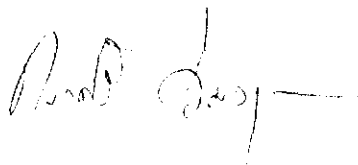


15-16-17
18-19-20
21-22-23
24-25-26
27-28-29
30-31-32
33-34-35
36-37-38
39-40-41
42-43-44
45-46-47
48-49-50
51-52-53
54-55-56
57-58-59
60-61-62
63-64-65
66-67-68
69-70-71
72-73-74
75-76-77
78-79-80
81-82-83
84-85-86
87-88-89
90-91-92
93-94-95
96-97-98
99-100-101
102-103-104
105-106-107
108-109-110
111-112-113
114-115-116
117-118-119
120-121-122
123-124-125
126-127-128
129-130-131
132-133-134
135-136-137
138-139-140
141-142-143
144-145-146
147-148-149
150-151-152
153-154-155
156-157-158
159-160-161
162-163-164
165-166-167
168-169-170
171-172-173
174-175-176
177-178-179
180-181-182
183-184-185
186-187-188
189-190-191
192-193-194
195-196-197
198-199-200
201-202-203
204-205-206
207-208-209
210-211-212
213-214-215
216-217-218
219-220-221
222-223-224
225-226-227
228-229-230
231-232-233
234-235-236
237-238-239
240-241-242
243-244-245
246-247-248
249-250-251
252-253-254
255-256-257
258-259-260
261-262-263
264-265-266
267-268-269
270-271-272
273-274-275
276-277-278
279-280-281
282-283-284
285-286-287
288-289-290
291-292-293
294-295-296
297-298-299
300-301-302
303-304-305
306-307-308
309-310-311
312-313-314
315-316-317
318-319-320
321-322-323
324-325-326
327-328-329
330-331-332
333-334-335
336-337-338
339-340-341
342-343-344
345-346-347
348-349-350
351-352-353
354-355-356
357-358-359
360-361-362
363-364-365
366-367-368
369-370-371
372-373-374
375-376-377
378-379-380
381-382-383
384-385-386
387-388-389
390-391-392
393-394-395
396-397-398
399-400-401
402-403-404
405-406-407
408-409-410
411-412-413
414-415-416
417-418-419
420-421-422
423-424-425
426-427-428
429-430-431
432-433-434
435-436-437
438-439-440
441-442-443
444-445-446
447-448-449
450-451-452
453-454-455
456-457-458
459-460-461
462-463-464
465-466-467
468-469-470
471-472-473
474-475-476
477-478-479
480-481-482
483-484-485
486-487-488
489-490-491
492-493-494
495-496-497
498-499-500
501-502-503
504-505-506
507-508-509
510-511-512
513-514-515
516-517-518
519-520-521
522-523-524
525-526-527
528-529-530
531-532-533
534-535-536
537-538-539
540-541-542
543-544-545
546-547-548
549-550-551
552-553-554
555-556-557
558-559-560
561-562-563
564-565-566
567-568-569
570-571-572
573-574-575
576-577-578
579-580-581
582-583-584
585-586-587
588-589-590
591-592-593
594-595-596
597-598-599
600-601-602
603-604-605
606-607-608
609-610-611
612-613-614
615-616-617
618-619-620
621-622-623
624-625-626
627-628-629
630-631-632
633-634-635
636-637-638
639-640-641
642-643-644
645-646-647
648-649-650
651-652-653
654-655-656
657-658-659
660-661-662
663-664-665
666-667-668
669-670-671
672-673-674
675-676-677
678-679-680
681-682-683
684-685-686
687-688-689
690-691-692
693-694-695
696-697-698
699-700-701
702-703-704
705-706-707
708-709-710
711-712-713
714-715-716
717-718-719
720-721-722
723-724-725
726-727-728
729-730-731
732-733-734
735-736-737
738-739-740
741-742-743
744-745-746
747-748-749
750-751-752
753-754-755
756-757-758
759-760-761
762-763-764
765-766-767
768-769-770
771-772-773
774-775-776
777-778-779
780-781-782
783-784-785
786-787-788
789-790-791
792-793-794
795-796-797
798-799-800
801-802-803
804-805-806
807-808-809
810-811-812
813-814-815
816-817-818
819-820-821
822-823-824
825-826-827
828-829-830
831-832-833
834-835-836
837-838-839
840-841-842
843-844-845
846-847-848
849-850-851
852-853-854
855-856-857
858-859-860
861-862-863
864-865-866
867-868-869
870-871-872
873-874-875
876-877-878
879-880-881
882-883-884
885-886-887
888-889-890
891-892-893
894-895-896
897-898-899
900-901-902
903-904-905
906-907-908
909-910-911
912-913-914
915-916-917
918-919-920
921-922-923
924-925-926
927-928-929
930-931-932
933-934-935
936-937-938
939-940-941
942-943-944
945-946-947
948-949-950
951-952-953
954-955-956
957-958-959
960-961-962
963-964-965
966-967-968
969-970-971
972-973-974
975-976-977
978-979-980
981-982-983
984-985-986
987-988-989
990-991-992
993-994-995
996-997-998
999-1000-1001
1002-1003-1004
1005-1006-1007
1008-1009-1010
1011-1012-1013
1014-1015-1016
1017-1018-1019
1020-1021-1022
1023-1024-1025
1026-1027-1028
1029-1030-1031
1032-1033-1034
1035-1036-1037
1038-1039-1040
1041-1042-1043
1044-1045-1046
1047-1048-1049
1050-1051-1052
1053-1054-1055
1056-1057-1058
1059-1060-1061
1062-1063-1064
1065-1066-1067
1068-1069-1070
1071-1072-1073
1074-1075-1076
1077-1078-1079
1080-1081-1082
1083-1084-1085
1086-1087-1088
1089-1090-1091
1092-1093-1094
1095-1096-1097
1098-1099-1100
1101-1102-1103
1104-1105-1106
1107-1108-1109
1110-1111-1112
1113-1114-1115
1116-1117-1118
1119-1120-1121
1122-1123-1124
1125-1126-1127
1128-1129-1130
1131-1132-1133
1134-1135-1136
1137-1138-1139
1140-1141-1142
1143-1144-1145
1146-1147-1148
1149-1150-1151
1152-1153-1154
1155-1156-1157
1158-1159-1160
1161-1162-1163
1164-1165-1166
1167-1168-1169
1170-1171-1172
1173-1174-1175
1176-1177-1178
1179-1180-1181
1182-1183-1184
1185-1186-1187
1188-1189-1190
1191-1192-1193
1194-1195-1196
1197-1198-1199
1200-1201-1202
1203-1204-1205
1206-1207-1208
1209-1210-1211
1212-1213-1214
1215-1216-1217
1218-1219-1220
1221-1222-1223
1224-1225-1226
1227-1228-1229
1230-1231-1232
1233-1234-1235
1236-1237-1238
1239-1240-1241
1242-1243-1244
1245-1246-1247
1248-1249-1250
1251-1252-1253
1254-1255-1256
1257-1258-1259
1260-1261-1262
1263-1264-1265
1266-1267-1268
1269-1270-1271
1272-1273-1274
1275-1276-1277
1278-1279-1280
1281-1282-1283
1284-1285-1286
1287-1288-1289
1290-1291-1292
1293-1294-1295
1296-1297-1298
1299-1300-1301
1302-1303-1304
1305-1306-1307
1308-1309-1310
1311-1312-1313
1314-1315-1316
1317-1318-1319
1320-1321-1322
1323-1324-1325
1326-1327-1328
1329-1330-1331
1332-1333-1334
1335-1336-1337
1338-1339-1340
1341-1342-1343
1344-1345-1346
1347-1348-1349
1350-1351-1352
1353-1354-1355
1356-1357-1358
1359-1360-1361
1362-1363-1364
1365-1366-1367
1368-1369-1370
1371-1372-1373
1374-1375-1376
1377-1378-1379
1380-1381-1382
1383-1384-1385
1386-1387-1388
1389-1390-1391
1392-1393-1394
1395-1396-1397
1398-1399-1400
1401-1402-1403
1404-1405-1406
1407-1408-1409
1410-1411-1412
1413-1414-1415
1416-1417-1418
1419-1420-1421
1422-1423-1424
1425-1426-1427
1428-1429-1430
1431-1432-1433
1434-1435-1436
1437-1438-1439
1440-1441-1442
1443-1444-1445
1446-1447-1448
1449-1450-1451
1452-1453-1454
1455-1456-1457
1458-1459-1460
1461-1462-1463
1464-1465-1466
1467-1468-1469
1470-1471-1472
1473-1474-1475
1476-1477-1478
1479-1480-1481
1482-1483-1484
1485-1486-1487
1488-1489-1490
1491-1492-1493
1494-1495-1496
1497-1498-1499
1500-1501-1502
1503-1504-1505
1506-1507-1508
1509-1510-1511
1512-1513-1514
1515-1516-1517
1518-1519-1520
1521-1522-1523
1524-1525-1526
1527-1528-1529
1530-1531-1532
1533-1534-1535
1536-1537-1538
1539-1540-1541
1542-1543-1544
1545-1546-1547
1548-1549-1550
1551-1552-1553
1554-1555-1556
1557-1558-1559
1560-1561-1562
1563-1564-1565
1566-1567-1568
1569-1570-1571
1572-1573-1574
1575-1576-1577
1578-1579-1580
1581-1582-1583
1584-1585-1586
1587-1588-1589
1590-1591-1592
1593-1594-1595
1596-1597-1598
1599-1600-1601
1602-1603-1604
1605-1606-1607
1608-1609-1610
1611-1612-1613
1614-1615-1616
1617-1618-1619
1620-1621-1622
1623-1624-1625
1626-1627-1628
1629-1630-1631
1632-1633-1634
1635-1636-1637
1638-1639-1640
1641-1642-1643
1644-1645-1646
1647-1648-1649
1650-1651-1652
1653-1654-1655
1656-1657-1658
1659-1660-1661
1662-1663-1664
1665-1666-1667
1668-1669-1670
1671-1672-1673
1674-1675-1676
1677-1678-1679
1680-1681-1682
1683-1684-1685
1686-1687-1688
1689-1690-1691
1692-1693-1694
1695-1696-1697
1698-1699-1700
1701-1702-1703
1704-1705-1706
1707-1708-1709
1710-1711-1712
1713-1714-1715
1716-1717-1718
1719-1720-1721
1722-1723-1724
1725-1726-1727
1728-1729-1730
1731-1732-1733
1734-1735-1736
1737-1738-1739
1740-1741-1742
1743-1744-1745
1746-1747-1748
1749-1750-1751
1752-1753-1754
1755-1756-1757
1758-1759-1760
1761-1762-1763
1764-1765-1766
1767-1768-1769
1770-1771-1772
1773-1774-1775
1776-1777-1778
1779-1780-1781
1782-1783-1784
1785-1786-1787
1788-1789-1790
1791-1792-1793
1794-1795-1796
1797-1798-1799
1800-1801-1802
1803-1804-1805
1806-1807-1808
1809-1810-1811
1812-1813-1814
1815-1816-1817
1818-1819-1820
1821-1822-1823
1824-1825-1826
1827-1828-1829
1830-1831-1832
1833-1834-1835
1836-1837-1838
1839-1840-1841
1842-1843-1844
1845-1846-1847
1848-1849-1850
1851-1852-1853
1854-1855-1856
1857-1858-1859
1860-1861-1862
1863-1864-1865
1866-1867-1868
1869-1870-1871
1872-1873-1874
1875-1876-1877
1878-1879-1880
1881-1882-1883
1884-1885-1886
1887-1888-1889
1890-1891-1892
1893-1894-1895
1896-1897-1898
1899-1900-1901
1902-1903-1904
1905-1906-1907
1908-1909-1910
1911-1912-1913
1914-1915-1916
1917-1918-1919
1920-1921-1922
1923-1924-1925
1926-1927-1928
1929-1930-1931
1932-1933-1934
1935-1936-1937
1938-1939-1940
1941-1942-1943
1944-1945-1946
1947-1948-1949
1950-1951-1952
1953-1954-1955
1956-1957-1958
1959-1960-1961
1962-1963-1964
1965-1966-1967
1968-1969-1970
1971-1972-1973
1974-1975-1976
1977-1978-1979
1980-1981-1982
1983-1984-1985
1986-1987-1988
1989-1990-1991
1992-1993-1994
1995-1996-1997
1998-1999-2000
2001-2002-2003
2004-2005-2006
2007-2008-2009
2010-2011-2012
2013-2014-2015
2016-2017-2018
2019-2020-2021
2022-2023-2024
2025-2026-2027
2028-2029-2030
2031-2032-2033
2034-2035-2036
2037-2038-2039
2040-2041-2042
2043-2044-2045
2046-2047-2048
2049-2050-2051
2052-2053-2054
2055-2056-2057
2058-2059-2060
2061-2062-2063
2064-2065-2066
2067-2068-2069
2070-2071-2072
2073-2074-2075
2076-2077-2078
2079-2080-2081
2082-2083-2084
2085-2086-2087
2088-2089-2090
2091-2092-2093
2094-2095-2096
2097-2098-2099
2100-2101-2102
2103-2104-2105
2106-2107-2108
2109-2110-2111
2112-2113-2114
2115-2116-2117
2118-2119-2120
2121-2122-2123
2124-2125-2126
2127-2128-2129
2130-2131-2132
2133-2134-2135
2136-2137-2138
2139-2140-2141
2142-2143-2144
2145-2146-2147
2148-2149-2150
2151-2152-2153
2154-2155-2156
2157-2158-2159
2160-2161-2162
2163-2164-2165
2166-2167-2168
2169-2170-2171
2172-2173-2174
2175-2176-2177
2178-2179-2180
2181-2182-2183
2184-2185-2186
2187-2188-2189
2190-2191-2192
2193-2194-2195
2196-2197-2198
2199-2200-2201
2202-2203-2204
2205-2206-2207
2208-2209-2210
2211-2212-2213
2214-2215-2216
2217-2218-2219
2220-2221-2222
2223-2224-2225
2226-2227-2228
2229-2230-2231
2232-2233-2234
2235-2236-2237
2238-2239-2240
2241-2242-2243
2244-2245-2246
2247-2248-2249
2250-2251-2252
2253-2254-2255
2256-2257-2258
2259-2260-2261
2262-2263-2264
2265-2266-2267
2268-2269-2270
2271-2272-2273
2274-2275-2276
2277-2278-2279
2280-2281-2282
2283-2284-2285
2286-2287-2288
2289-2290-2291
2292-2293-2294
2295-2296-2297
2298-2299-2300
2301-2302-2303
2304-2305-2306
2307-2308-2309
2310-2311-2312
2313-2314-2315
2316-2317-2318
2319-2320-2321
2322-2323-2324
2325-2326-2327
2328-2329-2330
2331-2332-2333
2334-2335-2336
2337-2338-2339
2340-2341-2342
2343-2344-2345
2346-2347-2348
2349-2350-2351
2352-2353-2354
2355-2356-2357
2358-2359-2360
2361-2362-2363
2364-2365-2366
2367-2368-2369
2370-2371-2372
2373-2374-2375
2376-2377-2378
2379-2380-2381
2382-2383-2384
2385-2386-2387
2388-2389-2390
2391-2392-2393
2394-2395-2396
2397-2398-2399
2400-2401-2402
2403-2404-2405
2406-2407-2408
2409-2410-2411
2412-2413-2414
2415-2416-2417
2418-2419-2420
2421-2422-2423
2424-2425-2426
2427-2428-2429
2430-2431-2432
2433-2434-2435
2436-2437-2438
2439-2440-2441
2442-2443-2444
2445-2446-2447
2448-2449-2450
2451-2452-2453
2454-2455-2456
2457-2458-2459
2460-2461-2462
2463-2464-2465
2466-2467-2468
2469-2470-2471
2472-2473-2474
2475-2476-2477
2478-2479-2480
2481-2482-2483
2484-2485-2486
2487-2488-2489
2490-2491-2492
2493-2494-2495
2496-2497-2498
2499-2500-2501
2502-2503-2504
2505-2506-2507
2508-2509-2510
2511-2512-2513
2514-2515-2516
2517-2518-2519
2520-2521-2522
2523-2524-2525
2526-2527-2528
2529-2530-2531
2532-2

