



การศึกษาเชิงคำนวณเพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรของ RbCl  
ด้วยระเบียบวิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอินิซิโอ

Computational studies for determining stable structure of RbCl  
by using *Ab Initio* Random Structure Searching

รณชัย สำลีว่อง<sup>1</sup> พรจักร ศรีพัชรารุช<sup>2</sup> และวีระชัย สารนคร<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

<sup>2</sup>ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่นอำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

\*Corresponding Author, E-mail: wsarakorn@kku.ac.th

**บทคัดย่อ**

งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับการพัฒนาโปรแกรมด้วยระเบียบวิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอินิซิโอเพื่อสุ่มโครงสร้างผลึกของสารประกอบใดๆ ผลการใช้โปรแกรมที่พัฒนาขึ้นในการสุ่มโครงสร้างแบบต่างๆของสารประกอบอย่างง่าย 14 ชนิดที่แตกต่างกัน พบว่าโครงสร้างผลึกที่สุ่มขึ้นมาจำนวน 500 โครงสร้างเพียงพอที่จะครอบคลุมโครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบนี้ นอกจากนี้ผู้วิจัยใช้โปรแกรมนี้เพื่อศึกษาหาโครงสร้างที่เสถียรของ RbCl ที่ความดันต่างๆ ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่า โครงสร้างผลึกของ RbCl เป็นแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิกที่ความดันต่ำกว่า 1.906 GPa และ RbCl มีการเปลี่ยนโครงสร้างจากเฟซเซนเตอร์คิวบิกเป็นบอดีเซนเตอร์คิวบิกเมื่อความดันสูงกว่า 1.906 GPa แต่ไม่พบการเปลี่ยนโครงสร้างของ RbCl เมื่อเพิ่มความดันจาก 1.906 GPa ไปถึง 60 GPa ผลการคำนวณความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกแบบบอดีเซนเตอร์คิวบิกและโครงสร้างผลึกแบบเฟซเซนเตอร์คิวบิกเป็นฉนวน

**ABSTRACT**

This research deals with software development based on the *Ab Initio* Random Structure Searching technique in order to generate crystal structures of arbitrary compounds. By using this developed code, we randomized various crystal structures of 14 different simple compounds and found that 500 random crystal structures are large enough to cover the stable structure of these simple compounds. Moreover, we used this software to investigate the stable structure of RbCl at various pressures. Our results revealed that the crystal structure of RbCl is the faced centered cubic structure at the pressure less than 1.906 GPa. The RbCl changes its structure from the faced centered cubic to body centered cubic when the pressure is larger than 1.906 GPa. Based on our calculation, there is no further structural phase transition from the pressure of 1.906 GPa to 60 GPa. According to the calculated electronic density of states, we found that both body centered cubic and face centered cubic phases behave as insulator.

**คำสำคัญ:** วิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอินิซิโอ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น เอนทาลปี โครงสร้างที่เสถียร

**Keywords:** *Ab initio* Random Structure Searching, Density Functional Theory, Enthalpy, Stable structure

## บทนำ

โครงสร้างพื้นฐานของของแข็งโดยทั่วไปมีลักษณะเป็นโครงสร้างผลึก ซึ่งโครงสร้างผลึกนี้มีการจัดเรียงตัวกันของอะตอมอย่างเป็นระเบียบและซ้ำๆ กัน การที่จะทราบถึงสมบัติต่างๆของวัสดุจำเป็นต้องทราบถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างผลึกนั้นๆ โดยทั่วไปโครงสร้างของของแข็งจากการทดลองสามารถทราบได้โดยอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ อย่างไรก็ตามในการทดลองที่สภาวะรุนแรง (extreme condition) เป็นการยากที่จะทราบโครงสร้างของของแข็ง ดังนั้นการทนายโครงสร้างของของแข็งโดยใช้คอมพิวเตอร์จึงมีบทบาทที่สำคัญมากในการศึกษาสมบัติของของแข็งที่สภาวะรุนแรง ในปี 2011 นักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษคือ C. J. Pickard และ R. J. Needs ได้นำเสนอวิธีการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรด้วยเทคนิค “ระเบียบวิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอินิซิโอ (Ab Initio Random Structure Searching หรือ AIRSS) (Sun et al., 2012; Griffiths et al., 2012; Zhang et al., 2013; Pickard et al., 2013; Chou et al., 2013; Schusteritsch et al., 2014; Monserat et al., 2016; Dewaele et al., 2016; Putugan et al., 2016; Moran et al., 2016) โดยเทคนิคนี้เป็นการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรด้วยคอมพิวเตอร์ วิธีการนี้นอกจากใช้แก้ปัญหาการตรวจสอบโครงสร้างที่ไม่สามารถศึกษาได้ในห้องปฏิบัติการแล้วยังมีค่าใช้จ่ายน้อยกว่าการทำการทดลองจริงอีกด้วย ทั้งนี้เนื่องจากเทคนิคนี้อาศัยเพียงคอมพิวเตอร์สำหรับค้นหาโครงสร้างเท่านั้น ผลการศึกษาหาโครงสร้างด้วยวิธีดังกล่าวจะช่วยให้สามารถค้นพบวัสดุใหม่ๆรวมถึงทราบคุณสมบัติของวัสดุที่น่าสนใจอีกด้วย

