

536.401

๑ ๔๘๖ ศ

๕-๓

ศักยภาพและพลังงานภายในของแบบจำลองไอซิงในสามมิติ

ปริญญานิพนธ์

ของ

วันชัย รัตนวงษ์

๑๑ พ.ค. ๒๕๓๕

ห้องสมุดบัณฑิตวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

เสนอต่อมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร

เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต

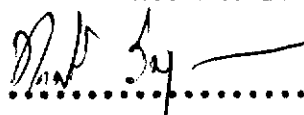
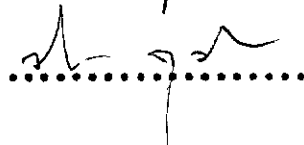
เมษายน ๒๕๒๙

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

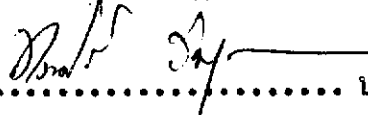
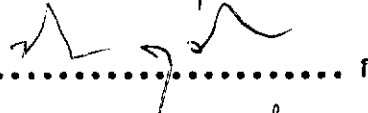
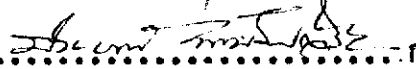
178655

คณะกรรมการที่ปรึกษาประจำตัวนิสิตและคณะกรรมการสอบ ได้พิจารณาปฏิญานิพนธ์
ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาการศึกษาามหาบัณฑิต
ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒได้

คณะกรรมการที่ปรึกษา


..... ประธาน

..... กรรมการ

คณะกรรมการสอบ


..... ประธาน

..... กรรมการ

..... กรรมการ

ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความช่วยเหลือจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ทรงศรี วิมลวณิชย์ ประธานกรรมการที่ปรึกษา ที่ท่านคอยแนะนำ ชี้แจง ถ่ายทอดความรู้ ให้คำปรึกษา อบรมสั่งสอน กับผู้วิจัยจนเกิดความมานะพยายาม ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งและ ขอกราบขอบพระคุณในความเมตตาของอาจารย์ที่มีต่อผู้วิจัยเป็นอย่างสูง

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ชัยวัฒน์ คุณระกฤษ คณะกรรมการ ที่ปรึกษา และ รองศาสตราจารย์ ดร.ประยงค์ พงษ์ทองเจริญ คณะกรรมการสอบปริญญานิพนธ์ ที่ให้ความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง

ผู้วิจัยขอกราบนิมิตระลึกในพระคุณของบิดา มารดา ที่คอยให้คำปรึกษา ให้กำลังใจ และสนับสนุนผู้วิจัยจนพบเส้นทางใหม่ของชีวิต

วันชัย รัตนวงษ์

สารบัญ

บทที่		หน้า
1	บทนำ	1
	ความมุ่งหมายของการวิจัย	10
	ความสำคัญของการวิจัย	11
	ขอบเขตของการวิจัย	11
	คำนิยามศัพท์เฉพาะ	11
2	ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	14
	แบบจำลองไอซิง	14
	พลังงานของแบบจำลองไอซิง	14
	แกนอนิคัลพาร์ติชันฟังก์ชัน	15
	จำนวนวิธีที่บรรจุแผนภาพในเพชเชนเตอร์คิวบิกแลตทิซ	28
	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	35
3	วิธีดำเนินการ	37
4	ผลการวิจัย	41
	ค่าพลังงานภายใน	41
	ศักย์เคมีที่อุณหภูมิคงที่	45
5	บทย่อ สรุปผล อภิปราย และข้อเสนอแนะ	49
	บทย่อ	49
	จุดมุ่งหมายการวิจัย	49
	วิธีดำเนินการวิจัย	49
	การวิเคราะห์ผล	49

บทที่

หน้า

สรุปผลการวิจัย	50
อภิปรายผลการวิจัย	53
ข้อเสนอแนะในการวิจัย	53
บรรณานุกรม	54

.

บัญชีตาราง

ตาราง

หน้า

- 1 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ $C(n,m)$ ของ $\rho^m k^n$ ที่ได้จากการกระจาย
อนุกรมคลัสเตอร์ของ F.C.C.(1,0,0,0) 37
- 2 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ $C(n,m)$ ของ $\rho^m k^n$ ที่ได้จากการกระจาย
อนุกรมคลัสเตอร์ของ F.C.C.(1,1,0,0) 38
- 3 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ $C(n,m)$ ของ $\rho^m k^n$ ที่ได้จากการกระจาย
อนุกรมคลัสเตอร์ของ F.C.C.(1,1,1,0) 39
- 4 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ $C(n,m)$ ของ $\rho^m k^n$ ที่ได้จากการกระจาย
อนุกรมคลัสเตอร์ของ F.C.C.(1,1,1,1) 40
- 5 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ a_n ของ k^n จากสมการ $\frac{E_0 - E}{kT} =$
 $\sum_{n=2}^6 a_n k^n$ ของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาซ ชนิดเพชเชนเตอร์
คิวบิก ค่อหนึ่งหน่วยปริมาตร 43
- 6 แสดงค่า K_C และค่าพลังงานภายในวิกฤต ของแบบจำลองไอซิง
แลตทิซ-กาซ ชนิดเพชเชนเตอร์คิวบิก 46
- 7 แสดงค่าวิกฤต K_C ที่คำนวณได้จากการวิจัยครั้งนี้เปรียบเทียบกับ
ค่าที่คำนวณได้โดย คอมป์ และ ดาลตัน และ ทรงศรี วิมลวิชัย .. 50
- 8 แสดงการเปรียบเทียบค่า $\frac{E_0 - E_C}{kT_C}$ ที่ได้จากการวิจัยครั้งนี้
กับค่าของคอมป์และดาลตัน 51

บัญชีภาพประกอบ

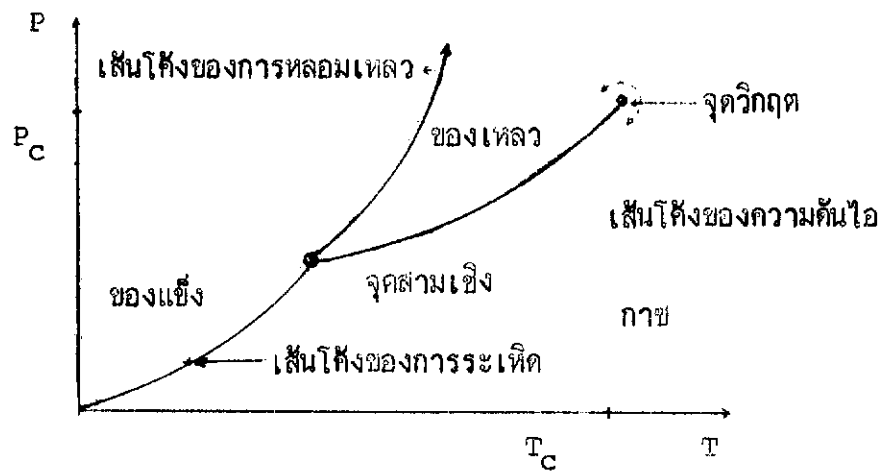
ภาพประกอบ	หน้า
1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดัน p กับอุณหภูมิ T ของของแข็ง ของเหลว และก๊าซ	2
2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดัน p และความหนาแน่น ρ ของเฟส ของเหลว และก๊าซ ที่อุณหภูมิมีค่ามากกว่าอุณหภูมิวิกฤต เท่ากับ อุณหภูมิวิกฤต และน้อยกว่าอุณหภูมิวิกฤต	2
3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น ρ กับอุณหภูมิ T ของเฟส ของเหลว และก๊าซ	3
4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ T กับสนามแม่เหล็ก H ของระบบ แม่เหล็ก	5
5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพความเป็นแม่เหล็ก M กับ สนามแม่เหล็ก H	6
6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ T กับค่าสภาพความเป็นแม่เหล็ก M	6
7 เฟสเซนเตอร์คิวบิก	12
8 f_1, f_2, f_3 และ f_4 แทนความแรงของอันตรกิริยาระหว่าง โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมากที่สุด อันดับหนึ่ง สอง สาม และสี่ ตามลำดับ	13
9 แสดงลักษณะของแผนภาพที่มีเส้นประยื่นออกมาจากวงกลม	24
10 แสดงแผนภาพวงกลมที่ยุบลงมาอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน	25
11 แสดงการยุบแผนภาพที่ลดทอนไม่ได้ของคลัสเตอร์ 4 โมเลกุล ประกอบด้วย 4 พันธะ	29
12 แสดงการยุบแผนภาพที่ลดทอนไม่ได้ของคลัสเตอร์ 5 โมเลกุล ประกอบด้วย 5 พันธะ	30

13	แสดงการยุบแผนภาพที่ลดทอนไม่ได้ของกลีสเตอร์ 5 โมเลกุล ประกอบด้วย 6 พันธะ	31
14	แสดงการยุบแผนภาพที่ลดทอนไม่ได้ของกลีสเตอร์ 5 โมเลกุล , ประกอบด้วย 6 พันธะ	31
15	แสดงการยุบแผนภาพที่ลดทอนไม่ได้ของกลีสเตอร์ 6 โมเลกุล ประกอบด้วย 6 พันธะ	32
16	แสดงวิธีบรรจุแผนภาพ  ลงในเฟซสเปซเทอริวบิค	35
17	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{g} \left(\frac{a_n}{a_{n-1}} \right)$ กับ $\frac{1}{t}$	44
18	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ρ กับ $\frac{k}{k_c}$	48

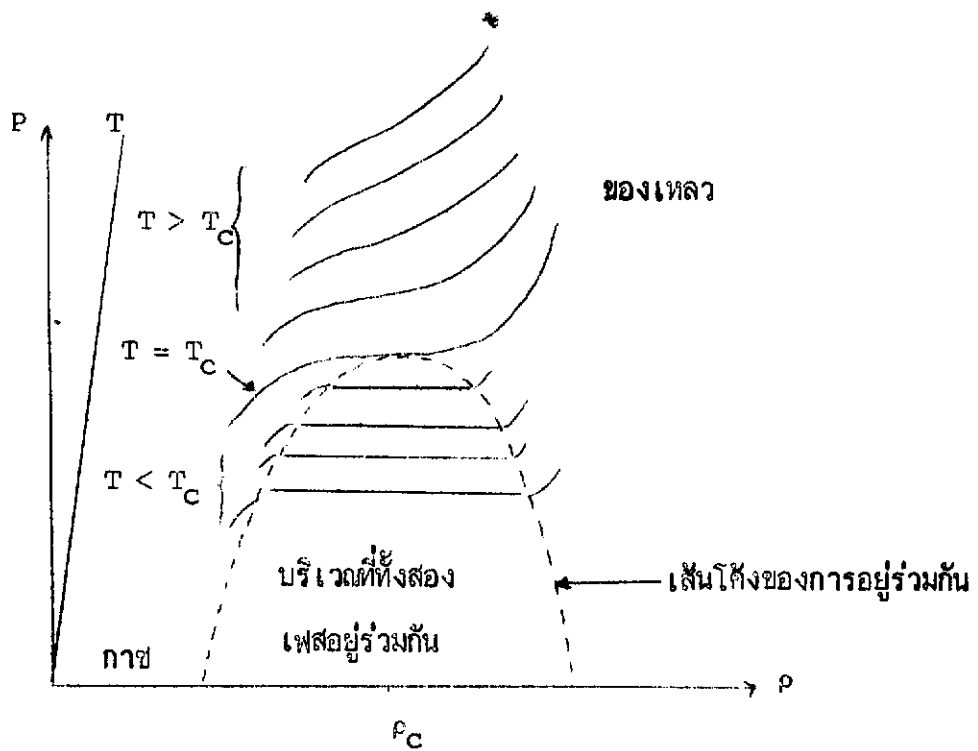
บทนำ

พฤติกรรมวิกฤต (critical behaviour) และการเปลี่ยนแปลงเฟส (phase transition) ของระบบของไหลหรือของเหลว-ก๊าซ (fluid system) และระบบแม่เหล็ก (magnetic system) ได้ถูกนำมาศึกษาเกี่ยวกับปรากฏการณ์วิกฤต (critical phenomena) เป็นเวลานานมากกว่าร้อยปี ในขณะที่ปรากฏการณ์บางอย่าง ถูกค้นพบเมื่อไม่นานมานี้เอง จากปรากฏการณ์ต่าง ๆ ทำให้สามารถแบ่งปรากฏการณ์วิกฤต ออกเป็นสองยุค คือ ยุคเก่า (classical era) ที่ศึกษาเกี่ยวกับปรากฏการณ์ของระบบ ๗ บริเวณจุดวิกฤต (Stanley. 1976 : 1) และยุคใหม่ (modern era) ที่ศึกษา เกี่ยวกับค่าของเอกซ์โปเนนต์ (exponent) ของระบบ ๗ บริเวณจุดวิกฤต (Stanley. 1971 : 9)

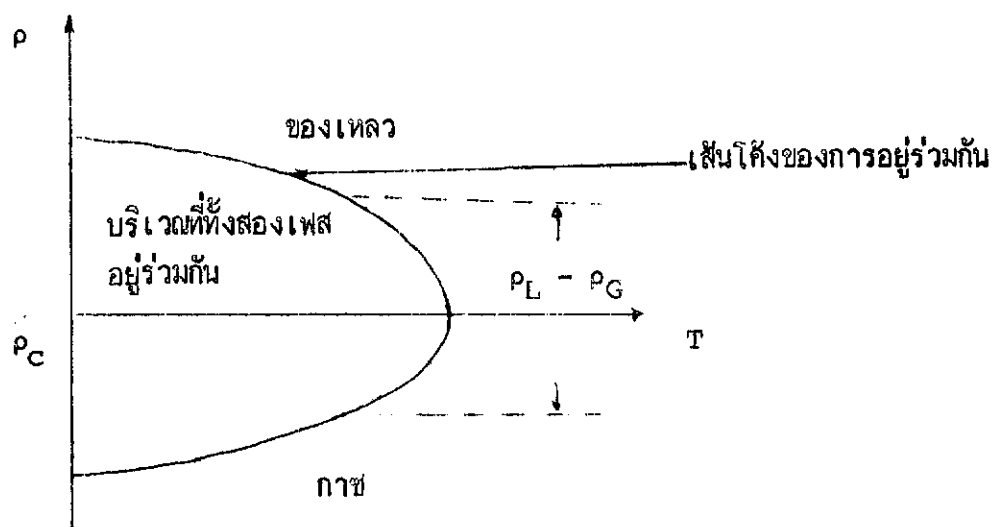
การศึกษาพฤติกรรมวิกฤตของระบบของเหลว-ก๊าซ พิจารณาจากสมการสถานะ (equation of state) ของระบบซึ่งมีรูปแบบของสมการเป็น $f(P, \rho, T) = 0$ (Stanley. 1971 : 1) สมการสถานะของระบบแสดงความสัมพันธ์ของตัวแปรมหภาค ทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) ในรูปของความดัน (P) ความหนาแน่น (ρ) และอุณหภูมิ (T) ตามลำดับ โดยสมการจะแทนพื้นผิวในสเปซ (space) สามมิติ ที่มีโคออร์ดิเนต (coordinates) เป็น P, ρ, T และแต่ละจุดบนพื้นผิวนี้จะสอดคล้อง กับสถานะสมดุล (equilibrium state) ของระบบ เพื่อให้พิจารณาพื้นผิว $P\rho T$ สะดวกขึ้นเราจะใช้โปรเจกชัน (projection) ของพื้นผิว $P\rho T$ ลงบนระนาบ PT , $P\rho$ และ ρT ดังแสดงในภาพประกอบ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ



ภาพประกอบ 1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดัน P กับอุณหภูมิ T ของของแข็ง
ของเหลว และก๊าซ



ภาพประกอบ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดัน P และความหนาแน่น ρ ของเฟสของ
ของเหลวและก๊าซ ที่อุณหภูมิมีค่ามากกว่าอุณหภูมิวิกฤต เท่ากับอุณหภูมิวิกฤตและน้อยกว่า
อุณหภูมิวิกฤต



ภาพประกอบ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น ρ กับอุณหภูมิ T ของเฟสของของเหลวและก๊าซ

ภาพประกอบ 1 การโปรเจกชันพื้นผิว p - T ลงบนระนาบ p - T มีผลทำให้แบ่งพื้นที่ที่พิจารณาออกเป็นสามบริเวณตามสถานะของสสาร คือ สถานะของแข็ง ของเหลว ก๊าซ สถานะของของแข็ง และก๊าซจะอยู่ในสถานะสมดุลตามเส้นโค้งของการระเหิด (sublimation curve) สถานะของของเหลวและก๊าซจะอยู่ในสถานะสมดุลตามเส้นโค้งของความดันไอ (vapour pressure curve) และสถานะของของแข็งและของเหลวจะอยู่ในสถานะสมดุลตามเส้นโค้งของการหลอมเหลว (fusion curve) เส้นโค้งทั้งสามนี้จะพบกันที่จุด ๆ หนึ่ง เราเรียกจุดนี้ว่า จุดสามเชิง (Triple point) และจากภาพประกอบที่ 1 เราพบว่าเส้นโค้งของความดันไอจะสิ้นสุดที่จุด ๆ หนึ่ง เราเรียกจุดนี้ว่า จุดวิกฤต (critical point) โดยมีโคออร์ดิเนตเป็นความดันวิกฤต (critical pressure, p_c) ความหนาแน่นวิกฤต (critical density, ρ_c) และอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature, T_c) ตามลำดับ ณ บริเวณจุดวิกฤตนี้ของเหลวสามารถเปลี่ยนเป็นก๊าซหรือก๊าซสามารถเปลี่ยนเป็นของเหลวได้อย่างต่อเนื่อง โดยไม่ต้องผ่านเส้นโค้งของความดันไอ ดังแสดงด้วยเส้นประในภาพประกอบที่ 1 นั่นคือ ณ บริเวณจุดวิกฤตนี้เราไม่สามารถบอกความแตกต่างระหว่างสถานะของของเหลวและก๊าซได้