คณะกรรมการที่ปรึกษาประจำตัวนิสิต และคณะกรรมการสอบได้พิจารณาปัญหานี้น
ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิตของ
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒได้

คณะกรรมการที่ปรึกษา

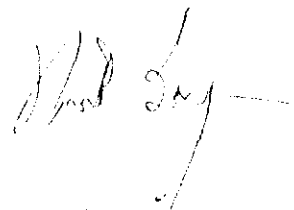


ประธาน

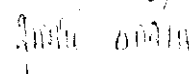


กรรมการ

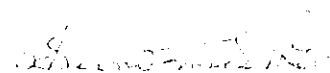
คณะกรรมการสอบ



ประธาน



กรรมการ



กรรมการ

ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความช่วยเหลือและแนะนำอย่างดียิ่งจาก
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทรงศรี วิมลวณิชย์ ประธานกรรมการที่ปรึกษา และผู้ช่วย
ศาสตราจารย์ ดร.สุทัศน์ ยกส้าน กรรมการที่ปรึกษา ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งและ
ขอขอบพระคุณอย่างยิ่ง

สมมาตร ชิตญาติ

สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ	1
ภูมิหลัง	1
ความมุ่งหมายของการวิจัย	5
ข้อตกลงเบื้องต้น	5
ขอบเขตของการวิจัย	5
คำนิยามศัพท์เฉพาะ	6
2 ทฤษฎีและ เอกสารการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
พลังงานของแลตทิซก๊าซแบบไอซิง	8
พาร์ติชันฟังก์ชันและพลังงานอิสระ เฮล์มโฮลต์ซ์	9
เอกสารการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	24
3 วิธีดำเนินการและการวิเคราะห์ผล	27
ขั้นตอนการดำเนินการ	27
หาค่าพลังงานอิสระ เฮล์มโฮลต์ซ์โดยวิธีกระจายอนุกรมแบบคลัสเตอร์	28
หาค่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่	48
หาค่าวิกฤต P_C จากอนุกรมของความร้อนจำเพาะโดยวิธีประมาณค่าแบบ เอกซ์ตราโพลีเลท	50
4 บทย่อ สรุปผล อภิปราย และข้อเสนอแนะ	54
บทย่อ	54
ความมุ่งหมายของการวิจัย	54
วิธีดำเนินการวิจัย	55
การวิเคราะห์ผล	55

บทที่	หน้า
สรุปผลการวิจัย	55
อภิปรายผลการวิจัย	56
ข้อเสนอแนะในการวิจัย	57
บรรณานุกรม	59
ภาคผนวก	62

บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
1 แสดงค่า P_C ของแลตติซกัวชชนิดเฟช เซนเตอร์คิวบิกในกรณีต่าง ๆ	51
2 แสดงค่า P_C ที่คำนวณได้เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณไว้โดยดอมและดอลตัน และวิมลวนิชย์	56

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ

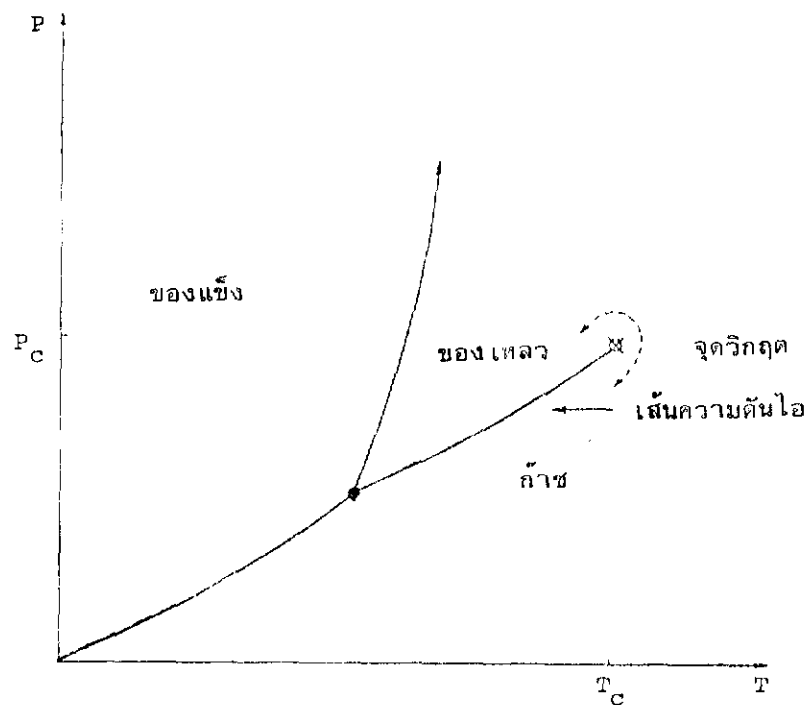
หน้า

1	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของของเหลวและก๊าซ	1
2	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความหนาแน่นของของเหลวและก๊าซ ที่อุณหภูมิน้อยกว่า เท่ากับ และมากกว่าอุณหภูมิวิกฤต	2
3	แสดงแบบจำลองของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงทั้งสามชนิด	6
4	แสดงลักษณะของแผนภาพที่มีเส้นประยื่นออกมาจากวงกลม	7
5	แสดงแผนภาพวงกลมที่ยุบลงมาอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกันได้	18
6	แสดงแผนภาพที่มีสามบอนด์	20
7	แสดงวิธีคำนวณหาจำนวนวิธีที่แผนภาพ  สามารถบรรจุลงในแลตทิซก๊าซ แบบไอซิงชนิด เฟส เซน เดอร์คิวบิก	21
8	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนจำเพาะกับอุณหภูมิ	24
9	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนจำเพาะกับอุณหภูมิที่ความหนาแน่นน้อยกว่า เท่ากับ และมากกว่าความหนาแน่นวิกฤต	25
10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{q} \frac{a_n}{a_n - 1}$ กับ $\frac{1}{n}$	52
11	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{c_V}{Lk}$ กับ $\frac{W}{W_c}$	54

ภูมิหลัง

ปรากฏการณ์เกี่ยวกับพฤติกรรมวิกฤต (critical behavior) ของสารต่าง ๆ ได้มีผู้ศึกษามาเป็นเวลามากกว่าหนึ่งร้อยปีแล้ว โดยในปี ค.ศ. 1869 แอนดรูว์ (Andrew. 1869 : 575) ได้พบจุดวิกฤตของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากการทดลอง ถึงแม้ว่าจะมีปรากฏการณ์ที่น่าสนใจหลายแบบแสดงออกมา เมื่อสารอยู่ที่จุดวิกฤตก็ตามแต่ในที่นี้จะกล่าว เฉพาะพฤติกรรมที่จุดวิกฤตของระบบของเหลว-ก๊าซ เท่านั้น

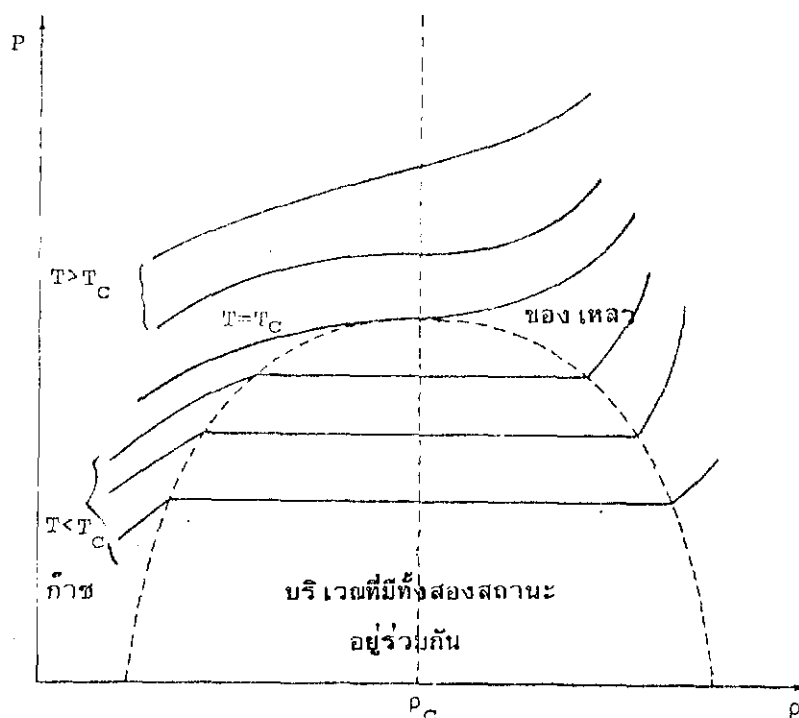
พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรมหภาคทางอุณหพลศาสตร์สามตัว คือ ความดัน ความหนาแน่น และอุณหภูมิของระบบของไหล ภาพประกอบ 1 เป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของของเหลวและก๊าซ



ภาพประกอบ 1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของของเหลวและก๊าซ

จากภาพประกอบ 1 จะเห็นว่าของเหลวและก๊าซจะอยู่ในสถานะสมดุลแยกกันต่างหาก โดยมีเส้นกราฟเส้นหนึ่งกันไว้ เส้นกราฟที่กันนี้เรียกว่า เส้นความดันไอ (vapor-pressure curve) เส้นความดันไอจะสิ้นสุดลงที่จุด ๆ หนึ่ง ซึ่งจุดนี้เรียกว่า จุดวิกฤต (critical point) ณ จุดวิกฤตของเหลวและก๊าซจะมีความดันเท่ากับความดันวิกฤต P_C (critical pressure) และอุณหภูมิเท่ากับ อุณหภูมิวิกฤต T_C (critical temperature) ที่จุดวิกฤตนี้ของเหลวสามารถเปลี่ยนสถานะเป็นก๊าซได้อย่างต่อเนื่องโดยไม่ต้องผ่านเส้นความดันไอ นั่นคือ ของเหลวและก๊าซจะไม่มีการอยู่ในเฟสร่วมกันแต่ประการใด

ถ้าอัดก๊าซที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤตความหนาแน่นของก๊าซจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงค่าเฉพาะค่าหนึ่ง สมมุติเป็น ρ_C แล้วจะกลั่นตัวที่ความดันคงที่กลายเป็นของเหลว โดยมีความหนาแน่นเป็น ρ_L ขบวนการที่กล่าวมานี้สามารถแสดงได้ด้วยภาพประกอบ 2 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความหนาแน่นของของเหลวและก๊าซที่อุณหภูมิต่ำกว่า เท่ากับ และมากกว่าอุณหภูมิวิกฤตตามลำดับ



ภาพประกอบ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความหนาแน่นของของเหลวและก๊าซที่อุณหภูมิต่ำกว่า เท่ากับ และมากกว่าอุณหภูมิวิกฤต

เราเรียกค่า " $\rho_L - \rho_G$ " ว่าค่าพารามิเตอร์เชิงระเบียบ (order parameter) สำหรับระบบของเหลว-ก๊าซ ในขณะที่ความหนาแน่นของก๊าซเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนเกือบเท่าความหนาแน่นวิกฤตแล้ว ค่าพารามิเตอร์เชิงระเบียบจะลดลงเรื่อย ๆ และจะเท่ากับศูนย์เมื่อความหนาแน่นเท่ากับความหนาแน่นวิกฤต นั่นคือ ณ จุดวิกฤตความหนาแน่นของของเหลวและความหนาแน่นของก๊าซจะเท่ากันและจะเป็นความหนาแน่นวิกฤต ρ_C นั่นเอง

ที่ความดันวิกฤตและความหนาแน่นวิกฤต ความร้อนจำเพาะ (specific heat) จะแปรผันกับความหนาแน่น คือ

$$c_V \propto \varepsilon^{-\alpha} + F(T), \quad T > T_C$$

$$\varepsilon = \frac{T - T_C}{T_C}$$

$F(T)$ เป็นฟังก์ชันปกติของอุณหภูมิ (regular function of temperature)

α คือ ค่าคงที่ใด ๆ และเรียกว่าค่าเอกซ์โปเนนต์ของจุดวิกฤต (critical point exponent) ของความร้อนจำเพาะ

จากการศึกษาพฤติกรรมที่จุดวิกฤตของระบบของเหลว-ก๊าซนั้น ยังทำให้เราเข้าใจพฤติกรรม การเป็นแม่เหล็กและไม่เป็นแม่เหล็กของระบบสารแม่เหล็กได้อีกด้วย โดยมีผู้ให้ทฤษฎีเกี่ยวกับเรื่องนี้ไว้ เช่น ทฤษฎีของ เมเยอร์ (Mayer, 1937 : 66) และทฤษฎีของ แยาง และ ลี (Yang and Lee, 1952 : 410) ทฤษฎีทั้งสองได้ใช้แบบจำลองของก๊าซที่มีลักษณะไม่ต่อเนื่อง (non-continuum model of gas) คือ ก๊าซจะมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบแลตทิซ (Lattice) และทฤษฎีนี้ได้แสดงให้เห็นว่ากราฟของความดันและความหนาแน่นของระบบของเหลว-ก๊าซนั้นจะมีความสัมพันธ์คล้ายคลึงกับกราฟของสภาพความเป็นแม่เหล็ก (magnetization) และสนามแม่เหล็กภายนอก โดยถ้าเราพิจารณาใช้แบบจำลองของแลตทิซก๊าซแบบไอซิง (Ising Lattice gas model) สำหรับสารแม่เหล็กเฟอร์โร (Ferromagnetism) ออนซาเกอร์ (Onsager, 1944 : 117) ได้หาค่าความร้อนจำเพาะของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงในสองมิติในกรณีที่ไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก พบว่าค่าความร้อนจำเพาะจะมีค่าเป็นอนันต์ (Infinity) ที่อุณหภูมิวิกฤต