หนึ่งในการค้นพบที่น่าสนใจด้วยระเบียบวิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอินิซิโอ คือ การค้นพบวัสดุที่เป็นตัวนำยิ่งยวดที่อุณหภูมิสูง (high-temperature superconductor) โดยในปี 2015 Drozdov และคณะ (Drozdov et al., 2015) ได้ทำการศึกษาโครงสร้างของ  $H_3S$  ที่ความดันประมาณ 200 GPa ด้วยระเบียบวิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอินิซิโอ ผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างของ  $H_3S$  ที่สภาวะดังกล่าวมีสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวด (superconductivity) ที่อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature) เท่ากับ 203 K ซึ่งอุณหภูมินี้คืออุณหภูมิที่ทำให้วัสดุเปลี่ยนสถานะเป็นตัวนำยิ่งยวดผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิวิกฤตที่คำนวณได้จากโครงสร้าง  $H_3S$  มีค่าสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตที่เคยรายงานในวารสารต่างๆ (Gao et al., 1994) การค้นพบนี้ถือเป็นการค้นพบที่สำคัญของการใช้ระเบียบวิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอินิซิโอ ดังนั้นการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันต่างๆ จึงได้รับความสนใจมากขึ้น เนื่องจากการค้นพบโครงสร้างและสมบัติใหม่จำนวนมาก หนึ่งในระบบที่น่าสนใจในการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดันต่างๆคือระบบวัสดุแอลคาไลคลอไรด์ (Alkali chloride) โดยในปี 2013 Zhang และคณะ (Zhang et al., 2013) ได้ทำการศึกษาโครงสร้างของ NaCl ในช่วงความดัน 0 ถึง 304 GPa ผลจากการศึกษาพบว่า NaCl มีการเปลี่ยนโครงสร้างแบบ Fm-3m ไปเป็น Pm-3m ที่ความดัน 30 GPa และเมื่อเพิ่มความดันจนถึงความดัน 304 GPa พบว่าไม่มีการเปลี่ยนโครงสร้างอื่นอีก ต่อมาในปี 2014 Wei และคณะ (Wei et al., 2014) คำนวณหาโครงสร้างของ CsCl ในช่วงความดัน 0 ถึง 200 GPa โดยพบว่า CsCl มีการเปลี่ยนโครงสร้างจาก Fm-3m เป็น Pm-3m ที่ความดัน 73.5 GPa และเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างอีกครั้งเป็น Pbam ที่ความดัน 123.6 GPa ในปี 2015 Erdinc และคณะ (Erdinc et al., 2015) ได้ศึกษาหาโครงสร้างที่เสถียรของ KCl, RbCl และ LiCl ภายใต้ความดันต่างๆ โดยได้ศึกษาในช่วงความดัน 0 ถึง 10 GPa ผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างของ KCl และ RbCl มีการเปลี่ยนโครงสร้างจาก Fm-3m ไปเป็นโครงสร้างแบบ Pm-3m ที่ความดัน 4.5 และ 1.7 GPa ตามลำดับ สำหรับโครงสร้างของ LiCl พบว่าไม่มีการเปลี่ยนโครงสร้างเมื่อเพิ่มความดันให้กับ LiCl จนถึง 40 GPa และพบว่าโครงสร้างทั้งสามไม่แสดงคุณสมบัติการเป็นตัวนำยิ่งยวด เมื่อเร็วๆ นี้ Zhang และคณะ (Zhang et al., 2016) ได้ศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของ KCl ในช่วงความดันตั้งแต่ 0 ถึง 300 GPa ผลการศึกษาพบว่าที่ความดันปกติ KCl มีโครงสร้างแบบ Fm-3m จากนั้น KCl จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็น Pm-3m ที่ความดัน 4.5 GPa และเปลี่ยนโครงสร้างอีกครั้งไปเป็น I41/amd ที่ความดัน 201 GPa อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าสำหรับ RbCl ที่ความดันสูงกว่า 10 GPa ยังไม่มีการคำนวณหรือการทดลองใดๆ ที่ศึกษาโครงสร้างของ RbCl ที่สูงกว่า 10 GPa ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงเลือกที่จะศึกษาหาโครงสร้างที่เสถียรของ RbCl ในช่วงความดัน 0 ถึง 60 GPa ด้วยระเบียบวิธีสุ่ม

โครงสร้างแบบแอบอิงซิโอ ในส่วนที่สองของงานวิจัยนี้เป็นการอธิบายวิธีการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรที่ความดันต่างๆ ซึ่งขั้นตอนในส่วนนี้จะแบ่งออกเป็นสองหัวข้อย่อยคือ ระเบียบวิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอิงซิโอและการคำนวณเอนทาลปีด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ส่วนสองหัวข้อสุดท้ายของงานวิจัยนี้เป็นส่วนของผลการคำนวณและสรุปผลคำนวณดังที่จะได้อธิบายต่อไปตามลำดับ

### ระเบียบวิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอิงซิโอ

ในการคำนวณเชิงคอมพิวเตอร์ โครงสร้างผลึกที่เสถียรเป็นสิ่งสำคัญอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากถ้าเราไม่ทราบโครงสร้างผลึกที่เสถียร เราจะไม่สามารถทำการคำนวณใดๆ ได้เลย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการที่มีประสิทธิภาพและเหมาะสมในการค้นหาโครงสร้างผลึกที่เสถียร ซึ่งวิธีการดังกล่าวนี้ก็คือระเบียบวิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอิงซิโอโดยงานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาโปรแกรมสำหรับค้นหาโครงสร้างที่เสถียรให้มีประสิทธิภาพและง่ายต่อการใช้งานซึ่งวิธีการสุ่มโครงสร้างแบบแอบอิงซิโอมีกระบวนการดังนี้

(1) กำหนดตัวแปรต่างๆ สำหรับการสุ่มโครงสร้างเริ่มต้นซึ่งได้แก่ จำนวนอะตอมของธาตุต่างๆ ที่ประกอบเป็นสารประกอบภายในหน่วยเซลล์ ปริมาตรของหน่วยเซลล์ ( $V$ ) และจำนวนโครงสร้างเริ่มต้นที่ต้องการสุ่ม

(2) สุ่มกลุ่มปริภูมิ (space group) ซึ่งอยู่ในช่วง 1 ถึง 230

(3) สุ่มกลุ่มย่อย (subgroup) ซึ่งในแต่ละกลุ่มย่อยจะระบุตำแหน่งอะตอมและจำนวนอะตอม

(4) สุ่มค่ามุมระหว่างเวกเตอร์ฐานหลัก ( $\alpha$ ,  $\beta$  และ  $\gamma$ ) ในช่วง  $75-120^\circ$  รวมถึงค่าของ  $\frac{b}{a}$  และ  $\frac{c}{a}$  โดยที่  $a$ ,  $b$  และ  $c$  คือ

ความยาวของเวกเตอร์ฐานหลัก (basis vectors) ทั้งสาม โดยทั้งสองค่านี้ถูกกำหนดให้มีค่าอยู่ในช่วง 0.5-3 ซึ่งค่าดังกล่าวจะต้องสอดคล้องกับระบบผลึกที่สุ่มขึ้นมาในข้อ (2)

(5) นำ  $V$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\frac{b}{a}$  และ  $\frac{c}{a}$  มาคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ ( $a$ ) ของโครงสร้างที่สุ่มขึ้นมาได้

(6) นำค่า  $a$  ที่คำนวณได้จากข้อ (5) รวมถึงค่า  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\frac{b}{a}$  และ  $\frac{c}{a}$  ที่ได้จากการสุ่มเพื่อคำนวณหาเวกเตอร์ฐานหลัก

(7) คำนวณระยะห่างระหว่างคู่อะตอมภายในโครงสร้างที่สุ่มขึ้นมาโดยในที่นี้โครงสร้างที่เหมาะสมคือโครงสร้างที่ระยะห่างระหว่างอะตอมมากกว่าความยาวพันธะของคู่อะตอมในโครงสร้างนั้นๆ