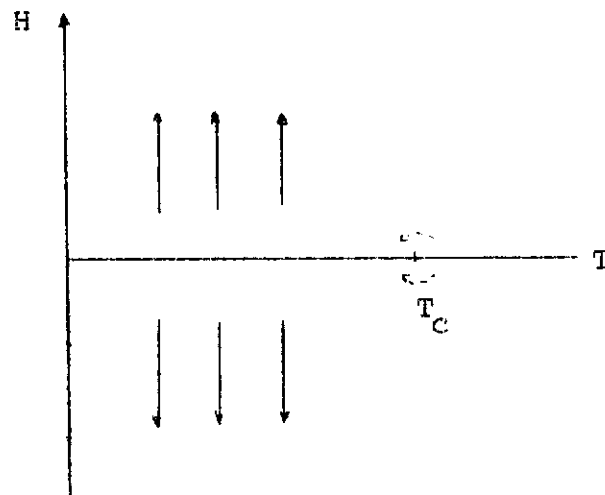
ในสมัยก่อนการศึกษา ณ บริเวณจุดวิกฤต หรือที่จุดปลายของเส้นโค้งความดันไอ ยังไม่สามารถที่จะอธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นได้ จนกระทั่งประมาณหนึ่งร้อยปีที่ผ่านมานี้ นักวิทยาศาสตร์ได้ทำการศึกษาถึงสภาพการเปลี่ยนแปลงของกาซ และของเหลว และพบว่า ของเหลวสามารถเปลี่ยนไปเป็นกาซได้เมื่ออุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิวิกฤต ($T > T_C$) และกาซสามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นของเหลวได้เมื่ออุณหภูมิน้อยกว่าอุณหภูมิวิกฤต ($T < T_C$)

เนื่องจากโปรเจกชันของพื้นผิว $P\rho T$ ลงบนระนาบ PT มีประโยชน์มากดังกล่าวนั้นมาแล้ว ต่อมาจึงได้มีการหาโปรเจกชันของพื้นผิว $P\rho T$ ลงบนระนาบ $P\rho$ และ ρT ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2 และ 3 การหาโปรเจกชันลงบนระนาบต่าง ๆ เหล่านี้จะบอกให้เราทราบถึงปริมาณต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกัน ณ บริเวณจุดวิกฤต ภาพประกอบที่ 2 แสดงรูปร่างของไอโซเทอร์ม (isotherm) เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้จุดอุณหภูมิวิกฤต โดยเมื่ออุณหภูมิสูงมาก ๆ เส้นกราฟไอโซเทอร์มจะเป็นเส้นตรง ซึ่งแทนด้วยกราฟของกาซอุดมคติ (ideal gas) ดังสมการ $P = \frac{\rho kT}{m}$ เมื่อ k เป็นค่าคงที่ของโบลทซ์มานน์ (Boltzmann constant) และ m เป็นค่ามวลของกาซหนึ่งโมเลกุล ดังนั้นจากภาพปัญหาที่น่าสงสัยปัญหาหนึ่ง คือว่าทำไมเส้นกราฟไอโซเทอร์มจึงคงที่เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้จุดอุณหภูมิวิกฤต ที่เป็นเช่นนี้เพราะอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างโมเลกุลของของเหลว-กาซ

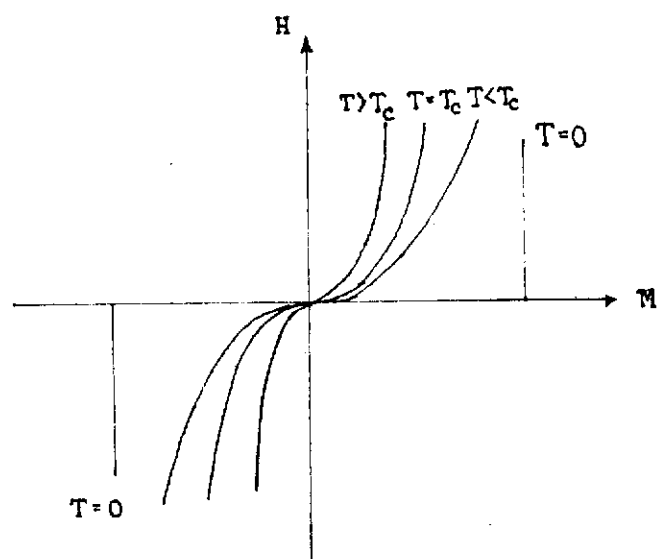
จากภาพประกอบที่ 3 บอกให้เราทราบว่าที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ค่าความหนาแน่นของของเหลวและกาซจะแตกต่างกันมาก ($\rho_L - \rho_G > 0$) และพบว่าเมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้จุดอุณหภูมิวิกฤตค่าความหนาแน่นของของเหลวและกาซแตกต่างกันน้อยมาก เราเรียกค่าความแตกต่างระหว่างความหนาแน่นของระบบของเหลวและกาซ $\rho_L - \rho_G$ นี้ว่า พารามิเตอร์เชิงระเบียบ (order parameter)

ในทำนองเดียวกัน ถ้าเปรียบเทียบระหว่างระบบแม่เหล็ก (magnetic system) กับระบบของเหลว-กาซ โดยศึกษาจากแบบจำลองแลตทิซ-กาซ (lattice - gas model) พบว่าการเปลี่ยนสถานะของระบบแม่เหล็กกับการเปลี่ยนสถานะของระบบของของเหลว-กาซจะมีลักษณะคล้ายกัน โดยถ้าเพิ่มความดันให้กับระบบของเหลว-กาซ ความหนาแน่นของระบบ

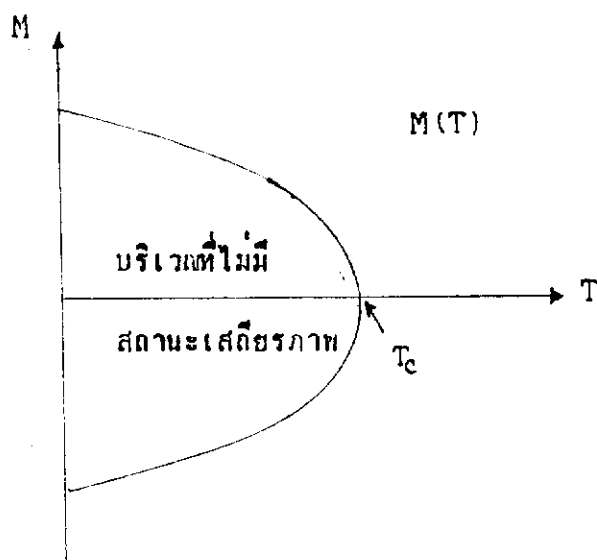
จะเพิ่มมากขึ้น ในทำนองเดียวกันถ้าเราเพิ่มสนามแม่เหล็ก (magnetic field strength, H) ให้กับระบบแม่เหล็กเฟอร์โร (ferromagnetic system) ค่าสภาพความเป็นแม่เหล็ก (magnetization, M) จะเพิ่มมากขึ้นเช่นกัน ดังนั้นแสดงว่า H เปรียบเทียบได้กับ P M เปรียบเทียบได้กับ p และที่สถานะสมดุล พื้นที่ PpT ของระบบของเลว-กาซ เปรียบเทียบได้กับ พื้นที่ HMT ของระบบแม่เหล็ก



ภาพประกอบ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ T กับสนามแม่เหล็ก H ของระบบแม่เหล็ก



ภาพประกอบ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพความเป็นแม่เหล็ก M กับสนามแม่เหล็ก H



ภาพประกอบ 6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ T กับค่าสภาพความเป็นแม่เหล็ก M

ภาพประกอบ 4, 5 และ 6 แสดงโปรเจกชันของพื้นผิว HMT ลงบนระนาบ HT, HM และ MT ตามลำดับ ซึ่งระนาบเหล่านี้สามารถนำมาอธิบายระบบแม่เหล็กได้เป็นอย่างดี โดยเฉพาะค่าสภาพอัดได้ (compressibility, K_T) ของระบบของเหลว-ก๊าซ จะมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ สอดคล้องกันตามแนวราบกับค่าสภาพอ่อนไหว (susceptibility, χ_T) ของระบบแม่เหล็ก $\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$ ที่อุณหภูมิเข้าใกล้ศูนย์วิกฤต โดยเส้นกราฟ ไอโซเทอร์ม $T = T_C$ ดังภาพประกอบที่ 5 เมื่อค่าสภาพความเป็นแม่เหล็กเพิ่มมากขึ้น แสดงว่า ระบบของเหลว-ก๊าซ มีการเปลี่ยนแปลงแบบเดียวกับระบบแม่เหล็ก

ในตอนต้นคริสต์ศตวรรษที่ 20 ความก้าวหน้าทางทฤษฎีเกี่ยวกับความเข้าใจ การเปลี่ยนแปลงของระบบแม่เหล็กมีมากขึ้น และไม่แตกต่างไปจากแนวความคิดของแวนเดอร์ วาลส์ (Van der Waals) ในระบบของเหลว-ก๊าซ ต่อมาในปี ค.ศ. 1907 หลังจากที่ได้มีการสำรวจการทดลองของ กูรี (Curie) ฮอปกินสัน (Hopkinson) และคนอื่น ๆ แล้ว เพียร์ ไวส์ (Peirre Weiss) ได้เสนอทฤษฎีเกี่ยวกับสภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร (ferromagnetism) โดยกำหนดว่า โมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) จะมีอันตรกิริยาซึ่งกันและกันในสนามโมเลกุล และเป็นสัดส่วนกับค่าเฉลี่ยของสภาพความเป็นแม่เหล็ก ในทำนองเดียวกันแบบจำลองโมเลกุลอื่น ๆ ได้ถูกนำมาอธิบายเรื่องอันตรกิริยาของโมเมนต์แม่เหล็ก สรุปได้ว่า โมเมนต์แม่เหล็กจะถูกวางตัวในตำแหน่งที่แน่นอนบนแลตทิซไซต์ (lattice site) และมีอันตรกิริยากับโมเมนต์แม่เหล็กที่อยู่ข้างเคียง ในปี ค.ศ. 1925 ไอซิง (Ising) ได้เสนอแบบจำลองของสารแม่เหล็กเฟอร์โร และกำหนดว่าโมเลกุลแต่ละโมเลกุลมีสปินอยู่สองลักษณะคือ สปินในทิศขึ้น (+) หรือสปินในทิศลง (-) และอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลเกิดขึ้นได้สามลักษณะคือ $||\uparrow\uparrow|$, $||\downarrow\downarrow|$ และ $|\uparrow\downarrow|$ หรือ $|\downarrow\uparrow|$ ถ้าอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลมีทิศทางขนานเดียวกัน (parallel) จะเกิดอำนาจแม่เหล็กเฟอร์โรและมีค่าพลังงานของอันตรกิริยาเท่ากับ $-J$ และถ้าอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลมีทิศทางตรงกันข้าม (antiparallel) จะเกิดอำนาจแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร (antiferromagnetic) และมีค่าพลังงานเนื่องจากอันตรกิริยาเท่ากับ $+J$ ไอซิงสรุปว่า ในแบบจำลอง 1 มิติ พลังงานของอันตรกิริยาเนื่องจากการสปินไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดคุณสมบัติของสารแม่เหล็กเฟอร์โร ต่อมาในปี ค.ศ. 1936

เพริลส์ (Peierls) เป็นคนแรกที่ยืนยันว่าแบบจำลองไอซิงสองมิติหรือสามมิติแสดงสภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรไดคที่อุณหภูมิต่ำ ๆ

การศึกษาปรากฏการณ์ ณ บริเวณจุดวิกฤต ยุคใหม่ได้เริ่มมีการพัฒนาขึ้นเมื่อปี ค.ศ. 1940 โดย กักเกนไฮม์ (Guggenheim) พบว่าเส้นโค้งของการอยู่ร่วมกัน (coexistence curve) ของระบบของเหลว-ก๊าซ ไม่เป็นรูปพาราโบลา (parabolic) (Stanley. 1971 : 9) ในปี ค.ศ. 1941 แครมเมอร์ และ แวนเนียร์ (Kramers and Wannier) พยายามที่จะหาผลลัพธ์ที่แน่นอนของแบบจำลองไอซิงสองมิติในรูปของเมตริกซ์ แต่ปรากฏว่าผลลัพธ์ที่ได้ออกมามีหลายค่า (Stephen, G Brush. 1967 : 883) จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1944 ออนซาเกอร์ (Onsager) ได้ศึกษาแบบจำลองไอซิงแลตทิซสองมิติ โดยไม่พิจารณาถึงผลของสนามแม่เหล็กภายนอก ($H = 0$) พบว่า ค่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่จะมีค่าเข้าใกล้อนันต์เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้จุดวิกฤต (Stanley. 1971 : 15) โดยวิธีการของออนซาเกอร์นี้เกี่ยวข้องกับทฤษฎีกรุป (theory of group) และพีชคณิต (algebra) สามารถนำไปหาผลลัพธ์ที่แน่นอนได้ ในปี ค.ศ. 1952 แยงและลี (Yang and Lee) ได้เสนอทฤษฎีการเป็นแม่เหล็กและไม่เป็นแม่เหล็กของระบบแม่เหล็ก โดยใช้แบบจำลองแลตทิซ-ก๊าซ ที่มีลักษณะไม่ต่อเนื่อง พบว่ากราฟของความดันและความหนาแน่นของระบบของเหลว-ก๊าซจะคล้ายคลึงกับกราฟของสภาพความเป็นแม่เหล็ก และสนามแม่เหล็ก (HM) และในปี ค.ศ. 1960 เฮลเลอร์ เบเนเดค และจาครอต (Heller, Benedek and Jacrot) ได้เสนอค่าเอกซ์โปเนนต์ (exponent) ณ บริเวณจุดวิกฤตประกอบด้วย ค่า α , β และ γ ซึ่งมีผลที่จะนำไปหาค่าเฉพาะที่ต้องการของระบบ เช่น ค่าพารามิเตอร์เชิงระเบียบ ($\rho_L - \rho_G$) จะแปรเปลี่ยนไปตามค่า $(-t)^{\beta}$ เมื่อ $t = \frac{T - T_C}{T_C}$ และ β เป็นค่าเอกซ์โปเนนต์ที่จุดวิกฤตโดยเป็นตัวกำหนดค่าสภาพความเป็นแม่เหล็ก ในทำนองเดียวกัน ค่าสภาพอัดได้ของระบบของเหลว-ก๊าซ ที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal compressibility, K_T) จะแปรเปลี่ยนไปตามค่า $(t)^{-\gamma}$ เมื่อ $t = \frac{T - T_C}{T_C}$ และค่า γ เป็นค่าเอกซ์โปเนนต์ของจุดวิกฤตของสภาพอัดได้ (Stanley. 1971 : 11)

การศึกษาแบบจำลองไอซิงชนิดหนึ่งมิติ (one - dimensional) สรุปได้ว่าแบบจำลองไอซิงหนึ่งมิติ จะไม่แสดงคุณสมบัติการเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร เหตุผลเนื่องจากว่าที่อุณหภูมิสูง ๆ การจัดเรียงตัวของสปินจะมีทิศทางขนานตรงกันข้าม [11] ทำให้พลังงานของอันตรกิริยาระหว่างสปินมีค่าน้อย และเอนโทรปีมีค่ามาก (Huang. 1963 : 348) และแบบจำลองไอซิงหนึ่งมิติจะไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงเฟส (phase transition)

การศึกษาแบบจำลองไอซิงชนิดสองมิติ (two - dimensional) ของอนซาเกอร์ โดยไม่พิจารณาถึงผลของสนามแม่เหล็กภายนอก ($H = 0$) พบว่า จะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสและค่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่มีค่าเข้าใกล้อนันต์ เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้จุดวิกฤต แต่แบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาส สองมิติ ยังมีข้อบกพร่องอีกคือ ไม่สามารถหาค่าเอกโปเนนต์ β , γ และ γ' ได้ และไม่สามารถที่จะคำนวณหาค่าสภาพอ่อนไหวได้อีกด้วย นอกจากนี้ค่าที่คำนวณได้จากการใช้แบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาส ชนิดสองมิติยังไม่สอดคล้องกับผลการทดลองในระบบของเหลว-กาส อีกด้วย (Stanley. 1971 : 16)

ปัจจุบันแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาส สามมิติ (three - dimensional) ไม่สามารถหาค่าคงที่แน่นอน ณ บริเวณจุดวิกฤตได้ แต่สามารถให้คำตอบที่ประมาณใกล้เคียงกับผลการทดลองได้ โดยเริ่มจากการกระจายคลัสเตอร์ (cluster) กับอนุกรมของพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ (Helmholtz free energy) และใช้วิธีการประมาณค่าแบบต่าง ๆ เพื่อหาค่าวิกฤต (K_C) เช่น วิธีเอกซ์ตราโพลเลต (extrapolate) วิธีการประมาณค่าแบบพาเคห์ (Pade' approximation) วิธีการประมาณค่าแบบเบทเท่ (Bethe approximation) แฟร์เรล และเมเจอร์ (Farrell and Meijer. 1972 : 3747) ได้ใช้วิธีการประมาณค่าแบบพาเคห์ เพื่อหาค่าเอกซ์โปเนนต์ที่จุดวิกฤตของสภาพอัดได้จากแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาส บุญเรือง ศรีเหรียญ (บุญเรือง ศรีเหรียญ. 2527 : 110) ใช้วิธีการประมาณค่าแบบเอกซ์ตราโพลเลต เพื่อหาค่าวิกฤตของสภาพอัดได้จากแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาส ดอมป์และดัลตัน (Domb and Dalton. 1966 : 859) ใช้วิธีการประมาณค่าเบทเท่ เพื่อหาค่าวิกฤตจากอนุกรมความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่ และสมมาตร ชิดญาทิ ใช้วิธีเอกซ์ตราโพลเลต เพื่อหาค่าวิกฤตจากอนุกรมความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่ ผลปรากฏว่า ค่าที่คำนวณของสมมาตรใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้ของดอมป์และดัลตัน

การศึกษาแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาซ สามมิติ ที่สำคัญคือ ต้องพิจารณาถึงผลของอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุล (Stanley. 1971 : 143) และทิศทางของสปินโมเลกุล โดยอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลที่มีทิศทางขนานเดียวกัน จะแสดงคุณสมบัติการเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร และอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลที่มีทิศทางขนานตรงกันข้ามกันจะแสดงคุณสมบัติการเป็นแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร คาลตัน และวูด (Dalton and Wood. 1969 : 1217) กับ ดอมบ์ และคาลตัน (Domb and Dalton. 1966 : 859) ได้พิจารณาถึงผลของอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดสามอันดับแรก โดยกำหนดให้ขนาดของความแรงเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลแต่ละอันดับมีค่าเท่ากัน ($J_1 = J_2 = J_3$) มอริตะ และฮิโรกิ (Morita and Hiroke. 1961 : 537) กับแฟร์เรล และเมเจอร์ (Farrell and Meijer. 1972 : 3747) ได้พิจารณาถึงผลของอันตรกิริยาระหว่างสปินโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดสี่อันดับแรก โดยกำหนดให้ขนาดของความแรงเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสปินโมเลกุลของแต่ละอันดับมีค่าไม่เท่ากัน ($J_1 \neq J_2 \neq J_3 \neq J_4$) ค่าที่ได้ของมอริตะและฮิโรกิกับเมเจอร์และแฟร์เรล จะถูกต้องมากกว่า คาลตันและวูด กับดอมบ์และคาลตัน เนื่องจากว่าความแรงของอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลจะมีค่าลดลงเมื่อระยะทางเพิ่มขึ้น เมเจอร์ แฟร์เรล และซอมเมอร์เฟลด์ (Meijer, Farrell and Sommerfeldt. 1972 : 624) ใช้การกระจายแบบคัลล์สเตอร์หาค่าพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ จากแบบจำลองซิมบอดี เซนเตอร์คิวบิกแลตทิซ (body - centered cubic lattice) ซุลลิแวน (Sullivan. 1970 : 98) ใช้การกระจายแบบคัลล์สเตอร์หาสภาพอัดได้ ณ บริเวณจุดวิกฤต โดยใช้แบบจำลองซิมเปิล-คิวบิกแลตทิซ (simple cubic lattice) การวิจัยครั้งนี้ใช้การกระจายแบบคัลล์สเตอร์หาค่าพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ จากแบบจำลองไอซิงชนิดเฟซ เซนเตอร์คิวบิก

ความมุ่งหมายของการวิจัย

เพื่อศึกษาพลังงานภายใน (Internal energy) และศักย์เคมี (Chemical potential) ของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาซ ชนิดเฟซ เซนเตอร์คิวบิกสามมิติ เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้อุณหภูมิวิกฤต

ความสำคัญของการวิจัย

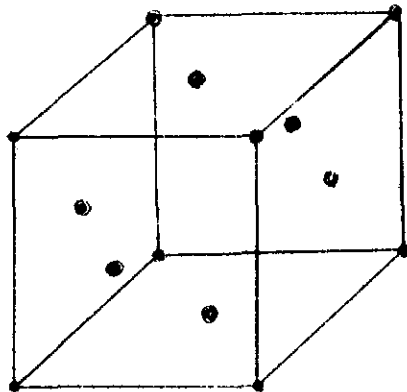
สามารถศึกษาคุณสมบัติและพฤติกรรมต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์ของระบบของของเหลว-
ก๊าซ ณ บริเวณจุดวิกฤตได้

ขอบเขตของการวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยหาค่าพลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์ โดยวิธีการกระจายแบบ
คลัสเตอร์ โดยพิจารณาอันตรกิริยาของสปินระหว่างโมเลกุลสี่อันดับแรก โดยสมมติว่าขนาดของ
ความแรงของอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลมีค่าเท่ากัน การวิจัยจะพิจารณาเฉพาะ
แลตทิซกาศชนิดเฟซเซนเตอร์คิวบิก และไม่พิจารณา กรณีที่มีสนามแม่เหล็กภายนอก และนำผล
ที่ได้เปรียบเทียบกับค่าของคอมป์และคาลตัน

คำนิยามศัพท์เฉพาะ

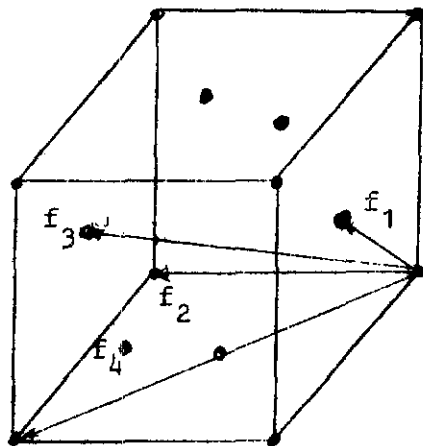
1. แบบจำลองไอซิงแลตทิซ-ก๊าซ (Ising lattice-gas model) เป็น
แบบจำลองของก๊าซชนิดหนึ่งที่ใช้เป็นการเป็นสารแม่เหล็กเฟอร์โร โดยเฉพาะในกรณีที่
อุณหภูมิของระบบที่พิจารณามีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature) สปินของแต่ละ
โมเลกุลจะมีการวางตัวในตำแหน่งและทิศทางที่แน่นอนบนแลตทิซไซต์ โดยสปินจะมีการวางตัว
ไว้สองลักษณะคือสปินในทิศขึ้น และสปินในทิศลง นอกจากนี้โมเลกุลต่าง ๆ ของแลตทิซกาศ
จะมีอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน
2. เฟซเซนเตอร์คิวบิกแลตทิซ (face - centered cubic lattice)
มีลักษณะโครงสร้างเป็นรูปลูกบาศก์ที่มีด้านแต่ละด้านยาวเท่ากัน และมีโมเลกุลวางตัวอยู่ในตำแหน่ง
ของมุมและจุดกึ่งกลางของผิวแต่ละด้านบนแลตทิซ ในหนึ่งลูกบาศก์จะมีจำนวนโมเลกุลทั้งหมด
4 โมเลกุลด้วยกัน ดังแสดงในภาพประกอบ 7



ภาพประกอบ 7 เฟสเซนเตอร์คิวบิกแลตทิซ

3. อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature) คือ อุณหภูมิที่ทำให้สภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรเริ่มมีค่า ($M > 0$)

4. อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดสี่อันดับแรก (first - four nearest neighbour molecular interactions) ของแบบจำลองไอซิงชนิดเฟสเซนเตอร์คิวบิกแลตทิซสามมิติ เป็นอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่มีระยะห่างเป็น $\frac{1}{2}$, 1 , $\sqrt{\frac{3}{2}}$, $\sqrt{2}$ เท่าของความยาวแต่ละด้านของคิวบิก ตามลำดับ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 8



ภาพประกอบ 8 f_1 , f_2 , f_3 และ f_4 แทนความแรงของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมากที่สุด อันดับหนึ่ง สอง สาม และสี่ ตามลำดับ

6. พลังงานภายใน (internal energy, E) เป็นการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ เมื่อเทียบกับอุณหภูมิ

$$E = -kT^2 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)$$

7. พิกซ์เคมี (chemical potential, μ) เป็นการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ เมื่อเทียบกับจำนวนของโมเลกุลในแลตทิซ

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T$$

ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แบบจำลองไอซิง (Ising lattice gas model)

ได้มีการเสนอแบบจำลองไอซิง (Ising. 1925 : 253) เพื่ออธิบายสมบัติของสารแม่เหล็กโดยถือว่าอำนาจการเป็นแม่เหล็กของแบบจำลองไอซิง มีสาเหตุมาจากการสปินของโมเลกุล ซึ่งอยู่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของแลตทิซ และสปินหนึ่ง ๆ จะมีทิศทางที่เป็นไปได้ 2 ทิศทาง คือ ทิศขึ้น $| \uparrow |$ หรือทิศลง $| \downarrow |$ ในสภาพปกติในแลตทิซ-ก๊าซใด ๆ จะมีสปินในทิศขึ้นหรือลง พอ ๆ กัน และสลับกันอย่างไ้ระเบียบทำให้โมเมนต์แม่เหล็กลัพธ์มีค่าเป็นศูนย์ สารนั้นจึงไม่แสดงอำนาจการเป็นแม่เหล็ก หรืออยู่ในสถานะพาราแมกเนติก (paramagnetic) ฉะนั้นการทำให้สารที่ไม่แสดงอำนาจการเป็นแม่เหล็กเป็นสารแม่เหล็กได้เราต้องใส่สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไป หรือลดอุณหภูมิลง สปินจะปรับตัวให้อยู่ในสถานะที่มีพลังงานต่ำที่สุด โดยจะมีทิศทางขึ้นในแนวเดียวกัน เราเรียกลักษณะเช่นนี้ว่าสภาพการเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร

พลังงานของแบบจำลองไอซิง (energy of Ising model)

จากแบบจำลองไอซิง สปินของโมเลกุลของระบบทุกตัวในแลตทิซ-ก๊าซ จะมีอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน ดังนั้น พลังงานของระบบของแบบจำลองไอซิง สามารถเขียนรูปสมการได้ ดังนี้

$$E_I\{S_i\} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j - B \sum_{i=1}^N S_i \quad \dots (1)$$

$E_I\{S_i\}$ คือ พลังงานของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-ก๊าซ

J_{ij} คือ พลังงานเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล i และ j
กรณีของระบบที่ทุกค่าของ J_{ij} มีค่าเท่ากัน เท่ากับ J
จะได้ว่า เมื่อ $J > 0$ ระบบจะมีสภาพเป็นสารแม่เหล็กเฟอร์โร และถ้า $J < 0$ ระบบจะมีสภาพเป็นสารแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร

$s_i s_j$ คือ อันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุล i และ j มีค่าเป็น
 $+1$ เมื่อสปินมีทิศขนานแบบเดียวกัน $||\uparrow\uparrow||$ และเท่ากับ
 -1 เมื่อสปินมีทิศขนานแบบตรงข้าม $||\uparrow\downarrow||$

$\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j$ คือ พลังงานทั้งหมดเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสปินของทุก
 โมเลกุล i และ j

$B \sum_{i=1}^N s_i$ คือ พลังงานรวมทั้งหมดของสปินของโมเลกุล เนื่องจากสนาม
 แม่เหล็กภายนอก B

จากแบบจำลองไอซิงเราพิจารณาเฉพาะกรณีที่สปินของโมเลกุลมีอันตรกิริยาซึ่งกัน
 และกัน โดยไม่พิจารณาค่าสนามแม่เหล็กภายนอก ($B = 0$) ดังนั้น พลังงานของแบบจำลอง
 ไอซิงแลตทิซ-กาศ สามารถเขียนได้เป็น

$$E_I\{s_i\} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j \quad \dots (2)$$

แคนอนิคัลพาร์ติชันฟังก์ชัน (canonical partition function)

จากพลังงานของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาศ เราสามารถหาแคนอนิคัลพาร์ติชัน
 ฟังก์ชันของแบบจำลองไอซิงที่มีจำนวนสปินของโมเลกุล N สปินได้ โดยมีรูปสมการเป็น

$$Q_I(N, \Omega) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \exp [-\beta E_I\{s_i\}] \quad \dots (3)$$

เนื่องจากแคนอนิคัลพาร์ติชันฟังก์ชันที่เราพิจารณาเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่าง
 สปินของโมเลกุลในแลตทิซ โดยแต่ละโมเลกุลมีตำแหน่งและทิศทางของสปินของโมเลกุลแน่นอน
 ดังนั้นพลังงานทั้งหมดของอันตรกิริยาระหว่างสปินจึงขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างสปินของโมเลกุล
 บนแลตทิซเท่านั้น ถ้ากำหนดให้ระบบอนุภาคซึ่งอยู่บนแลตทิซมีจำนวนโมเลกุล N โมเลกุล และ
 โคออร์ดิเนตของระบบอนุภาคอยู่ที่ $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ โดยโคออร์ดิเนต $r = 1, 2, 3, \dots, L$
 เมื่อ L เป็นจำนวนตำแหน่งทั้งหมดของแลตทิซซึ่งอยู่ภายในโดเมน Ω และปริมาตร $V(\Omega)$
 แคนอนิคัลพาร์ติชันฟังก์ชันสามารถเขียนรูปสมการได้ใหม่เป็น

$$Q(N, \Omega) = \frac{1}{N!} \sum_{r_1=1}^L \sum_{r_2=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L \exp [-\beta v(q)] \dots (4)$$

เมื่อ $v(q) = v_q(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ คือ พลังงานศักย์ของระบบอนุภาคที่ขึ้นอยู่กับ
ระยะห่างระหว่างโมเลกุลที่มีอันตรกิริยา
ซึ่งกันและกันแบบแลตติซ

$\beta = 1/kT$, k คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์มานน์ (Boltzmann constant)

สำหรับระบบอนุภาค N โมเลกุล จะมีจำนวนของโมเลกุลที่มีอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน
อยู่ $\frac{N}{2}(N-1)$ คู่ และพลังงานศักย์ของระบบจะมีอยู่ทั้งหมด $\frac{N}{2}(N-1)$ เทอม ดังนั้น

$$v(q) = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} v(r_{ij}) \dots (5)$$

เมื่อ $v(r_{ij}) = v(r_i - r_j)$ คือ พลังงานศักย์ของคู่โมเลกุล i และ j ซึ่งอยู่
ห่างกันเป็นระยะ r_{ij} หรือ $(r_i - r_j)$ ดังนั้น

$$Q(N, \Omega) = \frac{1}{N!} \sum_{r_1=1}^L \sum_{r_2=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L \exp \left[- \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \beta v(r_i - r_j) \right] \dots (6)$$

เนื่องจากเอกลักษณ์ของผลบวก เท่ากับ ผลคูณของเอกลักษณ์แบบคูณ ดังนั้น

$$\exp \left[- \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \beta v(r_i - r_j) \right] = \prod_{N \geq i > j \geq 1} \exp [-\beta v(r_i - r_j)] \dots (7)$$

แทนสมการ (7) ลงในสมการที่ (6) จะได้ว่า

$$Q(N, \Omega) = \frac{1}{N!} \sum_{r_1=1}^L \sum_{r_2=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L \prod_{N \geq i > j \geq 1} \exp [-\beta v(r_i - r_j)] \quad \dots (8)$$

เรานิยามฟังก์ชันใหม่ในเทอมของความแรงของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ i และ j (Mayer and Mayer. 1940 : 264) ดังนี้

$$\exp [-\beta v(r_i - r_j)] = 1 + f_{ij} \quad \dots (9)$$

แทนสมการ (9) ลงในสมการที่ (8) จะได้ว่า

$$Q(N, \Omega) = \frac{1}{N!} \sum_{r_1=1}^L \sum_{r_2=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L \prod_{N \geq i > j \geq 1} (1 + f_{ij}) \quad \dots (10)$$

f_{ij} คือ ฟังก์ชันความแรงของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล i และ j
(Huang. 1963 : 298)