ในปัจจุบันเรายังไม่มีวิธีการใด ๆ ที่จะแก้ปัญหของแบบจำลองของก๊าซแบบไอซิงในสามมิติ ให้ได้คำตอบออกมาเป็นคำตอบที่แน่นอน (exact solution) ได้ แต่เราก็มีวิธีการอยู่หลายวิธีที่จะทำให้คำตอบที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับคำตอบที่ได้จากผลการทดลอง วิธีหนึ่งที่น่าสนใจใช้เป็นวิธีการกระจายอนุกรมของพลังงานอิสระออกมาแล้วใช้วิธีเอกซ์ตราโพล (extrapolate) หรือใช้วิธีของพาเด (Pade) ประมาณหาค่าจุดวิกฤติของอนุกรมก็ได้ ดอมบ์ (Domb. 1949 : 198) ใช้วิธีการแบบนี้แก้ปัญหากับก๊าซแบบไอซิงสองมิติ พบว่าคำตอบที่ได้โดยการประมาณใกล้เคียงกับคำตอบที่แท้จริงมาก

เนื่องจากแลตทิซก๊าซแบบไอซิงนั้นมีอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้ ๆ ดังนั้นการศึกษาเกี่ยวกับก๊าซแบบไอซิงจึงต้องพิจารณาถึงผลของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (molecular interaction) ของมันด้วย ในปี ค.ศ. 1961 มอริตา และ ฮิโรเกะ (Morita and Hiroike. 1961 : 537) ได้พิจารณาผลของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดถึงสี่ลำดับแรก และคิดว่าความแรงของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันแต่ละลำดับนั้นมีค่าไม่เท่ากัน แต่ในปี ค.ศ. 1966 ดอมบ์ และ ดอลตัน (Domb and Dalton. 1966 : 873) ได้พิจารณาผลของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดถึงสามลำดับแรก โดยให้อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันทุกลำดับ มีความแรงเท่ากัน จะเห็นว่าการพิจารณาของ มอริตา และ ฮิโรเกะ นั้นใกล้เคียงกับความเป็นจริงมากกว่า เพราะอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของก๊าซแบบไอซิงจะลดลงเมื่อระยะทางเพิ่มมากขึ้น

ปัญหาที่นักค้นคว้าสนใจก็คือ การกระจายพลังงานอิสระเฮล์มโฮลตซ์ (Helmholtz free energy) ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิง โดยมีอุณหภูมิและความหนาแน่นเป็นตัวแปร เพราะวิธีนี้เป็นวิธีที่สะดวกในการศึกษาปริมาณต่าง ๆ ใกล้จุดวิกฤต เช่น ค่าความร้อนจำเพาะ เป็นต้น แมเยอร์ แฟร์เรล และ ซอมเมอร์เฟลด์ (Meijer, Farrell and Sommerfeld. 1972 : 684) ใช้การกระจายคลัสเตอร์ (Cluster expansion) หาค่าพลังงานอิสระเฮล์มโฮลตซ์ แบบจำลองของก๊าซที่เขาใช้เป็นแบบบอดีเซนเตอร์คิวบิกแลตทิซ (body-centered cubic lattice) และพิจารณาเฉพาะอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันถึงสี่ลำดับแรก การกระจายคลัสเตอร์เป็นการกระจายอนุกรมที่เป็นส่วนกลับของอุณหภูมิยกกำลังค่าต่าง ๆ โดยมีสัมประสิทธิ์เป็นฟังก์ชันโพลิโนเมียล (polynomial function) ของความหนาแน่น ซุลลิแวน (Sullivan. 1970 : 98) ใช้วิธีการกระจายคลัสเตอร์หาค่า

ความอัดตัวได้ (compressibility) ใกล้จุดวิกฤตของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิดซิมเปิลคิวบิก (simple cubic lattice)

งานวิจัยครั้งนี้ต้องการศึกษาว่าสำหรับแบบจำลองของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟซ เซนเตอร์ คิวบิกแลตทิซ (face-centered cubic lattice) สามมิตินั้นค่าความร้อนจำเพาะที่อุณหภูมิวิกฤตจะ สอดคล้องกับความร้อนจำเพาะของแลตทิซ ก๊าซแบบไอซิงในสองมิติที่คำนวณไว้โดยอนซาเกอร์หรือไม่ อย่างไร

ความมุ่งหมายของการวิจัย

1. เพื่อคำนวณหาค่าความร้อนจำเพาะของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟซ เซนเตอร์คิวบิกใน สามมิติ ณ บริเวณวิกฤต
2. เพื่อ เปรียบเทียบค่าความร้อนจำเพาะที่หาได้กับค่าที่อนซาเกอร์ได้คำนวณไว้แล้วจาก แบบจำลองของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงในสองมิติ

ข้อตกลงเบื้องต้น

การวิเคราะห์หาค่าความร้อนจำเพาะที่อุณหภูมิวิกฤตของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟซ เซนเตอร์ คิวบิกนี้ จะใช้การหาค่าพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์โดยวิธีกระจายอนุกรมแบบคลัสเตอร์ของแมเออร์ แพร์เรล และ ซอมเมอร์เฟลด์

ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยครั้งนี้มุ่งหาค่าความร้อนจำเพาะที่อุณหภูมิวิกฤตของแลตทิซก๊าซชนิด เฟซ เซนเตอร์คิวบิก โดยจะพิจารณาเฉพาะอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กัน เพียงสามลำดับแรกเท่านั้น และคิดว่า อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทั้งสามลำดับนั้นมีความแรงเท่ากัน การวิจัยจะไม่พิจารณาถึงแบบจำลองของ แลตทิซก๊าซแบบอื่น และจะไม่พิจารณาถึงอันตรกิริยาลำดับที่สูงขึ้นไป ตลอดจนค่าสนามแม่เหล็กภายนอก เพราะจะเป็นเรื่องยุ่งยากและซับซ้อนมาก

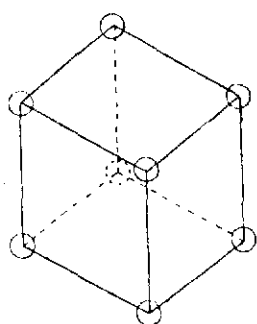
คำนิยามศัพท์เฉพาะ

1. พารามิเตอร์เชิงระเบียบ (order parameter) สำหรับของเหลวและก๊าซ เป็นค่าความแตกต่างระหว่างความหนาแน่นของของเหลวและความหนาแน่นของก๊าซ

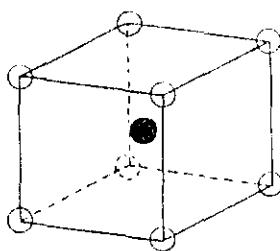
2. ความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่ (constant volume specific heat) คือ ปริมาณความร้อนที่ถูกใช้ในการทำให้สารหนึ่งโมลที่อยู่ในสถานะหนึ่ง โดยมีอุณหภูมิเปลี่ยนไปหนึ่งองศาเคลวิน ในขณะที่ปริมาตรของสารมีค่าคงที่

3. อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature) คือ อุณหภูมิที่ทำให้ของเหลวและก๊าซเปลี่ยนสถานะไปมาได้อย่างต่อเนื่อง

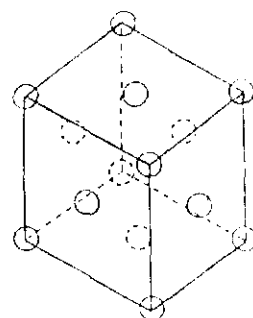
4. แบบจำลองของแลตทิซก๊าซแบบไอซิง (Ising lattice gas model) เป็นแบบจำลองของก๊าซชนิดหนึ่งที่ใช้อธิบายการเป็นสารแม่เหล็กเฟอร์โร โดยพิจารณาว่าก๊าซมีโมเลกุลที่อยู่กันอย่างไม่ต่อเนื่อง คือ มีการจัดวางตัวในลักษณะที่มีโครงสร้างเป็นแบบแลตทิซ และโมเลกุลต่าง ๆ ในแลตทิซจะมีสปิน (spin) อยู่สองลักษณะด้วยกัน คือ สปินในทิศทางขึ้น (spin up) และสปินในทิศทางลง (spin down) นอกจากนี้โมเลกุลต่าง ๆ ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงยังมีอันตรกิริยาระหว่างกันอีกด้วย แบบจำลองของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงมีอยู่หลายชนิดด้วยกันดังจะยกตัวอย่างอธิบายและแสดงลักษณะของแต่ละชนิดด้วยภาพประกอบ 3 ข้างล่างนี้



ก. ซิมเปิลคิวบิก



ข. บอดี้เซนเตอร์คิวบิก



ค. เฟซเซนเตอร์คิวบิก

ภาพประกอบ 3 แสดงแบบจำลองของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงทั้งสามชนิด

4.1 ซิมเปิลคิวบิกแลตทิซ (simple cubic lattice) มีลักษณะโครงสร้างเป็นรูปลูกบาศก์ แต่ละด้านยาวเท่ากัน และมีโมเลกุลอยู่เฉพาะตามมุมต่าง ๆ ของลูกบาศก์เท่านั้น ดังภาพประกอบ 3 ก.

4.2 บอดีเซนเตอร์คิวบิกแลตทิซ (body-centered cubic lattice) มีลักษณะโครงสร้างเหมือนซิมเปิลคิวบิกแลตทิซ แต่มีอีกโมเลกุลหนึ่งอยู่ตรงกลางของลูกบาศก์ ดังภาพประกอบ 3 ข.

4.3 เฟซเซนเตอร์คิวบิกแลตทิซ (face-centered cubic lattice) มีลักษณะโครงสร้างเหมือนซิมเปิลคิวบิกแลตทิซ แต่มีโมเลกุลอยู่ตามจุดกึ่งกลางของผิวแต่ละด้านของลูกบาศก์เพิ่มอีก ดังภาพประกอบ 3 ค.

ทฤษฎีและ เอกสารการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พลังงานของแลตทิซก๊าซแบบไอซิง

ในปี ค.ศ. 1925 ไอซิง (Ising. 1925 : 253) ได้สร้างแบบจำลองของสารแม่เหล็กเฟอร์โรไบต์ โดยคิดว่าแต่ละโมเลกุลในแลตทิซก๊าซนั้นมีสปินอยู่สองลักษณะ คือ มีสปินในทิศเดียวกันกับทิศของสนามแม่เหล็กภายนอก และสปินในทิศตรงข้ามกับทิศของสนามแม่เหล็กภายนอก ซึ่งโมเลกุลเหล่านี้จะมีอันตรกิริยาระหว่างกัน โมเลกุลที่มีสปินขนานกันจะมีอันตรกิริยาเท่ากับ $-J$ และโมเลกุลที่มีสปินตรงข้ามกันจะมีอันตรกิริยาเท่ากับ J . ในที่นี้จะกำหนดค่าของอันตรกิริยา $J = 1$ เพื่อความสะดวกในการคำนวณ

พลังงานของแลตทิซก๊าซแบบไอซิง (Ising lattice gas model) สามารถเขียนได้เป็น

$$E_I(S_I) = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} s_i s_j - B \sum_{i=1}^N s_i \quad \dots (1)$$

ซึ่ง $E_I(S_I)$ คือ พลังงานของแลตทิซก๊าซแบบไอซิง

J_{ij} คือ พลังงาน เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลตัวที่ i และตัวที่ j

$s_i s_j$ คือ อันตรกิริยาของสปินของโมเลกุลตัวที่ i และตัวที่ j ซึ่งเท่ากับ -1 เมื่อสปินของโมเลกุลที่ i และโมเลกุลที่ j มีทิศขนานกัน และเท่ากับ 1 เมื่อสปินมีทิศตรงข้ามกัน

$\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} s_i s_j$ คือ พลังงานรวมทั้งหมดที่เกิดขึ้น เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสปินของโมเลกุลตัวที่ i และตัวที่ j

B คือ ค่าสนามแม่เหล็กภายนอก

$B \sum_{i=1}^N s_i$ คือ ผลรวมของพลังงานทั้งหมดของสปินของโมเลกุล เนื่องจากสนามแม่เหล็กภายนอก

ในกรณีที่สนามแม่เหล็กภายนอกมีค่า เป็นศูนย์พลังงานของแลตทิซก๊าซแบบไอซิง สามารถเขียนได้เป็น

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

$$\begin{aligned} E_I(S_I) &= \text{พลังงานรวมทั้งหมดที่เกิดขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสปินของ} \\ &\quad \text{โมเลกุลตัวที่ } i \text{ และตัวที่ } j \\ &= \text{พลังงานศักย์ของคู่ของโมเลกุลตัวที่ } i \text{ และตัวที่ } j \end{aligned}$$

พาร์ติชันฟังก์ชันและพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ (partition function and Helmholtz free energy)

ถ้าเราพิจารณาระบบอนุภาคที่เหมือนกัน N อนุภาค ซึ่งแต่ละอนุภาคมีมวล m และมีโคออร์ดิเนต เป็น $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ และอยู่ภายในโดเมน (domain) Ω ซึ่งมีปริมาตร $A = A(\Omega)$ คาโนนิกัล พาร์ติชันฟังก์ชัน (canonical partition function) ของระบบนี้เขียนได้เป็น

$$Q(N, \Omega) = \frac{1}{N!} \int_{r_1} \int_{r_2} \dots \int_{r_N} d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N e^{-\beta V_N} \quad \dots (3)$$

$$\text{ซึ่ง } \beta = \frac{1}{kT} \text{ และ } k \text{ เป็นค่าคงที่โบลต์ซมาน (Boltzman constant)}$$

$$V_N = V_N(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \text{ เป็นพลังงานศักย์อันเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคทั้งหมด}$$

จากคาโนนิกัลพาร์ติชันฟังก์ชันของก๊าซ ทำให้เราสามารถหาพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ (Huang. 1963 : 169) ได้ด้วยสมการ

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

$$\text{หรือ } -\beta F = \ln Q(N, \Omega) \quad \dots (4)$$

โดยที่ F คือ พลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ ซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ

ในการเขียนของแลตทิซก๊าซ เครื่องหมายอินดิกรัลในคาโนนิคัลพาร์ติชันฟังก์ชันแบบเก่าสามารถแทนได้ด้วย เครื่องหมายแสดงผลบวกของตำแหน่ง $r_i = 1, 2 \dots, L$ ของแลตทิซ โดยที่ L คือ จำนวนทั้งหมดของตำแหน่งต่าง ๆ ในแลตทิซก๊าซ