(8) นำโครงสร้างเริ่มต้นทั้งหมดที่ได้จากการสุ่มมาทำการผ่อนคลายโครงสร้าง (relax structure) ซึ่งเป็นวิธีการขยับอะตอมเพื่อให้โครงสร้างที่สนใจอยู่ในสถานะที่มีพลังงานรวมต่ำที่สุดและคำนวณพลังงานรวมของโครงสร้างที่ผ่อนคลาย สำหรับการผ่อนคลายโครงสร้างที่สุ่มขึ้นมา รวมถึงการคำนวณพลังงานรวมจะใช้โปรแกรม Vienna *Ab initio* Simulation Package หรือ VASP ในการคำนวณ

(9) คำนวณหาเอนทาลปี ( $H = E + PV$ ) ของแต่ละโครงสร้างโดยใช้พลังงาน ( $E$ ), ความดัน ( $P$ ) และปริมาตร ( $V$ ) ของแต่ละโครงสร้างที่ผ่อนคลายจากขั้นตอนที่ (8) โดยโครงสร้างที่มีค่าเอนทาลปีต่ำสุดคือโครงสร้างที่เสถียร ซึ่งขั้นตอนทั้งเก้าขั้นตอนนี้ได้ได้อธิบายดังรูปที่ 1

โดยอาศัยหลักการสุ่มโครงสร้างแบบแอบอิงซิโอดังที่ได้อธิบายข้างต้น ผู้วิจัยได้พัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์สำหรับสุ่มโครงสร้างเริ่มต้นที่ชื่อว่า “Random Structures” ด้วยโปรแกรมภาษาจาวา (Java code) และเพื่อให้สามารถใช้งานได้ง่ายขึ้นผู้วิจัยได้ทำการพัฒนาโปรแกรมในรูปแบบส่วนติดต่อผู้ใช้ด้วยกราฟิก (Graphical User Interface, GUI) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2 โดยข้อมูลในแต่ละช่องในรูปที่ 2 สามารถอธิบายได้ดังนี้

- Atomic numbers คือช่องสำหรับกำหนดเลขอะตอมของแต่ละธาตุในโครงสร้างที่ต้องการสุ่ม

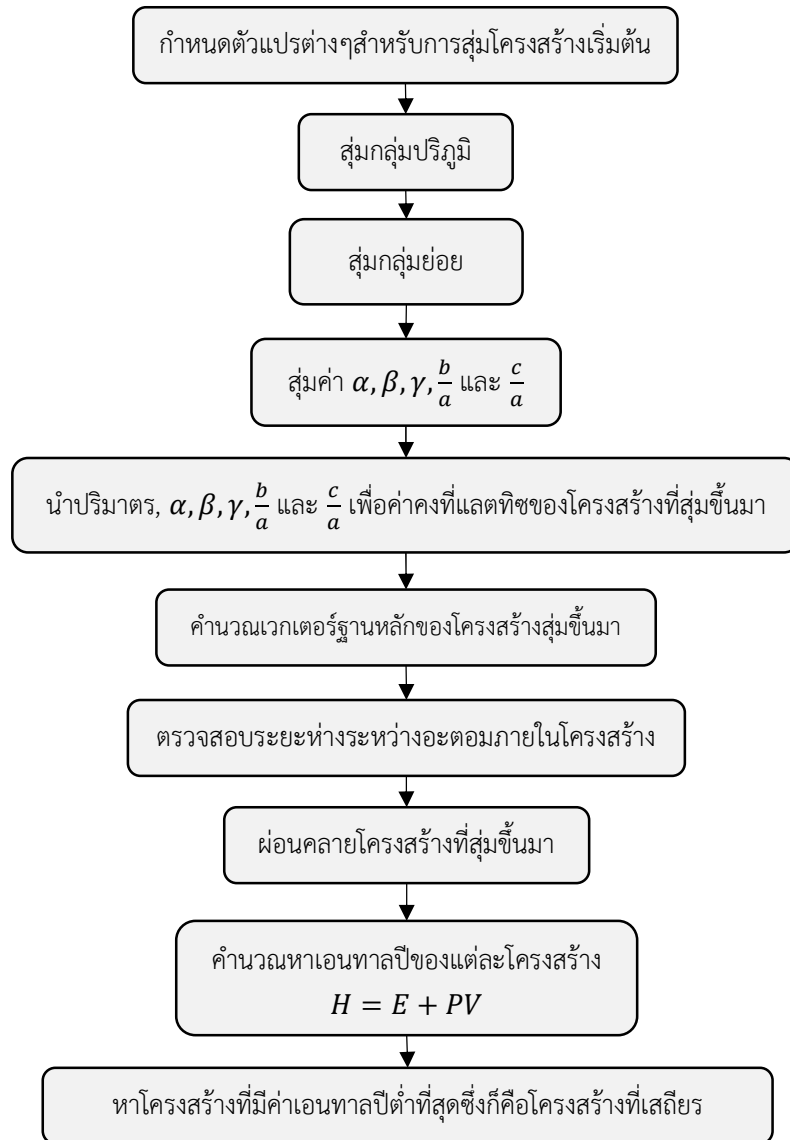
- Number of atoms of each element คือช่องสำหรับกำหนดจำนวนอะตอมของแต่ละธาตุในหน่วยเซลล์ของโครงสร้างที่ต้องการสุ่ม

- Initial volume เป็นช่องสำหรับกำหนดปริมาตรเริ่มต้นของหน่วยเซลล์ ( $V$ ) ซึ่งปริมาตรนี้จะอยู่ในหน่วยลูกบาศก์อังสตรอม ( $\text{\AA}^3$ )

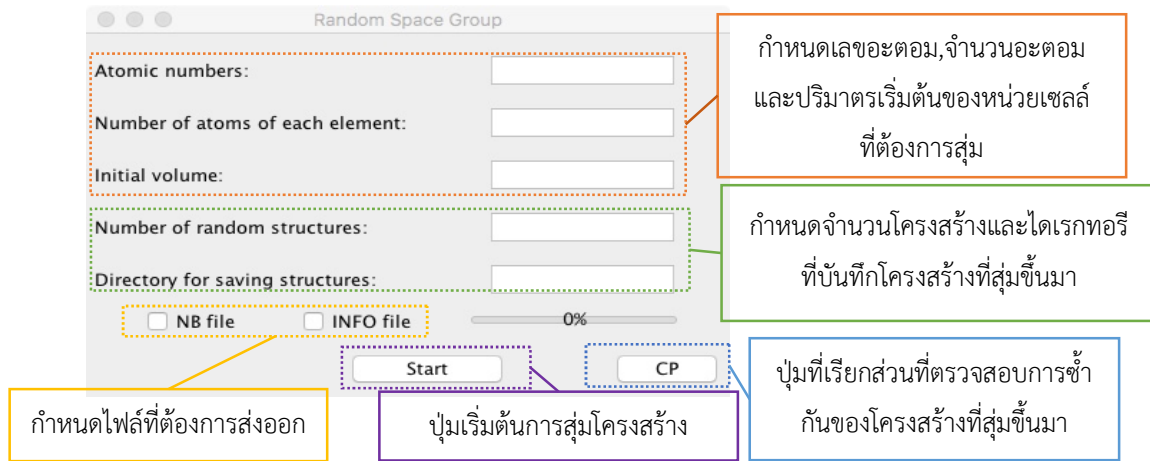
- Number of random structures คือช่องที่กำหนดจำนวนโครงสร้างที่ต้องการสุ่ม