จากสมการ (10) ฟังก์ชันผลคูณของความแรง สามารถกระจายได้เป็น

$$\begin{aligned} \prod_{N \geq i > j \geq 1} (1 + f_{ij}) &= (1 + f_{ij})(1 + f_{i'j'})(1 + f_{i''j''}) \\ &= 1 + \sum_{\langle i,j \rangle} f_{ij} + \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\langle i',j' \rangle} f_{ij} f_{i'j'} \\ &\quad + \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\langle i',j' \rangle} \sum_{\langle i'',j'' \rangle} f_{ij} f_{i'j'} f_{i''j''} + \dots \end{aligned} \quad \dots (11)$$

แทนสมการที่ (11) ลงในสมการที่ (10) จะได้ว่า

$$Q_{(N,\Omega)} = \frac{1}{N!} \sum_{r_1=1}^L \sum_{r_2=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L (1 + \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij} + \sum_{\langle ij \rangle \langle i'j' \rangle} f_{ij} f_{i'j'} + \sum_{\langle ij \rangle \langle i'j' \rangle \langle i''j'' \rangle} f_{ij} f_{i'j'} f_{i''j''} + \dots) \quad \dots (12)$$

พิจารณาเทอมแรกของแคนอนิกส์พาร์ติชันฟังก์ชัน

$$\sum_{r_1=1}^L \sum_{r_2=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L 1$$

สำหรับโมเลกุล 1 โมเลกุล ผลรวมของตำแหน่งของแลตติซตั้งแต่ตำแหน่งที่ 1 ถึงตำแหน่งที่ L จะมีค่าเท่ากับ L ตำแหน่ง ดังนั้นสำหรับ N โมเลกุล ผลรวมของตำแหน่งทั้งหมดบนแลตติซจะมีค่าเท่ากับ L^N พิจารณาเทอมที่ 2 ของสมการที่ (12)

$$\sum_{r_1=1}^L \sum_{r_2=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij}$$

พบว่าแต่ละแลตติซจะมีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ i และ j โดยอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทั้งหมดในแลตติซจะมีอยู่ $\frac{N}{2} (N-1)$ เทอม และในแต่ละแลตติซจะมีอยู่ L ตำแหน่ง โดยมีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลอยู่ 2 ตัว ดังนั้นจะเหลือโมเลกุลอีก $N-2$ โมเลกุล เพราะฉะนั้นผลรวมทั้งหมดของตำแหน่งบนแลตติซจะมีค่าเท่ากับ L^{N-2} ซึ่งสามารถเขียนเทอมที่สองได้ใหม่เป็น

$$\sum_{r_1=1}^L \dots \sum_{r_{N-2}=1}^L \sum_{r_i} \sum_{r_j} \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij} = L^{N-2} \frac{N(N-1)}{2} \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij}$$

แทนค่าที่พิจารณาข้างกล่าวลงในสมการที่ (12) จะได้ว่า

$$Q(N, \Omega) = \frac{1}{N!} [L^N + L^{N-2} \frac{N(N-1)}{2} \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij} + \dots] \quad \dots (13)$$

$$Q(N, \Omega) = \frac{L^N}{N!} [1 + \frac{N(N-1)}{2L^2} \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij} + \dots] \quad \dots (14)$$

ในกรณีที่ N และ L มีค่าเข้าใกล้อนันต์ ดังนั้น $\frac{N}{L} = \rho$ และ $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}$
จะเห็นแผนอนิคัลพาร์ติชันฟังก์ชัน เขียนได้ใหม่เป็น

$$Q(N, \Omega) = \frac{L^N}{N!} [1 + \frac{\rho^2}{2} \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij} + \dots] \quad \dots (15)$$

จากแผนอนิคัลพาร์ติชันฟังก์ชันเราสามารถหา พลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์ ได้จากสมการ

$$F(N, \Omega) = -kT \ln Q(N, \Omega) \quad \dots (16)$$

แทนค่าสมการ (15) ลงในสมการ (16) จะได้ว่า

$$- \beta F = \ln \frac{L^N}{N!} [1 + \frac{\rho^2}{2} \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij} + \dots] \quad \dots (17)$$

$$\text{จาก } \ln AB = \ln A + \ln B$$

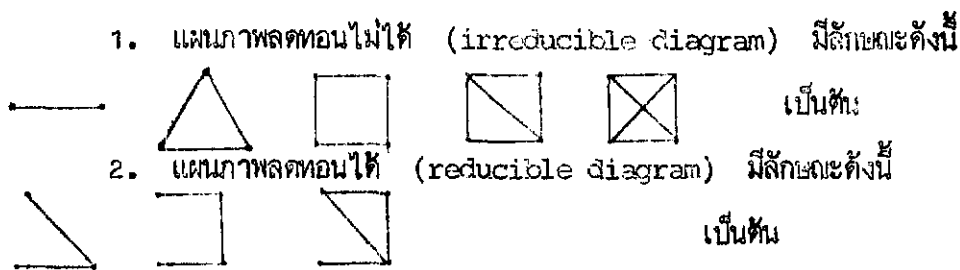
$$\text{ดังนั้น} \quad - \beta F = \ln \frac{L^N}{N!} + \ln [1 + \frac{\rho^2}{2} \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij} + \dots] \quad \dots (18)$$

โดยใช้การประมาณแบบสเตอร์ลิงส์ (Stirling's approximation)

โดยกำหนดว่า $\ln N! = N \ln N - N$ และความเข้มข้น $\frac{N}{L} = \rho$ ดังนั้นสมการที่ (18)
เขียนได้เป็น

$$\begin{aligned}
 -\beta F = & \sum_{r=1}^L p (1 - \ln p) + \ln \left[1 + \frac{\rho^2}{2} \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij} + \sum_{\langle ij \rangle \langle i'j' \rangle} f_{ij} f_{i'j'} \right. \\
 & \left. + \sum_{\langle ij \rangle \langle i'j' \rangle \langle i''j'' \rangle} f_{ij} f_{i'j'} f_{i''j''} + \dots \right] \quad \dots (19)
 \end{aligned}$$

เทอมที่ 2 ของสมการที่ (19) แสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ 1 และ j โดยอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเหล่านี้ เมเยอร์และเมเยอร์ (Mayer and Mayer. 1940 : 287) ได้กำหนดแผนภาพซึ่งใช้แทนอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลในคลัสเตอร์ไว 2 ชนิดคือ



สำหรับแผนภาพลดทอนได้จะไม่นำมาพิจารณา เพราะว่า แผนภาพลดทอนได้เป็นผลมาจากแผนภาพลดทอนไม่ได้ ดังนั้นอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่เรานำมาใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ทั้งหมด จึงเป็นอันตรกิริยาของแผนภาพลดทอนไม่ได้

จากสมการที่ (19) พลังงานเฮล์มโฮลต์ของแบบจำลองไอซิงประกอบด้วยส่วนที่ขึ้นกับอุณหภูมิและไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ โดยอยู่ในรูปฟังก์ชันความแรงของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (f_{ij}) แฟร์เรล มอริตะ และเมเยอร์ (Farrell, Morita and Meijer. 1966 : 353) ได้กำหนดไว้

$$\begin{aligned}
 v(r_{ij}, s_i s_j) &= -J s_i s_j \quad \text{เมื่อ} \quad r_i \neq r_j \\
 &= \infty \quad \text{เมื่อ} \quad r_i = r_j \quad \dots (20)
 \end{aligned}$$

ถ้าโมเลกุลสองโมเลกุลในแลตทิซ-กาย อยู่ตำแหน่งเดียวกัน ($r_i = r_j$) ความแรงของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทั้งสองจะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ และทำให้ f_{ij} ดังสมการ (9) มีค่าเป็น

$$f_{ii} = f_{jj} = f_0 = -1$$

ค่าของ f_0 แทนด้วยแผนภาพเส้นประเชื่อมระหว่างโมเลกุล ดังภาพ $\textcircled{i} \text{---} \textcircled{j}^{f_0}$ ซึ่งแสดงว่าโมเลกุลทั้งสองอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน

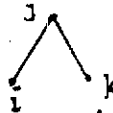
เมื่อพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลส่วนที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ตามสมการ (9) และ (20) จะได้ว่า

$$f_{ij} = \exp[\beta J] - 1 = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{(\beta J)^N}{N!} = \beta J + \frac{(\beta J)^2}{2!} + \frac{(\beta J)^3}{3!} + \dots \quad \dots (21)$$

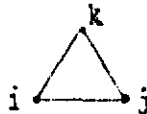
จากสมการ (21) f_{ij} เป็นฟังก์ชันความแรงของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมากที่สุด และขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของระบบ และความแรงของอันตรกิริยาที่สามารถแทนได้ด้วยแผนภาพ

$$\begin{array}{c} \text{---} + \text{---} + \text{---} + \dots \\ (\beta J) \quad \frac{(\beta J)^2}{2!} \quad \frac{(\beta J)^3}{3!} \end{array}$$

พจน์ที่สองของสมการที่ (19) แสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ซึ่งประกอบด้วย วงกลมและพันธะ แบบ f_0 และ f_1 เชื่อมต่อระหว่างวงกลม พิจารณาพจน์ที่ 3 ของสมการที่ (19) ซึ่งมีรูปสมการเป็น

สามารถแทนด้วยแผนภาพ $\sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\langle jk \rangle} f_{ij} f_{jk}$  เราจะไม่พิจารณาเพราะว่าเป็นแผนภาพแบบลทอนได้ พิจารณาพจน์ที่สี่ของสมการ (19) ซึ่งมีรูปสมการเป็น

$$\sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\langle jk \rangle} \sum_{\langle ki \rangle} f_{ij} f_{jk} f_{ki}$$

สามารถแทนด้วยแผนภาพ  เราจะพิจารณาเพราะเป็นแผนภาพแบบลวดท่อนไม่ได้ โดยการกระจายแต่ละเทอมของฟังก์ชัน f ให้อยู่ในรูปของฟังก์ชัน βJ ตามสมการ (21) ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} f_{ij} f_{jk} f_{ki} &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\beta J_{ij})^l}{l!} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(\beta J_{jk})^m}{m!} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\beta J_{ki})^n}{n!} \\ &= \beta^3 J_{ij} J_{jk} J_{ki} \left[1 + \frac{\beta}{2!} (J_{ij} + J_{jk} + J_{ki}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta^2}{3!} (J_{ij}^2 + J_{jk}^2 + J_{ki}^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta^2}{2!2!} (J_{ij} J_{jk} + J_{jk} J_{ki} + J_{ki} J_{ij}) + \dots \right] \end{aligned}$$

... (22)

และสามารถเขียนแทนด้วยแผนภาพดังนี้

$$\begin{aligned} f_{ki} f_{jk} f_{ij} &= \beta J \triangle_{\beta J} + \left[\triangle_{\frac{(\beta J)^2}{2!}} + \triangle_{\frac{(\beta J)^2}{2!}} + \triangle_{\frac{(\beta J)^2}{2!}} \right] + \left[\triangle_{\frac{(\beta J)^3}{3!}} \right. \\ &\quad \left. + \triangle_{\frac{(\beta J)^3}{3!}} + \triangle_{\frac{(\beta J)^3}{3!}} \right] + \dots \end{aligned}$$

... (23)

จากแผนภาพในสมการที่ (23) วงกลมทวิคูณแทนด้วยโมเลกุล และพันธะทุกพันธะระหว่างวงกลมจะมีความแรงเท่ากับ βJ **สังเกตว่า**ระหว่างวงกลมมีพันธะทั้งหมด N พันธะ เราต้องคูณด้วยความแรง $\frac{1}{N!}$ เนื่องจากว่า พันธะต่าง ๆ ระหว่างโมเลกุลนั้นเหมือนกัน และสามารถสลับที่กันได้ พจน์อื่น ๆ ก็ใช้วิธีการทำนองเดียวกันโดยกระจายฟังก์ชัน f_{ij} ให้อยู่ในรูปแผนภาพแบบลดทอนไม่ได้ ดังนั้นพลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์เขียนได้เป็น

$$-\frac{\beta F}{L} = \sum_{r=1}^L p(1 - \ln p) + \text{ผลรวมทั้งหมดของแผนภาพที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ}$$

ตั้งแต่หนึ่งพันธะหรือมากกว่าหนึ่งพันธะขึ้นไป โดย
แผนภาพเหล่านี้ประกอบด้วยโมเลกุลที่มีความหนาแน่น
เป็น $\rho(r)$ และพันธะแบบ ϵ_0 และ βJ

... (24)

เนื่องจากพลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์ประกอบด้วยส่วนที่ขึ้นกับอุณหภูมิ และส่วนที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ โดยทุกพันธะมีความแรงเป็น βJ เท่ากัน เราพิจารณาส่วนที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ (hard core part) ซึ่งจะไม่มีการรบกวนระหว่างโมเลกุลทั้งสอง โดยพลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์ส่วนที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิหาได้จากโมเลกุลภายในแลตทิซทั้งหมด N โมเลกุล เราจะนำเอาโมเลกุลทั้งหมด N โมเลกุล ไปใส่ลงในแลตทิซที่มี L ตำแหน่ง จะมีจำนวนวิธีทั้งหมดเป็น $\binom{L}{N}$ หรือ $\frac{L!}{(L-N)!N!}$ วิธี

ดังนั้นพลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์ส่วนที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ คือ

$$-\beta F_{\text{ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ}} = \ln \frac{L!}{(L-N)!N!}$$

โดยใช้การประมาณแบบสเตอริงส์ และ $\frac{N}{L} = \rho$ จะได้ว่า

$$-BF_{\text{ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ}} = - \sum_{r=1}^L [\rho \ln \rho + (1-\rho) \ln (1-\rho)] \quad \dots (25)$$

ดังนั้นพลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์เขียนได้เป็น

$$- \frac{BF}{L} = - [\rho \ln \rho + (1-\rho) \ln (1-\rho)] + \text{ผลรวมทั้งหมดของแผนภาพที่เชื่อมต่อกัน}$$

ด้วยพันธะตั้งแต่หนึ่งพันธะหรือมากกว่า
หนึ่งพันธะขึ้นไป โดยแผนภาพเหล่านี้
ประกอบด้วยโมเลกุลที่มีความหนาแน่น
 $\rho(r)$ และพันธะแบบ f_0 และ βJ

$$\dots (26)$$

พิจารณาแผนภาพที่มีโมเลกุลเดียวหรือหลายโมเลกุล โดยมีเส้นประยื่นออกมา

ดังแสดงในภาพประกอบ 9

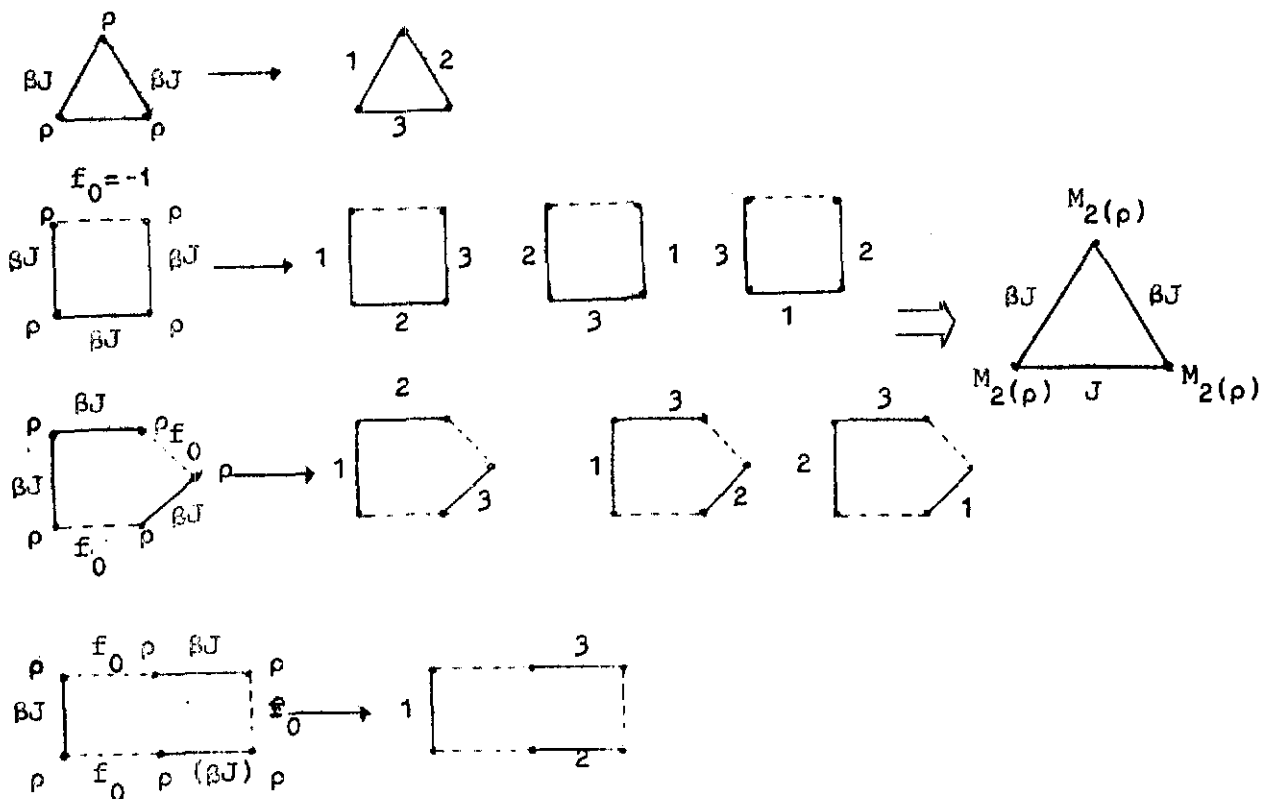
$$(-1)^2 + (-1)^3 + (-1)^3 + (-1)^4 = 0$$