ดังนั้น คาโนนิคัลพาร์ติชันฟังก์ชันของแลตทิซก๊าซแบบไอซิง จึง เป็น

$$Q(N, \Omega) = \frac{1}{N!} \sum_{r_1=1}^L \sum_{r_2=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L e^{-\beta V(q)} \quad \dots (5)$$

ซึ่ง $V(q)$ คือ พลังงานศักย์ของระบบที่ขึ้นกับระยะทางของ โม เลกุลทั้งสองที่มีอันตรกิริยาระหว่างกัน

สำหรับระบบอนุภาคที่มี N โม เลกุลจะมีจำนวนคู่ที่ต่างกันอยู่ $\frac{N(N-1)}{2}$ คู่ นั่นคือ $V(q)$ จะเป็นผลรวมของ $\frac{N(N-1)}{2}$ พจน์ (term) ดังนั้น

$$V(q) = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} V(r_{ij}) \quad \dots (6)$$

ซึ่ง $V(r_{ij})$ คือ พลังงานศักย์ของคู่ของโม เลกุลตัวที่ i และตัวที่ j ซึ่งอยู่ห่างกันเท่ากับ r_{ij}

ฟังก์ชัน $V(r_{ij})$ จะเป็นศูนย์ เมื่อ r_{ij} มีค่ามากและจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อ r_{ij} มีค่าน้อยลง คาโนนิคัลพาร์ติชันฟังก์ชันจึงสามารถเขียนได้ใหม่เป็น

$$Q(N, \Omega) = \frac{1}{N!} \sum_{r_1=1}^L \sum_{r_2=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L e^{-\beta \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} V(r_i - r_j)} \quad \dots (7)$$

ดังนั้น พลังงานอิสระ เฮล์มโฮลตซ์ คือ

$$-\beta F = \ln \left[\frac{1}{N!} \sum_{r_1=1}^L \sum_{r_2=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L e^{-\beta \sum_{\langle ij \rangle} V(r_i - r_j)} \right] \quad \dots (8)$$

จากความจริงที่ว่า ค่าเอกซ์โปเนนเชียล (exponential) ของผลรวมจะมีค่าเท่ากับผลคูณของเอกซ์โปเนนเชียล ดังนั้น

$$e^{-\beta \sum_{\langle ij \rangle} V(r_i - r_j)} = \prod_{\langle ij \rangle} e^{-\beta V(r_i - r_j)} \quad \dots (9)$$

เพื่อความสะดวก เราจะนิยามฟังก์ชันใหม่

$$e^{-\beta V(r_i - r_j)} = 1 + b_{ij} \quad \dots (10)$$

ดังนั้น

$$\prod_{\langle ij \rangle} e^{-\beta V(r_i - r_j)} = \prod_{\langle ij \rangle} (1 + b_{ij}) \quad \dots (11)$$

ถ้าแทนค่าสมการ (11) ลงในสมการ (8) แล้วกระจาย เราจะได้

$$- \beta F = \ln \left[\frac{1}{N!} \sum_{r_1=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L \left(1 + \sum_{\langle ij \rangle} b_{ij} + \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\langle ij \rangle} b_{ij} b_{ij} + \dots \right) \right] \quad \dots (12)$$

นิพจน์ (expression) ของพลังงานอิสระดังสมการ (12) ข้างบนนี้ได้จากสมมติฐานที่ว่า โย เลกุลของแลตทิซก๊าซสองโย เลกุลจะอยู่ในตำแหน่งเดียวกันไม่ได้ ถ้าโย เลกุลสองโย เลกุลอยู่ในตำแหน่งเดียวกันแล้วจะพบว่า

$$\begin{aligned} 1 + b_{ii} &= 0 \\ \text{หรือ} \quad b_{ii} &= -1 \end{aligned} \quad \dots (13)$$

เพราะพลังงานศักย์ที่จุดกำเนิดมีค่าเป็นอนันต์ (infinity)

พิจารณาพจน์แรกในนิพจน์ของพลังงานอิสระสมการ (12) คือ $\sum_{r_1=1}^L \dots \sum_{r_N=1}^L 1$,

สำหรับ 1 โย เลกุล แต่ละผลบวกจะมีค่าเท่ากับ L ดังนั้นสำหรับ N โย เลกุล ผลรวมทั้งหมดจะเป็น L^N ถ้า $V(r_i - r_j)$ มีค่าเป็นศูนย์แล้ว b_{ij} ก็จะมีค่าเท่ากับศูนย์ด้วย ดังนั้น ทุกพจน์ของ b_{ij} จึงไม่

ปรากฏในพลังงานอิสระ ค่า $L^N/N!$ สำหรับพาร์ติชันฟังก์ชันที่ได้จะให้สมการที่แสดงสถานะของก๊าซ
ในอุดมคติ คือ $PV = NkT$ นั่นเอง ผลรวมแรกของพจน์ที่สองในนิพจน์ของพลังงานอิสระจะสมนัยกับ
การชน (collisions) กันของคู่ของโมเลกุลที่ต่างกัน ซึ่งมีอยู่เป็นจำนวน $\frac{N(N-1)}{2}$ คู่ด้วยกัน
เนื่องจากมี $N-2$ โมเลกุล ซึ่งต่างจากโมเลกุลที่ i และที่ j ดังนั้น เมื่อรวม $N-2$ โมเลกุล
จะได้ค่า L^{N-2} และ

$$\sum_{i=1}^L \dots \sum_{i=N}^L \sum_i \sum_j b_{ij} = \frac{N(N-1)}{2} L^{N-2} \sum_{i>j} \sum_{j=1}^{N-1} b_{ij} \dots (14)$$

พจน์ต่อ ๆ ไป ก็สามารถคำนวณได้โดยวิธีคล้าย ๆ กัน ดังนั้น พลังงานอิสระสามารถเขียนได้เป็น

$$-\beta F = \ln \left[\frac{1}{N!} \left(L^N + \frac{N(N-1)}{2} L^{N-2} \sum_{i>j} \sum_{j=1}^{N-1} b_{ij} + \dots \right) \right] \dots (15)$$

ในกรณีที่ N และ L มีค่ามาก ๆ และ $\frac{N}{L} = \rho$ ดังนั้น $\frac{N(N-1)}{2}$ มีค่าใกล้ $\frac{N^2}{2}$ และพลังงานอิสระ
สามารถเขียนได้เป็น

$$-\beta F = \ln \left[\frac{L^N}{N!} \left(1 + \frac{\rho^2}{2} \sum_{i>j} \sum_{j=1}^{N-1} b_{ij} + \dots \right) \right] \dots (16)$$

การรวมกันหลายครั้งของ b_{ij} ก็คือ อันตรกิริยาระหว่างคู่ของโมเลกุลที่ต่างกัน จากหนังสือ
กลศาสตร์เชิงสถิติของ เมเยอร์ (Mayer. 1940 : 286) b_{ij} สามารถแทนได้ด้วยแผนภาพ 
เมื่อจุดกลมแทนโมเลกุลที่ i และที่ j และเส้นตรงแทนอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทั้งสอง

เนื่องจาก $\ln AB = \ln A + \ln B$ ดังนั้น

$$-\beta F = \ln \frac{L^N}{N!} + \ln \left(1 + \frac{\rho^2}{2!} \sum_i \sum_j b_{ij} + \dots \right) \dots (17)$$

โดยการใช้การประมาณค่าแบบสเตอร์ลิง (Stirling's approximation) คือ $\ln N! = N \ln N - N$
และจาก $\frac{N}{L} = \rho$ ดังนั้น

$$\frac{-\beta F}{L} = \sum_{r=1}^L \rho (1 - \ln \rho) + \ln \left(1 + \frac{\rho^2}{2L} \sum_i \sum_j b_{ij} + \dots \right) \quad \dots (18)$$

พจน์ที่สองของพลังงานอิสระแสดงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล แผนภาพที่ใช้แทนอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลนั้นมีอยู่สองชนิด คือ แผนภาพอิริดิวิซิเบิล (irreducible diagram) และแผนภาพริดิวิซิเบิล (reducible diagram) แผนภาพริดิวิซิเบิลนั้น เป็นผลจากการแยกส่วนของแผนภาพอิริดิวิซิเบิล จากหนังสือกลศาสตร์เชิงสถิติของ เมเยอร์ (Mayer, 1940 : 291) สมการที่ 13.46 แสดงให้เห็นว่าเราสามารถจะเขียนส่วนที่เกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลในสมการของพลังงานอิสระโดยการเปลี่ยนให้ $V = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{N}$ เสียก่อน พลังงานอิสระจึงสามารถเขียนได้เป็น

$$-\beta F = \sum_{r=1}^L \rho (1 - \ln \rho) + \sum_{r=1}^L \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\beta_k}{k+1} \rho^{k+1} \quad \dots (19)$$

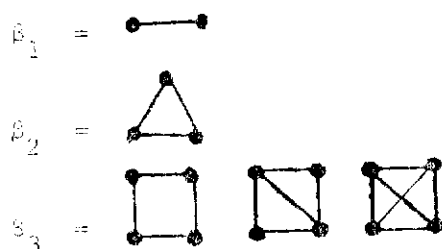
โดยที่ β_k คือ อินทิกรัลแบบอิริดิวิซิเบิล ซึ่งมีสูตรทั่วไปดังนี้

$$\beta_k = \frac{1}{k!V} \int \int \dots \int \sum_{N \geq i > j > 1 < ij >} b_{ij} dr_1 \dots dr_{k+1} \quad \dots (20)$$

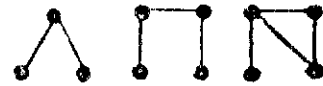
ตัวอย่าง เช่น

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{1}{V} \iint b_{12} dr_1 dr_2 \\ \beta_2 &= \frac{1}{2V} \iiint b_{32} b_{31} b_{21} dr_1 dr_2 dr_3 \\ \beta_3 &= \frac{1}{6V} \iiint \left[3b_{43} b_{32} b_{21} b_{41} + 6b_{43} b_{32} b_{21} b_{41} b_{31} \right. \\ &\quad \left. + b_{43} b_{32} b_{21} b_{41} b_{31} b_{42} \right] dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \end{aligned}$$

อินทิกรัลแบบอิริดิวิซิเบิลเหล่านี้สามารถแทนได้ด้วยแผนภาพ ดังนี้



และอินตีกัลแบบรีดิวซ์เบิ้ลจะสามารถแทนได้ด้วยแผนภาพ เหล่านี้



แผนภาพรีดิวซ์เบิ้ลจะไม่นำมาคิด เพราะว่า เป็นผลจากแผนภาพอริคิวซ์เบิ้ล

เพื่อที่จะกระจายพลังงานอิสระให้เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ เราเขียนฟังก์ชันเอกซ์โปเนนเชียลในพลังงานอิสระให้อยู่ในรูปของอนุกรมเทเลอร์ (Taylor series) ได้ ค่าของ b_{ij} จะแสดงทั้งส่วนที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ และส่วนที่ขึ้นกับอุณหภูมิได้ถ้าเรานิยามให้

$$\begin{aligned} V(r_i - r_j) &= -J(r_{ij})s_i s_j \quad \dots (21) \\ &= \begin{cases} -J & \text{เมื่อ } r_i \neq r_j \\ \infty & \text{เมื่อ } r_i = r_j \end{cases} \end{aligned}$$

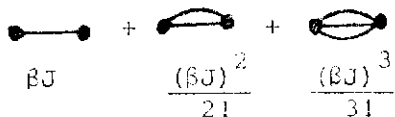
ถ้าโมเลกุลสองโมเลกุลของแลตทิซก๊าซอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกันได้ แสดงว่าอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทั้งสองนั้นไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ จากสมการที่ (21) แสดงให้เห็นว่า เมื่อ $r_i = r_j$ แล้ว $V(r_i - r_j) = \infty$ หรือคือ พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลทั้งสองมีค่าเป็นอนันต์ เมื่อโมเลกุลทั้งสองนั้นอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกันในแลตทิซ ดังนั้น จากสมการที่ (10) จะได้ว่า อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลส่วนที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ คือ

$$b_0 = -1 \quad \dots (22)$$

อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลส่วนที่ขึ้นกับอุณหภูมิ คือ

$$b_{ij} = e^{\beta J} - 1 = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{(\beta J)^N}{N!} \quad \dots (23)$$

ซึ่ง J เป็นค่าความแรงของอันตรกิริยา และความแรงของอันตรกิริยาที่สามารถแสดงได้ด้วยแผนภาพ



อิสระนั้นประกอบด้วยวงกลมและบอนด์ (bond) แบบ b_0, b_1 เชื่อมต่อระหว่างวงกลม ในกรณี

$r_i = r_j$ แล้ว b_0 จะเท่ากับลบหนึ่ง ซึ่งสามารถแทนได้ด้วยแผนภาพ $\text{circle} - \text{bond}$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลทั้งสองนั้นอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งแทน $b_{ij}b_{jk}b_{ki}$ และเราสามารถที่จะกระจายแต่ละพจน์ของ b ให้เป็นฟังก์ชันของ βJ ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
 b_{ij}b_{jk}b_{ki} &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\beta J)^l}{l!} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(\beta J)^m}{m!} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\beta J)^n}{n!} \\
 &= \beta^3 J_{ij} J_{jk} J_{ki} \left(1 + \frac{\beta}{2!} (J_{ij} + J_{jk} + J_{ki}) \right. \\
 &\quad + \frac{\beta^2}{3!} (J_{ij}^2 + J_{jk}^2 + J_{ki}^2) + \frac{\beta^2}{2!2!} (J_{ij}J_{jk} + J_{jk}J_{ki} + J_{ki}J_{ij}) \\
 &\quad \left. + \frac{\beta^3}{2!2!2!} (J_{ij}J_{jk}J_{ki}) + \dots \right) \quad \dots (24)
 \end{aligned}$$

วงกลมทุกวงสามารถใช้แทนโมเลกุล และบอนด์ทุกบอนด์ระหว่างวงกลมจะมีความแรงเท่ากับ βJ ถ้าระหว่างวงกลมนั้นมีบอนด์ทั้งหมด N เราจะต้องคูณความแรงด้วย $\frac{1}{N!}$ เนื่องจากบอนด์ต่าง ๆ ระหว่างวงกลมนั้นเหมือนกัน และสามารถสลับที่กันได้ ตัวอย่างเช่น ถ้ามีบอนด์ระหว่างวงกลมทั้งหมดสามบอนด์ ซึ่งแต่ละบอนด์มีความแรงเป็น βJ และสามารถสลับที่กันได้ทุกบอนด์ จึงทำให้เกิดค่า $\frac{(\beta J)^3}{3!}$