- Directory for saving structures เป็นช่องสำหรับระบุไดเรกทอรีที่ต้องการบันทึกไฟล์โครงสร้างที่สุ่มขึ้นมา

ถ้าเลือกช่อง NB file แสดงถึงเราต้องการส่งออกไฟล์ “NB file” ซึ่งไฟล์นี้ได้บรรจุข้อมูลระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมภายในหน่วยเซลล์ของโครงสร้างที่สุ่มขึ้นมา ในทำนองเดียวกัน ถ้าเราเลือกช่อง INFO file แสดงว่าเราต้องการส่งออกไฟล์ “Structure\_INFO” ซึ่งเป็นไฟล์ที่บรรจุข้อมูลกลุ่มปริภูมิของโครงสร้างที่สุ่มขึ้นมา ปุ่ม CP คือปุ่มที่เรียกส่วนที่ตรวจสอบการซ้ำกันของโครงสร้างที่สุ่มขึ้นมา



รูปที่ 1 ขั้นตอนการหาโครงสร้างที่เสถียรด้วยระเบียบวิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอินซิโอ



รูปที่ 2 ส่วนติดต่อผู้ใช้ด้วยกราฟิกของโปรแกรม Random Structures

## การคำนวณเอนทาลปีด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

เมื่อทราบโครงสร้างเริ่มต้นที่ได้จากโปรแกรม Random Structures ขั้นตอนถัดไปผู้วิจัยได้ใช้โปรแกรม Vienna *Ab initio* Simulation Package หรือ VASP (Kresse and Furthmuller, 1996) เพื่อคำนวณหาค่าเอนทาลปีของโครงสร้างผลึกที่ถูกสุ่มมาจากโปรแกรมดังกล่าว โดยโปรแกรม VASP เป็นโปรแกรมสำหรับคำนวณปริมาณใดๆที่สนใจด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory) ศักย์เทียมที่ผู้วิจัยเลือกใช้คือ Projector Augmented Wave (PAW) (Blochl, 1996) และรูปแบบพลังงานความสัมพันธ์แลกเปลี่ยน (exchange correlation energy) เป็นแบบ Perdew Burke Ernzerhoff (PBE) (Perdew et al., 1996) โดยค่าพลังงานคัตออฟและจำนวนจุดในปริภูมิแลตทิซส่วนกลับที่ใช้คำนวณมีค่าเท่ากับ 600 eV และ  $7 \times 7 \times 7$  ตามลำดับ ซึ่งปริมาณทั้งสองนี้เป็นปริมาณที่ผ่านการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานรวม (total energy convergence) เรียบร้อยแล้ว ในส่วนของการผ่อนคลายโครงสร้าง ผู้วิจัยเลือกใช้ระเบียบวิธีคอนจูเกต-เกรเดียนต์ (Conjugate-Gradient algorithm) และแรงที่กระทำระหว่างไอออนคำนวณโดยใช้ทฤษฎีบทของแรง

## ผลการคำนวณ

ในหัวข้อนี้ ผู้วิจัยได้แบ่งผลการคำนวณออกเป็นสองหัวข้อย่อยดังนี้

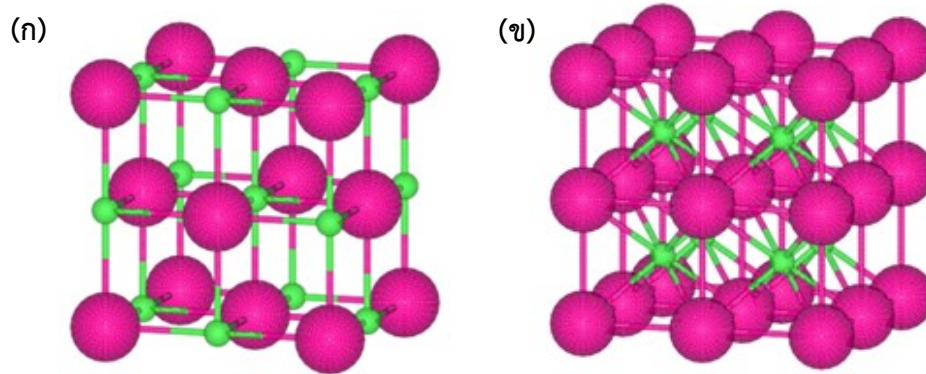
### 1. การทดสอบโปรแกรม Random Structures

โดยหลักการ โปรแกรมที่ใช้สุ่มโครงสร้างที่ติจะต้องใช้จำนวนครั้งในการสุ่มน้อยที่สุดแล้วได้โครงสร้างที่สุ่มขึ้นมาตรงกับโครงสร้างที่สถานะพื้น (หรือโครงสร้างที่พบในการทดลอง) ถ้าโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นมาใช้จำนวนครั้งในการสุ่มที่มากจะทำให้สิ้นเปลืองทรัพยากรและเวลาที่ใช้ในการคำนวณ ในทางตรงกันข้าม ถ้าเรามีโปรแกรมสำหรับใช้สุ่มโครงสร้างที่มีประสิทธิภาพสูงก็ทำให้ประหยัดเวลาในการคำนวณ ดังนั้นโปรแกรมสำหรับสุ่มโครงสร้างที่ติจะทำการสุ่มโครงสร้างจำนวนน้อยๆ แล้วได้โครงสร้างที่ตรงกับผลการทดลอง อย่างไรก็ตามเป็นการยากที่จะบอกว่าจำนวนโครงสร้างที่สุ่มขึ้นมาที่มีค่าเท่าใดจึงจะได้โครงสร้างที่ตรงกับผลการทดลองดังนั้นในขั้นตอนแรกของงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจะได้ทดสอบหาจำนวนโครงสร้างที่สุ่มขึ้นมาที่เหมาะสมด้วยโปรแกรม Random Structures ของสารประกอบอย่างง่ายจำนวน 14 ชนิดได้แก่ CsCl,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{Si}_4$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ag}_4\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{Cl}_4$ ,  $\text{Zn}_4\text{S}_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{F}_8$ ,  $\text{Cr}_8\text{B}_8$ ,  $\text{Si}_8\text{O}_{16}$ ,  $\text{Al}_{12}\text{O}_{24}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  และ  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$  ในแต่ละสารประกอบผู้วิจัยได้เลือกสุ่มจำนวนโครงสร้างเริ่มต้นเท่ากับ 100, 200, 400 และ 500 โครงสร้าง จากนั้นจึงได้เปรียบเทียบกลุ่มปริภูมิและกลุ่มย่อยระหว่างโครงสร้างที่สุ่มขึ้นมาและโครงสร้างที่พบในการทดลอง (Burshtein, 2015) โดยผลการเปรียบเทียบลำดับของโครงสร้างที่โปรแกรมนี้สุ่มขึ้นมาที่จำนวนโครงสร้างเริ่มต้นเท่ากับ 100, 200, 400 และ 500 โครงสร้างของสารประกอบทั้ง 14 ชนิดแสดงดังตารางที่ 1