ภาพประกอบ 9 แสดงลักษณะของแผนภาพที่มีเส้นประยื่นออกมาจากวงกลม

ภาพประกอบ 9 แสดงให้เห็นว่า เส้นประเหล่านี้แทนพันธะแบบ $f_0 = -1$ และโมเลกุลที่เชื่อมด้วยเส้นประจะอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน และผลรวมของแผนภาพที่มีเส้นประต้องเป็นศูนย์ แสดงว่าในแต่ละโมเลกุลจะต้องมีพันธะแบบ βJ อย่างน้อยหนึ่งพันธะจึงจะไม่ทำให้ผลรวมของแผนภาพเท่ากับศูนย์ เพราะฉะนั้นพลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์เขียนได้เป็น

$-\frac{\partial F}{L} = -[p \ln p + (1-p) \ln (1-p)] +$ ผลรวมทั้งหมดของแผนภาพที่มีพื้นระเดียว
 และมากกว่าหนึ่งพื้นระ ซึ่งประกอบด้วย
 บอนต์แบบ ε_0 และ βJ และโมเลกุลมี
 ความหนาแน่นเป็น $p(r)$ โดยแต่ละโมเลกุล
 จะต้องมีพื้นระแบบ βJ ขึ้นออกมาอย่างน้อย
 หนึ่งพื้นระ ... (27)

จากสมการ (27) พบว่า แผนภาพแต่ละแผนภาพประกอบด้วยทั้ง ε_0 และ βJ
 โดยแต่ละโมเลกุลมีความหนาแน่นเป็น $p(r)$ และพื้นระแบบ βJ ขึ้นออกมาอย่างน้อย
 หนึ่งพื้นระ ดังนั้นถ้าพิจารณาแผนภาพ  ที่ประกอบด้วย ε_0 และ βJ อย่างน้อย
 หนึ่งพื้นระ จะได้ว่า



ภาพประกอบ 10 แสดงแผนภาพที่ยุบลงมาอยู่ตำแหน่งเดียวกันได้

ภาพประกอบ 10 แสดงการยุบแผนภาพลงมาอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน โดยแผนภาพทั้งสี่ชุดนี้มีพันธะแบบ βJ อยู่สามพันธะเหมือนกัน และมีค่าเท่ากับ $(\beta J)^3$ แต่แผนภาพสามเหลี่ยมที่มีโมเลกุลอยู่สามตัวมีค่าเท่ากับ $\rho^3(\beta J)^3$ แผนภาพสี่เหลี่ยมที่มีโมเลกุลอยู่สี่ตัว และ f_0 หนึ่งพันธะ มีค่าเท่ากับ $f_0 \rho^4(\beta J)^3$ แผนภาพห้าเหลี่ยมที่มีโมเลกุลอยู่ห้าตัว และ f_0 สองพันธะ มีค่าเท่ากับ $f_0^2 \rho^5(\beta J)^3$ แผนภาพหกเหลี่ยมที่มีโมเลกุลอยู่หกตัว และ f_0 สามพันธะ มีค่าเท่ากับ $f_0^3 \rho^6(\beta J)^3$ ดังนั้นจากความสัมพันธ์ดังกล่าวข้างต้นผลรวมของแผนภาพประกอบที่ 10 จะได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
 & \begin{array}{c} \triangle \\ \rho^3(\beta J)^3 \end{array} + 3 \begin{array}{c} \square \\ 3f_0\rho^4(\beta J)^3 \end{array} + 3 \begin{array}{c} \text{pentagon} \\ 3f_0^2\rho^5(\beta J)^3 \end{array} + 3 \begin{array}{c} \text{hexagon} \\ f_0^3\rho^6(\beta J)^3 \end{array} = \begin{array}{c} \triangle \\ M_2(\rho) \end{array} \\
 & \begin{array}{c} \triangle \\ M_2(\rho) \end{array} = \rho^3(\beta J)^3 + 3f_0\rho^4(\beta J)^3 + 3f_0^2\rho^5(\beta J)^3 + f_0^3\rho^6(\beta J)^3 \quad (f_0 = 1) \\
 & = (\beta J)^3 \{ \rho^3 - 3\rho^4 + 3\rho^5 - \rho^6 \} \quad \dots (28)
 \end{aligned}$$

จากความสัมพันธ์ที่ได้ตามสมการที่ (28) เมเจอร์ แฟร์เรล และซอมเมอร์เฟลด์ (Meijer, Farrell and Sommerfeldt. 1971 : 115) ได้กำหนดค่าขึ้นมาค่าหนึ่งเพื่อใช้แทน $(\rho^3 - 3\rho^4 + 3\rho^5 - \rho^6)$ ซึ่งเท่ากับ $M_2^3(\rho)$ โดยเรียก $M_2(\rho)$ นี้ว่า ตัวประกอบน้ำหนัก (weight factor) และเมเจอร์ แฟร์เรล และซอมเมอร์เฟลด์ ได้แสดงการพิสูจน์สูตรทั่ว ๆ ไปของ $M_n(\rho)$ ซึ่ง n เป็นจำนวนพันธะที่ยื่นออกมาจากโมเลกุล ได้ดังนี้

$$M_n(p) = \sum_{m=1}^n w_{n,m} p^m \quad \dots (29)$$

$$\text{ซึ่ง } w_{n,m} = (m)w_{n-1,m} - (m-1)w_{n-1,m-1}$$

$$\text{โดย } w_{1,m} = \begin{cases} 1 & \text{เมื่อ } m = 1 \\ 0 & \text{เมื่อ } m \neq 1 \end{cases}$$

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้พิจารณาจำนวนพันธะที่ยื่นออกมาจากโมเลกุลตั้งแต่หนึ่งถึงหกพันธะ ดังนั้น $M_n(p)$ ที่ได้ สามารถเขียนได้เป็น

$$M_1(p) = p$$

$$M_2(p) = p(1-p)$$

$$M_3(p) = p - 3p^2 + 2p^3$$

$$M_4(p) = p - 7p^2 + 12p^3 - 6p^4$$

$$M_5(p) = p - 15p^2 + 50p^3 - 60p^4 + 24p^5$$

$$M_6(p) = p - 31p^2 + 180p^3 - 390p^4 + 360p^5 - 120p^6$$

จากสมการที่ (27) พลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์สามารถเขียนในรูป ผลรวมของแผนภาพที่ประกอบด้วยตัวประกอบน้ำหนัก $M_n(p)$ ได้เป็น

$$\begin{aligned}
-\frac{\beta F}{L} = & -[\rho \ln \rho + (1-\rho) \ln (1-\rho)] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] \\
& + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] \\
& + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] \\
& + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + [\text{---}] + \dots
\end{aligned} \quad \dots (30)$$

จากผลของสมการ (29) และ (30) พลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์ เขียนได้เป็น

$$-\frac{\beta F}{L} = -[\rho \ln \rho + (1-\rho) \ln (1-\rho)] + \sum_{n=1}^6 \sum_{m=2}^{12} C(n,m) \rho^m K^n + o(K)^7 \quad \dots (31)$$

เมื่อ $K = \beta J$ $C(n,m)$ คือสัมประสิทธิ์ของ $\rho^m K^n$

$o(K)^7$ คือผลรวมของแผนภาพที่มีพันธะตั้งแต่เจ็ดพันธะขึ้นไป

ซึ่งจะไม่พิจารณาในการวิจัยนี้

จำนวนวิธีที่บรรจุแผนภาพลงในเฟซเซนเตอร์คิวบิกแลตทิซ

แผนภาพต่าง ๆ ที่นำมาพิจารณาประกอบไปด้วยอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทั้งส่วนที่ขึ้นกับอุณหภูมิและไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ โดยในแต่ละแบบของแผนภาพเหล่านี้สามารถที่จะยุบ (collapse) ให้ผลในการเกิดแผนภาพลดทอนไม่ได้แบบอื่น ๆ ดังแสดงในภาพประกอบที่

11, 12, 13, 14, 15

$$\begin{aligned}
 & \begin{array}{c} i_2 \\ i_1 \square i_3 \\ i_4 \end{array} = \begin{array}{c} i_2 \\ i_1 \square i_3 \\ i_4 \end{array} + \begin{array}{c} i_2 \quad i_3 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_1 \quad i_4 \end{array} + \begin{array}{c} i_1 \quad i_2 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_4 \quad i_3 \end{array} \\
 & \quad + \begin{array}{c} i_4 \quad i_2 \\ i_4 \quad i_3 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_1 \end{array} \\
 & A \left(\begin{array}{c} i_2 \\ i_1 \square i_3 \\ i_4 \end{array} \right) = v \left(\begin{array}{c} i_2 \\ i_1 \square i_3 \\ i_4 \end{array} \right) + \left[v \left(\begin{array}{c} i_2 \\ \text{loop } i_1 \\ i_4 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} i_3 \\ \text{loop } i_4 \end{array} \right) \right. \\
 & \quad \left. - \left(\begin{array}{c} i_1 \quad i_2 \\ \text{loop } i_4 \end{array} \right) \right] + \left[v \left(\begin{array}{c} i_1 \\ \text{loop } i_4 \end{array} \right) v \left(\begin{array}{c} i_2 \\ \text{loop } i_3 \end{array} \right) \right. \\
 & \quad \left. - v \left(\begin{array}{c} i_1 \quad i_2 \\ \text{loop } i_3 \end{array} \right) \right] + \left(\begin{array}{c} i_1 \quad i_2 \\ \text{loop } i_4 \end{array} \right) \\
 & = v \left(\begin{array}{c} i_2 \\ i_1 \square i_3 \\ i_4 \end{array} \right) - v \left(\begin{array}{c} \text{loop } i_1 \end{array} \right) \delta_{i_1, i_2} \delta_{i_1, i_3} \delta_{i_1, i_4}
 \end{aligned}$$

ภาพประกอบ 11 แสดงการยุบแผนภาพลวดทอนไม่ได้ของคลัสเตอร์ 4 โมเลกุล ที่ประกอบด้วย 4 พันธะ

$$\begin{aligned}
& \begin{array}{c} i_3 \quad i_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_2 \quad i_1 \end{array} = \begin{array}{c} i_3 \quad i_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_4 \quad i_1 \end{array} + \sum_{j=1}^5 \begin{array}{c} i_{j+2} \quad i_{j+3} \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_{j+1} \quad i_{j+4} \end{array} + \sum_{j=1}^5 \begin{array}{c} i_{j+2} \quad i_{j+3} \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_{j+1} \quad i_{j+4} \end{array} \\
& A \left(\begin{array}{c} i_3 \quad i_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_2 \quad i_1 \end{array} \right) = v \left(\begin{array}{c} i_3 \quad i_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_4 \quad i_1 \end{array} \right) + \sum_{j=1}^5 \left[v \left(\begin{array}{c} i_{j+1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_j \end{array} \right) - v \left(\begin{array}{c} i_{j+2} \quad i_{j+3} \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_{j+1} \quad i_{j+4} \end{array} \right) \right. \\
& \quad \left. - v \left(\begin{array}{c} i_{j+1} \quad i_{j+2} \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_j \quad i_{j+4} \end{array} \right) - v \left(\begin{array}{c} i_{j+2} \quad i_{j+3} \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_{j+1} \quad i_j \end{array} \right) \right] + \sum_{j=1}^5 \begin{array}{c} i_{j+2} \quad i_{j+3} \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_{j+1} \quad i_{j+4} \end{array} \\
& = v \left(\begin{array}{c} i_3 \quad i_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_4 \quad i_1 \end{array} \right) - \sum_{j=1}^5 v \left(\begin{array}{c} i_j \quad i_{j+3} \\ \diagdown \quad \diagup \\ i_{j+4} \end{array} \right) \delta_{i_j, i_{j+1}} \delta_{i_j, i_{j+2}}
\end{aligned}$$

ภาพประกอบ 12 แสดงการยุบแผนภาพลดทอนไม่ได้ของคลัสเตอร์ 5 โมเลกุล ที่ประกอบด้วย 5 พันธะ

$$\begin{aligned}
 m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} &= m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} + m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} + m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} + m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} + m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} \\
 &+ m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} + m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} + m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} + m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} \\
 A \left(m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} \right) &= v \left(m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} \right) + \delta_{j,l} v \left(m \begin{array}{c} \text{---} j \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} n \text{---} i \end{array} \right) + \delta_{i,n} v \left(m \begin{array}{c} \text{---} l \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} i \end{array} \right) \\
 &- \delta_{k,l} \delta_{i,m} \delta_{m,n} v \left(m \begin{array}{c} \text{---} j \text{---} j \\ | \quad | \\ \text{---} i \end{array} \right)
 \end{aligned}$$

ภาพประกอบ 13 การยุบแผนภาพลดทอนไม่ได้ของคลัสเตอร์ 5 โมเลกุล ที่ประกอบด้วย 6 พันธะ

$$\begin{aligned}
 i_4 \begin{array}{c} i_6 \\ | \\ i_2 \\ | \\ i_1 \end{array} &= i_4 \begin{array}{c} i_6 \\ | \\ i_2 \\ | \\ i_1 \end{array} + \sum_{j=1}^5 i_{j+3} \begin{array}{c} i_{j+4} \\ | \\ i_{j+5} \\ | \\ i_{j+1} \end{array} + i_4 \begin{array}{c} i_6 \\ | \\ i_2 \\ | \\ i_1 \end{array} \\
 &+ i_4 \begin{array}{c} i_6 \\ | \\ i_2 \\ | \\ i_1 \end{array} + \sum_{j=1}^5 i_{j+3} \begin{array}{c} i_{j+4} \\ | \\ i_{j+5} \\ | \\ i_{j+1} \end{array} + i_4 \begin{array}{c} i_6 \\ | \\ i_2 \\ | \\ i_1 \end{array} \\
 &= v \left(i_4 \begin{array}{c} i_6 \\ | \\ i_2 \\ | \\ i_1 \end{array} \right) + \sum_{j=1}^5 \left(i_{j+3} \begin{array}{c} i_{j+4} \\ | \\ i_{j+5} \\ | \\ i_{j+1} \end{array} \right) \delta_{i_{j+1}, i_{j+2}} \delta_{i_{j+2}, i_{j+3}} \\
 &- v \left(\text{---} \right) \delta_{i_1, i_2} \delta_{i_1, i_3} \delta_{i_1, i_4} \delta_{i_1, i_5} \delta_{i_1, i_6}
 \end{aligned}$$

ภาพประกอบ 14 การยุบแผนภาพลดทอนไม่ได้ของคลัสเตอร์ 5 โมเลกุล ที่ประกอบด้วย 6 พันธะ

$$\begin{aligned}
& \begin{array}{c} i_2 \quad i_3 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_1 \text{---} i_4 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_b \quad i_d \end{array} = \begin{array}{c} i_2 \quad i_3 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_1 \text{---} i_4 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_b \quad i_d \end{array} + \sum_{j=1}^b \begin{array}{c} i_{j+3} \\ \bullet \\ i_{j+2} \\ \bullet \\ i_{j+1} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_j \quad i_{j+5} \end{array} + \sum_{j=1}^3 \begin{array}{c} i_{j+3} \quad i_{j+5} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+2} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_j \quad i_{j+6} \end{array} \\
& + \sum_{j=1}^b \begin{array}{c} i_{j+3} \\ \bullet \\ i_{j+2} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+1} \quad i_{j+5} \end{array} + \sum_{j=1}^2 \begin{array}{c} i_{j+3} \quad i_{j+5} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+2} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_j \quad i_{j+6} \end{array} + \sum_{j=1}^b \begin{array}{c} i_{j+3} \quad i_{j+5} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+2} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_j \quad i_{j+6} \end{array} \\
& + \sum_{j=1}^3 \begin{array}{c} i_{j+3} \\ \bullet \\ i_{j+2} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+1} \quad i_{j+5} \end{array} + \sum_{j=1}^b \begin{array}{c} i_{j+3} \\ \bullet \\ i_{j+2} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+1} \quad i_{j+5} \end{array} + \sum_{j=1}^b \begin{array}{c} i_{j+3} \quad i_{j+5} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+2} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_j \quad i_{j+6} \end{array} \\
& + \sum_{j=1}^3 \begin{array}{c} i_{j+3} \quad i_{j+5} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+2} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+1} \quad i_{j+6} \end{array} + \begin{array}{c} i_2 \quad i_3 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_1 \text{---} i_4 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_b \quad i_d \end{array} + \begin{array}{c} i_2 \quad i_3 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_1 \text{---} i_4 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_b \quad i_d \end{array} + \begin{array}{c} i_2 \quad i_3 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_1 \text{---} i_4 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_b \quad i_d \end{array}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A \left(\begin{array}{c} i_2 \quad i_3 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_1 \text{---} i_4 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_b \quad i_d \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{c} i_2 \quad i_3 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_1 \text{---} i_4 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_b \quad i_d \end{array} \right) - \sum_{j=1}^b v \left(\begin{array}{c} i_{j+3} \\ \bullet \\ i_{j+2} \\ \bullet \\ i_{j+1} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_j \quad i_{j+5} \end{array} \right) \delta_{i_j, i_{j+1}} \delta_{i_j, i_{j+2}} \\
&- \sum_{j=1}^3 v \left(\begin{array}{c} i_{j+3} \quad i_{j+5} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+2} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+1} \quad i_{j+6} \end{array} \right) \delta_{i_j, i_{j+3}} - \sum_{j=1}^b v \left(\begin{array}{c} i_{j+3} \\ \bullet \\ i_{j+2} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+1} \quad i_{j+5} \end{array} \right) \delta_{i_j, i_{j+1}} \\
&- \sum_{j=1}^3 v \left(\begin{array}{c} i_{j+3} \\ \bullet \\ i_{j+2} \text{---} i_{j+4} \\ \bullet \quad \bullet \\ i_{j+1} \quad i_{j+5} \end{array} \right) \delta_{i_j, i_{j+3}} \delta_{i_{j+1}, i_{j+4}} \delta_{i_{j+2}, i_{j+5}} \\
&- 2v \left(\begin{array}{c} i_2 \quad i_3 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_1 \text{---} i_4 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_b \quad i_d \end{array} \right) \delta_{i_1, i_2} \delta_{i_3, i_b} \delta_{i_3, i_d} \\
&+ 2v \left(\begin{array}{c} i_1 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_2 \text{---} i_3 \\ \bullet \quad \bullet \\ i_4 \quad i_b \end{array} \right) \delta_{i_1, i_2} \delta_{i_1, i_3} \delta_{i_1, i_4} \delta_{i_1, i_b} \delta_{i_1, i_d}
\end{aligned}$$

