

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: คำทวนแอนโทรปีการสั่นและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะแบบ bcc-hcp ในเซอร์โคเนียมด้วยวิธีพลศาสตร์โมเลกุล

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่/นักวิจัยใหม่ กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: กำหนดแอนโทรปีการสั้นและอุณหภูมิกการเปลี่ยนสถานะแบบ bcc-hcp ในเซอร์โคเนียมด้วยวิธีพลศาสตร์โมเลกุล

✓ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่/นักวิจัยใหม่ กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณนักวิจัยที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร. เกรม แอคแลนด์ และรองศาสตราจารย์ ดร.อนันตสิน เตชะกำพูน ที่ได้กรุณาแนะนำ ชี้นำ ให้ความกระจ่าง และคอยช่วยเหลือ ดูแล ตลอดเวลาที่ผู้วิจัยดำเนินโครงการนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ผู้วิจัยรู้สึกขอบคุณ ศาสตราจารย์แดเนี่ยล เจ แลค ศาสตราจารย์ ดาน เฟรงเคิล และรองศาสตราจารย์ ราจีฟ อฮูยา สำหรับคำแนะนำที่เป็นประโยชน์

ผู้วิจัยขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เดวิด รูฟโฟโล สำหรับความสะดวกทางด้านคอมพิวเตอร์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์ และ ดร. ศรเทพ วรรณรัตน์ ที่เอื้อข้อมูลที่เป็นประโยชน์

ขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ได้เอื้อเพื่อสถานที่ทำวิจัยตลอดโครงการ

ขอบคุณกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้อุดหนุนโครงการในช่วง มกราคม 2544 ถึง ธันวาคม 2544

ขอบคุณนางสาวเอกอนงค์ สุขเกษม ที่ได้คอยสนับสนุนและเป็นกำลังใจอย่างสม่ำเสมอ และยังช่วยผลิตงานเอกสารที่สำคัญหลายๆ ชิ้น

ท้ายที่สุด ขอกราบขอบพระคุณมารดาของผู้วิจัย ที่ได้ประทานร่างกายที่แข็งแรง สติปัญญาที่ดี และจิตใจที่เข้มแข็ง จนสามารถฝ่าฟันอุปสรรคนานับประการ และทำให้โครงการรวมทั้งเหตุการณ์อื่นๆ ในชีวิตผ่านพ้นไปได้ด้วยดีเสมอมา

ชื่อโครงการวิจัย: คำนวณเอนโทรปีการสั่นและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะแบบ bcc-hcp ใน
เซอริโคเนียมด้วยวิธีพลศาสตร์โมเลกุล

ชื่อนักวิจัย: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address: may@astro.phys.sc.chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี (มกราคม 2544 – มกราคม 2546)

บทคัดย่อ

พลศาสตร์โมเลกุลได้ถูกนำมาใช้ระบุค่าเอนโทรปีการสั่น และพลังงานอิสระของกิบบส์ ซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ในเซอริโคเนียมโครงสร้างเนื้อเดียวแบบ bcc และ hcp การเปลี่ยนสถานะแบบ bcc ไปเป็น hcp ถูกพบที่ 1754 เคลวิน ที่ซึ่งความแตกต่างพลังงานอิสระของกิบบส์ระหว่างสถานะทั้งสองมีค่าเป็นศูนย์ ความแตกต่างของเอนโทรปีการสั่นที่เกี่ยวข้องมีค่า $0.29k_B$ ต่ออะตอม ด้วยการลดอุณหภูมิตั้งแต่ 1800 เคลวิน ถึง 1200 เคลวิน ในการจำลองสถานะการสั่นด้วยคอมพิวเตอร์ในครั้งหนึ่งๆ โดยมีโครงสร้างเนื้อเดียวแบบ bcc เป็นรูปแบบเริ่มต้น ทำให้ทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์กับอุณหภูมิ ความสัมพันธ์นี้แสดงถึงการเปลี่ยนสถานะเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะที่ระบุด้วยวิธีนี้มีค่าต่ำกว่า 1350 เคลวิน เป็นเพราะว่าโครงสร้างเนื้อเดียวแบบ bcc เปลี่ยนสถานะเป็น โครงสร้างจุลภาคแบบมาร์เทนซิติค มากกว่าที่จะเป็น โครงสร้างเนื้อเดียวแบบ hcp การที่มีโครงสร้างจุลภาคทำให้ความแตกต่างพลังงานศักย์ระหว่าง โครงสร้างเนื้อเดียวแบบ bcc กับ โครงสร้างจุลภาคแบบมาร์เทนซิติค มีค่าลดลง เมื่อพิจารณาพลังงานอิสระของกิบบส์อีกครั้งพบว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะมีค่า 1349 เคลวิน และความแตกต่างของเอนโทรปีการสั่นมีค่า $0.22k_B$ ต่ออะตอม

คำหลัก: อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ พลศาสตร์โมเลกุล เอนโทรปีการสั่น

Project Title: Calculations of the vibrational entropy and the transition temperature of the bcc-hcp transition in zirconium using molecular dynamics method

Investigator: Assistant Professor Dr.Udomsilp Pinsook

Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University

E-mail Address: may@astro.phys.sc.chula.ac.th

Project Period: 2 years (January 2001 – January 2003)

Abstract

Molecular dynamics is employed to determine the vibrational entropy and the Gibbs free energy as a function of temperature in the homogeneous bcc and hcp zirconium. The bcc-hcp phase transition is identified at 1754 K, where the Gibbs free energy difference between the two phases is equal to zero. The corresponding vibrational entropy difference is $0.29k_B$ per atom. By rapidly reducing the temperature from 1800 to 1200 K in single molecular dynamics simulations with the homogeneous bcc as the initial configuration, the relation between the potential energy and the temperature is established. The potential energy curve also exhibits the phase transition. However, the transition temperature indicated by this method lies below 1350 K. It is because the bcc transforms into the so-called "martensitic microstructure" rather than the homogeneous hcp. The presence of the microstructure reduces the difference in the potential energy between the bcc and the martensitic phases. By reconsidering the Gibbs free energy, the transition temperature is then 1349 K and the vibrational entropy difference is $0.22k_B$ per atom.

Keywords: Transition Temperature, Molecular Dynamics and Vibrational Entropy

วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อคำนวณพลังงานภายใน เอนโทรปีการสั่นของเซอร์โคเนียมในสถานะ bcc และ hcp ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยวิธีพลศาสตร์โมเลกุล
2. เพื่อคำนวณพลังงานอิสระของกิบบส์ในสถานะ bcc และ hcp ที่อุณหภูมิต่างๆ
3. ระบุอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะจากผลต่างพลังงานอิสระของกิบบส์
4. เพื่อเผยแพร่ผลงานวิจัยสู่วงการวิทยาศาสตร์ในระดับนานาชาติ

1. บทนำ

เอนโทรปีทำหน้าที่เป็นตัวผลักดันทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะในโลหะ^{1,2} และโลหะผสมหลายชนิด^{4,5} ซึ่งโลหะเซอร์โคเนียม³ ก็เป็นหนึ่งในนั้น โดยที่โลหะเซอร์โคเนียมเกิดการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ bcc ไปยังโครงสร้างแบบ hcp เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 1135 เคลวิน⁶ ผลต่างของเอนโทรปีรวมระหว่างสองสถานะซึ่งก็คือ $\Delta S_{\text{total}} = S_{\text{bcc}} - S_{\text{hcp}}$ ซึ่งค่าที่วัดได้จากการทดลองมีค่าอยู่ระหว่าง 0.40 - 0.43 k_B ต่ออะตอมที่ 1135 เคลวิน⁶⁻⁸ (ต่อจากนี้ ผู้วิจัยจะใช้หน่วยของเอนโทรปีโดยการละเว้นหน่วย k_B ต่ออะตอม)

อิริคสัน และคณะ⁹ ได้แสดงว่าเอนโทรปีของโลหะเซอร์โคเนียมสามารถที่จะแยกออกเป็นสองส่วนคือ อิเล็กทรอนิกส์เอนโทรปีและเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่น ซึ่งผลต่าง ของอิเล็กทรอนิกส์เอนโทรปีระหว่างสองสถานะ ΔS_{el} ของโลหะไททาเนียมและเซอร์โคเนียม สามารถคำนวณโดยวิธี *แอบอินนิโซ* (*ab initio*)⁹⁻¹³ โดยที่ค่าผลต่างของอิเล็กทรอนิกส์เอนโทรปีของโลหะเซอร์โคเนียมที่ 1135 เคลวินมีค่า 0.17⁹ นอกจากนี้วิธี *แอบอินนิโซ* ยังถูกประยุกต์ไปใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ hcp ไปยังโครงสร้างแบบ ω ได้อีกด้วย เพียงแต่วิธีการที่แตกต่างกันกับวิธีการศึกษาการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ bcc ไปยังโครงสร้างแบบ hcp

เอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นที่ได้จากการทดลอง สามารถคำนวณได้โดยนำข้อมูลจากวิธีการกระเจิงนิวตรอนไปคำนวณหาความหนาแน่นของสถานะของโฟนอน $D(\omega)$ แล้วใช้สมการดังต่อไปนี้ในการคำนวณหาค่าเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่น

$$S_{\text{vib}} = -3 \int d\omega D(\omega) \{n(\omega) \ln n(\omega) - [n(\omega) + 1] \ln [n(\omega) + 1]\}, \quad (1)$$

เมื่อ $n(\omega) = \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}$ ซึ่งสมการนี้ใช้ได้สำหรับส่วนของเอนโทรปีที่เกิดจากการสั่นแบบแก๊สฮาร์มอนิกส์

เท่านั้น แต่ถึงกระนั้นก็ตามผลของการสั่นแบบแอนฮาร์โมนิกส์บางส่วนก็ยังคงถูกรวมอยู่ในนี้ด้วย และที่อุณหภูมิ 1135 เคลวิน ผลต่างของเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่น ΔS_{vib} มีค่า 0.26 ซึ่งคำนวณมาโดยเฮมมิงและคณะ³ ซึ่งจะเห็นได้ว่า ΔS_{vib} และ ΔS_{el} มีค่าใกล้เคียงกัน นั่นก็แสดงว่าทั้งสองส่วนมีความสำคัญที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะ

นอกจากนี้ สิ่งที่พบจากการทดลองของเฮมมิงและคณะ³ แสดงให้เห็นว่า โลหะเซอร์โคเนียมมีความเป็นแอนฮาร์โมนิกส์สูง ซึ่งสิ่งที่พบจากทฤษฎีหลายๆทฤษฎี^{17,18} ก็สอดคล้องกับผลการทดลอง³ ยิ่งไปกว่านั้นวิลเยมกับแมสโซบริโอ^{19,20} ใช้วิธีพลศาสตร์โครงผลึก (lattice dynamics) และวิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุล (molecular dynamics) แสดงว่า ในโลหะเซอร์โคเนียมจะต้องมีผลจากความไม่เป็นแอนฮาร์โมนิกส์เพื่อที่จะสามารถทำให้สถานะที่มีโครงสร้างแบบ bcc เสถียรที่อุณหภูมิสูง ซึ่งค่าพุดนี้ถูกยืนยันด้วยงานทางด้านพลศาสตร์เชิงโมเลกุล²¹ งานทางด้าน *แอบอินนิโซ* โดยนิซิทานิและคณะ¹³ และ เฟิร์สสันและคณะ²² นอกจากนี้ ไมโรนีและคณะ¹¹ ได้ทำการรวมผลทั้งสองส่วนของเอนโทรปีโดยใช้วิธี *แอบอินนิโซ* แต่ละทิ้งผลเนื่องมาจากความเป็นแอนฮาร์โมนิกส์ และไมโรนีสรุปว่าอิเล็กทรอนิกส์เอนโทรปีมีความสำคัญมากกว่าเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นแบบฮาร์มอนิกส์ที่ทำให้โครงสร้างแบบ bcc เกิดการเสถียร แต่ผลการคำนวณอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะที่ได้จากไมโรนีมีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากการทดลองถึงสามเท่า ต่อมาไครอวิชและคณะ¹² ได้ใช้รูปแบบ *แอบอินนิโซ* ที่มีความแม่นยำมากกว่าเข้ามาคำนวณ ซึ่งจากผลการศึกษาของทั้งไมโรนีและไครอวิชแสดงให้เห็นถึงความสำคัญของการสั่นแบบแอนฮาร์โมนิกส์ที่มีกับการเกิดการเปลี่ยนสถานะในโลหะเซอร์โคเนียมและโลหะไททาเนียม

ถึงแม้ว่าจะมีผลการทดลองและทฤษฎีเกี่ยวกับเอนโทรปีเกี่ยวกับการสั่นเข้ามามีผลสนับสนุน แต่ผลการคำนวณค่าของอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะที่ได้มีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากการทดลอง ดังนั้นจุดมุ่งหมายของงานวิจัยชิ้นนี้คือ สร้างเครื่องมือที่ใช้คำนวณค่าของอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะให้มีความใกล้เคียงกับความเป็นจริงให้มากที่สุด ดังนั้นวิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุล (molecular dynamics; MD) จึงถูกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งแสดงในตอนต้นที่ 2 การคำนวณค่าของเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่น และพลังงานอิสระแบบกิบส์ถูกอธิบายในตอนต้นที่ 3 ผลของรูปแบบในระดับจุลภาค (microstructure) ถูกนำมาพิจารณาในตอนต้นที่ 4 และส่วนสุดท้ายคือสรุปอยู่ในตอนต้นที่ 5

2. วิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุล (molecular dynamics method)

วิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุลเป็นวิธีการแก้สมการการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่อยู่ภายใต้สนามของพลังงานศักย์ ในงานวิจัยนี้ รูปแบบของพลังงานศักย์ที่ใช้เป็นแบบ ฟินนิส-ซินแคลร์ (Finnis-Sinclair)²⁴ เพราะว่าเป็นแบบพลังงานศักย์แบบที่สามารถครอบคลุมผลเนื่องมาจากอนุภาคตัวอื่นๆซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญ โดยที่พลังงานศักย์แบบนี้สามารถอธิบายโลหะเซอร์โคเนียมได้ทั้งโครงสร้างแบบ bcc และโครงสร้างแบบ hcp^{21,24,25} คุณสมบัติบางค่าที่มาจากทดลองเช่น ค่าคงที่ความยืดหยุ่น ค่าอัตราส่วน c/a พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม และพารามิเตอร์ของโครงสร้าง ถูกนำมาสร้างเป็นพลังงานศักย์ โดยที่พลังงานศักย์ที่ใช้จะคำนึงผลอันเนื่องมาจากการสร้างรูปแบบระดับจุลภาค การมีที่ว่างและการมีสิ่งแปลกปลอมในโครงสร้าง การเกิดขอบเขตฝาแฝด และการเกิดขอบเขตระหว่างสถานะ ในสถานะที่อุณหภูมิต่ำจะพบการเรียงตัวผิดพลาด (stacking faults) ที่อยู่ในรูปแบบ I_1 , I_2 และ E ²⁴ และส่วนขอบเขตระหว่างสถานะที่มีพลังงานสูงจะมีความไม่สมบูรณ์ ส่วนของขอบเขตฝาแฝดที่พบจะเป็นแบบเดียว หรือเป็นการผสมกันของ $\{10\bar{1}1\}$ $\{11\bar{2}1\}$ และ $\{11\bar{2}2\}$ โดยที่พลังงานที่ขอบเขตมีค่าอยู่ในระดับ $10 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ นอกจากนี้ พลังงานศักย์ชนิดนี้ยังสามารถที่จะอธิบายพฤติกรรมของอนุภาค และอธิบายลักษณะของรูปแบบระดับจุลภาคได้เหมือนกับพลังงานศักย์รูปแบบอื่นๆ²⁶⁻²⁸ ยิ่งไปกว่านั้น หูและคณะ²⁹ สามารถแสดงให้เห็นว่า รูปแบบพลังงานศักย์แบบนี้สามารถทำการดัดแปลงให้อธิบายโลหะถึง 9 ชนิดที่มีโครงสร้างแบบ hcp ได้เป็นอย่างดี และจะเห็นได้ว่าผลของความเป็นแอนฮาร์โมนิกส์ถูกรวมอยู่ในผลการจำลองที่ได้อีกด้วย ซึ่งแลคและซุคลา³⁰ ใช้วิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุลศึกษาผลของความเป็นแอนฮาร์โมนิกส์ในของแข็งที่มีรูปแบบพลังงานศักย์เป็นแบบเลนาร์ด-โจนส์ ซึ่งทั้งคู่สามารถสรุปได้ว่า วิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุลจะให้ผลที่ใกล้เคียงกับวิธีการรบกวน (perturbation method)

3. เอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นและพลังงานอิสระของกิบส์

จุดมุ่งหมายหลักของงานวิจัยนี้คือ คำนวณค่าพลังงานอิสระของกิบส์ ซึ่งในทางกลศาสตร์สถิติมีนิยามเป็น $G(T, P) = E - TS + PV$ เมื่อ E คือพลังงานภายใน S คือเอนโทรปี และ V คือปริมาตร ซึ่งปริมาณทั้งหมดนี้ถูกคำนวณในระบบที่มีความดันและอุณหภูมิคงที่ เพื่อความง่าย ผู้วิจัยจึงจำลองในระบบที่มีความดันเป็นศูนย์ ดังนั้นพลังงานอิสระแบบกิบส์จึงลดรูปเป็น

$$G(T, P = 0) = E(P = 0) - TS(P = 0). \quad (2)$$

ผู้วิจัยทำการจำลองโลหะเซอร์โคเนียมทั้งโครงสร้างแบบ bcc และ hcp ที่อุณหภูมิ 1200 ถึง 1800 เคลวินโดยใช้วิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุลแบบความดันและอุณหภูมิคงที่ โดยใช้จำนวนอะตอมในระบบเป็น 8192 และ 11520 อะตอมสำหรับโครงสร้างแบบ bcc และ hcp ตามลำดับ จากผลการจำลองทำให้สามารถคำนวณค่าผลต่างของพลังงานรวมของระบบ (ΔE) ซึ่งนิยามเป็น

$$\Delta E = E_{pot}^{bcc} - E_{pot}^{hcp} \quad (3)$$

ที่อุณหภูมิเดียวกัน ส่วนของพลังงานจลน์ของทั้งสองโครงสร้างจะหักล้างกันหมดเพราะพลังงานจลน์จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเท่านั้น จะไม่ขึ้นกับรูปแบบของโครงสร้างผลึก ดังนั้นจึงเหลือส่วนที่เป็นพลังงานศักย์ (E_{pot}) ซึ่งผลการจำลองค่าผลต่างของพลังงานรวมของระบบได้แสดงไว้ในรูปที่ 3

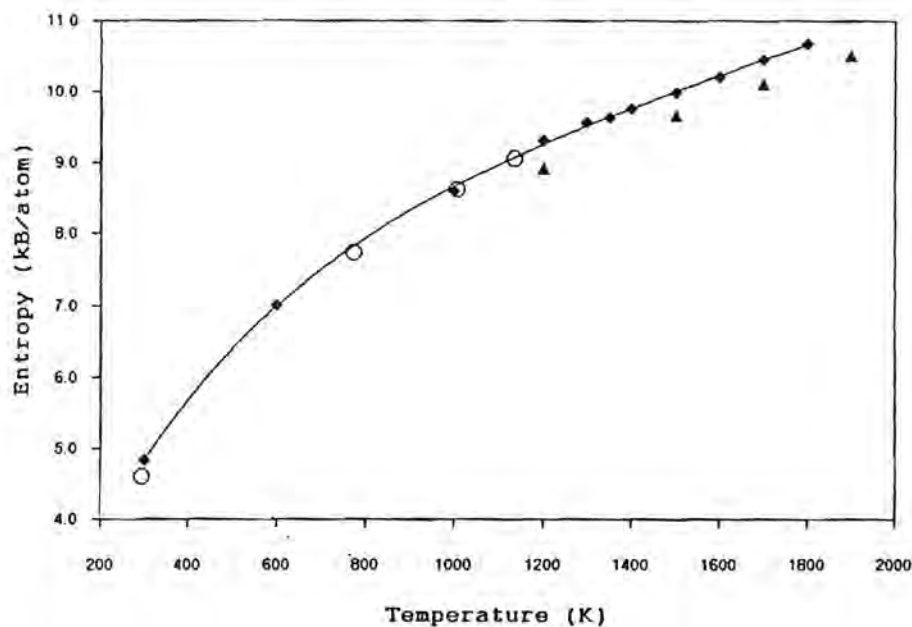
ในส่วนของเอนโทรปีสามารถคำนวณมาจากปริมาณที่เรียกว่าฟังก์ชันความเร็วสหสัมพันธ์ (velocity autocorrelation function; VACF) ซึ่งนิยามโดย

$$\gamma(t) = \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle_{T,P=0} \quad (4)$$

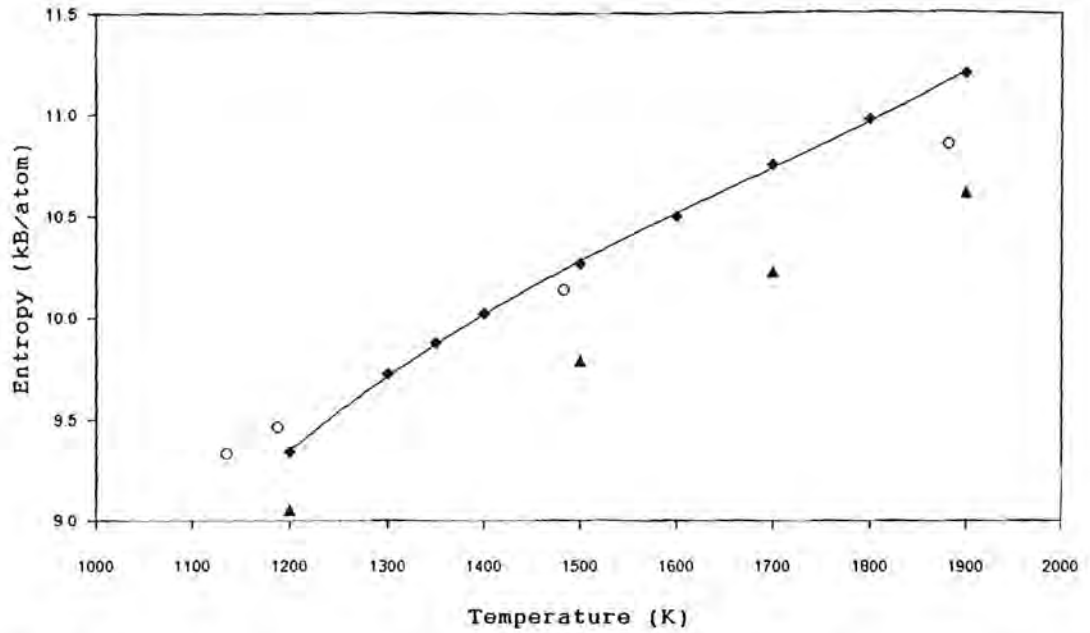
เวลาที่ใช้ในการเฉลี่ย VACF ใช้เวลามากกว่า 30.2 ps เมื่อทำการแปลงฟูเรียร์กับ VACF ผลลัพธ์ที่ได้ก็คือความหนาแน่นสถานะของโฟนอน $D(\omega)^{5,36}$ โดยที่ความหนาแน่นของสถานะโฟนอนจะต้องเป็นไปตามเงื่อนไข

$$\int_0^{\omega_{max}} D(\omega) d\omega = 1, \quad (5)$$

เอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นสามารถคำนวณได้มาจากสมการที่ (1) และเอนโทรปีที่คำนวณได้สามารถนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองได้โดยตรง ซึ่งผลการคำนวณค่าของเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นของโครงสร้างแบบ hcp แสดงด้วยสัญลักษณ์รูปเพชรซึ่งแสดงในรูปที่ 1 และโครงสร้างแบบ bcc แสดงด้วยสัญลักษณ์รูปเพชรซึ่งแสดงในรูปที่ 2 โดยผลการคำนวณเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นจากบุคคลอื่น ๆ ได้แสดงในสัญลักษณ์แบบต่างๆ ในรูปที่ 1 และ 2 เปรียบเทียบกัน



รูปที่ 1. S_{vib} ในสถานะโครงสร้างแบบ hcp (เพชร) เปรียบเทียบกับผลที่มาจากการทดลอง³ (วงกลม) และผลจากวิธีโครงผลึกของไอน์สไตน์²³ (สามเหลี่ยม) ส่วนเส้นทึบเป็นเส้นที่เป็นแนวทาง

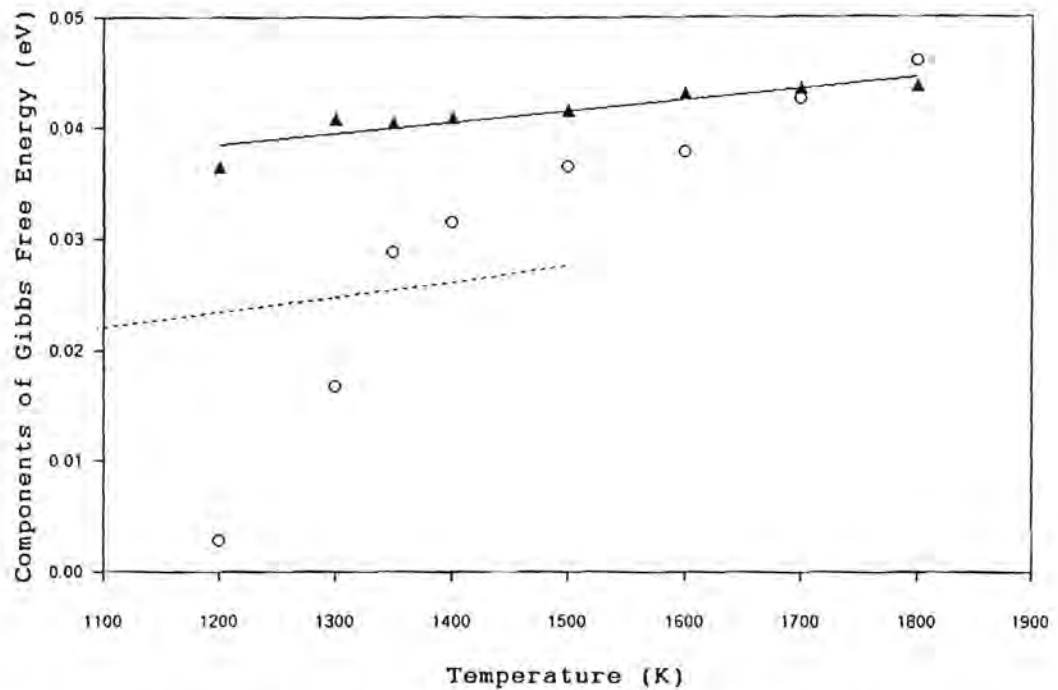


รูปที่ 2. S_{vib} ในสถานะโครงสร้างแบบ bcc (เพชร) เปรียบเทียบกับผลที่มาจากการทดลอง³ (วงกลม) และผลจากวิธีโครงผลึกของไอน์สไตน์²³ (สามเหลี่ยม) ส่วนเส้นทึบเป็นเส้นที่เป็นแนวทาง

จากรูปที่ 1 สิ่งที่พบก็คือผลการคำนวณ S_{vib} ของโครงสร้างแบบ hcp มีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกับผลการทดลองมาก โดย S_{vib} ที่คำนวณได้มีค่าต่ำกว่าผลการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 1200 ถึง 1350 เคลวิน และมีค่าสูงกว่าผลการทดลองที่อุณหภูมิ 1350 ถึง 1800 เคลวิน และจากรูปที่ 1 และ 2 ยังสามารถสังเกตได้ว่า เอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นของทั้งโครงสร้างแบบ bcc และ hcp มีค่าสูงกว่าวิธีโครงผลึกของไอน์สไตน์²³ ซึ่งแสดงด้วยสัญลักษณ์แบบสามเหลี่ยม

ถ้าสังเกตให้ดีจะเห็นได้ว่า มีความแตกต่างกันระหว่างค่าของเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นในโครงสร้างแบบ bcc ที่ได้จากการคำนวณและค่าที่ได้จากการทดลอง ซึ่งเกิดมาจากข้อจำกัดบางประการของพลังงานศักย์ ซึ่งปัญหาที่เกิดขึ้นก็คือ พลังงานศักย์ของโลหะเซอร์โคเนียมมีการประมาณความถี่ที่จุด N ในแนว $T_1[\xi \xi 0]$ ^{18-21,26,37} ซึ่งความถี่ในแนวนี้จะทำหน้าที่หลักในกระบวนการเปลี่ยนสถานะ ยิ่งไปกว่านั้น รูปแบบของพลังงานศักย์ทุกรูปแบบไม่สามารถที่จะครอบคลุมผลอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนรูปร่างของผิวเฟร์มี ซึ่งเป็นผลมาจากอุณหภูมิ ดังนั้นจึงต้องมีผลเนื่องมาจากโครงสร้างทางอิเล็กตรอนิกส์เพิ่มขึ้น¹⁹