เมื่อพิจารณากรณีที่สุ่มโครงสร้างเริ่มต้นจำนวน 100 โครงสร้าง สำหรับ CsCl พบว่าเราสุ่มโครงสร้างเพียง 13 โครงสร้างก็จะได้โครงสร้างที่มีกลุ่มปริภูมิและกลุ่มย่อยตรงกับโครงสร้างที่ได้จากการทดลอง ในทำนองเดียวกันโปรแกรมนี้ได้สุ่มโครงสร้างเพียง 28, 24, 3, 23, 67, 37 และ 46 ครั้ง จะได้โครงสร้างที่มีกลุ่มปริภูมิและกลุ่มย่อยตรงกับโครงสร้างที่ได้จากการทดลองของสารประกอบ  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{Ag}_4\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{Cl}_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{F}_8$ ,  $\text{Si}_8\text{O}_{16}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  และ  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$  ตามลำดับ อย่างไรก็ตามมีบางสารประกอบอาทิเช่น  $\text{Cu}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{Si}_4$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_4\text{S}_4$ ,  $\text{Cr}_8\text{B}_8$  และ  $\text{Al}_{12}\text{O}_{24}$  ที่โปรแกรมสุ่มโครงสร้างจำนวน 100 โครงสร้างแรกแล้วไม่พบโครงสร้างที่มีกลุ่มปริภูมิและกลุ่มย่อยตรงกับโครงสร้างที่ได้จากการทดลอง ดังนั้นผลการสุ่มนี้แสดงให้เห็นว่าการสุ่มจำนวนโครงสร้างเพียง 100 โครงสร้างยังไม่ครอบคลุมโครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบเหล่านี้ ด้วยเหตุผลดังกล่าวผู้วิจัยได้เพิ่มจำนวนโครงสร้างที่สุ่มเท่ากับ 200, 400 และ 500 ตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าเมื่อจำนวนโครงสร้างที่สุ่มมีค่าเท่ากับ 200 โครงสร้าง ไม่พบโครงสร้างที่มีกลุ่มปริภูมิและกลุ่มย่อยตรงกับโครงสร้างที่ได้จากการทดลองในสารประกอบ  $\text{Ti}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_8\text{B}_8$  และ  $\text{Si}_8\text{O}_{16}$  ในทำนองเดียวกัน เมื่อผู้วิจัยเพิ่มจำนวนโครงสร้างที่สุ่มเป็น 400 โครงสร้าง ก็ยังไม่พบโครงสร้างที่สถานะพื้นของสาร  $\text{Cr}_8\text{B}_8$  และ  $\text{Ti}_2\text{O}_4$  แต่เมื่อสุ่มโครงสร้างจำนวน 500 โครงสร้าง ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างที่ได้จากการสุ่มมีโครงสร้างตรงกับโครงสร้างที่ได้จากการทดลองในทุกๆสารประกอบ ดังนั้นผลการคำนวณนี้แสดงให้เห็นว่าจำนวนโครงสร้างที่สุ่มด้วยโปรแกรม Random Structures เท่ากับ 500 โครงสร้างครอบคลุมโครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบอย่างง่ายเหล่านี้

**ตารางที่ 1** ลำดับโครงสร้างที่ได้จากโปรแกรมซึ่งมีกลุ่มปริภูมิและกลุ่มย่อยตรงกับข้อมูลการทดลองเมื่อการสุ่มโครงสร้างเริ่มต้นจำนวน 100, 200, 400 และ 500 โครงสร้างเครื่องหมาย “-” หมายถึงไม่พบกลุ่มปริภูมิและกลุ่มย่อยของโครงสร้างที่สุ่มที่ตรงกับข้อมูลการทดลอง

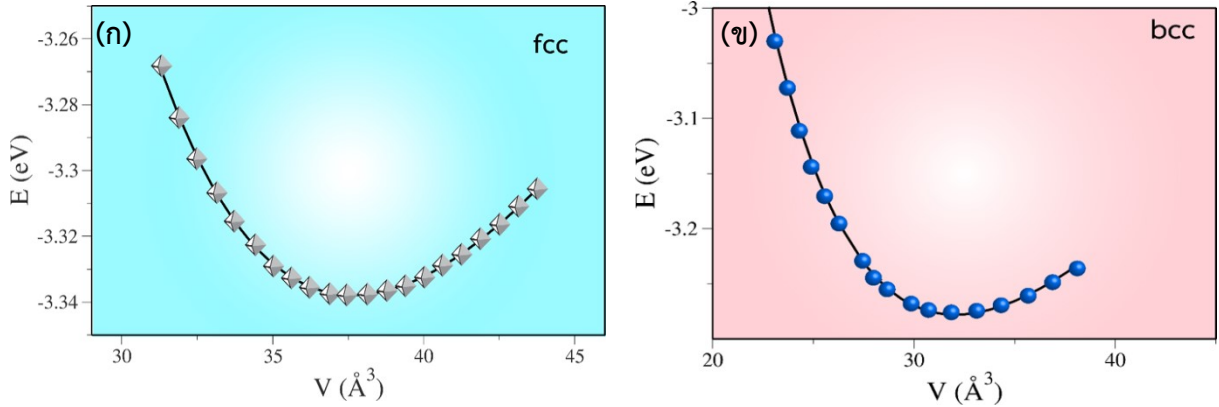
สารประกอบ	ลำดับโครงสร้างที่สุ่มจากโปรแกรมที่มีกลุ่มปริภูมิและกลุ่มย่อยเป็นแบบเดียวกับโครงสร้างผลึกที่ได้จากการทดลอง			
	100	200	400	500
CsCl	13	5	0	7
$\text{ReO}_3$	28	17	13	16
$\text{Cu}_2\text{O}_4$	-	11	168	50
$\text{Mo}_2\text{Si}_4$	-	179	86	398
$\text{Ti}_2\text{O}_4$	-	-	-	356
$\text{Ag}_4\text{O}_2$	24	42	11	69
$\text{Na}_4\text{Cl}_4$	3	14	13	3
$\text{Zn}_4\text{S}_4$	-	180	263	115
$\text{Ca}_4\text{F}_8$	23	4	13	10
$\text{Cr}_8\text{B}_8$	-	-	-	479
$\text{Si}_8\text{O}_{16}$	67	-	100	25
$\text{Al}_{12}\text{O}_{24}$	-	6	95	75
$\text{CaTiO}_3$	37	10	3	36
$\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$	46	131	121	73