ภาพประกอบ 15 การหมุนแผนภาพพหุนามไมไ้ของคลัสเตอร์ 6 โมเลกุล และ 6 พันธะ

จากภาพประกอบ 12, 13, 14, 15 และ 11 คำของ A เป็นผลรวมของจำนวนวิธีทั้งหมดของแผนภาพที่สามารถบรรจุลงในแลตทิซ และ v เป็นจำนวนวิธีเฉพาะของแต่ละแผนภาพ ส่วนผลของแผนภาพที่ลททอนได้จะไม่พิจารณาเพราะเป็นผลมาจากแผนภาพลททอนไม่ได้

วิธีการคำนวณหาจำนวนที่สามารถบรรจุแผนภาพลงในเฟซเซนเตอร์คิวบิก โดยเรายึดตำแหน่งหนึ่งตำแหน่งใดเป็นจุดศูนย์กลาง และลากเส้นไปตามโคออร์ดิเนตต่าง ๆ ที่โมเลกุลวางตัวอยู่ เพื่อให้ได้แผนภาพตามที่เราต้องการ โดยโคออร์ดิเนตต่าง ๆ ที่โมเลกุลตั้งอยู่ของเฟซเซนเตอร์คิวบิกแลตทิซ มีดังนี้

โคออร์ดิเนตสำหรับโมเลกุลที่อยู่ใกล้มากที่สุดอันดับแรก จะมีจำนวน 12 ตำแหน่ง และมีโคออร์ดิเนตเป็น

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right), \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right) \\ & \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}\right), \left(-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(-\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}\right) \\ & \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(0, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right), \left(0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

โคออร์ดิเนตเหล่านี้สามารถเขียนรวมเป็น

$$\left(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0\right), \left(\pm \frac{1}{2}, 0, \pm \frac{1}{2}\right) \text{ และ } \left(0, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\right)$$

โคออร์ดิเนตสำหรับโมเลกุลที่อยู่ใกล้มากที่สุดอันดับสอง มีจำนวน 6 ตำแหน่ง และมีโคออร์ดิเนตเป็น

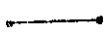
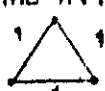
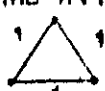
$$\left(\pm 1, 0, 0\right), \left(0, \pm 1, 0\right) \text{ และ } \left(0, 0, \pm 1\right)$$

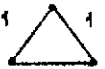
โคออร์ดิเนตสำหรับโมเลกุลที่อยู่ใกล้มากที่สุดอันดับสาม มี 24 ตำแหน่ง แสดงด้วยโคออร์ดิเนตดังนี้

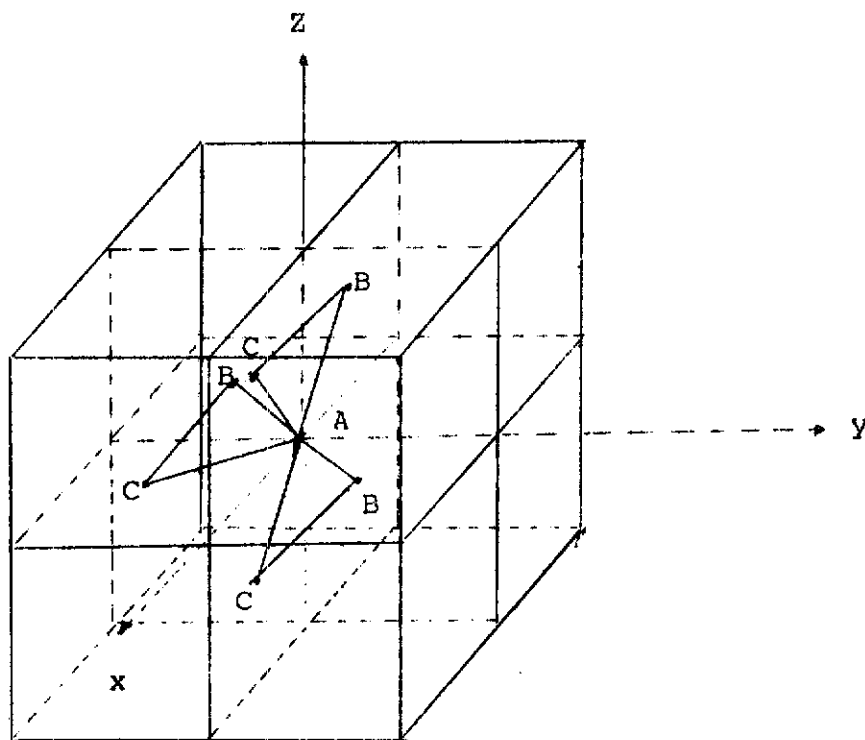
$$\left(\pm 1, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\right), \left(\pm \frac{1}{2}, \pm 1, \pm \frac{1}{2}\right) \text{ และ } \left(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \pm 1\right)$$

โคออร์ดิเนตสำหรับโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันอันดับที่สี่ มี 12 ตำแหน่ง แสดงโคออร์ดิเนต ดังนี้

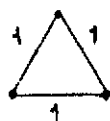
$$(\pm 1, \pm 1, 0), (0, \pm 1, \pm 1) \text{ และ } (\pm 1, 0, \pm 1)$$

ดังนั้นแผนภาพต่าง ๆ ที่เราต้องการบรรจุลงในเฟซเช่นเตอรทิวบิก มีดังนี้ เช่น แบบจำลองแผนภาพ  สามารถบรรจุลงในเฟซเช่นเตอรทิวบิกได้ 12, 6, 24 และ 12 วิธี สำหรับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดอันดับหนึ่ง สอง สาม และสี่ ตามลำดับ พิจารณาแบบจำลองแผนภาพ  ถ้าความแรงของอันตรกิริยาแต่ละด้าน เป็น  แสดงว่า อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดอันดับหนึ่งมีอยู่ 3 พันธะ ดังนั้นด้านแต่ละด้านของรูปสามเหลี่ยมด้านเท่ายาว $1/\sqrt{2}$ หน่วย แต่ถ้าเรากำหนดแผนภาพ เป็น  แสดงว่าอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดอันดับหนึ่งมีอยู่ 2 พันธะ และอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันสองมีอยู่ 1 พันธะ และมีด้านยาวเท่ากับ 1 หน่วย วิธีการบรรจุแผนภาพพิจารณาจากภาพประกอบที่ 16 โดยให้โมเลกุลที่จุด A เป็น จุดศูนย์กลางลากเส้นตรงจาก A ไปยังโมเลกุลที่จุด B โค ๆ ให้เส้นตรง AB มีขนาดยาว เป็น $1/\sqrt{2}$ หน่วย พบว่าลากเส้นได้ทั้งหมด 12 เส้น และใช้โมเลกุลที่จุด B ลากไปยัง โมเลกุลที่จุด C โค ๆ โดยให้เส้นตรง BC มีขนาดยาว $1/\sqrt{2}$ หน่วย พบว่าสามารถ ลากเส้นได้ 4 เส้น จากนั้นจากจุด C ให้ลากเส้นกลับมายังจุด A เดิม โดยให้เส้นตรง CA มีขนาดยาว $1/\sqrt{2}$ หน่วย เช่นกัน พบว่าสามารถลากเส้นตรง CA ได้เพียง 1 วิธี

จากวิธีการดังกล่าวข้างต้นสามารถบรรจุแผนภาพ  ลงในเฟซเช่นเตอรทิวบิกแลตทิซได้ $12 \cdot 4 \cdot 1 = 48$ วิธี และในทำนองเดียวกัน แผนภาพอื่น ๆ ก็เช่นเดียวกัน ที่เราต้องนำลงบรรจุในเฟซเช่นเตอรทิวบิกแลตทิซ ซึ่งในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ใช้ผลการ คำนวณจำนวนวิธีที่จะบรรจุแผนภาพของ ทรงศรี วิมลวิชัย (Vimolvanich. 1973 : 66)



ภาพประกอบ 16 แสดงวิธีบรรจุแผนภาพ



ลงในเฟสเช่นเตอร์คิวบิกแลตทิซ

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ค.ศ. 1960 ดอมบ์ (Domb. 1960 : 245) "ให้หาค่าพลังงานภายในวิกฤตของแบบจำลองไอซิง ชนิดซิมเปิลคิวบิกแลตทิซ-การบีบในสองมิติ" "ให้หาค่าพลังงานภายในวิกฤตที่แน่นอน คือ $-E_C/J = 1.4142136$ ดอมบ์และฮิลลีย์ (Domb and Hilley. 1962 : 506) "ให้หาค่าพลังงานภายในวิกฤตของแบบจำลองไอซิงโดยการประมาณค่าแบบพาเทห์ (Pade' approximation) "ให้หาค่าพลังงานภายในวิกฤตเป็น $\frac{E_\infty - E_C}{kT_C} = \frac{2.23}{q}$ เมื่อ q คือจำนวนเลขโคออร์ดิเนชัน ดอมบ์และดัลตัน (Domb and Dalton. 1966 : 859) "ให้หาค่าพลังงานภายในวิกฤตของแบบจำลองไอซิง โดยใช้การประมาณค่าแบบเอกซ์ตราโพลีเลต (extrapolation) "ให้หาค่าพลังงานภายใน ณ บริเวณวิกฤต

มีค่าเท่ากับ $\frac{E_{\infty} - E_C}{kT_C} = \frac{1.9}{q}$ ดาลตันและวูด (Dalton and Wood. 1969 : 1271)

ได้ศึกษาค่าพลังงานภายใน ณ บริเวณวิกฤตโดยวิธีการอินทิเกรตค่าความร้อนจำเพาะที่
ปริมาตรคงที่ ดังสมการ $\frac{E_{\infty} - E_C}{kT_C} = \frac{1}{K} \int_1^{\infty} C_V dt$ และใช้การประมาณค่าแบบพหุภาคี
เพื่อหาค่าดัชนีวิกฤต (α) จากอนุกรมของพลังงานภายใน ไชคส์ กอนท์ โรเบิร์ต และ
ไวเลส (Sykes, Gaunt, Roberts and Wyles. 1972 : 624) ได้ประมาณค่า
วิกฤตของพลังงานโดยใช้ค่าดัชนีวิกฤต $\alpha = \frac{1}{8}$ ซึ่งได้จากการกระจายอุณหภูมิสูง ๆ ของ
อนุกรมความร้อนจำเพาะของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาซ ชนิดเพชเชนเคอร์คิวบิกใน
สามมิติ และพบว่า ณ บริเวณจุดวิกฤต $-E_C/J = 1.4845 \pm 0.0003$

ฟาร์เรล ฟาวิน ชูลลิแวน วิมลวนิชย์ และ พอลเมเยอร์ (Farrell, Favin,
Sullivan, Vimolvanich and Paul Meijer. 1978 : 19) ได้ศึกษาศักย์เคมี
โดยวิธีดีฟเฟอเรนเชียล พลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์เทียบกับความหนาแน่นของอนุภาคเมื่อ
อุณหภูมิคงที่ ดังสมการ $\beta\mu = \frac{\partial}{\partial \rho} (\beta F/L)$ และหาเส้นโค้งของการอยู่ร่วมกัน เมื่อ
 $\mu = \mu_C$

วิธีดำเนินการและการวิเคราะห์ผล

การศึกษาค่าพลังงานภายใน และศักย์เคมี ของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-ก๊าซ ชนิดเพชเชนเตอร์คิวบิกในสามมิติ สามารถศึกษาได้จากพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-ก๊าซ ชนิดเพชเชนเตอร์คิวบิกในสามมิติ ดังแสดงในสมการ (31)

จากสมการ (31) ค่าสัมประสิทธิ์ของ $\rho^{m,n}$ ของ F.C.C. (1,0,0,0), F.C.C. (1,1,0,0), F.C.C. (1,1,1,0) และ F.C.C. (1,1,1,1) แสดงในตาราง 1, 2, 3 และ 4 ตามลำดับ

ตาราง 1 แสดงสัมประสิทธิ์ $C(n,m)$ ของ $\rho^{m,n}$ ที่ได้จากการกระจายอนุกรมคลัสเตอร์ของ F.C.C. (1,0,0,0)

n \ m	C(n,m)					6
	1	2	3	4	5	
2	6	3	1	0.25	0.05	0.00833
3		-6	2	8.5	8.5	5.434
4		3	-11	-34.25	-10.75	49.25833
5			12	57	-75	-566.5
6			-4	-54	285.4	2749
7				30	-468	-8023
8				-7.5	423	14665.75
9					-204	-16800
10					40.8	11720
11						-4560
12						760

ตาราง 2 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ $C(n,m)$ ของ $p^m x^n$ ที่ได้จากการกระจายอนุกรม
กัลสเตอร์ ของ F.C.C. (1,1,0,0)

n \ m	C(n,m)					
	1	2	3	4	5	6
2	9	4.5	1.5	0.375	0.075	0.0125
3		9	11	24.75	22.75	14.225
4		4.5	-40.5	-40.875	178.875	500.6375
5			42	-64.5	-1090.5	-1834.75
6			-14	186	2038.1	2035
7				-141	-2682	-827.5
8				35.25	1939.5	1618.375
9					-846	-3900
10					169.2	3739
11						-1614
12						269

ตาราง 3 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ $C(n,m)$ ของ $\rho^n K^n$ ที่ได้จากการกระจายอนุกรม
 คลัสเตอร์ของ F.C.C. (1,1,1,0)

n \ m	C(n,m)					
	1	2	3	4	5	6
2	21	10.5	3.5	0.875	0.175	0.029166
3		-21	103	173.75	149.75	87.191671
4		10.5	-326.5	1180.625	6247.375	12140.1541
5			330	-6298.5	-1102.5	139830.2508
6			-110	10062	-86151.5	-494007.004
7				-6825	225582	-423141.489
8				1705.25	-245674.5	3791876.86
9					126186	-6595099.98
10					-25237.2	5474058.99
11						-2355493.99
12						377548.999

ตาราง 4 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ $C(n,m)$ ของ $\rho^n K^n$ ที่ได้จากการกระจายอนุกรมคัสเคอร์
ของ F.C.C. (1,1,1,1)

n \ m	C(n,m)					
	1	2	3	4	5	6
2	27	13.5	4.5	1.125	0.225	0.0375
3		-27	183	299.25	255.75	155.175
4		13.5	-571.5	3351.375	15277.125	29118.8
5			576	-16114.5	28907	539600
6			-192	25227	-365585.2	-975004.25
7				-17019	859022	-6367855.5
8				4254.75	907158.5	25538629.12
9					461602	-39495945
10					-92320.4	31431709
11						-12835920
12						2139320