ในส่วนของการคำนวณค่าพลังงานอิสระของกิบส์(G) ถ้านิยามผลต่างของพลังงานอิสระของกิบส์ระหว่างสองสถานะ ΔG ซึ่งนิยามเป็น $\Delta G = G_{bcc} - G_{hcp}$ เมื่อ G_{bcc} และ G_{hcp} คือพลังงานอิสระของกิบส์ในสถานะแบบ bcc และ hcp ตามลำดับ โดยที่โลหะเซอร์โคเนียมจะอยู่ในสถานะโครงสร้างแบบ bcc เมื่อ $\Delta G < 0$ เพราะพลังงานอิสระของกิบส์ในสถานะโครงสร้างแบบ bcc มีค่าต่ำกว่าในสถานะโครงสร้างแบบ hcp ในทำนองเดียวกัน ถ้า $\Delta G > 0$ โลหะเซอร์โคเนียมจะอยู่ในสถานะโครงสร้างแบบ hcp และอุณหภูมิที่ทำให้ $\Delta G = 0$ เรียกว่า "อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ" ผลการคำนวณส่วนประกอบของพลังงานอิสระของกิบส์ซึ่งได้แก่ ΔE และ $T\Delta S_{vib}$ ได้แสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3. องค์ประกอบของพลังงานอิสระแบบกิบส์ซึ่งได้แก่ ΔE (สามเหลี่ยม) และ $T\Delta S_{vib}$ (วงกลม) วิธีวิเคราะห์ข้อมูลเชิงเส้นถูกใช้กับข้อมูลของ ΔE (เส้นทึบ) ส่วนเส้นประเป็นค่า ΔE ที่รวมผลของรูปแบบระดับจุลภาคแบบมาร์เทนซิติค

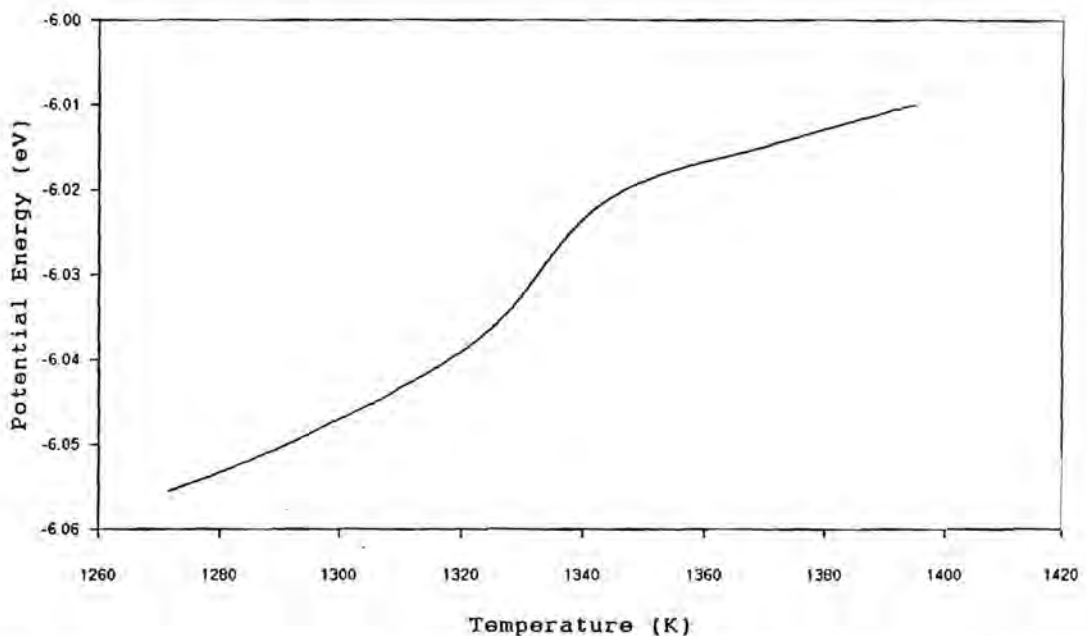
เพื่อที่จะวิเคราะห์ผลที่ได้จากการจำลอง ผู้วิจัยใช้วิธีวิเคราะห์ข้อมูลเชิงเส้นกับข้อมูลของ ΔE และใช้วิธีการประมาณค่าเชิงเส้นกับข้อมูลของ $T\Delta S_{vib}$ ซึ่งพบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะมีค่าประมาณ 1754 เคลวินและมีผลต่างของเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นระหว่างสองสถานะเป็น 0.29 โดยที่ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะที่คำนวณได้สามารถเปรียบเทียบกับผลการจำลองของ วิลเยมและแมสโซบริโอ¹⁹ ซาโลมอน²³ และผลการทดลอง⁸ เป็น 1912 เคลวิน 1850 เคลวิน และ 1135 เคลวินตามลำดับ ในขณะที่ ΔS_{vib} จาก วิลเยมและแมสโซบริโอ¹⁹ และซาโลมอน²³ อยู่ในช่วง 0.12 - 0.14 และค่าจากการทดลองมีค่า 0.26 ซึ่งสาเหตุที่ทำให้ผลการคำนวณมีค่าแตกต่างจากผลการจำลองของ วิลเยมและแมสโซบริโอ¹⁹ และซาโลมอน²³ เพราะค่าของ ΔE ในงานวิจัยนี้มีค่ามากกว่าของทั้งคู่ และรูปแบบของพลังงานศักย์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ให้ค่าความถี่ในแนว $T_1[\xi \xi 0]$ ของสถานะแบบ bcc มีค่าต่ำกว่าของทั้งคู่²¹ ดังนั้นส่วนนี้จะไปปรากฏอยู่ในความหนาแน่นสถานะที่ระดับพลังงานต่ำ จึงทำให้เอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

อาจจะกล่าวได้ว่า เอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นจากการทดลอง ซึ่งได้มาจากวิธีการกระเจิงนิวตรอนเป็นค่าที่ได้มาโดยอ้อม เพราะว่าข้อมูลจากการทดลองซึ่งเป็นข้อมูลเริ่มต้นจะต้องนำมาคำนวณหาความหนาแน่นสถานะโฟนอน และนำความหนาแน่นสถานะโฟนอนไปคำนวณหาเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่น ยิ่งไปกว่านั้น ในการทดลองได้ทำเพียงบางอุณหภูมิเท่านั้น และเมื่อไม่นานมานี้มีรายงานเกี่ยวกับวิธีวัดความหนาแน่นสถานะของโฟนอนได้โดยตรง³⁸ ซึ่งสิ่งนี้เป็นประโยชน์ในการหาเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่น และผลจะความแม่นยำเพิ่มขึ้นถ้าวิธีการวัดแบบนี้ไปประยุกต์กับโลหะเซอร์โคเนียมในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ถ้าพิจารณาผลการจำลองค่าของพลังงานศักย์ในช่วงอุณหภูมิ 1200 ถึง 1800 เคลวินทำให้ผู้วิจัยได้ข้อสรุปที่ว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะจะต้องมีค่าต่ำกว่า 1400 เคลวินและอาจจะมีส่วนสงสัยถามว่า ทำไมสามารถคำนวณหาค่าของเอนโทรปีในสถานะแบบ hcp ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะได้ หรืออาจจะถามว่า ทำไมสามารถคำนวณหาค่าของเอนโทรปีในสถานะแบบ bcc ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ คำตอบ

ก็คือ รูปแบบของพลังงานศักย์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เมื่อเราเริ่มต้นด้วยสถานะแบบ bcc เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ จะมีการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ bcc ไปเป็นโครงสร้างแบบ hcp และถ้า เริ่มต้นด้วยโครงสร้างแบบ hcp เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ จะไม่มีการเปลี่ยนสถานะไป เป็นโครงสร้างแบบ bcc²¹ โดยลักษณะของการเปลี่ยนสถานะในโลหะเซอร์โคเนียมเป็นแบบอันดับที่หนึ่งซึ่ง เหมือนกับกระบวนการการเปลี่ยนสถานะจาก น้ำแข็ง - น้ำ - ไอ และในตอนหน้าจะกล่าวถึงผลของรูปแบบ ระดับจุลภาคที่มีกับค่าของอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ

4. ผลของรูปแบบโครงสร้างระดับจุลภาค

ในตอนนี้จะกล่าวถึงผลของรูปแบบระดับจุลภาคกับกระบวนการเปลี่ยนสถานะ ถ้าสังเกตให้ดีจะเห็น ได้ว่าปริมาตรของสถานะแบบ bcc และ โครงสร้างแบบ hcp มีค่าแตกต่างกัน ดังนั้นเมื่อเกิดการเปลี่ยนสถานะ จะเห็นได้ว่าปริมาตรควรมีการเปลี่ยนแปลง แต่บ่อยครั้งในกระบวนการเปลี่ยนสถานะจะเกิดการสร้างสถานะ แบบมาร์เทนซิติค รูปแบบระดับจุลภาคซึ่งแสดงในรูปที่ 5 ซึ่งการเปลี่ยนสถานะไปเป็นแบบมาร์เทนซิติค รูป แบบระดับจุลภาคจะมีการปรับให้อยู่ในสภาวะที่มีพลังงานต่ำที่สุดและมีการชดเชยส่วนของปริมาตรที่เปลี่ยน แปลงไป ซึ่งลักษณะของรูปแบบระดับจุลภาคแบบมาร์เทนซิติคจะไม่ได้ประกอบด้วยโครงสร้างแบบ hcp อย่างเดียว แต่จะประกอบด้วยองค์ประกอบต่างๆเช่น ขอบเขตฝาแฝดที่มีพลังงานต่ำ ขอบเขตระหว่างสถานะ ที่มีพลังงานสูง และการเรียงตัวผิดปกติ นอกจากนี้ยังประกอบด้วยสถานะแบบ fcc อีกด้วย แต่รูปแบบระดับ จุลภาคจากการคำนวณเชิงทฤษฎี^{25,28,32} ยังคงแตกต่างกับสิ่งที่ได้จากการทดลอง³⁹⁻⁴²

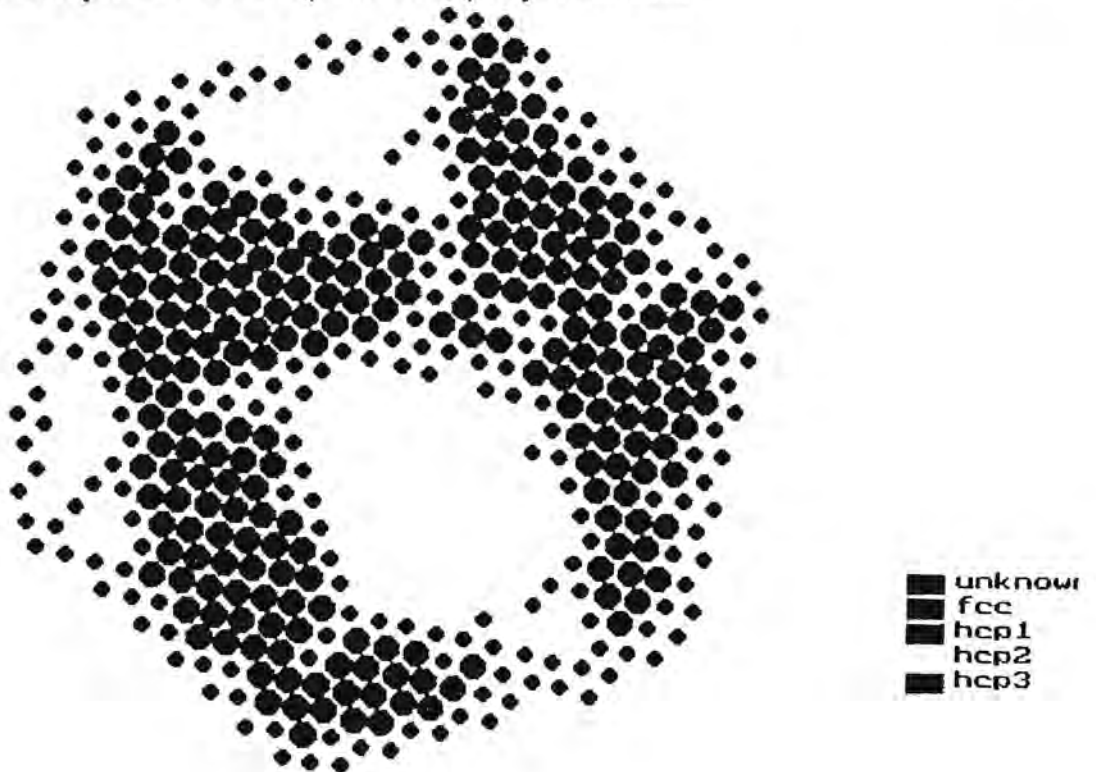


รูปที่ 4. พลังงานศักย์เฉลี่ย E_{pot} เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิโดยคำนวณจากวิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุล โดยเริ่มต้นจากสถานะ โครงสร้างแบบ bcc จากนั้นก็มีการเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในสถานะแบบมาร์เทนซิติค

เป้าหมายหลักของตอนนี้ก็คือ หาจุดที่มีการเปลี่ยนสถานะโดยคำนึงถึงผลเนื่องมาจาก รูปแบบระดับ จุลภาค โดยในงานวิจัยชิ้นนี้ใช้วิธีการลดลงของอุณหภูมิเป็นการลดลง 1 เคลวินทุกๆ 0.3 ps โดยที่ค่าของ พลังงานศักย์ที่แต่ละอุณหภูมิจะเป็นตัวบ่งบอกว่าจะมีการเกิดการเปลี่ยนสถานะเกิดขึ้น ในการจำลอง ผู้วิจัยใช้ วิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุลแบบความดันคงที่³³ โดยเลือกสถานะแบบ bcc เป็นโครงสร้างเริ่มต้น อุณหภูมิเริ่ม ต้นที่ใช้คือ 1800 เคลวิน และจำนวนอะตอมที่ใช้คือ 8192 11520 และ 43800 อะตอม ในขั้นตอนการวิเคราะห์

ผล พลังงานศักย์เฉลี่ยซึ่งทำการเฉลี่ยจากการจำลองที่จำนวนอะตอมค่าต่างๆถูกนำมาใช้แทนพลังงานศักย์ที่ช่วงเวลาใดเวลาหนึ่งเพราะว่าพลังงานศักย์เฉลี่ยจะช่วยลดส่วนที่เป็นค่ารบกวนแบบสุ่ม เพื่อความกะทัดรัดผู้วิจัยใช้สัญลักษณ์ E_{pot} แทนด้วยพลังงานศักย์เฉลี่ย

จากผลการจำลองพบว่าในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 1800 ถึง 1400 เคลวิน จะไม่พบการเปลี่ยนสถานะเกิดขึ้น ดังนั้นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนสถานะจะต้องมีค่าอุณหภูมิต่ำกว่า 1400 เคลวิน ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่า E_{pot} มีค่าลดลงที่อุณหภูมิประมาณ 1350 เคลวิน ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของการเปลี่ยนสถานะ และที่อุณหภูมินี้ ส่วนที่เป็นโครงสร้างแบบ hcp จะมีการก่อตัวเพิ่มขึ้นมา แต่ E_{pot} จะมีค่าต่ำกว่าโครงสร้างแบบ bcc และมีค่าสูงกว่าโครงสร้างแบบ hcp และเมื่อลดอุณหภูมิลงมาประมาณ 1320 เคลวิน เส้นโค้งของ E_{pot} จะมีการเปลี่ยนรูปร่างอีกครั้ง และสิ้นสุดการจำลองที่อุณหภูมิ 1200 เคลวิน



