหาสมบติทางโครงสร้างผลึกซึ่งคือค่าคงที่ที่ปรากฏในสมการสถานะของเบิร์ชและเมอร์นักแฮนที่นำเสนอโดย Birch (1947) และ Murnaghan (1944) แสดงในสมการที่ 2

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

เมื่อ คือ E พลังงาน V คือ ปริมาตร ค่าคงที่ E_0 คือ พลังงานต่ำสุดที่ภาวะสมดุล ค่าคงที่ V_0 คือ ปริมาตรผลึกที่ภาวะสมดุล ค่าคงที่ B_0 คือ ค่าบัลก์มอดูลัสและค่าคงที่ B'_0 คือ อนุพันธ์อันดับหนึ่งของค่าบัลก์มอดูลัส

3. ผลการวิจัย

ผลการคำนวณค่าพลังงานรวมเป็นฟังก์ชันของปริมาตรของสารประกอบ Na_2O ในโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ แสดงในรูปที่ 2 โดยจุดสีดำแทนค่าที่ได้จากการคำนวณและเส้นสีแดงเป็นเส้นที่ได้จากการฟิตติ้งชุดข้อมูลด้วยสมการสถานะของเบิร์ชและเมอร์นักแฮน ผลการฟิตติ้งให้ค่าพลังงานรวม E_0 = -44.88 eV ค่าปริมาตรผลึกที่ภาวะสมดุล V_0 = 175.5 $Å^3$ ค่าบัลก์มอดูลัส B_0 = 45.4 GPa และค่าอนุพันธ์อันดับหนึ่งของค่าบัลก์มอดูลัส B'_0 = 4.3 ค่าปริมาตรที่ภาวะสมดุล V_0 สามารถนำไปคำนวณหาค่าคงที่ผลึกสารประกอบ Na_2O ได้ จากความสัมพันธ์ $V = a^3$ จากการคำนวณทำให้ได้ค่าคงที่ผลึก a = 5.598 Å สมบัติทางโครงสร้างผลึกที่ได้จากการคำนวณได้สรุปไว้ในตารางที่ 1



รูปที่ 2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตรของสารประกอบ Na_2O ในโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์

ตารางที่ 1 สมบัติทางโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณ และค่าที่ได้จากงานวิจัยก่อนหน้า

ค่าคงที่	งานวิจัยนี้	งานคำนวณอื่น	งานทดลอง
ค่าคงที่ผลึก (Å)	5.598	5.398[ก] 5.592[ข]	5.68[ค]
ค่าบัลก์มอดูลัส (GPa)	45.4	56[ก] 47.11[ข]	44.1[ค]
ค่าอนุพันธ์อันดับหนึ่งของค่าบัลก์มอดูลัส (ไม่มีหน่วย)	4.3	4.71[ข]	-

[ก] งานคำนวณโดย Thompson et at. (2009)

[ข] งานคำนวณโดย Moakafi et at. (2008)

[ค] งานทดลองโดย Wu et al. (2020)

จากตารางที่ 1 จะเห็นว่าค่าสมบัติทางโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณในงานวิจัยนี้ให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ผลึกที่ได้จากงานวิจัยนี้กับงานคำนวณอื่น จะเห็นว่าค่าคงที่ผลึกที่ได้จากงานวิจัยนี้ให้ค่าใกล้เคียง

กับงานคำนวณของ Moakafi et at. (2008) แต่จะให้ค่าที่สูงกว่างานคำนวณของ Thompson et at. (2009) ค่าที่ได้จากการคำนวณให้ผลที่แตกต่างกันเพราะการเลือกใช้การประมาณค่าของอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนในระบบที่แตกต่างกัน เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ผลึกที่ได้จากงานวิจัยนี้กับงานทดลอง จะเห็นว่าค่าที่ได้มีความใกล้เคียงกัน โดยค่าความคลาดเคลื่อนจากการทดลองมีเพียง 1.44 เปอร์เซนต์ ผลที่ได้จากการคำนวณบ่งบอกว่าการคำนวณที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความแม่นยำและน่าเชื่อถือ จากตารางจะเห็นว่าเมื่อค่าคงที่ผลึกมีค่ามากจะทำให้ค่าบัลก์มอดูลัสมีค่าน้อย โดยค่าบัลก์มอดูลัสเป็นค่าที่บ่งบอกถึงความต้านทานของวัสดุต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาตรหรือความต้านทานของวัสดุต่อการบีบอัด วัสดุที่มีค่าบัลก์มอดูลัสมากจะมีความสามารถในการต้านทางต่อแรงบีบอัดได้มากกว่าวัสดุที่มีค่าบัลก์มอดูลัสน้อย

4. บทสรุป

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบ Na_2O โดยเป็นการศึกษาทางทฤษฎีคำนวณด้วยวิธีการคำนวณแบบเฟิร์สปรินซิเปิล ผลการคำนวณที่ได้จากงานวิจัยนี้ให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าเป็นอย่างดี โดยเมื่อเปรียบเทียบผลการคำนวณค่าคงที่ผลึกกับค่าที่ได้จากการทดลองพบว่าค่าความคลาดเคลื่อนมีค่าน้อยเพียง 1.44 เปอร์เซนต์ บ่งบอกถึงความแม่นยำและความน่าเชื่อถือของการคำนวณในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยหวังว่างานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่สนใจและสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างผลึกของสารประกอบอื่นต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดระบังสำหรับการสนับสนุนในการทำวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง (References)

Zintl E, Harder A, Dauth B. (1934). Gitterstruktur der oxyde, sulfide, selenide und telluride des lithiums, natriums und kaliums. **Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie**, 40(8):588-93.

Wu X, Zhang Y, Zhang J, Liu R, Yang J, Yang B, et al. (2020). High pressure X-ray diffraction study of sodium oxide (Na2O): Observations of amorphization and equation of state measurements to 15.9 GPa. **Journal of Alloys and Compounds**, 823:153793.

Dovesi R, Roetti C, Freyria-Fava C, Prencipe M, Saunders V. (1991). On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. An ab initio study. **Chemical Physics.**,156(1):11-9.

Hohenberg P, Kohn W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review.**, 136(3B):B864-B71.

Kohn W, Sham L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review.**, 140(4A):A1133-A8.

Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters.**, 77(18):3865-8.

Birch F. (1947). Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. **Physical Review.**, 71(11):809-24.

Murnaghan FD. (1944). The compressibility of media under extreame pressure. **American Journal Math.**, 49(2):235.

Thompson M, Shen X, Allen PB. (2009). Density functional calculation of electronic structure and phonon spectra of Na_2O **Physical Review B.**, 79(11):113108.

Moakafi M, Khenata R, Bouhemadou A, Khachai H, Amrani B, Rached D, Rérat M. (2008). Electronic and optical properties under pressure effect of alkali metal oxides. **The European Physical Journal B.**, 64(1):35-42.