รูปที่ 3 โครงสร้างที่เสถียรของ RbCl แบบ (ก) face-centered cubic หรือ fcc และ (ข) body-centered cubic หรือ bcc โดยอะตอมสีชมพู (ลูกบอลขนาดใหญ่) และเขียว (ลูกบอลขนาดเล็ก) แทนธาตุ Rb และ Cl ตามลำดับ

## 2. การศึกษาเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของโครงสร้าง RbCl ที่เสถียรที่ความดันต่างๆ

ในหัวข้อนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาหาโครงสร้างที่เสถียรของผลึกรูบิเดียมคลอไรด์ (RbCl) ที่ความดันต่างๆ จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการตรวจสอบโครงสร้างของ RbCl ในช่วงความดันต่ำ (Erdinc et al., 2015) แต่ที่ความดันสูงมากๆ โครงสร้าง RbCl ยังไม่ได้รับการทดสอบ ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ใช้โปรแกรม Random Structures เพื่อสุ่มโครงสร้างเริ่มต้นและใช้โปรแกรม VASP สำหรับการผ่อนคลายโครงสร้างและคำนวณเอนทัลปีของโครงสร้างต่างๆ ที่ถูกสุ่มขึ้นมา โดยจำนวนโครงสร้างของ RbCl ที่ถูกสุ่มขึ้นมาในแต่ละความดันนี้มีจำนวน 500 โครงสร้างและความดันที่พิจารณาในงานวิจัยนี้ได้แก่ 0, 5, 10, 20, 50 และ 60 GPa โดยอาศัยโปรแกรม Random Structures และ VASP ผู้วิจัยพบว่าโครงสร้างที่มีเอนทัลปีน้อยที่สุดที่ความดัน 0 GPa มีลักษณะเป็นโครงสร้างแบบ face-centered cubic หรือ fcc (รูปที่ 3ก) ที่มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 6.70 Å ซึ่งในงานวิจัยของ Erdinc และคณะ (Erdinc et al., 2015) พบว่าโครงสร้างของ RbCl ที่ความดัน 0 GPa มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 6.36 Å และจากการทดลองโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction) พบว่าโครงสร้างของ RbCl ที่ความดัน 0 GPa มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 6.58 Å (Erdinc et al., 2015) นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างที่มีเอนทัลปีต่ำที่สุดที่ความดัน 5, 10, 20, 50 และ 60 GPa เป็นโครงสร้างแบบ body-centered cubic หรือ bcc (รูปที่ 3ข) ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวสัมพันธ์กับค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 5.31, 5.13, 4.90, 4.58 และ 4.51 Å ตามลำดับด้วยข้อมูลข้างต้นที่ว่าโครงสร้างผลึกที่ความดันสูงกว่า 5 GPa เป็นโครงสร้างเดียวกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยเลือกโครงสร้างที่ความดัน 50 GPa เป็นตัวแทนโครงสร้างแบบ bcc ของ RbCl นอกจากนี้ข้อมูลข้างต้นยังแสดงว่า RbCl มีการเปลี่ยนโครงสร้างจาก fcc เป็น bcc ในช่วง 0–5 GPa ในลำดับถัดไป ผู้วิจัยได้คำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้าง fcc และ bcc ในช่วงปริมาตร 31–43.5 Å<sup>3</sup> และ 23–38 Å<sup>3</sup> ตามลำดับ ซึ่งพบว่าช่วงปริมาตรที่พิจารณานี้ครอบคลุมปริมาตรที่สัมพันธ์กับจุดที่มีพลังงานรวมต่ำสุด ( $E_0$ ) นอกจากนี้ช่วงของ  $V$  สามารถกำหนดให้เป็นค่าใดๆก็ได้เนื่องจากเราต้องการหาปริมาตรที่สัมพันธ์กับจุดที่มีพลังงานรวมต่ำสุดโดยความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างทั้งสองแสดงดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวม ( $E$ ) และปริมาตร ( $V$ ) ของโครงสร้าง (ก) fcc และ (ข) bcc ของ RbCl

การที่จะทราบโครงสร้างเสถียรที่ความดันต่างๆในผลึก RbCl ผู้วิจัยจำเป็นต้องทราบพลังงาน ความดันและปริมาตรของโครงสร้าง fcc และ bcc โดยปริมาณดังกล่าวของแต่ละโครงสร้างสามารถคำนวณได้จากสมการแสดงสถานะแบบเบิร์ช-เมอนากานลำดับที่สาม (The third-order Birch-Murnaghan equation of state) (Murnaghan, 1944; Birch, 1947) ซึ่งเขียนได้ดังสมการ

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (1)$$

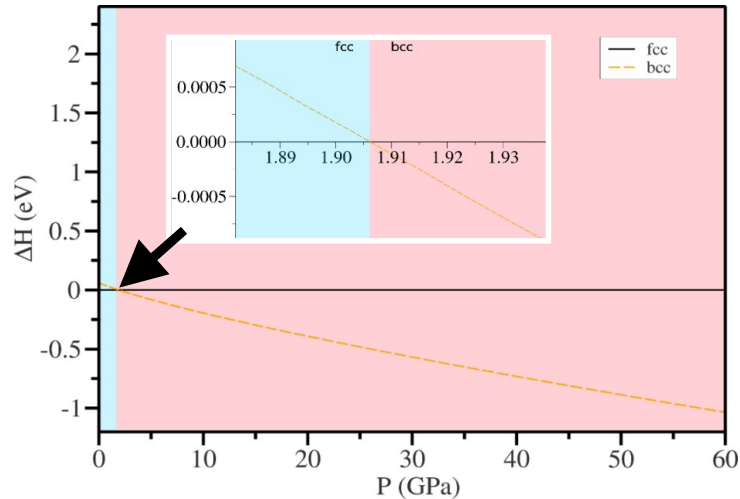
$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (2)$$