รูปที่ 5. ส่วนของรูปแบบระดับจุลภาคแบบมาร์เทินซิทิกซึ่งประกอบด้วยการเรียงตัวมีดรูปและขอบเขตฝาแฝด ส่วนของโครงสร้างแบบ hcp และส่วนที่มีโครงสร้างแบบ fcc²⁵

จากรูปที่ 5 จะแสดงให้เห็นว่าไม่พบส่วนที่เป็นโครงสร้างแบบ bcc หลงเหลืออยู่เมื่อเกิดกระบวนการเปลี่ยนสถานะสมบูรณ์ และเมื่อผู้วิจัยเปลี่ยนอัตราการลดลงของอุณหภูมิจากลดลง 1 เคลวินทุกๆ 0.3 ps เป็น ลดลง 1 เคลวินทุกๆ 0.4 และ 0.5 ps ผลการจำลองที่ได้มีค่าไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นผู้วิจัยจึงสามารถสรุปแบบคร่าวๆได้ว่าจุดที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะจะอยู่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1350 เคลวิน และจากผลการจำลองที่ได้จะพบว่าตรงกับผลการสังเกตข้างต้นที่ว่า การเปลี่ยนสถานะจะไม่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 1400 เคลวิน

จากรูปที่ 3 ΔE ที่คำนวณมาจากผลของรูปแบบระดับจุลภาคถูกแสดงได้ด้วยเส้นประ จะเห็นได้ว่า ΔE ที่คำนวณมาจากผลของรูปแบบระดับจุลภาคมีค่าต่ำกว่า ΔE ที่คำนวณมาจากการเปลี่ยนสถานะแบบ bcc ไปเป็นแบบ hcp ซึ่งสาเหตุที่เป็นอย่างนี้เป็นเพราะว่า ΔE ที่คำนวณมาจากผลของรูปแบบระดับจุลภาค

มีการสูญเสียพลังงานบางส่วนไปกับส่วนที่เป็นขอบเขตฝาแฝด การเรียงตัวผิดปกติ และขอบเขตระหว่างสถานะ และส่วนที่เป็นโครงสร้างแบบ fcc ซึ่งแสดงดังรูปที่ 5 ในขณะที่เอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นมีค่าเท่ากัน เมื่อพิจารณาผลต่างของพลังงานอิสระแบบกิบส์ ΔG ผู้วิจัยพบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะที่ได้มีค่าประมาณ 1349 เคลวิน และที่อุณหภูมินี้มีค่าผลต่างของเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นมีค่า 0.22

ในส่วนผลจากโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่สามารถละลายได้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงรวมผลของโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิจาก อิริคสันและคณะ⁹ ซึ่งพบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะที่ได้มีค่าลดลงใกล้เคียงกับผลการทดลอง แต่ถึงอย่างไรก็ตาม ไม่มีอะไรรับประกันว่าแบบจำลองพลังงานศักย์แบบ ฟินนิส-ซินแคลร์ และแบบจำลองทางอิเล็กทรอนิกส์จากงานของ อิริคสันและคณะ⁹ จะสามารถอธิบายคุณสมบัติต่างๆของโลหะเซอร์โคเนียมได้ดีมากน้อยเพียงไร และจุดนี้เองก็เป็นข้อเสียของวิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุล แต่ถึงกระนั้น ในการศึกษานี้ก็เป็นการศึกษาเริ่มต้นเพื่อที่จะทำการศึกษาในส่วนที่ซับซ้อนมากกว่านี้ต่อไป

5. สรุป

ส่วนแรกของงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยใช้วิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุลแบบความดันคงที่คำนวณหาพลังงานศักย์ และฟังก์ชันความเร็วสหสัมพันธ์ของโลหะเซอร์โคเนียมในโครงสร้างแบบ bcc และ hcp ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1200 ถึง 1800 เคลวิน ความหนาแน่นของสถานะโฟนอนและเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นถูกคำนวณในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว โดยผลการจำลองพบว่าเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นของโครงสร้างแบบ hcp มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง เมื่อพิจารณาผลต่างของพลังงานอิสระแบบกิบส์ ผู้วิจัยพบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะมีค่า 1754 เคลวินและที่อุณหภูมินี้มีผลต่างของเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นเท่ากับ 0.29

ส่วนที่สอง ผู้วิจัยคำนวณพลังงานศักย์เฉลี่ยโดยคำนึงถึงผลของรูปแบบระดับจุลภาคแบบมาร์เทนซิกที่อุณหภูมิต่างๆโดยวิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุลแบบความดันคงที่ โดยใช้วิธีการลดอุณหภูมิเป็น ลดลง 1 เคลวินทุกๆ 0.3 0.4 และ 0.5 ps จากรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่าเส้นโค้งที่แสดงค่าของพลังงานศักย์มีการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1350 เคลวิน เมื่อพิจารณาค่าของพลังงานอิสระของกิบส์ พบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะมีค่า 1349 เคลวิน และมีผลต่างของเอนโทรปีเนื่องมาจากการสั่นเป็น 0.22 และผลการคำนวณค่าของอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของวิลเยมกับแมสโซบริโอ¹⁹ และซาโลมอน²³ เป็น 1912 และ 1850 เคลวิน ตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะที่ได้จากการทดลอง⁸ เป็น 1135 เคลวิน จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง

บรรณานุกรม

¹ A.Y. Liu, A.A. Quong, J.K. Freericks, and E.C. Jones, *Phys. Rev. B* 59, 4028 (1999).

² Y.N. Osetsky, and A. Serra, *Phys. Rev. B* 57, 755 (1998).

³ A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, and G.Vogl, *Phys. Rev. B* 43, 10 948 (1991).

⁴ P. Entel, R. Meyer, K. Kadau, H.C. Herper, and E. Hoffmann, *Eur. Phys. J. B* 5, 379 (1998).

⁵ S. Rubini, and P. Ballone, *Phys. Rev. B* 48, 99 (1993).

⁶ A.R. Kaufmann, and T.T. Magel, *Metallurgy of Zirconium*, edited by B.Lustman and F. Kerze (McGraw-Hill, New York, 1995).

⁷ R. Hultgren, R.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelly, and D.D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements* (American Society for Metals, Ohio, 1973).

⁸ A.F. Guillemet, *High Temp.-High Press.* 19, 119 (1987).

⁹ O. Eriksson, J.M. Wills, and D. Wallace, *Phys. Rev. B* 46, 5221 (1992).

- ¹⁰ R.E. Watson, and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **30**, 1641 (1984).
- ¹¹ E.G. Moroni, G. Grimvall, and T. Jarlborg, *Phys. Rev. Lett* **76**, 2758 (1996).
- ¹² P.J. Craievich, J.M. Sanchez, R.E. Watson, and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **55**, 787 (1997).
- ¹³ S.R. Nishitani, H. Kawabe, and M. Aoki, *Mater. Sci. Eng. A* **312**, 77 (2001).
- ¹⁴ R. Ahuja, J.M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev B* **48**, 16 269 (1993).
- ¹⁵ W. Petry, A. Heiming, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, and G. Vogl, *Phys. Rev B* **43**, 10 933 (1991).
- ¹⁶ C. Stassis, J. Zarestky, D. Arch, O.D. McMasters, and B.N. Harmon, *Phys. Rev. B* **18**, 2632 (1978)
- ¹⁷ Y. Y. Ye, Y. Chen, K.M. Ho, B.N. Harmon, and P. Lindgard, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1769 (1987).
- ¹⁸ T. May, W. Muller, and D. Strauch, *Phys. Rev. B* **57**, 5758 (1998).
- ¹⁹ F. Willaime, and C. Massobrio, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2244 (1989).
- ²⁰ F. Willaime, and C. Massobrio, *Phys. Rev. B* **43**, 11 653 (1991).
- ²¹ U. Pinsook, and G.J. Ackland, *Phys. Rev. B* **59**, 13 642 (1999).
- ²² K. Persson, M. Ekman, and V. Ozolins, *Phys. Rev. B* **61**, 11 221 (2000).
- ²³ E. Salomon, *Phys. Rev. B* **43**, 6167 (1991).
- ²⁴ G.J. Ackland, S.J. Wooding, and D.J. Bacon, *Philos.Mag. A* **71**, 553 (1995).
- ²⁵ U. Pinsook, and G.J. Ackland, *Phys. Rev. B* **58** 11 252 (1998).
- ²⁶ J. R. Morris, Y.Y. Ye, K.M. Ho, C.T. Chan, and M.H. Yoo, *Philos.Mag. A* **72**, 751 (1995).
- ²⁷ Y.N. Gornostyrev, M.I. Katsnel'son, A.R. Kuznetsov, and A.V. Trefilov, *Phys. Met. Metallogr.* **91**, 244 (2001).
- ²⁸ A. R. Kuznetsov, Y.N. Goenostyrev, M.I. Katsnel'son, and A.V. Trefilov, *Mater. Sci. Eng. A* **309**, 168 (2001).
- ²⁹ W. Hu, B. Zhang, B. Huang, F. Gao, and D.J. Bacon, *J. Phys.:Condens. Matter* **13**, 1193 (2001).
- ³⁰ D.J. Lack, and R.C. Shukla, *Phys. Rev. B* **54**, 3266 (1996).
- ³¹ A. Serra, and D.J. Bacon, *Mater. Sci. Forum* **126-128**, 69 (1993)
- ³² U. Pinsook, and G.J. Ackland, *Phys. Rev. B* **62**, 5427 (2000).
- ³³ M. Parrinello, and A. Rahmann, *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
- ³⁴ W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- ³⁵ D. Frenkel, and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithm to Applications* (Academic Press, London, 1996).
- ³⁶ J.M. Dickey, and A. Paskin, *Phys. Rev.* **188**, 1407 (1969).
- ³⁷ M. Porta, and T. Castan, *Phys. Rev. B* **63**, 134104 (2001).
- ³⁸ R. Osborn, E. A. Goremychkin, A.I. Kolesnikov, and D.G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 017005 (2001).
- ³⁹ J. Crepin, T. Bretheau, and D. Caldemaison, *Acta Metall. Mater* **43**, 3709 (1995).
- ⁴⁰ A.V. Dobromyslov, and N.I. Taluts, *Fiz. Met. Metalloved.* **67**, 1138 (1989).
- ⁴¹ J.P. Langeron, and P. Lehr, *Mem. Sci. Rev. Metall.* **3**, 307 (1959).
- ⁴² R.A. Holt, *J. Nucl. Mater.* **35**, 322 (1970).

Output จากโครงการวิจัย

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- U. Pinsook, "Molecular dynamics study of vibrational entropy in bcc and hcp zirconium", *Phys. Rev. B* 66, 024109 (2002) *impact factor 3.008*
- P.Srepusharawoot and U.Pinsook, "The BCC-HCP transition temperature in zirconium", *J. Sci. Res. Chula. Univ.* 27, 131-141 (2002)

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- **เชิงสาธารณะ** ได้มีการเสนอผลงานทั้งในรูปแบบของการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ และบทความวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ พบว่าได้รับความสนใจอย่างมาก
- **เชิงวิชาการ** มีการพัฒนาการเรียนการสอนระดับปริญญาบัณฑิตและมหาบัณฑิตในวิชาควอนตัมแบบหลายวัตถุ กลศาสตร์เชิงสถิติ และวิชาฟิสิกส์ของวัสดุควบแน่น สามารถใช้ฝึกนิสิตในการทำงานวิจัยเชิงทฤษฎีและผลิตบุคลากรระดับมหาบัณฑิตได้ด้วย

การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

- G.J.Ackland and U.Pinsook, "Emergent structure in martensitic deformation", oral presentation in Princeton Materials Institute, University of Princeton, Princeton NJ, USA (2001)
- G.J.Ackland and U.Pinsook, "How do martensitic twin boundary move", Materials Research Society Symposium Proceedings 731, W8.20 (2002)

บทความในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

Molecular dynamics study of vibrational entropy in bcc and hcp zirconium

Udomsilp Pinsook

Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

(Received 13 January 2002; published 10 July 2002)

Molecular dynamics is employed to determine the vibrational entropy and the Gibbs free energy as a function of temperature in the homogeneous bcc and hcp zirconium. The bcc-hcp phase transition is identified at 1754 K, where the Gibbs free energy difference between the two phases is equal to zero. The corresponding vibrational entropy difference is $0.29k_B$ per atom. By rapidly reducing the temperature from 1800 to 1200 K in single molecular dynamics simulations with the homogeneous bcc as the initial configuration, the relation between the potential energy and the temperature is established. The potential energy curve also exhibits the phase transition. However, the transition temperature indicated by this method lies below 1350 K. It is because the bcc transforms into the so-called "martensitic microstructure" rather than the homogeneous hcp. The presence of the microstructure reduces the difference in the potential energy between the bcc and the martensitic phases. By reconsidering the Gibbs free energy, the transition temperature is then 1349 K and the vibrational entropy difference is $0.22k_B$ per atom.

DOI: 10.1103/PhysRevB.66.024109

PACS number(s): 63.20.Ry, 81.30.Kf

1. INTRODUCTION

Entropy-driven structural phase transitions were found in a number of metals^{1,2} including Zr (Ref. 3), and alloys.^{4,5} Zr undergoes a martensitic transition from bcc to hcp structure when the temperature is lowered than 1135 K.⁶ The total entropy difference between the two phases, i.e., $\Delta S_{\text{tot}} = S_{\text{bcc}} - S_{\text{hcp}}$, measured by experiments⁶⁻⁸ at the transition temperature is between $0.40-0.43k_B$ per atom. (From now on, entropy will be expressed by omitting the unit of k_B per atom.)

Eriksson *et al.*⁹ showed that the total entropy in Zr can be separated into two parts; the electronic entropy S_{el} and the vibrational entropy S_{vib} for a wide temperature range. The electronic entropy difference ΔS_{el} at a given temperature was estimated for Ti and Zr by *ab initio* calculations.⁹⁻¹³ A sensible value for the ΔS_{el} at the phase transition in Zr is 0.17 .⁹ A similar *ab initio* calculation was applied to study the hcp- ω phase transition induced by pressure but the transition was found to proceed with a rather different mechanism.¹⁴

The vibrational entropy in the harmonic regime was derived from the neutron scattering data^{3,15,16} by establishing the secondary phonon density of states $D(\omega)$ and using the relation

$$S_{\text{vib}} = -3 \int d\omega D(\omega) \{ n(\omega) \ln n(\omega) - [n(\omega) + 1] \ln [n(\omega) + 1] \}, \quad (1)$$

where $n(\omega) = (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^{-1}$. This relation is valid for the quasiharmonic part of the vibrational entropy and some leading terms in the anharmonic part.^{9,16} At the transition temperature, the vibrational entropy difference ΔS_{vib} is 0.26 as derived by Heiming *et al.*³ Notice that ΔS_{el} and ΔS_{vib} are of the same magnitude. This indicates that both parts are complementary for the existence of the phase transition.