พจน์ $b_{ij}b_{jk}b_{ki}$ สามารถแทนได้ด้วยแผนภาพดังนี้

$$\begin{aligned}
 \text{Diagram 1} &= \text{Diagram 2} + \left[\text{Diagram 3} \frac{(\beta J)^2}{2!} + \text{Diagram 4} \frac{(\beta J)^2}{2!} + \text{Diagram 5} \frac{(\beta J)^2}{2!} \right. \\
 &\quad + \left[\text{Diagram 6} \frac{(\beta J)^3}{3!} + \text{Diagram 7} \frac{(\beta J)^3}{3!} + \text{Diagram 8} \frac{(\beta J)^3}{3!} \right. \\
 &\quad \left. + \left[\text{Diagram 9} \frac{(\beta J)^2}{2!} + \text{Diagram 10} \frac{(\beta J)^2}{2!} + \text{Diagram 11} \frac{(\beta J)^2}{2!} + \dots \right] \right]
 \end{aligned}$$

โดยการแทนบอนด์แบบ b_{ij} ด้วยค่า βJ จำนวน N บอนด์ พลังงานอิสระจึงเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} \frac{-\beta F}{L} &= p(1 - \ln p) + \text{ผลรวมทั้งหมดของแผนภาพที่เชื่อมต่อกันมากกว่าหนึ่ง และ} \\ &\text{มีบอนด์เดี่ยว โดยแผนภาพเหล่านั้นประกอบด้วยวงกลม มีน้ำหนัก } p(r) \text{ และ} \\ &\text{บอนด์แบบ } b_0, \beta J \text{ ระหว่างวงกลมเหล่านั้น} \dots (25) \end{aligned}$$

เนื่องจากพลังงานอิสระประกอบด้วยส่วนที่ขึ้นกับอุณหภูมิและส่วนที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมินั้น เพื่อที่จะรวมรวมพจน์ที่มีจำนวนบอนด์แบบ βJ เท่ากัน เรามีวิธีทำได้โดยพิจารณาส่วนที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งจะมีแผนภาพเป็นเส้นประระหว่างวงกลมเท่านั้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทั้งสองนั้นไม่มี ดังนั้น พลังงานอิสระจึงสามารถคำนวณได้โดยตรงจากทฤษฎีทวินาม (binomial theorem) จำนวนวิธีที่โมเลกุล N โมเลกุลจะเข้าอยู่ใน L ตำแหน่ง คือ $\frac{L!}{N!(L-N)!}$ ดังนั้น พลังงานอิสระของส่วนที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ คือ

$$-\beta F = \ln \left(\frac{L!}{N!(L-N)!} \right) \dots (26)$$

โดยการใช้การประมาณค่าแบบสเตอร์ลิง และจาก $\frac{N}{L} = p$, เราจะได้

$$-\beta F = - \sum_r \left(p \ln p + (1-p) \ln (1-p) \right) \dots (27)$$

โดยการเปรียบเทียบกับสมการ (26) จะพบว่า

$$\begin{aligned} \sum_r \left(p - p \ln p \right) + \left(\text{ผลรวมของแผนภาพที่มีบอนด์แบบ } b_0 \text{ และวงกลม } p(r) \right) \\ = - \sum_r \left(p \ln p + (1-p) \ln (1-p) \right) \end{aligned}$$

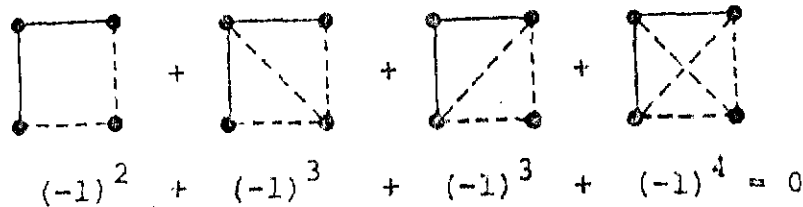
ดังนั้น ผลรวมของแผนภาพที่มีบอนด์แบบ b_0 และวงกลม $p(r) = \sum_r \left(-p - (1-p) \ln (1-p) \right)$

พลังงานอิสระทั้งหมดจึงเป็น

$$\begin{aligned} \frac{-\beta F}{L} &= - \left(p \ln p + (1-p) \ln (1-p) \right) + \text{ผลรวมทั้งหมดของแผนภาพที่มี} \\ &\text{บอนด์เดี่ยวและเชื่อมต่อกันมากกว่าหนึ่งบอนด์ ซึ่งประกอบด้วยบอนด์แบบ } b_0 \text{ และ } \beta J \\ &\text{และวงกลมมีน้ำหนัก } p(r) \text{ โดยแต่ละแผนภาพเหล่านั้นจะต้องประกอบด้วยบอนด์} \\ &\text{แบบ } \beta J \text{ อย่างน้อยหนึ่งบอนด์} \dots (28) \end{aligned}$$

ลองพิจารณาแผนภาพ ซึ่งมีวงกลมวงหนึ่งหรือหลายวงที่มีเส้นประยื่นออกมา ดังแสดงใน

ภาพประกอบ 4



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

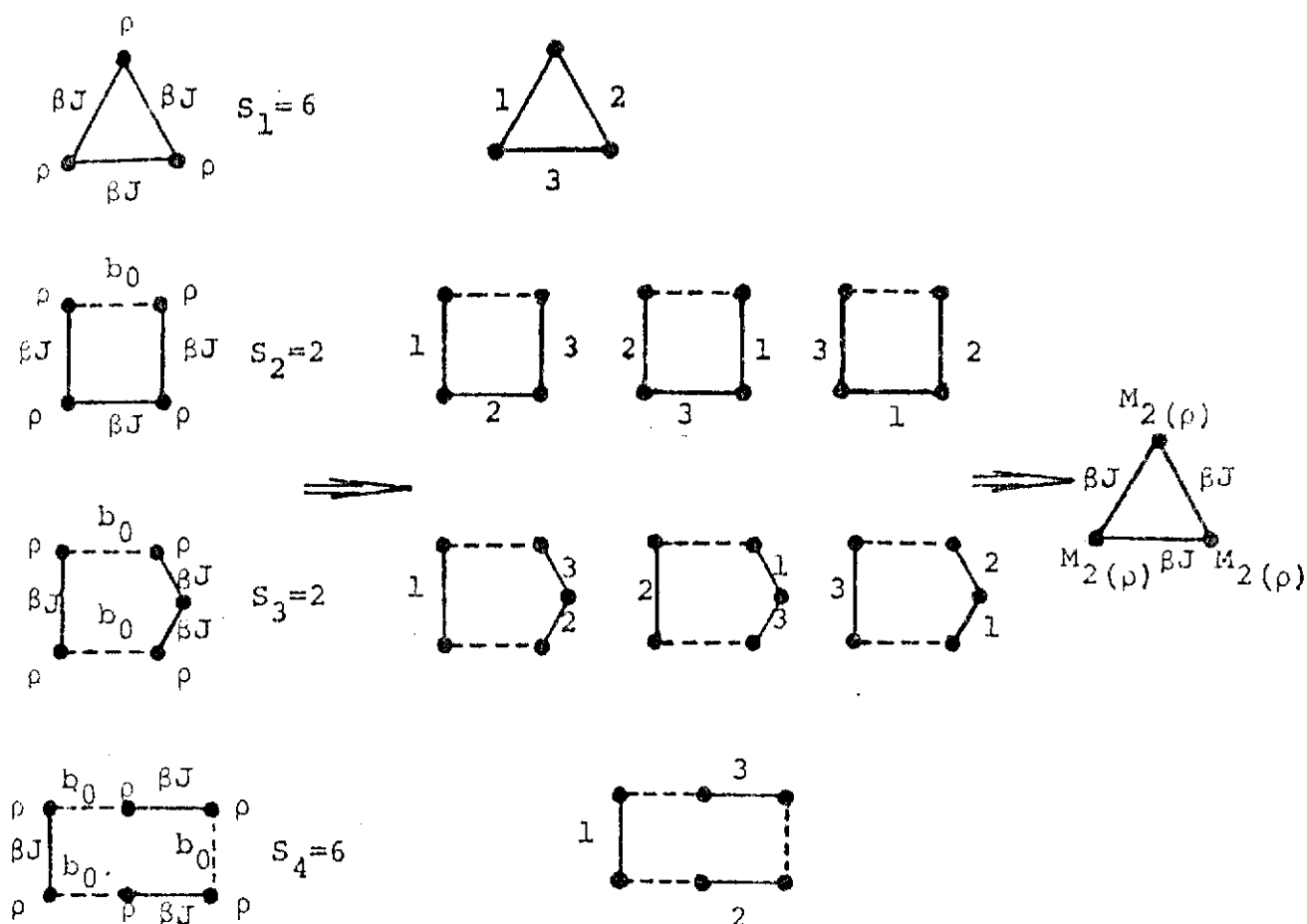
ภาพประกอบ 4 แสดงลักษณะของแผนภาพที่มีเส้นประยื่นออกมาจากวงกลม

เส้นประ เหล่านี้จะแทนบอนด์แบบ b_0 และมีความหมายว่า วงกลมที่เชื่อมอยู่ทั้งหมดนั้นอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน เนื่องจากบอนด์แบบ b_0 นั้นมีค่าเท่ากับลบหนึ่ง ดังนั้น ผลบวกของแผนภาพที่มีเส้นประจะต้องเป็นศูนย์ นี่เป็นเหตุผลของการคิดว่าวงกลมแต่ละวงอย่างน้อยก็ต้องมีบอนด์แบบ βJ หนึ่งบอนด์ยื่นออกมา พลังงานอิสระจึง เป็น

$$\begin{aligned} \frac{-\beta F}{L} = & - \left(p \ln p + (1-p) \ln (1-p) \right) + \text{ผลรวมทั้งหมดของแผนภาพที่มี} \\ & \text{บอนด์เดี่ยว และ เชื่อมต่อกันมากกว่าหนึ่งบอนด์ ซึ่งประกอบด้วยบอนด์แบบ } b_0 \\ & \text{และแบบ } \beta J \text{ และวงกลม } p(x) \text{ โดยที่แต่ละวงกลมจะต้องมีบอนด์แบบ } \beta J \\ & \text{ยื่นออกมาอย่างน้อยหนึ่งบอนด์} \end{aligned} \quad \dots (29)$$

จากสมการที่ (29) นั้น เราแสดงให้เห็นว่าแต่ละวงกลมนั้นอย่างน้อยก็ต้องมีบอนด์แบบ βJ หนึ่งบอนด์ยื่นออกมา

การคิดหาฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์สำหรับแทนแผนภาพลักษณะต่าง ๆ นั้น จะสะดวกขึ้นมากถ้าให้ $M_N(p)$ เป็นตัวประกอบน้ำหนัก (weight factor) ของวงกลม ซึ่ง N เป็นจำนวนของบอนด์ที่ยื่นออกมาจากวงกลม เนื่องจาก b_0 บอนด์จะ เกิดขึ้นเฉพาะวงกลมที่เชื่อมต่อกันนั้นอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน ดังนั้น วงกลมเหล่านี้สามารถที่จะยุบ (collapse) ลงมาเป็นวงกลมเดียวกันได้โดยที่เชื่อมกันไว้ด้วยบอนด์แบบ b_0 ดังตัวอย่างแสดงในภาพประกอบ 5



ภาพประกอบ 5 แสดงแผนภาพวงกลมที่ยุบลงมาอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกันได้

จากภาพประกอบ 5 แสดงแผนภาพแบบสามเหลี่ยมซึ่งวงกลมแต่ละวงจะมีบอนด์แบบ βJ สองบอนด์ยื่นออกมา ดังนั้น จึงใช้ $M_2(\rho)$ เป็นตัวประกอบน้ำหนักของวงกลมในแผนภาพแบบนี้ ในภาพประกอบ 5 นั้น เลข 1, 2 และ 3 ที่กำกับไว้บนแต่ละเส้น จะแสดงถึงอันดับที่ของอันตรกิริยาที่กระทำระหว่างโมเลกุล ดังนั้น นิพจน์ทางคณิตศาสตร์ที่แทนแผนภาพแบบสามเหลี่ยม คือ

$$M_2(\rho)M_2(\rho)M_2(\rho) = \rho^3 - 3\rho^4 + 3\rho^5 - \rho^6$$

จากภาพประกอบ 5 จะเห็นว่ามีภาพอยู่สี่ชุดด้วยกันที่มีบอนด์แบบ βJ สามบอนด์เหมือนกัน และเท่ากับ $(\beta J)^3$ เมื่อนำทุกชุดของแผนภาพที่มีจำนวนบอนด์ เท่ากันมารวมกันจะได้ค่า เป็น

$(\beta J)^3 (\rho^3 - 3\rho^4 + 3\rho^5 - \rho^6)$ ซึ่งเท่ากับ $(\beta J)^3 M_2(\rho)M_2(\rho)M_2(\rho)$ ซึ่งในผลลัพธ์ประกอบด้วย บอนด์แบบ βJ และตัวประกอบน้ำหนัก $M_2(\rho)$ ของวงกลมแต่ละวงในแผนภาพแบบสายเหลี่ยม ถ้าบอนด์หนึ่งบอนด์ถูกแทนที่ด้วยบอนด์หลาย ๆ บอนด์แล้วผลลัพธ์ของแผนภาพที่แสดงถึงการจัดตัวออกเป็นชุดจะเหมือนเดิมแต่เลขขนาด (symmetry) ของแต่ละชุดจะมีค่าไม่เท่ากับในกรณีที่มีบอนด์เดียว ค่า $M_N(\rho)$ จึงขึ้นอยู่กับจำนวนบอนด์แบบ βJ ที่ยื่นออกมาจากวงกลม แมเออร์ แฟร์เรล และ ซอมเมอร์เฟลด์ (Meijer, Farrell and Sommerfeldt. 1972 : 10877) ได้แสดงการพิสูจน์ทั่ว ๆ ไปเกี่ยวกับสูตรของ $M_N(\rho)$ ไว้ คือ

$$M_N(\rho) = \sum_{m=1}^N K_{N,m} \rho^m \quad \dots (30)$$

$$\text{ซึ่ง } K_{N,m} = mK_{N-1,m} - (m-1)K_{N-1,m-1}$$

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

ในกรณีที่ $N = 1, 2, 3, 4, 5$ $M_N(\rho)$ สามารถเขียนได้เป็น

$$M_1(\rho) = \rho \quad \dots (31)$$

$$M_2(\rho) = \rho(1 - \rho) \quad \dots (32)$$

$$M_3(\rho) = \rho - 3\rho^2 + 2\rho^3 \quad \dots (33)$$

$$M_4(\rho) = \rho - 7\rho^2 + 12\rho^3 - 6\rho^4 \quad \dots (34)$$

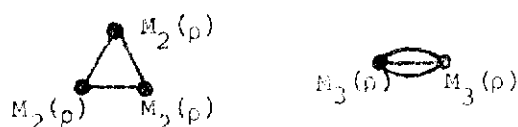
$$M_5(\rho) = \rho - 15\rho^2 + 50\rho^3 - 60\rho^4 + 24\rho^5 \quad \dots (35)$$