พลังงานภายใน

พิจารณาค่าของพลังงานภายในของแบบจำลองไอซิ่งแลตทิซ-กาซ ชนิดเพชเชนเตอร์
กิวบิก จากสูตร

$$\frac{EK}{L} = \frac{\partial}{\partial K} (\beta F/L) \quad \dots (31)$$

จากสมการ (32) คิวเพอเรนซีเอทพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์เทียบกับอุณหภูมิ
และพิจารณา ณ บริเวณวิกฤต ซึ่งความหนาแน่นจะเท่ากับค่าความหนาแน่นวิกฤตและมีค่าเท่ากับ $\frac{1}{2}$
จะหาค่าอนุกรมพลังงานภายใน ดังนี้

$$-\frac{EK}{L} \{F.C.C.(1,0,0,0)\} = 1.5K + 0.375K^2 + 0.375K^3 + 0.507812K^4 \\ + 0.78125K^5 + 1.298089K^6 \quad \dots (33)$$

$$-\frac{EK}{L} \{F.C.C.(1,1,0,0)\} = 2.25K + 0.5625K^2 + 0.9375K^3 + 2.23828125K^4 \\ + 5.8203K^5 + 16.204395K^6 \quad \dots (34)$$

$$-\frac{EK}{L} \{F.C.C.(1,1,1,0)\} = 5.25K + 1.3125K^2 + 5.8125K^3 + 37.8484K^4 \\ + 285.5913K^5 + 2622.573K^6 \quad \dots (35)$$

$$-\frac{EK}{L} \{F.C.C.(1,1,1,1)\} = 6.75K + 1.6875K^2 + 9.84375K^3 + 85.605469K^4 \\ + 784.2405K^5 + 10944.0494K^6 \quad \dots (36)$$

แต่เนื่องจากในหนึ่งหน่วยปริมาตรของแบบจำลองไอซิ่งชนิดเพชเชนเตอร์กิวบิก ประกอบด้วย
สี่โมเลกุล ดังนั้นพบว่าที่ $K = \frac{1}{4T}$ เมื่อพิจารณาสี่โมเลกุลจะมีค่าเป็น $K = \frac{4}{T}$ และนำค่า
 $K = \frac{4}{T}$ แทนลงในสมการ (33), (34), (35), (36) จะหาค่าพลังงานภายในต่อหนึ่งหน่วย
ปริมาตร ดังต่อไปนี้

$$-EK \{F.C.C.(1,0,0,0)\} = 6K + 6K^2 + 24K^3 + 129.999K^4 + 800K^5 + 5316.9725K^6 \dots (37)$$

$$-EK \{F.C.C.(1,1,0,0)\} = 9K + 9K^2 + 60K^3 + 573K^4 + 5960K^5 + 66373.2019K^6 \dots (38)$$

$$-EK \{F.C.C.(1,1,1,0)\} = 21K + 21K^2 + 372K^3 + 9689.19K^4 + 271965.49K^5 + 8187870.02K^6 \dots (39)$$

$$-EK \{F.C.C.(1,1,1,1)\} = 27K + 27K^2 + 630K^3 + 21915K^4 + 803062.275K^5 + 31655150.59K^6 \dots (40)$$

เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้อนันต์ อนุกรมของพลังงานภายใน (E_∞ หรือ E_0) จะมีค่าเป็น $T \rightarrow \infty$ $K \rightarrow 0$

$$E_0 \{F.C.C.(1,0,0,0)\} = -6 \dots (41)$$

$$E_0 \{F.C.C.(1,1,0,0)\} = -9 \dots (42)$$

$$E_0 \{F.C.C.(1,1,1,0)\} = -21 \dots (43)$$

$$E_0 \{F.C.C.(1,1,1,1)\} = -27 \dots (44)$$

ดังนั้นเราสามารถจัด พลังงานภายในในรูปของ $\frac{E_0 - E}{kT}$ ดังแสดงตารางที่ 5

ตาราง 5 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ a_n ของ K^n จากสมการ $\frac{E_0 - E}{kT} = \sum_{n=0}^6 a_n K^n$
ของแบบจำลองไอซิงแลทธิกาชชนิดเพชเชนเตอร์คิวบิก

F.C.C. (J_1, J_2, J_3, J_4)	a_n				
	K^2	K^3	K^4	K^5	K^6
F.C.C.(1,0,0,0)	6	24	130	800	5316.9725
F.C.C.(1,1,0,0)	9	60	573	5960	66373.2019
F.C.C.(1,1,1,0)	21	372	9689.19	271965.49	8187870.02
F.C.C.(1,1,1,1)	27	630	21915	803062.275	31655150.59

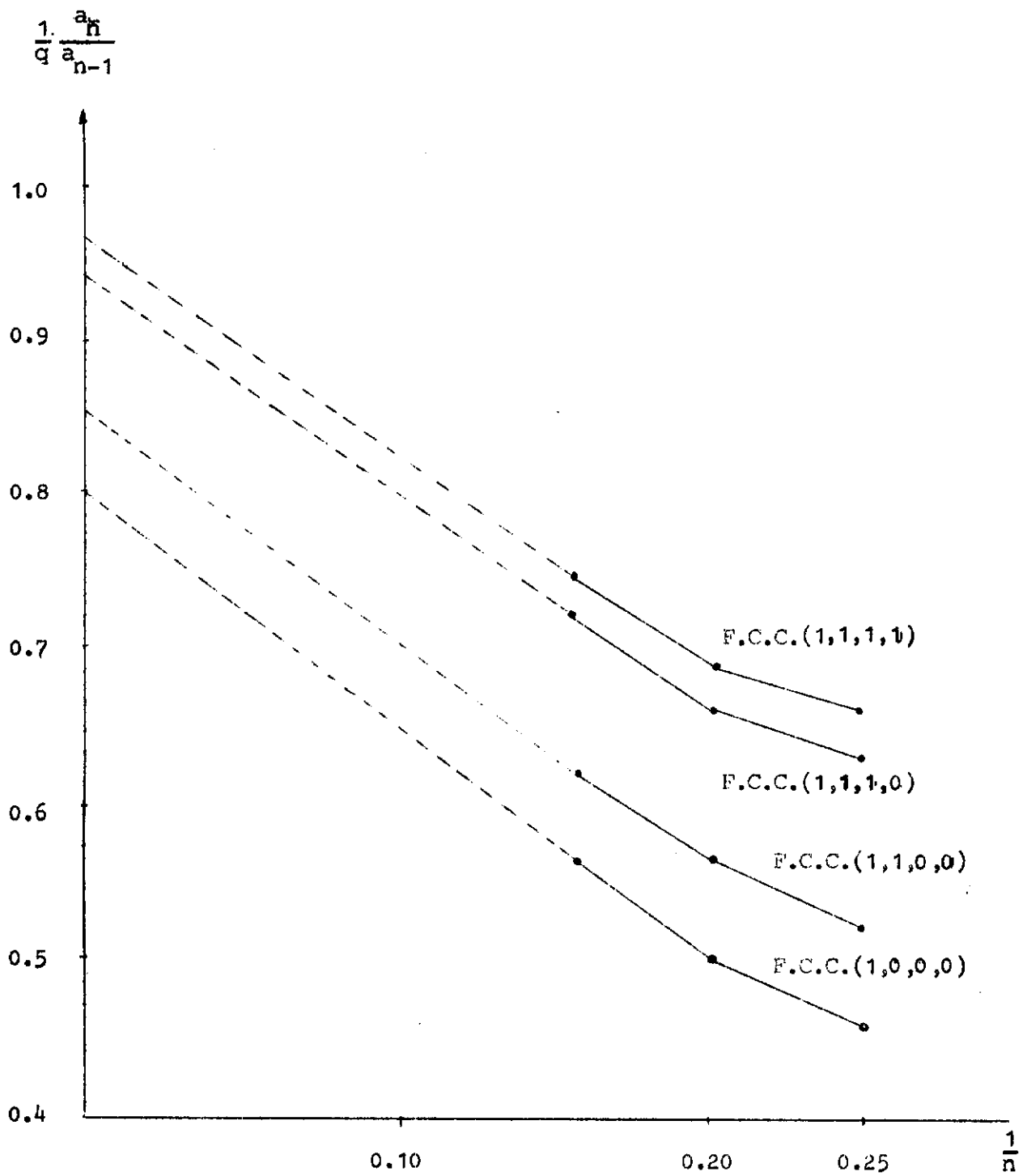
เนื่องจากสัมประสิทธิ์ของ K^n ของค่าพลังงานภายในมีค่าเป็นบวกทั้งหมด ดังนั้น
เราจะใช้เอ็กซ์ตราโพลี ทาค้าวิกฤต K_c ของอนุกรมพลังงานภายใน ซึ่งเป็นวิธีการหาตัว
รัศมีของการลู่เข้า (radius of convergence) ของอนุกรม ซึ่ง

$$\frac{1}{K_c} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_n}{a_{n-1}}$$

K_c คือรัศมีของการคอนเวอร์เจนซ์ หรือค่าวิกฤตของอนุกรม

โดยนำค่าสัมประสิทธิ์ของ K^n ของอนุกรมพลังงานภายในมาเขียนกราฟระหว่าง

$\frac{1}{q} \frac{a_n}{a_{n-1}}$ กับ $\frac{1}{n}$ เมื่อ q คือเลขโคออร์ดิเนชัน จะได้กราฟดังภาพประกอบ 18



ภาพประกอบ 17 กราฟของความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{q} \left(\frac{a_n}{a_{n-1}} \right)$ กับ $\frac{1}{n}$

จากภาพประกอบ 18 เราจะได้ค่าวิกฤต K_C 4 ค่า และแทนค่าวิกฤต K_C ลงในตารางที่ 5 จะได้ค่าพลังงานภายในวิกฤต ซึ่งอยู่ในรูป $\frac{E_0 - E_C}{kT_C}$ ดังแสดงในตาราง 6

ตาราง 6 แสดงค่า K_C และค่าพลังงานภายในวิกฤตของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-ก๊าซ ชนิดเฟซเซนเทอร์คิวบิก

F.C.C. (J_1, J_2, J_3, J_4)	q	K_C	$\frac{E_0 - E_C}{kT_C}$
F.C.C. (1,0,0,0)	12	0.10416	0.1241
F.C.C. (1,1,0,0)	18	0.064599	0.0753
F.C.C. (1,1,1,0)	42	0.025809	0.0302
F.C.C. (1,1,1,1)	54	0.019648	0.0227

ศักย์เคมีที่อุณหภูมิคงที่

ศักย์เคมีที่อุณหภูมิคงที่ของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-ก๊าซ ชนิดเฟซเซนเทอร์คิวบิก
พิจารณาได้จากสูตร

$$\beta\mu = \frac{\partial}{\partial p} (\beta F/L)_T \quad \dots (45)$$

เมื่อแทนค่าพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ที่ได้จากสมการ (31) ลงในสมการ (45)
โดยพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลที่อยู่ใกล้ที่สุดอันดับที่หนึ่ง F.C.C. (1,0,0,0)
และอันดับที่สอง F.C.C. (1,1,0,0) ได้ค่าอนุกรมศักย์เคมี ดังนี้

$$\begin{aligned}
\beta \mu \{ (F.C.C.(1,0,0,0)) \} &= \ln p / (1-p) - 12pK - (6p-18p^2+12p^3)K^2 \\
&- (2p+6p^2-44p^3+60p^4-24p^5)K^3 - (0.5p+25.5p^2-137p^3+285p^4 \\
&- 324p^5+210p^6-60p^7)K^4 - (0.1p+25.5p^2-43p^3-375p^4+1712.4p^5 \\
&- 3276p^6+3384p^7-1836p^8+408p^9)K^5 - (0.01666p+16.4502p^2 \\
&+ 197.0332p^3-2832.5p^4+16494p^5-56161p^6+117326p^7-151200p^8 \\
&+ 117200p^9-50160p^{10}+9120p^{11})K^6 \dots (46)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\beta \mu \{ (F.C.C.(1,1,0,0)) \} &= \ln p / (1-p) - 18pK - (9p-27p^2+18p^3)K^2 \\
&- (3p+33p^2-162p^3+210p^4-84p^5)K^3 - (0.75p+74.25p^2-163.5p^3 \\
&- 322.5p^4+1116p^5-987p^6+282p^7)K^4 - (1.5p+68.25p^2+715.14p^3 \\
&- 5452.5p^4+13848.6p^5-18774p^6+15516p^7-7614p^8+1692p^9)K^5 \\
&- (0.025p+42.675p^2+2002.55p^3-9173.75p^4+12210p^5-5792.5p^6 \\
&+ 12947p^7-35100p^8+37390p^9-17754p^{10}+3228p^{11})K^6 \dots (47)
\end{aligned}$$

$$\text{กำหนดให้ } \mu = \mu_c = \sum_{i=1}^2 (z_i J_i / 2) = \frac{z_1 J_1}{2} + \frac{z_2 J_2}{2}$$

ซึ่ง z_i คือ จำนวนของแลตทิซไซต์ที่ i และสองตามลำดับ

$$\text{ดังนั้น } \beta \mu_c \{ (F.C.C.(1,0,0,0)) \} = -6K \dots (48)$$

$$\text{และ } \beta \mu_c \{ (F.C.C.(1,1,0,0)) \} = -9K \dots (49)$$

$$\text{โดยที่ } \beta (\mu - \mu_c) = 0$$

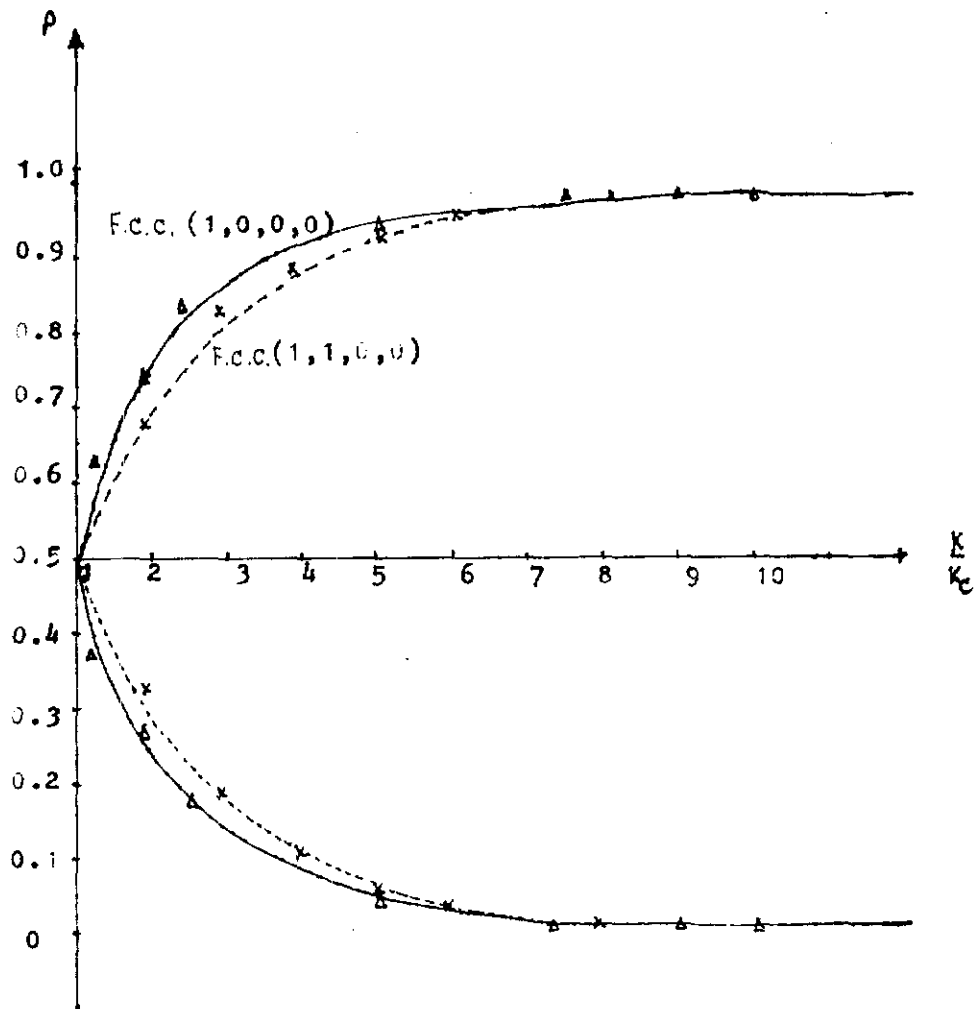
นำสมการ (46) สมการ (48) จะได้ผลดังนี้

$$\begin{aligned}
0 = B(\mu - \mu_c)\{(F.C.C.(1,0,0,0))\} = & \ln p/(1-p) + 6K - 12pK - (6p - 18p^2 \\
& + 12p^3)K^2 - (2p + 6p^2 - 44p^3 + 60p^4 - 24p^5)K^3 - (0.5p + 25.5p^2 \\
& + 137p^3 + 285p^4 - 324p^5 + 210p^6 - 60p^7)K^4 - (0.1p + 25.5p^2 - 43p^3 \\
& - 375p^4 + 1712.4p^5 - 3276p^6 + 3384p^7 - 1836p^8 + 408p^9)K^5 - (0.01666p \\
& + 16.4502p^2 + 197.0332p^3 - 2832.5p^4 + 16494p^5 - 56161p^6 + 117326p^7 \\
& - 151200p^8 + 117200p^9 - 50160p^{10} + 9120p^{11})K^6 \dots (50)
\end{aligned}$$