In addition, experimental results³ showed that phonons in Zr are strongly anharmonic. This finding is consistent with

many theoretical predictions.^{17,18} Moreover, Willaime and Massobrio^{19,20} used lattice dynamics and molecular dynamics to show that the anharmonicity must be included in order to stabilize the bcc phase in Zr. This was confirmed by an MD work,²¹ and *ab initio* works by Nishitani *et al.*¹³ and Persson *et al.*²²

An implementation of the entropy calculations is the determination of the transition temperature via thermodynamic potential such as the Gibbs free energy. Moroni *et al.*¹¹ unified both parts of the entropy in single *ab initio* calculations by taking the quasiharmonic effects into account but neglecting the anharmonic effects. In their conclusions, the electronic entropy became more important than the harmonic vibrational entropy in stabilizing the bcc phase but with the transition temperature three times higher than obtained from experiments. Their work was revived by a more accurate *ab initio* scheme by Craievich *et al.*¹² Hence, these studies showed the significance of including the anharmonic effects to the bcc-hcp transition in Zr and Ti.

Despite of the derivation of the vibrational entropy from experiments, there were few theoretical counterparts.^{19,23} In addition, the calculated transition temperature was much higher than measured from experiments. The aim of this work is to suggest a more realistic method for determining the transition temperature. Molecular dynamics (MD) simulations are employed. The calculation of an experimentally compatible vibrational entropy is presented. Effects of microstructure formation on the transition temperature are examined. This paper is organized as follows: Molecular dynamics calculations are explained in Sec. II, evaluations of vibrational entropy and Gibbs free energy are described in Sec. III, effects of microstructure are examined in Sec. IV, and conclusions are in Sec. V.

II. MOLECULAR DYNAMICS CALCULATIONS

The conventional MD is a method for solving classical motions of particles under a specific potential field. In this research, the Finnis-Sinclair (FS) potential²⁴ is chosen be-

cause it takes into account many-body effects which are essential in metals. It gives a good description for both hcp and bcc Zr.^{21,24,25} Some physical properties measured from experiments, such as anisotropic elastic constants, nonideal c/a ratio, cohesive energy, and lattice parameters are reproduced. It also produces similar mechanical behaviors and similar microstructure to those of a different potential form.²⁶⁻²⁸ A study by Hu *et al.*²⁹ showed that the FS scheme can be modified and generalized to satisfactorily represent nine other hcp metals.

Furthermore, the anharmonic effects is fully incorporated in the MD. It has been widely accepted that the MD provides a powerful tool to study the anharmonic effects. Lacks and Shukla³⁰ studied the vibrational properties in a Lennard-Jones solid. They argued that the MD gives exact solutions and serves as a test for some approximation methods.

The MD method also has an incomparable advantage as it takes the effects of the formation of microstructure, vacancies, defects, twin boundaries, and interphase boundaries into the account. Using the FS potential, possible boundaries in the low-temperature phase are found as follows: stacking faults which are in the forms of I_1 , I_2 , and E ,²⁴ high-energy interphase boundaries of which local structures are irregular, and twin boundaries which can be one or combinations of $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$, and $\{11\bar{2}2\}$.³¹ The boundary energy is in the order of 10 meV/Å². In the simulations which exhibit the bcc-hcp transition, the $\{10\bar{1}1\}$ twins are found to be most favored as their boundaries cost lowest energy and have a geometrical connection with the high-temperature phase.²⁵ Further investigation shows that all possible twin boundaries are resistant to deformation unless some dislocations on the boundaries exists.³²

In this study, the MD simulations serve as a generator of statistical ensembles and equilibrium atomic configurations. They are used in Sec. III where the thermodynamic properties are evaluated and in Sec. IV where the effects of the microstructure on the transition temperature are examined.

III. VIBRATIONAL ENTROPY AND GIBBS FREE ENERGY

The primary purpose is to calculate the Gibbs free energy, i.e., $G(T,P) = E - TS + PV$. Thus the energy E , entropy S , and volume V are to be determined at the constant pressure P and constant temperature T . However, for simplicity, all simulations are carried out at $P=0$. Then the Gibbs free energy can be reduced to

$$G(T,P=0) = E(P=0) - TS(P=0). \quad (2)$$

The equilibrium potential energy E_{pot} and the corresponding volume for both bcc and hcp phases are evaluated individually at 1200, 1300, 1350, 1400, 1500, 1600, 1700, and 1800 K using the constant pressure and constant temperature MD.^{33,34} The bcc simulations contain 8192 Zr atoms and the hcp simulations contain 11 520 atoms. The energy difference ΔE can be calculated by

$$\Delta E = E_{\text{pot}}^{\text{bcc}} - E_{\text{pot}}^{\text{hcp}}, \quad (3)$$

where the subscript "pot" denotes the potential part and the kinetic parts cancels. The temperature dependence of ΔE can then be determined.

With correct volume at a given temperature, the velocity autocorrelation function (VACF) is calculated via³⁵

$$\gamma(t) = \langle v(t) \cdot v(0) \rangle_{T,P=0}. \quad (4)$$

The VACF is monitored with the sampling rate of 21.28 THz and averaged over 30.2 ps. The Fourier transform of the VACF gives $D(\omega)$ (Refs. 5 and 36) with a resolution of 0.053 THz and a cutoff frequency of 10.64 THz. These frequency resolution and cutoff are chosen in order to give statistically consistent results. With the normalization condition

$$\int_0^{\omega_{\text{max}}} D(\omega) d\omega = 1, \quad (5)$$

S_{vib} can be evaluated by Eq. (1). This is equivalent to the derivation of the vibrational entropy by experiments and hence both results can be compared directly. The results of S_{vib} for the hcp phase as a function of temperature is shown (diamond) in Fig. 1, and for the bcc phase (diamond) in Fig. 2. The results from the other works are shown also for comparison. In Fig. 1, it shows that $S_{\text{vib}}^{\text{hcp}}$ is in good agreement with the available experimental data.³ The values of $S_{\text{vib}}^{\text{bcc}}$ are lower than the experimental data between 1200 and 1350 K but higher between 1350–1800 K. Also S_{vib} in both phases are higher than those of the modified Eistein crystal method²³ (triangle in Figs. 1 and 2).

The discrepancy between the calculation and the experimental values of the entropy in the bcc lattice arises from some limitations of the interatomic potential. It has been reported that all known potentials for Zr underestimate the frequencies of the $T_1[\xi\xi 0]$ branch,^{18-21,26,37} especially at the N point which plays a major role in the transformation path.²⁵ Furthermore all interatomic potentials are unable to include the distortion of Fermi surface caused by temperature into account and hence underestimate the electronic part.¹⁹

Having defined $\Delta G = G_{\text{bcc}} - G_{\text{hcp}}$, Zr is in the bcc phase when $\Delta G < 0$ and in the hcp phase when $\Delta G > 0$. Figure 3 shows ΔE (triangle) as a function of temperature. In order to analyze the results, a linear fit is applied to ΔE (solid line). The fitting indicates that ΔE tends to increase a little with temperature. $T\Delta S_{\text{vib}}$ is plotted (open circle) in the same figure. The phase transition occurs at the transition temperature T_0 where $\Delta G = 0$. By the local linear interpolation of $T\Delta S_{\text{vib}}$ in Fig. 3, it shows that $T_0 \approx 1754$ K and the corresponding $\Delta S_{\text{vib}} \approx 0.29$. T_0 can be compared with 1135 K by experiment,⁸ 1850 K by Salomons,²³ and 1912 K by Willaime and Massobrio.¹⁹ ΔS_{vib} calculated by Willaime and Massobrio¹⁹ and by Salomons²³ was between 0.12–0.14, and by experiment was 0.26. The disagreement with the results of Willaime and Massobrio, and Salomons is because ΔE in this work is greater in magnitude and the FS potential gives lower frequencies for the whole $T_1[\xi\xi 0]$ branch in the bcc lattice.²¹ The higher phonon density of states in the low-frequency region contributes to higher vibrational entropy.

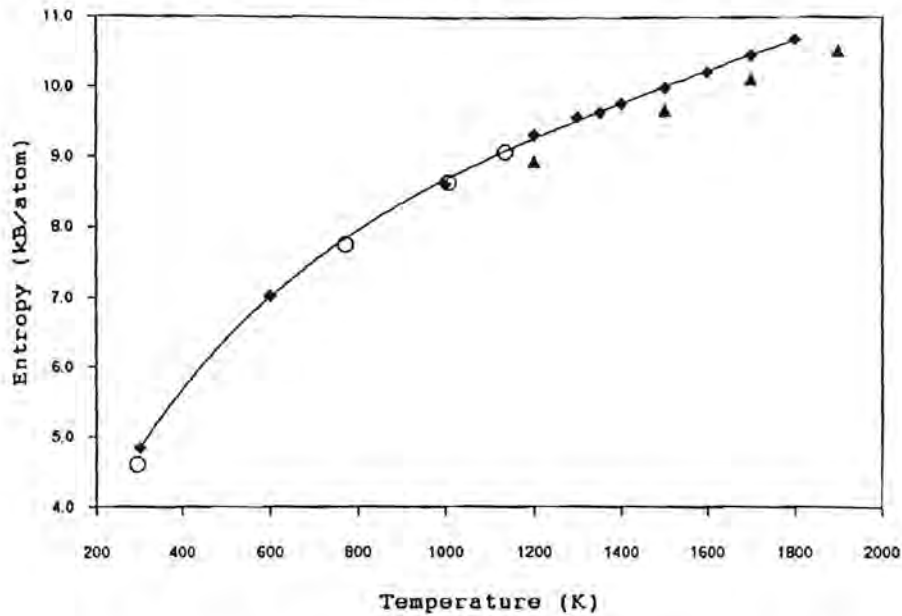


FIG. 1. S_{vib} in the hcp phase (diamond) compared with the results from the experiment (Ref. 3) (open circle) and from the Eistein crystal method (Ref. 23) (triangle). The solid line is a guide to the eye.

It is worth mentioning that the vibrational entropy that is derived from the neutron scattering experiment is an indirect value because the experimental data can provide only primary information to construct the secondary phonon density of states. In addition, such experiments have been done at few particular temperatures only. Recently, there has been a report on a direct measurement of the phonon density of states.³⁸ Thus it will be very useful for the calculations of more precise S_{vib} if this direct measurement will be applied to study $D(\omega)$ in Zr for the whole temperature range.

From the observation of the phase transition in a large number of simulations, the bcc naturally transforms into the hcp when temperature is below about 1400 K only. The next section shows that the upper bound of T_0 is indeed 1350 K. There is a technical detail of how the hcp entropy can be calculated at $T > 1350$ K and how the bcc entropy can be

calculated at $T < 1350$ K. A computational work²¹ reported that even at very high temperature the hcp to bcc transition has not been observed in any simulation using the FS potential for Zr. Hence, it is straightforward to calculate the hcp entropy at $T > 1350$ K. On the other hand, at $T < 1350$ K, the bcc do not transform into the hcp immediately due to the nature of the first-order phase transition. An analogous example is ice which does not melt quickly even at $T \approx 300$ K. In fact, the bcc is stable for a period of a few ps to a few ten ps depended on several parameters, such as the number of atoms, $T_0 - T$ and boundary conditions. For example, the larger the number of atoms, the longer the period; the smaller $T_0 - T$, the longer the period. Thus these parameters are chosen so that the period is long enough for a sufficiently accurate calculation of the hcp vibrational entropy.

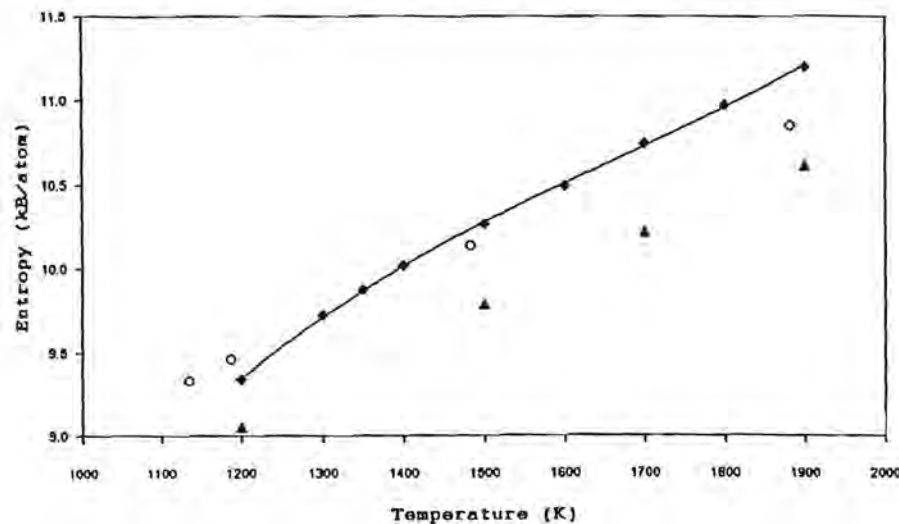


FIG. 2. S_{vib} in the bcc phase (diamond) compared with the results from the experiment (Ref. 3) (open circle) and from the Eistein crystal method (Ref. 23) (triangle). The solid line is a guide to the eye.

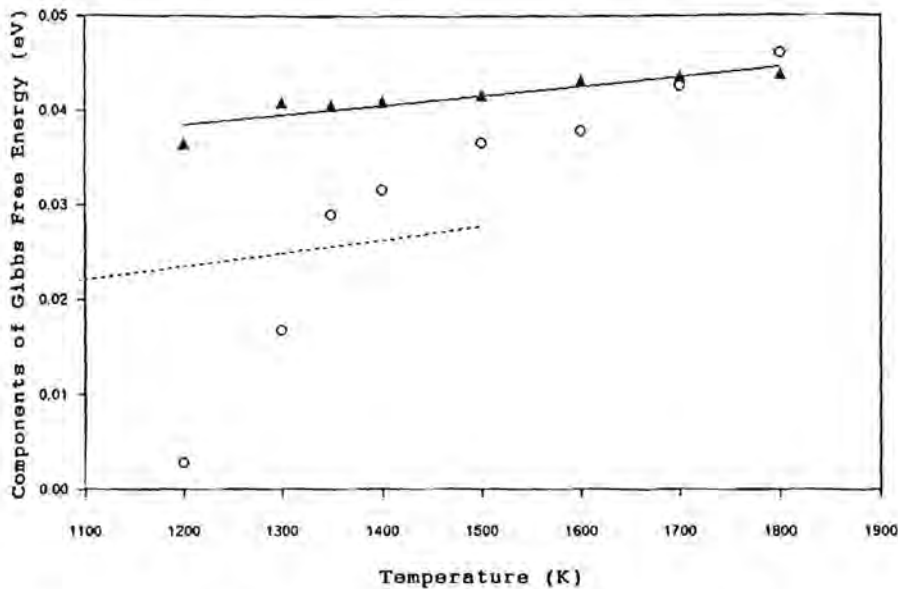


FIG. 3. The components ΔE (triangle) and $T\Delta S_{vib}$ (open circle) of the Gibbs free energy. A linear fit is applied to ΔE (solid line). The dotted line is another ΔE which includes the effects of the martensitic microstructure (see text).