เนื่องจากบอนด์ที่ยื่นออกมาจากวงกลมแต่ละวงนั้นแสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลนั่นเอง และ อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลนั้นอาจจะแสดงได้ด้วยบอนด์หลาย ๆ บอนด์ ในการหาพลังงานอิสระเฮล์มโฮลตซ์นั้น แมเออร์ แฟร์เรล และ ซอมเมอร์เฟลด์ (Meijer, Farrell and Sommerfeldt. 1972 : 10877) ได้พิสูจน์สมการของพลังงานอิสระเฮล์มโฮลตซ์ไว้ดังนี้

$$\frac{\beta F}{L} = \rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln (1 - \rho) - \sum_{n=1}^N \sum_{m=2}^{2N} C(n, m) \rho^m W^n \quad \dots (36)$$

ซึ่ง N แทนผลรวมของอันตรกิริยาทุกอันดับที่พิจารณา และ $W = 3J$

ลองพิจารณาตัวอย่างที่มีสามบอนด์ ซึ่งแผนภาพที่สอดคล้องกันแสดงไว้ในภาพประกอบ 6



ภาพประกอบ 6 แสดงแผนภาพที่มีสามบอนด์

เนื่องจากมีเพียงสามบอนด์เท่านั้น ความแรงของอันตรกิริยาจึงเป็น $(\beta J)^3$ และถ้าเราคิดว่าอันตรกิริยา
นั้นเกิดจากโมเลกุลที่อยู่ใกล้เพียงสองอันดับเท่านั้น ดังนั้น $n = n_1 + n_2 = 3$ ซึ่ง n_1 เป็นจำนวน
บอนด์ของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้ที่สุดเป็นอันดับแรก และ n_2 เป็นจำนวนบอนด์ของ
อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้เป็นอันดับที่สอง เนื่องจากเรากำหนดให้ความแรงของอันตรกิริยา
ระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันมีค่าเท่ากันทุกอันดับ โดยให้มีค่าเท่ากับหนึ่ง ดังนั้น $\sigma_1 = \sigma_2 = 1$

พิจารณาแผนภาพแบบสามเหลี่ยม เราสามารถจัดให้ค่า $n_1 + n_2 = 3$ ได้ 4 แบบ คือ

- 1) $n_1 = 3, n_2 = 0$
- 2) $n_1 = 2, n_2 = 1$
- 3) $n_1 = 1, n_2 = 2$
- 4) $n_1 = 0, n_2 = 3$

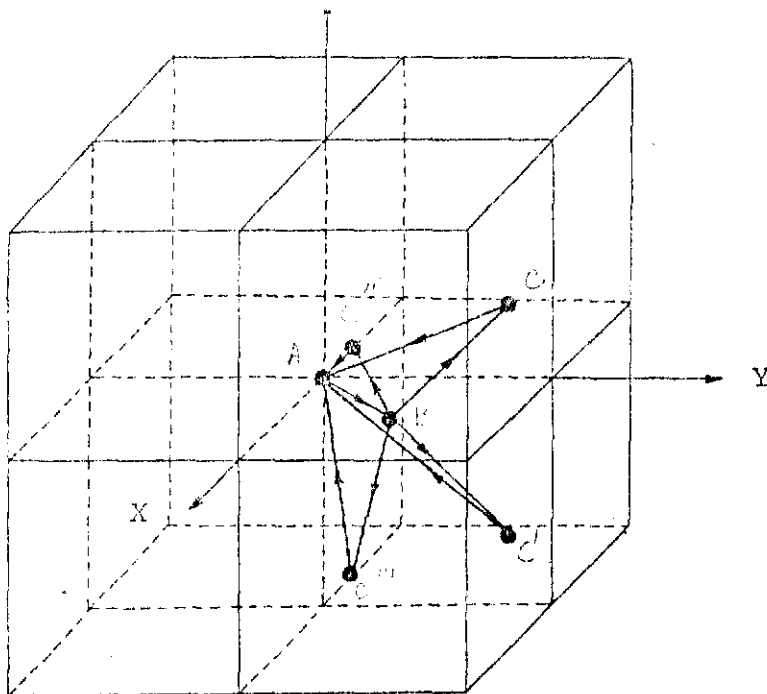
จำนวนของแผนภาพสามเหลี่ยมที่สามารถบรรจุลงในแลตทิซก๊าสแบบไอซิงชนิดเฟสเซนเตอร์คิวบิกนั้นมีค่า
เท่ากับ

$$\frac{\text{จำนวนวิธีที่แผนภาพสามเหลี่ยมสามารถบรรจุในแลตทิซ}}{S_1}$$

$$\begin{aligned}
 &+ \frac{\text{จำนวนวิธีที่แผนภาพ } \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \end{array} \text{ สามารถบรรจุในแลตทิซ}}{S_2} \\
 &+ \frac{\text{จำนวนวิธีที่แผนภาพ } \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \end{array} \text{ สามารถบรรจุในแลตทิซ}}{S_3} \\
 &+ \frac{\text{จำนวนวิธีที่แผนภาพ } \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \end{array} \text{ สามารถบรรจุในแลตทิซ}}{S_4}
 \end{aligned}$$

โดยที่เลขสมมาตร $S_1 = 6$, $S_2 = 2$, $S_3 = 2$ และ $S_4 = 6$

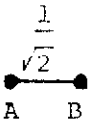
การคำนวณหาจำนวนวิธีที่แผนภาพ  สามารถบรรจุลงในแลตทิซกำลังแบบเฟส เซนเตอร์
คิวบิกนั้นทำได้ดังนี้ พิจารณาภาพประกอบ 7 ซึ่งเป็นภาพของแลตทิซกำลังแบบไอซิงชนิดเฟส เซนเตอร์คิวบิก



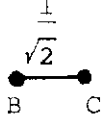
ภาพประกอบ 7 แสดงวิธีคำนวณหาจำนวนวิธีที่แผนภาพ  สามารถบรรจุลงในแลตทิซกำลัง
แบบไอซิงชนิด เฟส เซนเตอร์คิวบิก

เนื่องจากเลขหนึ่งในแผนภาพ  แสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กัน เป็นอันดับหนึ่ง

ดังนั้น แผนภาพ  จึงเป็นสามเหลี่ยมด้านเท่าที่มีแต่ละด้านยาวเท่ากับ $\frac{1}{\sqrt{2}}$ หน่วย ในภาพประกอบ 7 ให้จุด A เป็นจุดเริ่มต้นแล้วลากเส้นตรงไปยังจุด B ใด ๆ ให้ยาว $\frac{1}{\sqrt{2}}$ หน่วยแล้วพบว่า จำนวนวิธีที่จะ

บรรจุแผนภาพ  ลงในแลตทิซได้นั้นมีค่าเท่ากับ 12 ถ้าใช้จุด B เป็นจุดเริ่มต้นแล้วลากเส้นตรง

ไปยังจุด C ใด ๆ โดยให้มีความยาวเป็น $\frac{1}{\sqrt{2}}$ หน่วยแล้วจะพบว่ามีเพียง 4 วิธีเท่านั้นที่สามารถจะ

บรรจุแผนภาพ  ลงในแลตทิซได้ ต่อมาลากเส้นตรงจากจุด C ใด ๆ กลับไปยังจุดเริ่มต้น

โดยให้มีความยาวเป็น $\frac{1}{\sqrt{2}}$ หน่วยเหมือนเดิม แล้วจะพบว่ามีเพียงหนึ่งวิธีเท่านั้นที่สามารถจะทำให้เส้นตรง

CA มีความยาวเป็น $\frac{1}{\sqrt{2}}$ หน่วยเหมือนเดิมได้ ดังนั้น จำนวนวิธีที่สามารถจะบรรจุแผนภาพ 

ลงในแลตทิซได้จึงเป็น $12 \cdot 4 \cdot 1 = 48$ วิธี

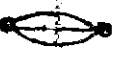
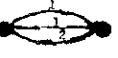
โดยใช้วิธีการทำนองเดียวกันนี้จะสามารถคำนวณได้ว่ามี 24 วิธี ที่สามารถจะบรรจุแผนภาพ



ลงในแลตทิซได้ส่วนอีกสองแผนภาพที่เหลือนั้นจะมีจำนวนวิธีเป็นศูนย์ทั้งคู่ ดังนั้น ผลลัพธ์ที่ได้คือ

$$\begin{aligned}
 \beta J \triangle \beta J &= M_2^3(\rho) \left[\frac{48}{6} \left(\frac{1}{kT} \right)^3 + \frac{24}{2} \left(\frac{1}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{kT} \right) + 0 + 0 \right] \\
 &= 20 \left(\frac{1}{kT} \right)^3 \left(\rho^3 - 3\rho^4 + 3\rho^5 - \rho^6 \right) \\
 &= \left(20\rho^3 - 60\rho^4 + 60\rho^5 - 20\rho^6 \right) \left(\frac{1}{kT} \right)^3 \quad \dots (38)
 \end{aligned}$$

ต่อไปพิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมีตัวประกอบน้ำหนักของแต่ละวงกลม เป็น $M_3(p)$ จากแผนภาพนี้จะ เห็นว่ามีสามบอนด์ยื่นออกมาจากวงกลมทำให้มีค่าของอันตรกิริยาเป็น $(3J)^3$ เหมือนกับกรณีของรูปสามเหลี่ยม จำนวนของแผนภาพที่สามารถบรรจุลงในแลตทิซได้จะมีค่าเหมือนกับกรณีที่บอนด์เดียว แต่เลขสมมาตรของแต่ละภาพจะมีค่าไม่เหมือนกรณีบอนด์เดียว โดยใช้วิธีการ

ทำนองเดียวกันกับการหาจำนวนวิธีที่สามารถจะบรรจุแผนภาพ  ลงในแลตทิซดังกล่าวมาแล้วข้างต้นนั้นพบว่าจำนวนของแผนภาพ  และแผนภาพ  ที่สามารถบรรจุลงในแลตทิซได้มีค่าเป็น 12 และ 6 ตามลำดับ แต่เลขสมมาตรของแผนภาพทั้งสองนี้จะมีค่าเท่ากับ 12 ทั้งคู่ จำนวนวิธีที่จะบรรจุแผนภาพ  และ  ลงในแลตทิซจะเป็นศูนย์ทั้งคู่ เมื่อพิจารณาตามวิธีที่กล่าวมาแล้วจะได้เป็น

$$\begin{aligned} \text{Diagram} &= M_3^2(p) \left[\frac{12}{12} \left(\frac{1}{kT} \right)^3 + 0 + 0 + \frac{6}{12} \left(\frac{1}{kT} \right)^3 \right] \\ &= \frac{2}{3} \left(\frac{1}{kT} \right)^3 \left[p^2 - 6p^3 + 13p^4 - 12p^5 + 4p^6 \right] \quad \dots (39) \end{aligned}$$

เมื่อนำทั้งสมการ (38) และ (39) มารวมกันก็จะเป็นกรณีที่มีสามบอนด์ทั้งหมด และผลลัพธ์ คือ

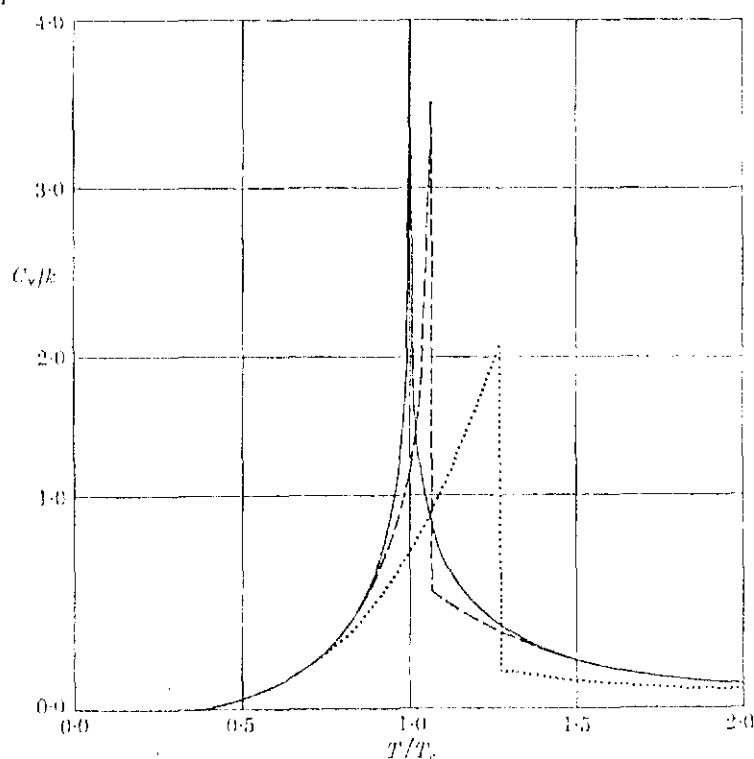
$$\left(\frac{1}{kT} \right)^3 \left[1.5p^2 + 11p^3 - 40.5p^4 + 42p^5 - 14p^6 \right] = \left(\frac{1}{kT} \right)^3 \sum_{m=2}^6 C(3, m) p^m \quad \dots (40)$$

ในกรณีทั่ว ๆ ไปที่คิดถึงถึงแผนภาพที่มีลักษณะซับซ้อนกว่ากรณีข้างบนจะพบว่ามีความยุ่งยากมาก ในการที่จะคำนวณหาจำนวนวิธีที่จะบรรจุแผนภาพลักษณะนั้น ๆ ลงในแลตทิซได้ แต่จะสะดวกขึ้นมาก ถ้าใช้ดีจิจิตอล คอมพิวเตอร์ (digital computer) ช่วยในการคำนวณ

ในการหาจำนวนวิธีที่จะบรรจุแผนภาพลักษณะต่าง ๆ ลงในแลตทิซด้วยคอมพิวเตอร์นั้น ผู้เขียน ได้ใช้ผลงานของ วิมลวนิชย์ (Vimolvanich. 1973 : 66) ดังแสดงไว้ในภาคผนวก

เอกสารการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

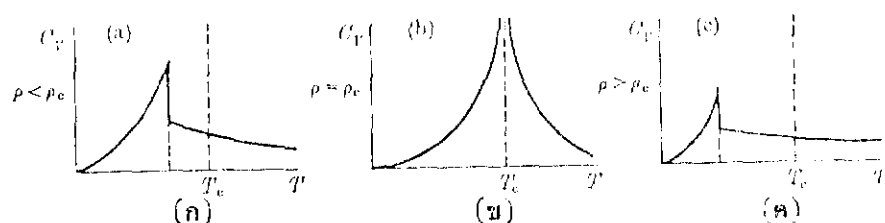
งานวิจัย เกี่ยวกับการหาค่าความร้อนจำเพาะที่อุณหภูมิวิกฤตของแลตติซ์ก๊าซแบบไอซิงชนิดต่าง ๆ ได้มีผู้ศึกษา คือ ออนซาเกอร์ (Onsager, 1944 : 117) พบว่า ค่าความร้อนจำเพาะของแลตติซ์ก๊าซแบบไอซิงในสองมิติจะเข้าใกล้ค่าอนันต์เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้อุณหภูมิวิกฤต และต่อมาในปี ค.ศ. 1960 ดอมบ์ (Domb, 1960 : 149) ได้คำนวณแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนจำเพาะกับอุณหภูมิ เปรียบเทียบกับกราฟที่สร้างโดยอนซาเกอร์ ดังแสดงไว้ในภาพประกอบ 8 แต่ ดอมบ์ ใช้วิธีการประมาณค่าแบบเบทเท่ (Bethe approximation) และ แบบक्रमเมอร์ - แวนเนียร์ (Kramers - Wannier approximation) และพบว่าค่าความร้อนจำเพาะจะไม่เป็นอนันต์เมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้ อุณหภูมิวิกฤต



ภาพประกอบ 8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนจำเพาะกับอุณหภูมิ

- ผลการคำนวณของอนซาเกอร์
- ผลการคำนวณโดยวิธีประมาณค่าแบบक्रमเมอร์ - แวนเนียร์
- ผลการคำนวณโดยวิธีประมาณค่าแบบเบทเท่

ในปี ค.ศ. 1957 ดอมบ์ และ ซายส์ (Domb and Sykes, 1957 : 1415) ใช้วิธีการเอกซ์ตราโพล (extrapolation) คำนวณค่าวิกฤตของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงในสามมิติชนิดเฟซเซนเตอร์คิวบิก และได้ค่าวิกฤต $W_C = 0.1017501$ โดยที่ $W_C = \tanh \frac{y}{kT}$ เบเกอร์ (Baker, 1961 : 768) ไม่ได้ใช้วิธีการเอกซ์ตราโพลในการประมาณค่าวิกฤต แต่ใช้วิธีการประมาณค่าแบบพาเด (Pade approximation) แทน และได้ค่า $W_C = 0.101767$ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้โดย ดอมบ์ และ ซายส์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1967 เฮลเลอร์ (Heller, 1967 : 731) ได้แสดงลักษณะที่คาดหวังสำหรับความร้อนจำเพาะของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงทุกชนิดที่ความหนาแน่นน้อยกว่า เท่ากับ และมากกว่าความหนาแน่นวิกฤต ดังแสดงในภาพประกอบ 9 ทั้งสามภาพข้างล่างดังนี้



ภาพประกอบ 9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนจำเพาะกับอุณหภูมิที่ความหนาแน่นน้อยกว่า เท่ากับ และมากกว่าความหนาแน่นวิกฤต

- (ก) แสดงค่าความร้อนจำเพาะที่ความหนาแน่นน้อยกว่าความหนาแน่นวิกฤต
- (ข) แสดงค่าความร้อนจำเพาะที่ความหนาแน่น เท่ากับ ความหนาแน่นวิกฤต
- (ค) แสดงค่าความร้อนจำเพาะที่ความหนาแน่นมากกว่าความหนาแน่นวิกฤต

จากภาพประกอบ 9 ทั้งสามภาพจะเห็นว่าความร้อนจำเพาะจะเข้าใกล้ค่าอนันต์เมื่อความหนาแน่นและอุณหภูมิเข้าใกล้ค่าวิกฤตเหมือนที่ฮอนซาเกอร์ได้เคยพบจากแลตทิซก๊าซแบบไอซิงในสองมิติ

ในปี ค.ศ. 1976 คาดานอฟ ฮอจส์ตัน และ ยาลาบิก (Kadanoff, Houghton and Yalabik, 1976 : 171) ได้ใช้การแปลงรีนอร์มัลไลเซชันกรุปกับพารามิเตอร์ตัวแปร (renormalization-group transformation with variational parameter) หาค่าพลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงในสองมิติ และพบว่าค่าที่ได้คลาดเคลื่อนประมาณ

๐.๕ เปอร์เซนต์ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้ของลอนซาเกอร์ ต่อมาในปี ค.ศ. 1979 โบริท และ สเวนดเซน (Blote and Swendsen. 1979 : 2077) ใช้รีนอร์มัลไลเซชันกรุป มอนติ-คาโร (Monte-Carlo renormalization group) หาค่าพลังงานอิสระของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด ซิมเบิลคิวบิก โดยคิดถึงผลของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันถึงสี่ลำดับแรก รวมทั้งคิดถึงผลของสนามแม่เหล็กภายนอกด้วย และพบว่าค่า $w_C = 0.44338$ โดยที่ $w_C = \frac{J}{kT_C}$ หลังจากนั้นอีกหนึ่งปี คือ ในปี ค.ศ. 1980 ยูมิงซี และคนอื่น ๆ (Yu-Ming Shih and others. 1980 : 299) ใช้การดัดแปลงวิธีแปรผันของคาคานอฟ (Kadanoff's variational method) หาค่าพลังงานอิสระของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด บอดีเซนเตอร์คิวบิก โดยคิดถึงผลของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันถึงสี่ลำดับแรก แต่ไม่คิดถึงผลของสนามแม่เหล็กภายนอก และพบว่าค่า $w_C = 0.162134$ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้โดยวิธีการกระจายอนุกรมคลัสเตอร์ ซึ่ง ไชคส์ และ ฮันเตอร์ (Sykes and Hunter. 1972 : 667) ได้คำนวณไว้ คือ $w_C = 0.15740$

วิธีดำเนินการและการวิเคราะห์ผล

ค่าความร้อนจำเพาะของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟส เซนเตอร์คิวบิก สามารถคำนวณหาได้ตามลำดับดังต่อไปนี้

1. หาค่าพลังงานอิสระ เฮล์มโฮลตซ์ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟส เซนเตอร์คิวบิกโดยวิธีการกระจายอนุกรมแบบคลัสเตอร์ของแมเออร์ แฟร์เรล และ ซอมเมอร์เฟลด์ (Meijer, Farrel and Sommerfeldt. 1972 : 684)

2. หาค่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิดนี้จากสูตร

$$C_V = -T \left[\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right]_V \quad \dots (41)$$

เมื่อ C_V คือ ค่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิง

F คือ พลังงานอิสระ เฮล์มโฮลตซ์ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงที่คำนวณได้จากข้อหนึ่ง

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์มีหน่วย เป็นองศา เคลวิน

3. หาค่าวิกฤต W_C จากอนุกรมของความร้อนจำเพาะที่ได้จากข้อสองโดยวิธีเอกซ์ตราโพลาร์หรือวิธีการประมาณค่าแบบพาเด ซึ่งจะใช้วิธีใดนั้นขึ้นอยู่กับลักษณะของอนุกรมของความร้อนจำเพาะเป็นประการสำคัญ ถ้าอนุกรมของความร้อนจำเพาะที่ได้มีค่าสัมประสิทธิ์ของพจน์ W เป็นบวกหมด เช่น สมการที่ (42)

$$C_V = a_0 + a_1 W + a_2 W^2 + \dots \quad \dots (42)$$

แล้วก็จะใช้วิธีเอกซ์ตราโพลาร์ (Domb and Sykes. 1957 : 1415) หาค่าวิกฤต W_C ของอนุกรม แต่ถ้าเป็นอนุกรมที่มีค่าอัตราส่วนระหว่างสัมประสิทธิ์ของพจน์ W ไม่เป็นค่าบวกตลอดก็ต้องใช้วิธีประมาณค่าแบบพาเด (Baker. 1961 : 768) หาค่าวิกฤต W_C ของอนุกรมนั้น

4. สร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนจำเพาะกับค่าอัตราส่วนระหว่างค่า W กับค่าวิกฤต W_C ที่คำนวณได้ตามข้อสาม

หาค่าพลังงานอิสระ เฮล์มโฮลตซ์โดยวิธีกระจายอนุกรมแบบกลัสเตอร์

ค่าพลังงานอิสระ เฮล์มโฮลตซ์ที่หาได้โดยวิธีกระจายอนุกรมแบบกลัสเตอร์ของ แมเออร์ แฟร์เรล และ ซอบเมอร์เฟลด์ สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการได้ดังนี้

$$\frac{-\beta F}{L} = -\left[p \ln p + (1-p) \ln (1-p)\right] + \sum_{n=1}^N \sum_{m=2}^{2N} C(n, m) p^m W^n \dots (43)$$

โดยที่ N คือ จำนวนบอนด์ที่ยื่นออกมาจากวงกลม และ n เท่ากับจำนวนของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ใกล้เคียงที่สุดทุกอันดับที่พิจารณา $C(n, m)$ คือ สัมประสิทธิ์ของ $p^m W^n$

ถ้าหากพิจารณาถึงกรณีเฉพาะที่มีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้เคียงเพียงสามอันดับแรก และมีเพียงห้าบอนด์ที่ยื่นออกมาจากวงกลมแล้ว พลังงานอิสระ เฮล์มโฮลตซ์สามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{-\beta F}{L} = -\left[p \ln p + (1-p) \ln (1-p)\right] + \sum_{n=1}^5 \sum_{m=2}^{10} C(n, m) p^m W^n + O^6(W) \dots (44)$$

โดยที่ $n = n_1 + n_2 + n_3 = 5$ เมื่อ n_1, n_2 และ n_3 แทนอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันเป็นอันดับหนึ่ง สอง และสามตามลำดับ $O^6(W)$ หมายถึง ส่วนที่เหลือ เมื่อ กรณีสที่มีมากกว่าห้าบอนด์ขึ้นไป ซึ่งไม่ได้นำมาพิจารณา สมการที่ 44 เมื่อเขียนให้อยู่ในรูปของแผนภาพจะสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{-\beta F}{L} = & -\left[p \ln p + (1-p) \ln (1-p)\right] + \left(\text{---} + \text{---} + \right. \\ & \left. \left(\text{---} + \text{---} \right) + \left(\text{---} + \text{---} + \text{---} \right) \right. \\ & \left. + \left(\text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} \right) + \dots \right] \dots (45) \end{aligned}$$

พลังงานอิสระ เฮอร์มโฮลตซ์ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟส เซน เดอร์คิวมิกที่พิจารณาเฉพาะอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้ที่สุดอันดับหนึ่ง ใช้สัญลักษณ์ F.C.C. (1) มีวิธีคิดดังนี้ พิจารณาแผนภาพ  คือ อันตรกิริยาของโมเลกุล และคิดเพียงบอนด์เดี่ยว ซึ่งมีค่าเท่ากับ $6M_1^2(p)W$ โดยที่เลขหก เป็นจำนวนวิธีที่แผนภาพ  สามารถบรรจุลงในแลตทิซก๊าซแบบนี้หารด้วย เลขสมมาตรของแผนภาพนี้ และใช้สัญลักษณ์ A/S แทน ซึ่งผลสำเร็จทั้งหมดหาได้โดยใช้คอมพิวเตอร์ช่วย ดังแสดงไว้ในภาคผนวก ซึ่งตรงกับหมายเลข 1000 เพราะคิดเพียงอันตรกิริยาอันดับหนึ่ง และมีบอนด์เดี่ยวเท่านั้น $M_1^2(p)$ คือ ตัวประกอบที่แสดงให้ทราบว่าวงกลมแต่ละวงในแผนภาพนี้ต่างก็มีเพียงบอนด์เดี่ยวที่ยื่นออกมาเชื่อมต่อกัน ค่า $W = \frac{1}{kT}$ จะแทนอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล เนื่องจากในบทที่สอง เราทราบแล้วว่า $M_1(p)$ มีค่าเท่ากับ ρ ดังนั้น

$$\begin{aligned}\text{อันตรกิริยาของแผนภาพ } \text{---} &= (\text{ค่า A/S ของหมายเลข 1000}) \times M_1^2(p)W \\ &= 6M_1^2(p)W \\ &= 6\rho^2 W \quad \dots (46)\end{aligned}$$

แผนภาพอื่น ๆ ก็มีวิธีการคิดทำนองเดียวกัน นั่นคือ

$$\begin{aligned}\text{อันตรกิริยาของแผนภาพ } \text{---} &= (\text{ค่า A/S ของหมายเลข 2000}) \times M_2^2(p)W^2 \\ &= 3M_2^2(p)W^2 \\ &= 3(\rho^2 - 2\rho^3 + \rho^4)W^2 \\ &= (3\rho^2 - 6\rho^3 + 3\rho^4)W^2 \quad \dots (47)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{อันตรกิริยาของแผนภาพ } \triangle &= (\text{ค่า A/S ของหมายเลข 3000}) \times M_2^3(p)W^3 \\ &= 8M_2^3(p)W^3 \\ &= 8(\rho^3 - 3\rho^4 + 3\rho^5 - \rho^6)W^3 \\ &= (8\rho^3 - 24\rho^4 + 24\rho^5 - 8\rho^6)W^3 \quad \dots (48)\end{aligned}$$

อันตรกิริยาของแผนภาพ  = (ค่า A/S ของหมายเลข 3000) $\times M_3^2(p)W^3$

$$= M_3^2(p)W^3$$

$$= (p^2 - 6p^3 + 13p^4 - 12p^5 + 4p^6)W^3 \quad \dots (49)$$

รวมอันตรกิริยาของแผนภาพที่มีสามบอนด์ คือ สมการ (48) + (49)

$$= (p^2 + 2p^3 - 11p^4 + 12p^5 - 4p^6)W^3 \quad \dots (50)$$

พิจารณาอันตรกิริยาของแผนภาพที่มีสี่บอนด์ ดังนี้

อันตรกิริยาของแผนภาพ  = (ค่า A/S ของหมายเลข 4000) $\times M_4^2(p)W^4$

$$= 0.25M_4^2(p)W^4$$

$$= 0.25(p^2 - 14p^3 + 73p^4 - 180p^5 + 228p^6 - 144p^7 + 36p^8)W^4$$

$$= (0.25p^2 - 3.5p^3 + 18.25p^4 - 45p^5 + 57p^6 - 36p^7 + 9p^8)W^4 \quad \dots (51)$$