เมื่อ  $E(V)$  และ  $P(V)$  คือพลังงานและความดันที่สัมพันธ์กับปริมาตร  $V$  ตามลำดับ  $E_0$  และ  $V_0$  คือพลังงานและปริมาตรที่สถานะสมดุล  $B_0$  และ  $B'_0$  คือ บัลก์มอดูลัส (bulk modulus) และอนุพันธ์ของบัลก์มอดูลัสเทียบกับความดันที่สถานะสมดุล โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตรดังรูปที่ 3 ผู้วิจัยได้-fit ความสัมพันธ์ดังกล่าวเทียบกับสมการ (1) ผู้วิจัยพบว่า ปริมาณ  $E_0, V_0, B_0$  และ  $B'_0$  ของโครงสร้าง fcc และ bcc แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2  $E_0, V_0, B_0$  และ  $B'_0$  ของโครงสร้าง fcc และ bcc ที่ได้จากการ-fit ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตรเทียบกับสมการแสดงสถานะแบบเบิร์ช-เมอนากานลำดับที่สาม

โครงสร้างที่เสถียร	$E_0$ (eV)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (eV/Å <sup>3</sup> )	$B'_0$
fcc	-3.33802	37.6576	0.0884416	4.97711
bcc	-3.2781	32.0554	0.108675	4.66418





รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างระหว่างผลต่างของเอนทาลปี ( $\Delta H$ ) และความดัน ( $P$ )

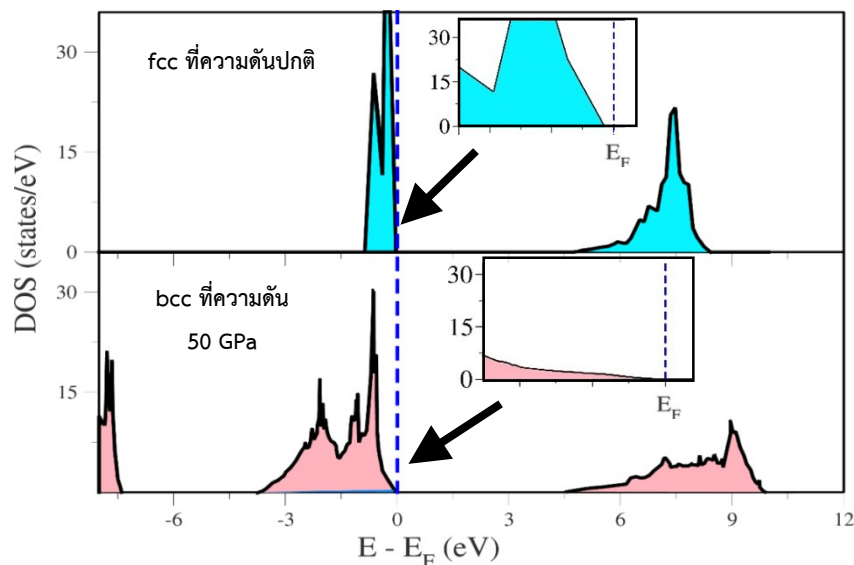
เมื่อนำปริมาณที่ได้จากการพิตดังตารางที่ 2 แทนลงในสมการที่ (1) และ (2) เราสามารถคำนวณหาเอนทาลปีของแต่ละโครงสร้างที่พิจารณาได้ เพื่อที่จะทราบว่า RbCl เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดันเท่าใด เนื่องจากค่าเอนทาลปีของโครงสร้าง bcc และ fcc ที่แต่ละความดันมีค่าใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะสังเกตเห็นความแตกต่างของค่าเอนทาลปีของสองโครงสร้างนี้ เพื่อให้เห็นความแตกต่างของค่าเอนทาลปี ผู้วิจัยจึงเลือกวาดกราฟผลต่างเอนทาลปีที่เป็นฟังก์ชันของความดันของทั้งสองโครงสร้างแทนที่จะวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเอนทาลปีและความดัน ผู้วิจัยได้คำนวณหาค่าผลต่างของเอนทาลปีหรือ  $\Delta H$  ซึ่งนิยามเป็น

$$\Delta H = H_{bcc}(P) - H_{fcc}(P) \quad (3)$$

เมื่อ  $H_{bcc}(P)$  และ  $H_{fcc}(P)$  คือเอนทาลปีของโครงสร้าง bcc และ fcc ที่ความดันต่างๆตามลำดับ จากนั้นอาศัยหลักการที่ว่า “ที่ความดันเดียวกัน โครงสร้างที่เสถียรคือโครงสร้างที่มีเอนทาลปีต่ำที่สุด” โดยผลการคำนวณความสัมพันธ์ระหว่าง  $\Delta H$  และความดันแสดงดังรูปที่ 5

จากรูปที่ 5 เมื่อเปรียบเทียบเอนทาลปีของโครงสร้างทั้งสองที่ความดันต่างๆพบว่าเอนทาลปีของโครงสร้าง fcc มีค่าต่ำกว่าโครงสร้าง bcc ในช่วงความดันต่ำกว่า 1.906 GPa (พื้นที่สีฟ้าในรูปที่ 5) ดังนั้นโครงสร้าง fcc คือโครงสร้างที่เสถียรในช่วงความดันดังกล่าว เมื่อพิจารณาที่ความดันสูงกว่า 1.906 GPa (พื้นที่สีแดงในรูปที่ 5) พบว่าโครงสร้างแบบ bcc คือโครงสร้างที่เสถียรเพราะเป็นโครงสร้างที่มีค่าเอนทาลปีต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับเอนทาลปีของโครงสร้างแบบ fcc ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า RbCl มีการเปลี่ยนโครงสร้างจาก fcc เป็น bcc ที่ความดัน 1.906 GPa จากงานวิจัยของ Erdinc และคณะ (Erdinc et al., 2015) พบว่า RbCl มีการเปลี่ยนโครงสร้างจาก fcc เป็น bcc ที่ความดัน 1.71 GPa โดยจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าผลการคำนวณจากงานวิจัยนี้และผลการคำนวณของ Erdinc และคณะ มีความสอดคล้องกัน นอกจากนี้อีกสิ่งที่สำคัญที่พบในงานวิจัยคือ ในสารประกอบ RbCl จะไม่มีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกในช่วงความดันจาก 1.9 GPa ถึง 60 GPa ซึ่งการค้นพบนี้เป็นการค้นพบที่น่าสนใจที่ไม่ได้มีการรายงานในวารสารใด นอกจากนี้ผู้วิจัยได้คำนวณหาความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน (Density of States of electrons หรือ DOS) ของโครงสร้าง fcc ที่ความดันปกติและ bcc ที่ความดัน 50 GPa โดยที่ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนของโครงสร้างนี้แสดงดังรูปที่ 6