It is important to point out here that $T_0 < 1400$ K from observations is in contradiction with $T_0 \approx 1754$ K from the Gibbs free energy calculations. In the next section, the question of what mechanisms cause a lower T_0 is addressed.

IV. EFFECTS OF MICROSTRUCTURE

In this section, the effects of the formation of the so-called "martensitic microstructure" on the phase transition are examined. It is worth noticing that the equilibrium volume of the homogeneous bcc is quite different from the volume of the homogeneous hcp in all the temperature range. At the phase transition, the macroscopic volume would have changed noticeably. However, typical structural phase transitions often exhibit the formation of microstructure which is self-accommodating and tends to compensate for the macroscopic volume change. The martensitic microstructure in this work is an example. It is not a single crystal of the hcp

structure but composes of several hcp regions which have different orientations and join each other by either low energy twin boundaries or high-energy interfaces. Each hcp region often has some stacking faults. The microstructure could contain some metastable states such as fcc crystals. The formation of the martensitic microstructure has been reported by many computational works.^{25,27,28,32} Although the patterns were different, the microstructure was observed experimentally.³⁹⁻⁴²

The main purpose of this section is to find the phase transition point in a simulation of which temperature is reduced by a certain rate. The instantaneous E_{pot} can be used as an indicator of the phase transition point. The simulation starts from the homogeneous bcc at 1800 K. The instantaneous E_{pot} is calculated. According to a large number of preliminary simulations using the FS potential for Zr, the bcc-hcp transition never takes place above 1400 K. Thus the value 1800 K is chosen to ascertain that the phase transition point

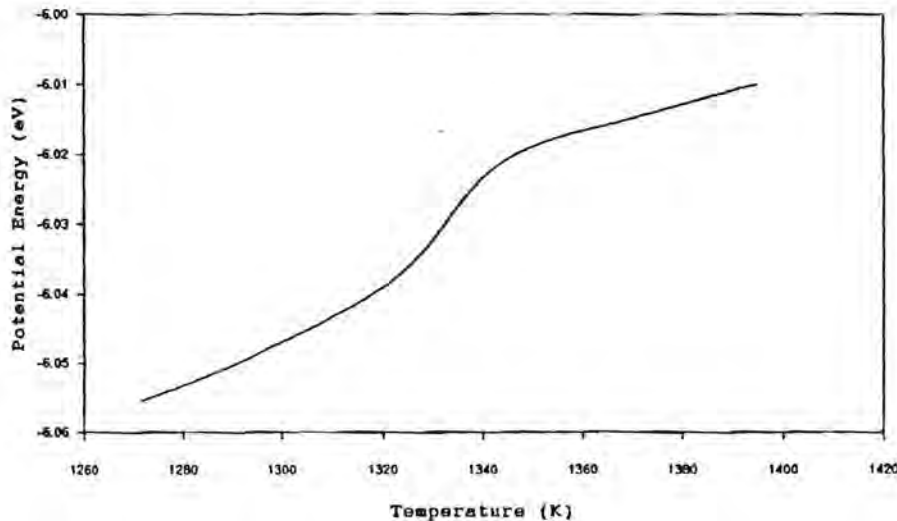


FIG. 4. The averaged E_{pot} as a function of temperature in a typical MD run started from the homogeneous bcc and then naturally transforming into the martensitic microstructure.

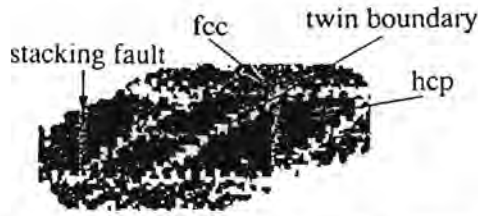


FIG. 5. A slice through a typical martensitic microstructure showing stacking faults, twin boundaries, several regions of hcp, and metastable fcc. Stacking faults appear as a straight line. The directions of these lines indicate the different oriented hcp in each region. The twin boundaries are of $\{10\bar{1}1\}$ type. The local structures are determined by fitting to a template of regular bcc, hcp, and fcc, and coloring accordingly (Ref. 25.)

is not mistaken. During constant pressure MD simulations³³ with 8192, 11 520, and 43 800 atoms, the temperature is reduced by 1 K every 0.3 ps. The simulations are continued until the phase transition takes place and completes. In analysis, the averaged E_{pot} is used instead of the instantaneous E_{pot} because it removes unwanted fluctuations. It also has the same meaning as E_{pot} in Sec. III. For brevity, E_{pot} is used to mean the averaged E_{pot} from now on.

A portion of typical E_{pot} as a function of temperature between 1270–1400 K is illustrated in Fig. 4. Between 1350–1800 K, the simulation is in the bcc phase, and as the temperature decreases, E_{pot} decreases. At about 1350 K, E_{pot} starts changing its characteristic indicating the starting point of the phase transition. This is confirmed by examining the local structures.²⁵ At this temperature, some growing regions of the hcp are detected. E_{pot} is lower than that of the homogeneous bcc but higher than that of the homogeneous hcp. About 1320 K, E_{pot} curve changes its characteristic again. The slope of E_{pot} curve has an optimum point around 1330 K. The simulations are terminated at 1200 K. A typical microstructure in Fig. 5 shows that the bcc has vanished indicating that the phase transition completes. The patterns and the details of the microstructure were reported in some previous works.^{25,32} A number of simulations with different temperature reducing rates such as 1 K every 0.4 or 0.5 ps are carried out and similar results are obtained. It can be concluded at this point that the transition temperature lies below 1350 K.

The above results are consistent with the observations that the phase transition never happens above 1400 K in the present simulations. To investigate further, ΔE between the bcc phase and some typical martensitic microstructure is calculated below 1350 K. The result with a linear extrapolation to above 1400 K is shown in Fig. 3 (dotted line). ΔE in this case is lower than ΔE in the case of the transformation from the homogeneous bcc to the homogeneous hcp. This is because there is some energy costed by the presence of low-energy twin boundaries, high-energy interfaces, stacking faults, and some metastable fcc crystals in the microstructure,²⁵ see Fig. 5, for example. The vibrational entropy in the microstructure has similar values as that of the hcp with a slight deviation. Their trends are similar. By using

the new ΔE (dotted line) and reconsidering ΔG , it is readily to see that $T_0 \approx 1349$ K with the corresponding entropy of 0.22.

As discussed earlier, the electronic entropy cannot be neglected. To explore the effects of the electronic entropy on the transition temperature, the electronic entropy as a function of temperature from the work of Eriksson⁹ is included into ΔS . It is found that T_0 reduces close to the experimental value. Nevertheless, there is no guarantee that the FS model potential and the electronic model are equally good representations of Zr. This is the major drawback of the conventional MD method. Thus this study gives only a preliminary suggestion for more complicated studies. It is worthy of note that there is no measurement of the electronic entropy from experiments.

V. CONCLUSIONS

First, the molecular dynamics simulations are employed to calculate the potential energy and the velocity autocorrelation function of solid zirconium in the bcc and the hcp phases between 1200–1800 K. The phonon density of states and then the vibrational entropy are evaluated. The vibrational entropy in the hcp is found to be in good agreement with the experiments. By considering the Gibbs free energy, the transition temperature is determined at 1754 K and the corresponding vibrational entropy difference is 0.29.

Secondly, the averaged potential energy as a function of temperature is monitored during the phase transition by using the constant pressure molecular dynamics. The curve of the potential energy leads to a conclusion that the transition temperature lies below 1350 K. The further examination suggests that the bcc transforms into the martensitic microstructure instead of a single hcp crystal. By reconsidering the Gibbs free energy, the transition temperature in this case is found to be 1349 K and the corresponding vibrational entropy is 0.22. The above transition temperature can be compared with 1135 K by experiment,⁸ 1850 K by Salomons,²³ and 1912 K by Willaime and Massobrio.¹⁹ This study suggests an explanation of the difference between the measured transition temperature and the theoretically expected transition temperature by the existence of the martensitic microstructure.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by Chulalongkorn University and supported by the Faculty of Science, Chulalongkorn University. The author would like to express his gratitude to Professor Daniel J. Lacks, Professor Daan Frenkel, and Professor Rajeev Ahuja for their useful suggestions and discussions. The author would like to thank Associate Professor David Ruffolo for kindly providing computing facilities, Dr. Thiti Bovornratanaraks and Dr. Sornthep Vannarat for providing information, and Dr. Graeme Ackland for invaluable guidance.

- ¹A. Y. Liu, A. A. Quong, J. K. Freericks, E. J. Nicol, and E. C. Jones, *Phys. Rev. B* **59**, 4028 (1999).
- ²Y. N. Osetsky and A. Serra, *Phys. Rev. B* **57**, 755 (1998).
- ³A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober, and G. Vogl, *Phys. Rev. B* **43**, 10 948 (1991).
- ⁴P. Entel, R. Meyer, K. Kadau, H. C. Herper, and E. Hoffmann, *Eur. Phys. J. B* **5**, 379 (1998).
- ⁵S. Rubini and P. Ballone, *Phys. Rev. B* **48**, 99 (1993).
- ⁶A. R. Kaufmann and T. T. Magel, *Metallurgy of Zirconium*, edited by B. Lustman and F. Kerze (McGraw-Hill, New York, 1955).
- ⁷R. Hultgren, R. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelly, and D. D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements* (American Society for Metals, Metal Park, Ohio, 1973).
- ⁸A. F. Guillermet, *High Temp.-High Press.* **19**, 119 (1987).
- ⁹O. Eriksson, J. M. Wills, and D. Wallace, *Phys. Rev. B* **46**, 5221 (1992).
- ¹⁰R. E. Watson and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **30**, 1641 (1984).
- ¹¹E. G. Moroni, G. Grimvall, and T. Jarlborg, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2758 (1996).
- ¹²P. J. Craievich, J. M. Sanchez, R. E. Watson, and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **55**, 787 (1997).
- ¹³S. R. Nishitani, H. Kawabe, and M. Aoki, *Mater. Sci. Eng., A* **312**, 77 (2001).
- ¹⁴R. Ahuja, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **48**, 16 269 (1993).
- ¹⁵W. Petry, A. Heiming, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober, and G. Vogl, *Phys. Rev. B* **43**, 10 933 (1991).
- ¹⁶C. Stassis, J. Zarestky, D. Arch, O. D. McMasters, and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **18**, 2632 (1978).
- ¹⁷Y. Y. Ye, Y. Chen, K. M. Ho, B. N. Harmon, and P. A. Lindgård, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1769 (1987).
- ¹⁸T. May, W. Müller, and D. Strauch, *Phys. Rev. B* **57**, 5758 (1998).
- ¹⁹F. Willaime and C. Massobrio, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2244 (1989).
- ²⁰F. Willaime and C. Massobrio, *Phys. Rev. B* **43**, 11 653 (1991).
- ²¹U. Pinsook and G. J. Ackland, *Phys. Rev. B* **59**, 13 642 (1999).
- ²²K. Persson, M. Ekman, and V. Ozoliņš, *Phys. Rev. B* **61**, 11 221 (2000).
- ²³E. Salomons, *Phys. Rev. B* **43**, 6167 (1991).
- ²⁴G. J. Ackland, S. J. Wooding, and D. J. Bacon, *Philos. Mag. A* **71**, 553 (1995).
- ²⁵U. Pinsook and G. J. Ackland, *Phys. Rev. B* **58**, 11 252 (1998).
- ²⁶J. R. Morris, Y. Y. Ye, K.M. Ho, C. T. Chan, and M. H. Yoo, *Philos. Mag. A* **72**, 751 (1995).
- ²⁷Y. N. Gornostyrev, M. I. Katsnel'son, A. R. Kuznetsov, and A. V. Trefilov, *Phys. Met. Metallogr.* **91**, 244 (2001).
- ²⁸A. R. Kuznetsov, Y. N. Gornostyrev, M. I. Katsnel'son, and A. V. Trefilov, *Mater. Sci. Eng., A* **309**, 168 (2001).
- ²⁹W. Hu, B. Zhang, B. Huang, F. Gao, and D. J. Bacon, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1193 (2001).
- ³⁰D. J. Lacks and R. C. Shukla, *Phys. Rev. B* **54**, 3266 (1996).
- ³¹A. Serra and D. J. Bacon, *Mater. Sci. Forum* **126-128**, 69 (1993).
- ³²U. Pinsook and G. J. Ackland, *Phys. Rev. B* **62**, 5427 (2000).
- ³³M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
- ³⁴W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- ³⁵D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithm to Applications* (Academic Press, London, 1996).
- ³⁶J. M. Dickey and A. Paskin, *Phys. Rev.* **188**, 1407 (1969).
- ³⁷M. Porta and T. Castán, *Phys. Rev. B* **63**, 134104 (2001).
- ³⁸R. Osborn, E. A. Goremychkin, A. I. Kolesnikov, and D. G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 017005 (2001).
- ³⁹J. Crépin, T. Bretheau, and D. Caldemaison, *Acta Metall. Mater.* **43**, 3709 (1995).
- ⁴⁰A. V. Dobromyslov and N. I. Taluts, *Fiz. Met. Metalloved.* **67**, 1138 (1989).
- ⁴¹J. P. Langeron and P. Lehr, *Mem. Sci. Rev. Metall.* **3**, 307 (1959).
- ⁴²R. A. Holt, *J. Nucl. Mater.* **35**, 322 (1970).

อุณหภูมิกการเปลี่ยนสถานะจาก bcc ไปยัง hcp ของเซอร์โคเนียม

พรจักร ศรีพิชราวุธ และ อุคมศิลป์ ปิ่นสุข (2545)

วารสารวิจัยวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 27(2)

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อคำนวณค่าพลังงานภายในและเอนโทรปีรวมของโลหะเซอร์โคเนียมในสถานะ body center cubic (bcc) และ hexagonal close packed (hcp) ที่อุณหภูมิต่างๆ และคำนวณค่าอุณหภูมิกการเปลี่ยนสถานะจาก bcc ไปยัง hcp โดยวิธีพลศาสตร์เชิงโมเลกุลแบบคลาสสิก พลังงานศักย์ที่ใช้เป็นแบบ Finnis-Sinclair เอนโทรปีรวมประกอบด้วยอิเล็กตรอนิกส์เอนโทรปีและเอนโทรปีจากการสั่นรวมถึงส่วนที่เป็นการสั่นแบบฮาร์มอนิกส์และแบบแอนฮาร์มอนิกส์ เราคำนวณค่า velocity autocorrelation function ความหนาแน่นสถานะของโฟนอนและเอนโทรปีจากการสั่นแบบฮาร์มอนิกส์ เอนโทรปีจากการสั่นแบบแอนฮาร์มอนิกส์สามารถคำนวณมาจากพลังงานอิสระแบบแอนฮาร์มอนิกส์ อิเล็กตรอนิกส์เอนโทรปีสามารถคำนวณได้โดยใช้ความหนาแน่นสถานะแบบอิเล็กตรอนิกส์ซึ่งคำนวณโดยใช้วิธี linear muffin tin orbital จากผลต่างค่าพลังงานอิสระของเฮล์มโฮลทซ์ระหว่างสถานะ hcp และ bcc อุณหภูมิกการเปลี่ยนสถานะที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 1087 เคลวิน เปรียบเทียบกับ 1135 เคลวินจากการทดลอง

คำสำคัญ พลังงานอิสระของเฮล์มโฮลทซ์ เอนโทรปี

INTRODUCTION

The bcc-hcp phase transition is one of the most frequently observed structural changes in many metals and alloys. The bcc-hcp transition is an important phenomenon in materials science as it can exhibit temperature hardening in many materials. The bcc-hcp transition can be driven by many mechanisms. Zirconium was chosen as a representative metal because the transition mechanism is comparatively simple, i.e. driven by some excess vibrational and electronic entropy. Moreover, zirconium is used in nuclear reactors as it has a small neutron scattering cross section, in turbine fans in jet engines as it is a strong material, in the food industry as a food mixer because it is non-toxic and bio-compatible. Zirconium is a transition metal in group IV. It has a hexagonal close packed (hcp) structure at temperatures lower than the transition temperature. When the temperature is higher than the transition temperature, it has a body center cubic (bcc) structure. It has no magnetic moment so that the entropy from magnetic effects can be disregarded.