และในทำนองเดียวกัน นำสมการ (47) ลบสมการ (49) จะได้ผลดังนี้

$$\begin{aligned}
0 = B(\mu - \mu_c)\{(F.C.C.(1,1,0,0))\} = & \ln p/(1-p) + 9K - 18pK - (9p \\
& - 27p^2 + 18p^3)K^2 - (3p + 33p^2 - 162p^3 + 210p^4 - 84p^5)K^3 - (0.75p \\
& + 74.25p^2 - 163.5p^3 - 322.5p^4 + 1116p^5 - 987p^6 + 282p^7)K^4 - (1.5p \\
& + 68.25p^2 + 715.14p^3 - 5452.5p^4 + 13848.6p^5 - 18774p^6 + 15516p^7 \\
& - 7614p^8 + 1692p^9)K^5 - (0.025p + 42.675p^2 + 2002.55p^3 - 9173.75p^4 \\
& + 12210p^5 - 5792.5p^6 + 12947p^9 - 35100p^8 + 37390p^9 - 17754p^{10} \\
& + 3228p^{11})K^6 \dots (51)
\end{aligned}$$

โดยใช้การวิเคราะห์สมการ (50) และ (51) ด้วยคอมพิวเตอร์ เมื่อ $\frac{K}{K_c}$ เปลี่ยนจาก 1 ถึง ๑๐ จะได้ค่า ρ ณ ตำแหน่งต่าง ๆ จาก 0 ถึง 1 ดังแสดงในภาพประกอบที่ 18



ภาพประกอบ 18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ρ กับ K/K_c

บทย่อ สรุปผล อภิปราย และข้อเสนอแนะ

บทย่อ

ความมุ่งหมายของการวิจัย

เพื่อศึกษาพลังงานภายใน และศักย์เคมี ของแบบจำลองไอซิงแลททิซ-กาซ ชนิด เพซเซเตอร์คิวบิกสามมิติ เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้จุดวิกฤต

วิธีดำเนินการวิจัย

หาอนุกรมพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ของแบบจำลองไอซิงแลททิซ-กาซ ชนิด เพซเซเตอร์คิวบิก โดยวิธีกระจายอนุกรมทศนิยม จากนั้นหาพลังงานภายในและศักย์เคมี ที่จุดวิกฤตที่ จากสูตร

$$\frac{EK}{L} = K \frac{\partial}{\partial K} (\beta F/L)$$

และ

$$\beta \mu = \frac{\partial}{\partial \rho} (\beta F/L)_T$$

อนุกรมของพลังงานภายในที่ได้สามารถนำไปหาค่าวิกฤต K_C และ $\frac{E_0 - E_C}{kT_C}$ และเส้นโค้งของการอยู่ร่วมกันของอนุกรมศักย์เคมี สามารถหาได้โดยมีเงื่อนไขว่า $\mu = \mu_C$

การวิเคราะห์ผล

พิจารณาค่าพลังงานภายในวิกฤต แล้วนำผลที่ได้เปรียบเทียบกับค่าของคอมป์และคาลตัน และพิจารณากราฟความสัมพันธ์ของเส้นโค้งการอยู่ร่วมกัน ระหว่าง ρ กับ K/K_C

สรุปผลการวิจัย

1. การศึกษาพลังงานภายในของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาซ ชนิดเพชเชนเทอร์คิวบิก จะพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลด้วยกันสี่อันดับแรก คือ $F.C.C.(1,0,0,0)$, $F.C.C.(1,1,0,0)$, $F.C.C.(1,1,1,0)$ และ $F.C.C.(1,1,1,1)$

จากการศึกษาค่าพลังงานภายในของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาซ ชนิดเพชเชนเทอร์คิวบิก ทั้งสี่กรณี สามารถสรุปได้ว่า ค่าพลังงานภายในจะเข้าใกล้ค่าใดค่าหนึ่ง เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้ อุณหภูมิวิกฤต สำหรับค่าวิกฤต K_C ของอนุกรมพลังงานภายในจะมีค่าลดลงเมื่ออันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้น เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้โดยคอมบ์และดาลตัน (Domb and Dalton. 1966 : 859) และค่าที่คำนวณได้โดย ทรงศรี วิมลวนิชย์ (Vimolvanich. 1973 : 66) ดังแสดงในตาราง 7

ตาราง 7 แสดงค่าวิกฤต K_C ที่คำนวณได้จากการวิจัยครั้งนี้เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้โดยคอมบ์และดาลตัน และทรงศรี วิมลวนิชย์

$F.C.C.(J_1, J_2, J_3, J_4)$	K_C		
	ค่าที่คำนวณได้จากการวิจัยครั้งนี้	ค่าที่ได้จากการคำนวณของคอมบ์ และดาลตัน	ค่าที่ได้จากการคำนวณของทรงศรี วิมลวนิชย์
$F.C.C.(1,0,0,0)$	0.10416	0.10208	0.1021
$F.C.C.(1,1,0,0)$	0.064599	0.06445	0.0644
$F.C.C.(1,1,1,0)$	0.025809	0.0257	0.0255
$F.C.C.(1,1,1,1)$	0.019648		0.0195

อนุกรมของพลังงานภายในกรณี $F.C.C.(1,1,0,0)$ จากการวิจัยครั้งนี้เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้ของ ดาลตันและวูด (Dalton and Wood. 1969 : 1289) ให้ผลถึงสมการต่อไปนี้

อนุกรมของพลังงานภายในที่คำนวณได้จากการวิจัยครั้งนี้ F.C.C.(1,1,0,0)

$$\frac{E_0 - E_C}{kT_c} = 9K^2 + 60K^3 + 573K^4 + 5960K^5 + 66373.2019K^6 \dots (52)$$

อนุกรมของพลังงานภายในของคาลตันและวูด

$$\frac{E_0 - E_C}{kT_c} = 9K^2 + 60K^3 + 573K^4 + 5960K^5 + 66373.2K^6 \dots (53)$$

สำหรับค่าพลังงานภายในวิกฤต พบว่า จะมีค่าลดลงเมื่ออันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้น โดยเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้ของคอมม์และคาลตัน ดังแสดงในตาราง 8

ตาราง 8 แสดงการเปรียบเทียบค่า $\frac{E_0 - E_C}{kT_c}$ ที่ได้จากการวิจัยครั้งนี้ กับค่าของคอมม์และคาลตัน

F.C.C. (J_1, J_2, J_3, J_4)	$\frac{E_0 - E_C}{kT_c}$	
	ค่าที่คำนวณได้จากการวิจัยครั้งนี้	ค่าที่คำนวณได้ของคอมม์และคาลตัน
F.C.C.(1,0,0,0)	0.1241	0.150
F.C.C.(1,1,0,0)	0.0753	0.098
F.C.C.(1,1,1,0)	0.0302	0.041
F.C.C.(1,1,1,1)	0.0227	

2. การศึกษาศักย์เคมี เมื่อพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลอันดับที่หนึ่ง พบว่าเมื่อ $\frac{K}{K_C} = 1$ ค่าความหนาแน่นจะเท่ากับค่าความหนาแน่นวิกฤต เท่ากับ $\frac{1}{2}$ และเมื่อ $\frac{K}{K_C}$ เข้าใกล้อนันต์ค่าความหนาแน่นจะมีค่าเข้าใกล้ 0 และ 1 ในทำนองเดียวกัน เมื่อพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลเมื่ออันดับเพิ่มมากขึ้น พบว่า จะให้ผลเช่นเดียวกัน ดังแสดงในภาพประกอบ 18

อภิปรายผลการวิจัย

จากการวิจัยค่าพลังงานภายในของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาซ ชนิดเพชเชนเทอร์คิวบิก ที่อันดับแรกพบว่า ค่าวิกฤต K_C ของอนุกรมพลังงานภายใน จะมีค่าลดลงเมื่ออันดับของ อันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในตาราง 7 เมื่อเปรียบเทียบ ค่าวิกฤต K_C ที่คำนวณได้จากการวิจัยครั้งนี้ กับค่าของ คอมป์และคาลตัน และทรวงศรี วิมลวิชัย พบว่า ค่าวิกฤต K_C ของการวิจัยครั้งนี้สูงกว่าของคอมป์และคาลตัน และ ทรวงศรี วิมลวิชัย ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากว่า การวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้พิจารณาจำนวนพันธะ ระหว่างโมเลกุลเพียง 6 พันธะ ในขณะที่ คอมป์และคาลตัน และทรวงศรี วิมลวิชัย พิจารณาจำนวนพันธะระหว่างโมเลกุลถึง 7 พันธะ ทำให้ค่าวิกฤต K_C ที่ได้แตกต่างกัน แสดงว่า ค่าวิกฤต K_C ขึ้นอยู่กับจำนวนพันธะระหว่างโมเลกุล

เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานภายในของการวิจัยครั้งนี้กับของคาลตันและวูด ตามสมการ (52) และ (53) พบว่า ค่าพลังงานภายในวิกฤตมีค่าใกล้เคียงกันมาก คลาดเคลื่อนเพียง 0.398% เท่านั้น และเมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานภายในของการวิจัยครั้งนี้กับของคอมป์และ คาลตัน ตามสมการที่ 8 พบว่า มีค่าแตกต่างกัน ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากว่า ค่าวิกฤต K_C แตกต่างกัน ทำให้มีผลต่อค่าพลังงานภายในวิกฤตแตกต่างกันด้วย

จากการศึกษาอนุกรมศักยภาพเคมีของแบบจำลองไอซิงแลตทิซ-กาซ ชนิดเพชเชนเทอร์คิวบิกสามมิติ เมื่อนำมาเขียนกราฟเส้นโค้งของการอยู่ร่วมกัน โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่าง ρ กับ K/K_C พบว่า เส้นกราฟไอโซเทอร์มของเส้นโค้งของการอยู่ร่วมกันของ F.C.C.(1,0,0,0) และ F.C.C.(1,1,0,0) เมื่อ $\frac{K}{K_C}$ เท่ากับ 1 ค่าความหนาแน่น เท่ากับ $\frac{1}{2}$ และเมื่อ K/K_C เข้าใกล้อนันต์ ค่าความหนาแน่นเข้าใกล้ 0 และ 1 ดังภาพประกอบ 18 เส้นกราฟไอโซเทอร์มของเส้นโค้งของการอยู่ร่วมกันของ F.C.C.(1,0,0,0) จะอยู่สูงกว่า เส้นโค้งของการอยู่ร่วมกันของ F.C.C.(1,1,0,0) ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่า เมื่ออันดับของอันตรกิริยามีค่าเพิ่มมากขึ้น อันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลก็มีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย ทำให้เส้นกราฟมีลักษณะดังภาพประกอบ 18 และสอดคล้องกับผลการทดลองของฟาแรลและคณะ (Farrell and others. 1978 : 19)

ข้อเสนอแนะในการวิจัย

1. ควรศึกษาวิธีการหาอนุกรมพลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์ของแบบจำลองไอซิง แลททิซ-กาซ ชนิดเพชเชนเตอร์คิวบิก โดยวิธีรีนอร์มัลไลเซชัน กรุป และวิธีมอนติคาโล
2. ควรเปรียบเทียบค่าอุณหภูมิศาสตร์ต่าง ๆ เช่น พลังงานภายใน ศักย์เคมี ความร้อนจำเพาะ สภาพอัดได้ ฯลฯ ของแบบจำลองไอซิง กับแบบจำลองไฮเซนเบิร์ก

บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

- บุญเรือง ศรีเหรียญ สภาพัฒน์ของแบบจำลองไอซิงชนิดเฟซเซนเตอร์คิวบิกแลตทิซเมื่อพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลข้างเคียง อันค้ำที่หนึ่ง สอง สาม และสี่
ปริญญาโท กศ.ม. มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร 2525,
110 หน้า อัดสำเนา
- วัลลภ กุลทรัพย์มณี กลศาสตร์อินทรีย์และอินทรีย์กลศาสตร์ของโมเลกุลไอซิงบนเฟซเซนเตอร์คิวบิกแลตทิซ ปริญญาโท กศ.ม. มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ประสานมิตร 2527, 83 หน้า อัดสำเนา
- สมมาตร ชิตยาติ ความร้อนจำเพาะของไอซิงแลตทิซ-กาซในสามมิติ ชนิดเฟซเซนเตอร์คิวบิก เมื่อพิจารณาอันตรกิริยาที่ใกล้ที่สุดสามอันดับแรก ปริญญาโท กศ.ม.
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร 2525, 70 หน้า อัดสำเนา
- Dalton, and C. Domb. "Crystal Statistics with Long - Rang Forces II. Asymptotic Behaviour of the Equivalent Neighbour Model," Proceeding of the Physical Society. 89 : 873 - 891, 1966.
- Dalton, N.W. and D.W. Wood. "Critical Point Behaviour of the Ising Model with Higher - Neighbour Interactions Present," Journal of Mathematical Physics. 10(7) : 1271 - 1302, July 1969.
- Daniel, F. Styer. "A First - Order Phase Transition in the Face - Centered - Cubic Ising Antiferromagnet," Physical Review B. 32(1) : 393 - 399, 1985.
- Domb, C. and M.S. Green. "Phase Transitions and Critical Phenomena III," 1st.ed., London, Academic Press. Inc., 1976. 694 p.
- Farrell, R.A., T Morita and P.H.E. Meijer. "Cluster Expansion for the Ising Model," The Journal of Chemical Physics. 45(1) : 349 - 363, July 1966.
- Farrell, R.A. and Others. "Coexistence Curves for Fourth - Neighbour Ising Model on the Face Centered - Cubic Lattice," Physical Review B. 19(9) : 4703 - 4710, May 1979.
- Farrell, Richard A. and Paul H.E. Meijer. "Compressibility Exponent from Ising to Mean - Field Theories," Physical Review B. 5(9) : 3747 - 3750, May 1972.

- Gaunt, and M.F. Sykes. "Estimation of Critical Indices for the Three - Dimensional Ising Model," Journal of Physics A. 6 : 1517 - 1528, 1973.
- Huang, Kerson. Statistical Mechanics. 1st.ed., London. John Wiley and Sons Inc., 1963. 470 p.
- Philhours, J. "Ising Model with First -, Second -, and Third - Neighbor Interactions," Physical Review B. 4(3) : 929 - 937, 1971.
- Mayer, J.E. and M.G. Mayer. Statistical Mechanics. 1st.ed., John Wiley and Sons, Inc., 1940. 495 p.
- Meijer, P.H.E., R.A. Farrell and E.E. Sommerfeldt. "Cluster Expansion of The Lattice - Gas : Determination of the First Ten High - Temperature Coefficients," Physica. 113 - 127, 1972.
- Stanley, H.E. "Introduction of Transition and Critical Phenomena," 1st.ed., Oxford, Clarendon Press, 1971. 308 p.
- Stephen, G.Brush. "History of the Lenz - Ising Model," Review of Modern Physics. 39(4) : 881 - 893, 1967.
- Vimolvanich, S. "Influence of Long - Rang Potentials of the Critical Behaviour of a Face - centered Cubic lattice Gas," Doctor's thesis, Catholic University, 1973. 66 p. Photocopied.

ศักดิ์ เหมีและพลังงานภายในของแบบจำลองไอซิงในสามมิติ

บทคัดย่อ

ของ

วันชัย รัตนวงษ์

เสนอต่อมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร

เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต

เมษายน 2529

พลังงานภายในของแบบจำลองไอซิงในสามมิติ สามารถหาได้จากการศึกษาเฟสเพอเรนซีเอตพลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์เทียบกับอุณหภูมิ โดยกำหนดให้ความแรงของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลมีค่าเท่ากัน จากผลที่ได้ของพลังงานภายในนำไปวิเคราะห์โดยการเอกซ์ตราโพลที่ความหนาแน่นวิกฤต จะได้ค่าวิกฤต K_C นำค่าวิกฤต K_C ไปหาค่าพลังงานภายในวิกฤต

ศักย์เคมีของแบบจำลองไอซิงสามารถหาได้จากการศึกษาเฟสเพอเรนซีเอตพลังงานอิสระเฮล์มโฮลต์ เทียบกับความหนาแน่น ที่อุณหภูมิคงที่ โดยกำหนดให้ $\mu = \mu_C$ นำผลของอนุกรมศักย์เคมีไปวิเคราะห์ด้วยคอมพิวเตอร์ ทำให้ได้เส้นโค้งของการอยู่ร่วมกัน

CHEMICAL POTENTIAL AND INTERNAL ENERGY
OF ISING MODEL IN THREE DIMENSION

AN ABSTRACT

BY

WANCHAI RATTANAWONG

Presented in partial fulfillment of the requirements
for the Master of education degree
at Srinakharinwirot University
April 1986

The internal energy of three dimensional Ising model, of equal potential strengths, is obtained by differentiating the Helmholtz free energy with respect to temperature. These results of internal energy are analyzed by extrapolation method, at critical density, to yield the critical temperature. The critical internal energies are considered at these critical temperature.

The chemical potential of Ising model is also obtained by differentiating the Helmholtz free energy with respect to density at fixed temperature. At critical chemical potential $\mu = \mu_c$, these series of chemical potentials are analyzed by computer to yield the coexistence curve.