จากรูปที่ 6 เมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนของโครงสร้าง fcc พบว่าช่องว่างแถบพลังงานของโครงสร้างนี้มีค่าประมาณ 4.75 eV ส่วนช่องว่างแถบพลังงานของโครงสร้าง bcc มีค่าประมาณ 4.5 eV อีกสิ่งหนึ่งที่น่าสนใจก็คือสมบัตินำไฟฟ้า เป็นที่ทราบกันดีว่าการนำไฟฟ้าจะแปรผันโดยตรงกับจำนวนสถานะของอิเล็กตรอนที่พลังงานเฟอร์มี ( $E_F$ ) หรือ  $n(E_F)$  รูปที่ 6 แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่า  $n(E_F)$  ของโครงสร้าง fcc และโครงสร้าง bcc มีค่าเป็นศูนย์ ด้วยข้อมูลข้างต้นจึงเป็นหลักฐานที่แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างทั้งสองนี้เป็นฉนวน



รูปที่ 6 ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนของโครงสร้าง fcc ที่ความดันปกติ (ambient pressure) และ bcc ที่ความดัน 50 GPa ของ RbCl โดยที่เส้นประในแนวตั้งคือระดับพลังงานเฟอร์มี

### สรุปผลการคำนวณ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาโปรแกรมสำหรับใช้ในการสุ่มโครงสร้างเสถียรด้วยระเบียบวิธีสุ่มโครงสร้างแบบแอบอนิซิโอรวมถึงนำโปรแกรมที่ได้พัฒนาขึ้นนี้เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบ RbCl และศึกษาสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบดังกล่าวที่ความดันต่างๆ ผลการคำนวณพบว่าจำนวนโครงสร้างที่สุ่มขึ้นจำนวน 500 โครงสร้างเพียงพอที่จะครอบคลุมโครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบอย่างง่าย สำหรับ RbCl ผู้วิจัยพบว่าที่ความดันต่ำกว่า 1.906 GPa จะมีโครงสร้างแบบเพชเชนเตอร์คิวบิกที่เสถียร ในขณะที่โครงสร้างแบบบอติเซนเตอร์คิวบิกคือโครงสร้างที่เสถียรเมื่อความดันสูงกว่า 1.906 GPa นอกจากนี้ยังไม่พบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างจาก bcc จนกระทั่งถึงความดันเท่ากับ 60 GPa เมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนของโครงสร้างที่เสถียร ผู้วิจัยพบว่าโครงสร้างแบบเพชเชนเตอร์คิวบิกและโครงสร้างแบบบอติเซนเตอร์คิวบิกมีสมบัติเป็นฉนวน

### เอกสารอ้างอิง

- Birch, F. (1947). Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review* 71: 809-842.
- Blöchl, P. E. (1996). Projector augmented-wave method. *Physical Review B* 50: 17953-17979.
- Burshtein, I. Crystal Structures. แหล่งข้อมูล: <http://phycomp.technion.ac.il/~ira/types.html> ค้นเมื่อวันที่ 5 กรกฎาคม 2015.
- Chou, J. P., Hsing, C. R., Wei, C. M., Cheng, C. and Chang, C. M. (2013). *Ab initio* random structure search for 13-atom clusters of fcc elements. *Journal of Physics: Condensed Matter* 25: 125305.
- Dewaele, A., Worth, N., Pickard, C. J., Needs, R. J., Pascarelli, S., Mathon, O., Mezouar, M. and Irifune, T. (2016). Synthesis and stability of xenon oxides Xe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Xe<sub>3</sub>O<sub>2</sub> under pressure. *Nature Chemistry* 8: 784-790.
- Drozdov, A. P., Erements, M. I., Troyan, I. A., Ksenofontov, V., and Shylin, S. I. (2015). Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature* 525: 73-76.
- Erdinc, B., Secuka, M. N., Aycibina, M., Gülebakanb, S. E., Dogana, E. K. and Akkusa, H. (2015). Ab-initio calculations of physical properties of alkali chloride XCl (X=K, Rb and Li) under pressure. *Computational Condensed Matter* 4: 6-12.
- Gao, L., Xue, Y. Y., Chen, F., Xiong, Q., Meng, R. L., Ramirez, D., Chu, C. W., Eggert, J. H. and Mao, H. K. (1994). Superconductivity up to 164 K in HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>m-1</sub>Cu<sub>m</sub>O<sub>2m+2+δ</sub> (m=1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures. *Physical Review B* 50: 4260
- Griffiths, I. G., Fortes, A. D., Pickard, C. J. and Needs, R. J. (2012). Crystal structure of ammonia dihydrate II. *Journal of Chemical Physics* 136: 174512.

- Kresse, G. and Furthmuller, J. (1996). Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* 6: 15-50.
- Monserrat, B., Needs, R. J., Gregoryanz, E. and Pickard, C. J. (2016). Hexagonal structure of phase III of solid hydrogen. *Physical Review B* 94: 134101.
- Moran, R. F., McKay, D., Pickard, C. J., Berry, A. J., Griffind, J. M. and Ashbrook, S. E. (2016). Hunting for hydrogen: random structure searching and prediction of NMR parameters of hydrous wadsleyite. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18: 10173-10181.
- Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 30(9): 244-247.
- Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* 77: 3865-3868.
- Pickard, C. J., Canales, M. M. and Needs, R. J. (2013). Decomposition and Terapascal Phases of Water Ice. *Physical Review Letters* 110: 245701.
- Putungan, D. B., Lin, S. and Kuo J. (2016). Metallic VS<sub>2</sub> Monolayer Polytypes as Potential Sodium-Ion Battery Anode via *ab Initio* Random Structure Searching. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8: 18754-18762.
- Schusteritsch, G and Pickard, C. J. (2014). Predicting interface structures: From SrTiO<sub>3</sub> to graphene. *Physical Review B* 90: 035424.
- Sun, J., Canales, M. M., Klug, D. D., Pickard, C. J. and Needs, R. J. (2012). Persistence and Eventual Demise of Oxygen Molecules at Terapascal Pressures. *Physical Review Letters* 108: 045503.
- Wei, S., Zhu, C., Li, Q., Zhou, Y., Li, Q. and Maac, Y. (2014). High-pressure phase transition of cesium chloride and cesium bromide. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16: 17924-17929.
- Zhang, S., Wilson, H. F., Driver, K. P. and Militzer, B. (2013). H<sub>2</sub>O and other hydrogen-oxygen compounds at giant-planet core pressures. *Physical Review B* 87: 024112.
- Zhang, W., Oganov, A. R., Goncharov, A. F., Zhu, O., Boulfelfel, S. E., Lyakhov, A. O., Stavrou, E., Somayazulu, M., Prakapenka, V. B. and Konôpková, Z. (2013). Unexpected Stable Stoichiometries of Sodium Chlorides. *Science* 342: 1502-1505.
- Zhang, W., Oganov, A. R., Zhu, Q., Lobanov, S. S., Stavrou, E., and Goncharov, A. F., (2016). Stability of numerous novel potassium chlorides at high pressure. *Scientific Reports* 6: 26265.