In realistic problems, the potential energy which describes properties of materials is complicated. In some problems, it cannot be analytically solved. Therefore, a computer and numerical method have necessary roles in solving these physical problems. Willaime and Massobrio used an interatomic potential base on the second moment approximation of the tight-binding scheme for zirconium. They found that a transition temperature ≈ 1912 K and the different vibrational entropy ΔS_{vib} is 0.143 ± 0.010 k_B/atom at the transition temperature.⁽¹⁾ In experiments, the transition temperature is 1135 K and ΔS_{vib} is 0.26 k_B .⁽²⁾ Salomons used the same interatomic potential to calculate the free energy of the bcc and the hcp phase by Monte-Carlo Simulation. He

found that ΔS_{vib} is 0.126 k_B at 1200 K.⁽³⁾ We can see that ΔS_{vib} from Willaime and Salomons are different from the experimental results. We believe that the cause of this disagreement comes from neglecting the effects of the anharmonic and the electronic entropy. In this work, we improve the calculation of the transition temperature. We use classical Molecular Dynamics to simulate zirconium metal. Thus the anharmonic entropy can be fully incorporated. The electronic entropy is estimated from the linear muffin tin orbital (LMTO) method.

MOLECULAR DYNAMICS

Molecular Dynamics is a powerful method to study the classical motion of many-body systems. This method produces the time evolution of a system of N particles by numerically solving the equation of motion. The objects in this study are the atoms of zirconium. Zirconium atoms interact with each other via a potential function. We use Finnis-Sinclair potential which gives a good description of both bcc and hcp phases. The potential was fitted to anisotropic elastic properties of zirconium, non-ideal c/a ratio (1.595), the cohesive energy of the hcp crystal structure relative to other possible structures and the energetics of vacancies and stacking faults. The potential energy is written in the form

$$\phi_i = \frac{1}{2} \sum_j V(r_{ij}) - \sqrt{\rho_i}, \quad \dots (1)$$

where

$$V(r_{ij}) = \sum_{k=1}^6 A_k (R_k - r_{ij})^3 H(R_k - r_{ij}),$$

and

$$\rho_i = \sum_j \sum_{k=1}^2 a_k (r_k - r_{ij})^3 H(r_k - r_{ij}).$$

where $H(x)$ is heaviside step function, r_{ij} is the separation distance between atom i and j and A_k, a_k, R_k and r_k are fitting parameters.⁽⁴⁾ We use 8192 atoms for the bcc and 6912 atoms for the hcp. The periodic boundary condition and 1 femtosecond time step are imposed. The volume is constant in each simulation. The temperature used in simulations is varied from 300 to 1800 K.

CALCULATION METHODS

In this section, we calculate the internal energy difference (ΔU) between the bcc and the hcp and the entropy difference (ΔS) between both phases. These results are used for calculating the transition temperature of the bcc-hcp phase transition. The calculations are carried out as follows:

Internal energy

The internal energy (U) is composed of the kinetic energy (E_k) and the potential energy (ϕ). We use classical Molecular dynamics method to calculate the average potential energy per atom in equilibrium at various temperatures. Molecular dynamics produces the time evolution of the system. At the beginning, the system is in a non-equilibrium state. After a few picoseconds, the system approaches

equilibrium. We average the potential energy, which is defined in Eq.(1), during equilibrium. Note that we calculate the potential energy only. From equipartition theorem,⁽⁵⁾ the kinetic energy per atom is $\frac{3}{2} k_B T$. When the temperature of both phases is equal, the kinetic energy of both phases is cancelled out. Then we find that $\Delta U = \Delta \phi$.

Entropy

The entropy can be separated into two parts; the vibrational entropy and the electronic entropy.

Vibrational entropy

Molecular dynamics can provide the exact harmonic and anharmonic entropy. It has been emphasized how important the anharmonicity is but when it comes to a serious calculation the anharmonic part is disappointingly left out.⁽⁶⁾ In this work, we calculate the harmonic vibrational entropy by using a non-interacting phonon model because if we include coupling of normal modes, these effects should relate to the anharmonicity. In addition, the explicit coupling function is not known. The harmonic vibrational entropy can be written in the exact form as

$$S_{har} = -3k_B \int D(\omega) \{ P(\omega) \ln P(\omega) - Q(\omega) \ln Q(\omega) \} d\omega, \quad \dots (2)$$

where

$$P(\omega) = \left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^{-1},$$

$$Q(\omega) = 1 + P(\omega),$$

and $D(\omega)$ is the phonon density of states which can be obtained from Molecular dynamics simulations. The phonon density of states can be calculated using a Fourier

transform of the velocity autocorrelation function.⁽⁷⁾ The unit of the phonon density of states is arbitrary and the phonon density of states must satisfy

$$\int D(\omega) d\omega = 1$$

Note that Eq.(2) is not true for the system at high temperature where the anharmonicity plays an important role.

Thus we calculate a correction term by using the anharmonic free energy.⁽⁸⁾

$$\frac{F_A}{N-1} = -k_B T \int_{T_0}^T \left\{ W(T', V) - \frac{3}{2} \right\} \frac{dT'}{T'}, \quad \dots (3)$$

where

$$W(T', V) = \frac{\langle \phi(T', V) \rangle - \phi_{\min}}{(N-1)k_B T'}$$

ϕ_{\min} is the potential energy at the atomic positions which minimizes the potential energy, $\phi(T', V)$ is the potential energy at temperature T' . The potential energy value can be obtained from Molecular dynamics simulations. T_0 is a low temperature such that the

quasi-harmonic approximation at this temperature can be considered to be exact. N is the number of atoms in the system. From Eq.(3), we can notice that the anharmonic effects are adjuncted from the harmonic effects. Then, we find that

$$S_{anhar} = - \left(\frac{\partial F_A}{\partial T} \right)_V \text{ and}$$

$$S_{vib} = S_{har} + S_{anhar}$$

Electronic entropy

The electronic entropy relates to the electronic structure of zirconium. The

electronic entropy can be calculated by

$$S_E = -k_B \int g(E) \{ R(E) \ln R(E) + S(E) \ln S(E) \} dE, \quad \dots (4)$$

where

$$R(E) = \left(1 + e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} \right)^{-1},$$

$$S(E) = 1 - R(E),$$

$g(E)$ is the electronic density of states. μ is the chemical potential and μ must satisfy

$$n = \int R(E) g(E) dE.$$

n is the number of occupied electrons in the conduction band. In this work, we use $g(E)$ from reference⁽⁹⁾ which used LMTO method. This method is believed to be the most accurate tool available.

Vibrational entropy

The vibrational entropy is composed of the harmonic and the anharmonic vibrational entropy. From Eq.(2), we use the phonon density of states to calculate the harmonic vibrational entropy. The phonon density of states in bcc and hcp phases are shown in Figure 1. The harmonic vibrational entropy in both phases is shown in Figure 2.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In this section, we show the results of the components of entropy. The entropy can be separated into the vibrational entropy and the electronic entropy which are shown as follows:

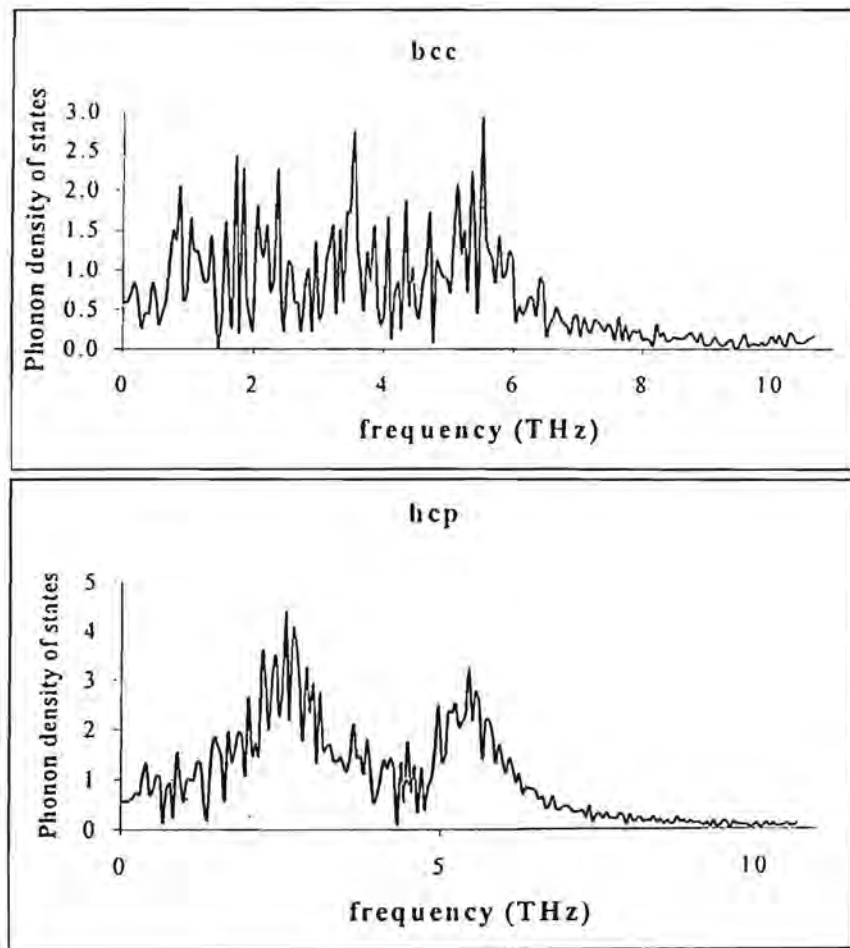


Figure 1. The phonon density of states of the bcc and the hcp at T = 1350 K.

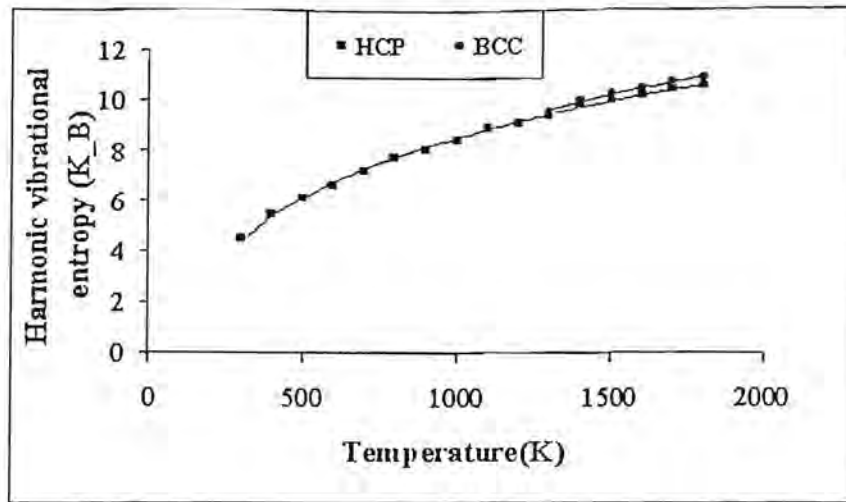


Figure 2. The harmonic vibrational entropy of the bcc and the hcp at various temperatures.

From Figure 2, we find that the magnitude of the harmonic vibrational entropy of the bcc phase is between 9.6 to 11.0 k_B and 4.5 to 10.6 k_B for the hcp phase. The trends of the entropies are logarithmically increasing. Notice that we cannot determine the vibrational entropy of the bcc phase at temperatures lower than and around the transition temperature because the system undergoes a phase transition from the bcc to the hcp phase. However, the system has been in the bcc phase for a short period. In this period, we can calculate the average potential energy of the bcc phase but we cannot calculate the phonon density of states because this period is too short to obtain statistically reliable results. Thus the calculation of the phonon density of states at these

temperatures is inaccurate. Therefore the vibrational entropy in the bcc phase below and around the transition temperature must be estimated by an other method. We choose logarithmic extrapolation because the entropy exhibits only logarithmic relation to temperature. We also calculate the anharmonic vibrational entropy from Eq.(3). The anharmonic vibrational entropy is shown in Figure 3.

From Figure 3, the magnitude of the anharmonic vibrational entropy of the bcc phase is between 0.22 to 0.24 k_B and 0.03 to 0.06 k_B for the hcp phase. After linear extrapolation is applied in Figure 2 and 3, we find that ΔS_{vib} at 1135 K is 0.29 k_B comparing with 0.26 k_B from experiment results.⁽²⁾

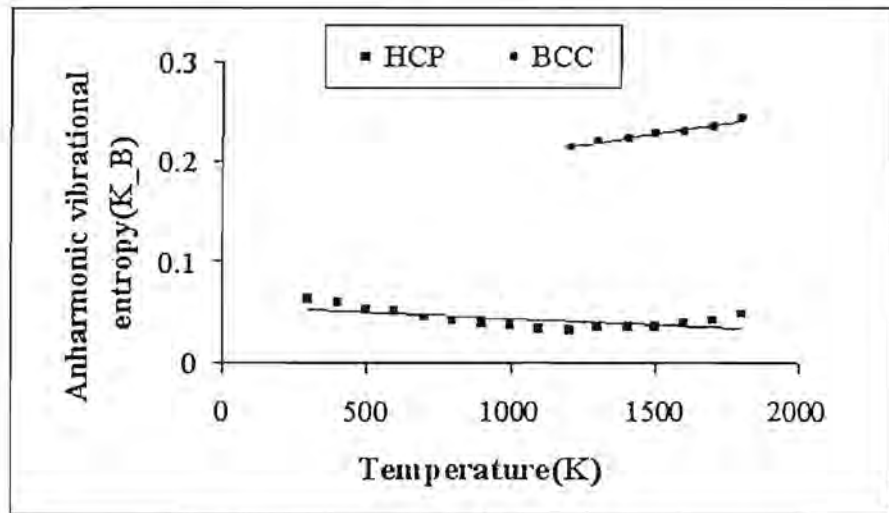


Figure 3. The anharmonic vibrational entropy of the bcc and the hcp at various temperatures.

Electronic entropy

From Eq.(4), we can calculate the electronic entropy from the electronic density of states. The electronic density of states and the electronic entropy obtained from Ahuja et.al.,⁽⁹⁾ are shown in Figures 4 and 5, respectively.

From Figure 5, the magnitude of the electronic entropy of the bcc phase is between 0.93 to 1.19 k_B and 0.45 to 0.76 k_B for the hcp phase. The electronic entropy linearly increases as the temperature increases.

Next, ΔU and $T\Delta S$ as a function of temperature are shown in Figure 6.

We use Helmholtz free energy (F) to describe the bcc-hcp phase transition in zirconium because in this simulation, we employ constant volume and temperature. If we consider a system which is disturbed and out of equilibrium, at the beginning, the system is in an arbitrary state. Then, the system evolves to some equilibrium state. The trend of Helmholtz free energy is decreasing. At equilibrium, Helmholtz free energy is always a minimum. We can state that "the system stays in the state in which Helmholtz free energy is lowest". If we define $\Delta F = F_{bcc} - F_{hcp}$, and $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$.

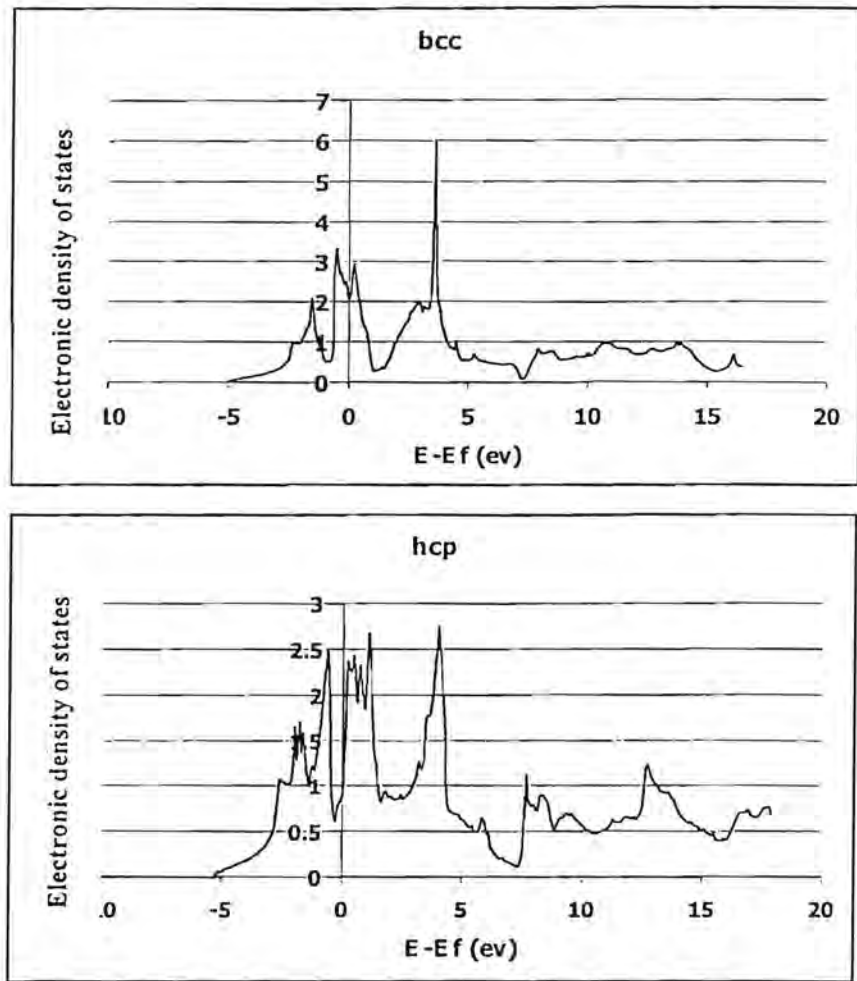


Figure 4. The electronic density of states at $T=0K$ [9] and E_f is Fermi energy of zirconium.

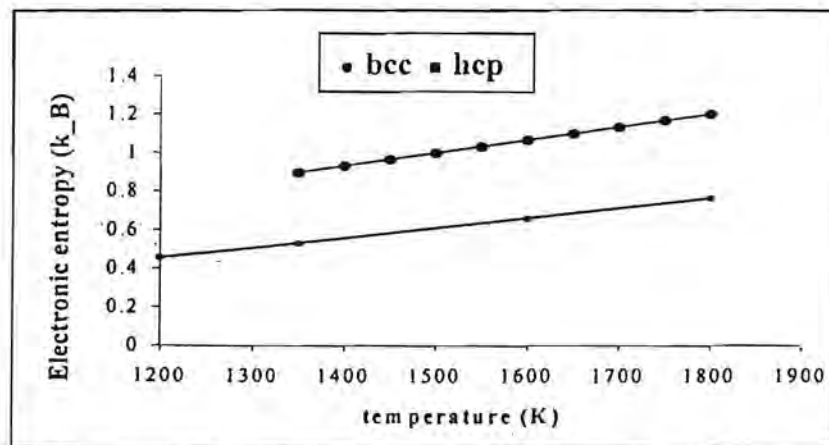


Figure 5. The electronic entropy of the bcc and the hcp at various temperatures.

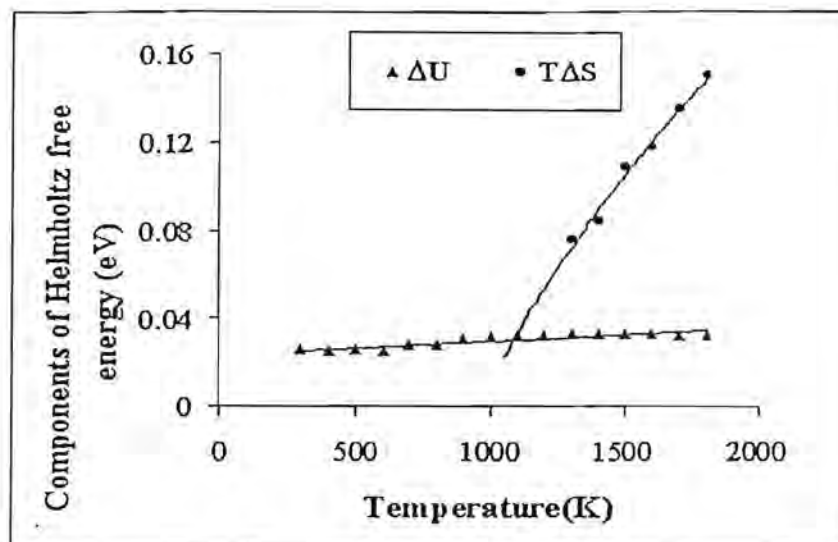


Figure 6. ΔU and $T\Delta S$ in eV unit at various temperatures.

If $\Delta F > 0$ or $\Delta U > T\Delta S$, the stable phase is the hcp and if $\Delta F < 0$, or $\Delta U < T\Delta S$, the stable is the bcc. Notice that ϕ_{hcp} is always lower than ϕ_{bcc} and S_{hcp} is lower than S_{bcc} . The temperature at which $\Delta F = 0$ is called the "transition temperature". After a linear extrapolation is applied to ΔU and logarithmic extrapolation is applied to $T\Delta S$, we find that the transition temperature from our simulation is 1087 K compared with 1135 K from experimental results.⁽²⁾ In some transition metals including zirconium, Eriksson⁽⁶⁾ showed that the total entropy can be decomposed into the vibrational entropy and electronic entropy. We have used this argument in deriving the bcc-hcp transition temperature in zirconium and we found good agreement between the calculation values and the experimental values. The same principle can be applied to other materials in which electron and phonon have no strong mutual interactions, otherwise the total entropy cannot be

separated and the results will be incorrect. Then one must resort to a more sophisticated tool. Furthermore, if materials are magnetic, the entropy from magnetic effects must also be included.

CONCLUSIONS

We use classical Molecular dynamics method to determine the vibrational entropy whereas the electronic entropy is determined from the electronic density of states. We use Helmholtz free energy to describe the bcc-hcp phase transition in zirconium. We find that the transition temperature is 1087 K. This result is in good agreement with 1135 K from the experimental results.⁽²⁾

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Associate Professor David Ruffolo for useful advice and Professor Rajeev Ahuja for supporting the electronic density of states data.

REFERENCES

1. Willaime, F. and Massobrio, C. (1989) *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2244.
2. Nishitani, S., Kawabe, H. and Aoki, M. (2001) *Mater. Sci. Eng.* **A312**, 77.
3. Salomons, E. (1991) *Phys. Rev. B* **43**, 6167.
4. Pinsook, U. and Ackland, G. J. (1998) *Phys. Rev. B* **58**, 11252.
5. Huang, K. (1987) *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, Canada.)
6. Eriksson, O., Wills, J. M. and Wallace, D. (1992) *Phys. Rev. B* **46**, 5221.
7. Dickey, J. M. and Paskin, A. (1969) *Phys. Rev.* **188**, 1407.
8. Lacks, D. J. and Shukla, R. C. (1996) *Phys. Rev. B* **54**, 3266.
9. Ahuja, R. et.al., (1993) *Phys. Rev. B* **48**, 16269.

Received: June 16, 2002

Accepted: July 10, 2002

Curriculum Vitae
Assistant Professor Dr.Udomsilp Pinsook

Address Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Tel: +66-2218-5104 (lab), +66-1920-1928 (mobile) FAX: +66-2253-1150

Email: may@astro.phys.sc.chula.ac.th

Occupation Lecturer, Chulalongkorn University

Educations

1. Primary : Assumption Samrong, Samutprakarn, Thailand (1979-1988)
2. Secondary : Bodin Decha (Sing Singhaseni), Thailand (1988-1991) under funding and support by the Promotion of Science and Technology Talents Projects (DPST) via the Institute for the Promotion of Science and Technology (IPST)
3. Undergraduate : BSc (Physics) 2nd Hon. from Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand (1991-1995) under funding and support by DPST via IPST
4. Postgraduate : PhD (Physics) from Department of Physics and Astronomy, Faculty of Science and Engineering, The University of Edinburgh, Edinburgh, Scotland (1995-1999) under funding and support by DPST via IPST

Trainings

1. High Performance FORTRAN for Supercomputers, at Edinburgh Parallel Computing Center (EPCC), Edinburgh, Scotland (1996)
2. Message-Passing Interface for Supercomputers, at EPCC, Edinburgh, Scotland (1998)

Current Research

1. Classification of Solar Energetic Particles in collaboration with the Computational Astrophysics Laboratory, Chulalongkorn University (Feb 2000 – Nov 2000)
2. Molecular Dynamics Simulations of Metallic Solids
3. Phase Transitions in Condensed Matter using Computational Methods
4. Models of electron-plasmon interaction in 1D, 2D and 3D
5. Models of carbon nanotubes and nanowires

Conferences

1. U.Pinsook and G.J.Ackland, "Evolution of Microstructures in the bcc-hcp Martensitic Phase Transition in Zirconium", poster presentation in Collaborative Computational Project, London, England (1997)
2. U.Pinsook and G.J.Ackland, "Microstructural Evolution of bcc-hcp Martensitic Transition in Transition Metals", poster presentation in 17th General Conference of the Condensed Matter Division (CMD17-JMC6), Grenoble, France (1998)
3. G.J.Ackland and U.Pinsook, "Simulation of Martensitic Microstructure", oral presentation in Simulation of Microstructure and Strength of Materials Conference, MaxPlanckInstitut Metallforschung, Stuttgart, Germany (1998)
4. G.J.Ackland and U.Pinsook, "Simulation of microstructural ripening in zirconium", oral presentation in IOP Condensed Matter Physics Conference, Manchester, England (1998)
5. G.J.Ackland and U.Pinsook, "Simulation of structural phase transformations in Zirconium", oral presentation in IOP Structural Phase Transitions Conference, London, England (1999)

6. G.J.Ackland and U.Pinsook, "Twinning deformation in martensite microstructure", oral presentation in Materials Research Society Annual Meeting, Boston, Mass., USA (1999)
7. G.J.Ackland and U.Pinsook, "Twinning deformation and deformation twinning", oral presentation in Academy of Sciences of the Czech Republic symposium in honour of Vaclav Vitek, Institute of Physics, Prague (1999)
8. U.Pinsook, "Atomistic Simulation of Shear in Martensitic Twins", oral presentation in The First Thailand Materials Science and Technology Conference, Bangkok, Thailand (2000)
9. U.Pinsook, "Atomistic Simulation of Shear in Martensitic Twins", oral presentation in The 26th Congress on Science and Technology of Thailand, Bangkok, Thailand (2000)
10. G.J.Ackland and U.Pinsook, "Emergent structure in martensitic deformation", oral presentation in Princeton Materials Institute, University of Princeton, Princeton NJ, USA (2001)

Publications

Published conference proceedings

1. G.J.Ackland and U.Pinsook, "Evolution of microstructure in the bcc-hcp martensitic phase transition in zirconium", Materials Research Society Symposium Proceedings, S7.7 (1997)
2. G.J.Ackland and U.Pinsook, "Twinning Deformation in Martensite Microstructure", Materials Research Society Symposium Proceedings (1999)
3. G.J.Ackland and U.Pinsook, "How do martensitic twin boundary move", Materials Research Society Symposium Proceedings 731, W8.20 (2002)
4. V.Sa-yakanit and U.Pinsook, "Path integration approaches to the electron-plasmon interaction", CMT26 (Luso) workshop proceedings 18, (2002)

Published Papers

1. U.Pinsook and G.J.Ackland, "Simulation of martensitic microstructural evolution in zirconium", *Phys. Rev. B* 58, 11252 (1998)
2. U.Pinsook and G.J.Ackland, "Calculation of anomalous phonons and the hcp-bcc phase transition in zirconium", *Phys. Rev. B* 59, 13642 (1999)
3. U.Pinsook and G.J.Ackland, "Atomistic simulation of shear in a martensitic twinned microstructure", *Phys. Rev. B* 62, 5427 (2000)
4. J.W. Bieber, W. DrÖge, P.A. Evenson, R. Pyle, D. Ruffolo, U. Pinsook, P. Tooprakai, M. Rujiwarodom, T. Khumlumlert and S. Krucker, "Energetic particle observations during the 2000 July 14 solar event", *Astrophysical Journal* 567, 622 (2002)
5. U. Pinsook, "Molecular dynamics study of vibrational entropy in bcc and hcp zirconium", *Phys. Rev. B* 66, 024109 (2002)
3. P.Srepusharawoot and U.Pinsook, "The BCC-HCP transition temperature in zirconium", *J. Sci. Res. Chula Univ.* 27, 131-141 (2002)

Fundings

1. Chulalongkorn University Fund (Jan 2001 – Dec 2001)
2. The Thailand Research Fund (Sep 2002 – Aug 2003), "Path Integral Theory of Plasmaron in one, two and three dimension".