อันตรกิริยาของแผนภาพ  = (ค่า A/S ของหมายเลข 4000) $\times M_2(p)M_3^2(p)W^4$

$$= 12M_2(p)M_3^2(p)W^4$$

$$= 12(p - p^2)(p - 3p^2 + 2p^3)^2W^4$$

$$= (12p^3 - 84p^4 + 228p^5 - 300p^6 + 192p^7 - 48p^8)W^4 \quad \dots (52)$$

อันตรกิริยาของแผนภาพ  = (ค่า A/S ของหมายเลข 4000) $\times M_2^4(p)W^4$

$$= 31.5M_2^4(p)W^4$$

$$= 31.5^4(1 - p)^4W^4$$

$$= (31.5p^4 - 126p^5 + 189p^6 - 126p^7 + 31.5p^8)W^4 \quad \dots (53)$$

รวมอันตรกิริยาของแผนภาพที่มีสี่ขอบ คือ สมการ (51) + (52) + (53)

$$= (0.25\rho^2 + 8.5\rho^3 - 34.25\rho^4 + 57\rho^5 - 54\rho^6 + 30\rho^7 - 7.5\rho^8)W^4 \dots (54)$$

พิจารณาอันตรกิริยาของแผนภาพที่มีห้าขอบ ดังนี้

อันตรกิริยาของแผนภาพ  = (ค่า A/S ของหมายเลข 5000) $\times M_5^2(\rho)W^5$

$$= 0.05M_5^2(\rho)W^5$$

$$= 0.05(\rho - 15\rho^2 + 50\rho^3 - 60\rho^4 + 24\rho^5)^2W^5$$

$$= (0.05\rho^2 - 1.5\rho^3 + 16.25\rho^4 - 81\rho^5 + 217.4\rho^6 - 336\rho^7 + 300\rho^8 - 144\rho^9 + 28.8\rho^{10})W^5 \dots (55)$$

อันตรกิริยาของแผนภาพ  = (ค่า A/S ของหมายเลข 5000) $\times M_2(\rho)M_3^2(\rho)W^5$

$$= 4M_2(\rho)M_3^2(\rho)W^5$$

$$= 4(\rho - \rho^2)(\rho - 7\rho^2 + 12\rho^3 - 6\rho^4)^2W^5$$

$$= 4(\rho^3 - 15\rho^4 + 37\rho^5 - 253\rho^6 + 408\rho^7 - 372\rho^8 + 180\rho^9 - 36\rho^{10})W^5$$

$$= (4\rho^3 - 60\rho^4 + 348\rho^5 - 1012\rho^6 + 1632\rho^7 - 1488\rho^8 + 720\rho^9 - 144\rho^{10})W^5 \dots (56)$$

อันตรกิริยาของแผนภาพ  = (ค่า A/S ของหมายเลข 5000) $\times M_3^2(\rho)M_4(\rho)W^5$

$$= 6M_3^2(\rho)M_4(\rho)W^5$$

$$= 6(\rho - 3\rho^2 + 2\rho^3)^2(\rho - 7\rho^2 + 12\rho^3 - 6\rho^4)W^5$$

$$= 6(\rho^3 - 13\rho^4 + 67\rho^5 - 181\rho^6 + 280\rho^7 - 250\rho^8 + 120\rho^9 - 240\rho^{10})W^5$$

$$= (6\rho^3 - 78\rho^4 + 402\rho^5 - 1086\rho^6 + 1680\rho^7 - 1500\rho^8 + 720\rho^9 - 144\rho^{10})W^5 \dots (57)$$

อันตรกิริยาของแผนภาพ  = (ค่า A/S ของหมายเลข 5000) $\times M_2^2(\rho)M_3^2(\rho)W^5$

$$= 63M_2^2(\rho)M_3^2(\rho)W^5$$

$$= 63(\rho - \rho^2)^2 (\rho - 3\rho^2 + 2\rho^3)^2 W^5$$

$$= 63(\rho^4 - 8\rho^5 + 26\rho^6 - 44\rho^7 + 41\rho^8 - 20\rho^9 + 4\rho^{10})W^5$$

$$= (63\rho^4 - 504\rho^5 + 1638\rho^6 - 2772\rho^7 + 2583\rho^8$$

$$- 1260\rho^9 + 252\rho^{10})W^5 \quad \dots (58)$$

อันตรกิริยาของแผนภาพ  = (ค่า A/S ของหมายเลข 5000) $\times M_2^5(\rho)W^5$

$$= 144M_2^5(\rho)W^5$$

$$= 144(\rho - \rho^2)^5 W^5$$

$$= 144(\rho^5 - 5\rho^6 + 10\rho^7 - 10\rho^8 + 5\rho^9 - \rho^{10})W^5$$

$$= (144\rho^5 - 720\rho^6 + 1440\rho^7 - 1440\rho^8 + 720\rho^9$$

$$- 144\rho^{10})W^5 \quad \dots (59)$$

อันตรกิริยาของแผนภาพ  = (ค่า A/S ของหมายเลข 5000) $\times M_2^2(\rho)M_3^2(\rho)W^5$

$$= 48(\rho - \rho^2)^2 (\rho - 3\rho^2 + 2\rho^3)^2 W^5$$

$$= 48(\rho^4 - 8\rho^5 + 26\rho^6 - 44\rho^7 + 41\rho^8 - 20\rho^9 + 4\rho^{10})W^5$$

$$= (48\rho^4 - 384\rho^5 + 1248\rho^6 - 2112\rho^7 + 1968\rho^8$$

$$- 960\rho^9 + 192\rho^{10})W^5 \quad \dots (60)$$

รวมอันตรกิริยาของแผนภาพที่มีห้าบอนด์ นั่นคือ สมการ (55) + (56) + (57) + (58) + (59) + (60) = $(0.05\rho^2 + 8.5\rho^3 - 10.75\rho^4 - 75\rho^5 + 285.4\rho^6 - 486\rho^7 + 423\rho^8$

$$- 204\rho^9 + 40.8\rho^{10})W^5 \quad \dots (61)$$

เมื่อนำสมการที่ (46), (47), (50), (54) และ (61) แทนในสมการที่ (45) แล้ว
พลังงานอิสระ เฮล์มโฮลด์ซ์ของ F.C.C.(1) เขียนได้เป็น

$$\begin{aligned}
\frac{-\beta F}{L} = & -\left[p \ln p + (1-p) \ln (1-p)\right] + 6p^2W + (3p^2 - 6p^3 + 3p^4)W^2 \\
& + (p^2 + 2p^3 - 11p^4 + 12p^5 - 4p^6)W^3 + (0.25p^2 + 8.5p^3 - 34.25p^4 \\
& + 57p^5 - 54p^6 + 30p^7 - 7.5p^8)W^4 + (0.05p^2 + 8.5p^3 - 10.75p^4 - 75p^5 \\
& + 285.4p^6 - 468p^7 + 423p^8 - 204p^9 + 40.8p^{10})W^5 \dots (62)
\end{aligned}$$

พลังงานอิสระ เอลฟ์ไฮลด์ซ์ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟซ เซน เฮอร์คิวบิกที่พิจารณาเฉพาะ
 อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้ที่สุดทั้งอันดับหนึ่งและอันดับสอง ซึ่งให้สัญลักษณ์ F.C.C. (1, 2)
 นั้น มีวิธีคิดคล้ายคลึงกับกรณีของ F.C.C. (1) พิจารณาแผนภาพ  = 6  + 3 
 โดยที่ เลขหนึ่งและ เลขสองที่แสดงไว้ในแผนภาพจะแทนอันตรกิริยาอันดับที่หนึ่งและอันดับที่สองตามลำดับ
 เลขหกที่อยู่ข้างหน้าแผนภาพ  คือ จำนวนวิธีที่สามารถบรรจุแผนภาพแบบนี้ลงในแลตทิซก๊าซแบบ
 ไอซิงชนิด เฟซ เซน เฮอร์คิวบิกต่อจำนวนเลขสมมาตรของแผนภาพแบบนี้ ซึ่งในภาคผนวกใช้สัญลักษณ์ A/S
 จำนวนของอันตรกิริยาอันดับต่าง ๆ ที่แสดงไว้ในภาคผนวกนั้นใช้สัญลักษณ์เป็น WXYZ โดยที่ W คือ
 จำนวนของอันตรกิริยาอันดับที่หนึ่ง X คือ จำนวนของอันตรกิริยาอันดับที่สอง Y คือ จำนวนของ
 อันตรกิริยาอันดับที่สาม และ Z คือ จำนวนของอันตรกิริยาอันดับสี่ ตามลำดับ พิจารณาสัญลักษณ์ 1310
 ซึ่งจะ เป็นสัญลักษณ์ที่มีความหมายว่า จำนวนของอันตรกิริยาอันดับที่หนึ่งมีค่าเท่ากับหนึ่ง จำนวนของ
 อันตรกิริยาอันดับที่สองมีค่าเท่ากับสาม จำนวนของอันตรกิริยาอันดับที่สามมีค่าเท่ากับหนึ่ง และจำนวน
 ของอันตรกิริยาอันดับสี่มีค่าเท่ากับศูนย์ ตามลำดับ เนื่องจากรูป  คือ แผนภาพที่ใช้แสดงว่า
 มีเฉพาะอันตรกิริยาอันดับที่หนึ่ง เท่านั้นที่เป็นอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทั้งสอง ดังนั้น ในภาคผนวก
 จึงใช้สัญลักษณ์ 1000 ในทำนองเดียวกัน แผนภาพ  ในภาคผนวก ใช้สัญลักษณ์ 0100 และ
 มีค่า A/S เท่ากับสาม ดังนั้น

$$\begin{aligned}
\text{อันตรกิริยาของแผนภาพ } \text{---} \text{---} &= (1000 + 0100)M_1^2(p)W \\
&= (6 + 3)M_1^2(p)W \\
&= 9p^2W \dots (63)
\end{aligned}$$

แผนภาพอื่น ๆ ก็มีวิธีคิดในทำนองเดียวกัน

พิจารณาแผนภาพ  จะเห็นว่า $n = n_1 + n_2 = 2$ มีสายกรณี คือ

- (1) 2000 ซึ่งมีค่า $A/S = 3$
- (2) 1100 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (3) 0200 ซึ่งมีค่า $A/S = 1.5$

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ } \text{---} &= (2000 + 1100 + 0200)M_2^2(p)W^2 \\
 &= (3 + 0 + 1.5)(p^2 - 2p^3 + p^4)W^2 \\
 &= (4.5p^2 - 9p^3 + 4.5p^4)W^2 \quad \dots (64)
 \end{aligned}$$

พิจารณาแผนภาพ  จะเห็นว่า $n = n_1 + n_2 = 3$ มีสายกรณี คือ

- (1) 3000 ซึ่งมีค่า $A/S = 1$
- (2) 2100 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (3) 1200 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (4) 0300 ซึ่งมีค่า $A/S = 0.5$

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ } \text{---} &= (3000 + 2100 + 1200 + 0300)M_3^2(p)W^3 \\
 &= (1 + 0 + 0 + 0.5)(p^2 - 6p^3 + 13p^4 - 12p^5 \\
 &\quad + 4p^6)W^3 \\
 &= (1.5p^2 - 9p^3 + 19.5p^4 - 18p^5 + 60p^6)W^3 \quad \dots (65)
 \end{aligned}$$

พิจารณาแผนภาพ  จะเห็นว่า $n_1 + n_2 = 3$ และมีสายกรณีเหมือนกับแผนภาพ 

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ } \text{---} &= (3000 + 2100 + 1200 + 0300)M_2^3(p)W^3 \\
 &= (8 + 12 + 0 + 0)(p^3 - 3p^4 + 3p^5 - p^6)W^3 \\
 &= (20p^3 - 60p^4 + 60p^5 - 20p^6)W^3 \quad \dots (66)
 \end{aligned}$$

รวมอันตรกิริยาของแผนภาพที่มีสามขอนต์ นั่นคือ สมการ (65) + (66)

$$= (1.5p^2 + 11p^3 - 40.5p^4 + 42p^5 - 14p^6)w^3 \quad \dots (67)$$

พิจารณาแผนภาพ  จะเห็นว่า $n_1 + n_2 = 4$ มีห้ากรณี คือ

(1) 4000 ซึ่งมีค่า $A/S = 0.25$

(2) 3100 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$

(3) 2200 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$

(4) 1300 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$

(5) 0400 ซึ่งมีค่า $A/S = 0.125$

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  $= (4000 + 3100 + 2200 + 1300 + 0400)M_4^2(p)w^4$

$$= (0.25 + 0 + 0 + 0 + 0.125)(p - 7p^2 + 12p^3 - 6p^4)^2w^4$$

$$= (0.375p^2 - 5.25p^3 + 27.375p^4 - 67.5p^5 + 85.5p^6 - 54p^7 + 13.5p^8)w^4 \quad \dots (68)$$

พิจารณาแผนภาพ  จะเห็นว่า $n_1 + n_2 = 4$ และมีห้ากรณีเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  $= (4000 + 3100 + 2200 + 1300 + 0400)$

$$M_2(p)m_3^2(p)w^4$$

$$= (12 + 12 + 6 + 0 + 0)(p - p^2)(p - 3p^2 + 2p^3)^2w^4$$

$$= 30(p^3 - 7p^4 + 19p^5 - 25p^6 + 16p^7 - 4p^8)w^4$$

$$= (30p^3 - 210p^4 + 570p^5 - 750p^6 + 480p^7 - 120p^8)w^4 \quad \dots (69)$$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมีห้ากรณีเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  = $(4000 + 3100 + 2200 + 1300 + 0400)$
 $M_2^4(p)W^4$
 $= (31.5 + 72 + 36 + 0 + 2.25) [p(1-p)]^4 W^4$
 $= 141.75(p^4 - 4p^5 + 6p^6 - 4p^7 + p^8)W^4$
 $= (141.75p^4 - 567p^5 + 850.5p^6 - 567p^7$
 $+ 141.75p^8)W^4 \dots (70)$

รวมอันตรกิริยาของแผนภาพที่มีสี่มอนด์ นั่นคือ สมการ (68) + (69) + (70)

$$= (0.375p^2 + 24.75p^3 - 40.875p^4 - 64.5p^5 + 186p^6 - 141p^7$$

$$+ 35.25p^8)W^4 \dots (71)$$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่ง $n_1 + n_2 = 5$ มีหกกรณี คือ

- (1) 5000 ซึ่งมีค่า $A/S = 0.05$
- (2) 4100 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (3) 3200 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (4) 2300 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (5) 1400 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (6) 0500 ซึ่งมีค่า $A/S = 0.025$

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  = $(5000 + 4100 + 3200 + 2300 + 1400 + 0500)$
 $M_5^2(p)W^5$
 $= (0.05 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0.025)M_5^2(p)W^5$
 $= 0.075(p - 15p^2 + 50p^3 - 60p^4 + 24p^5)^2 W^5$
 $= (0.075p^2 - 2.25p^3 + 24.375p^4 - 121.5p^5$
 $+ 326.1p^6 - 504p^7 + 450p^8 - 216p^9$
 $+ 43.2p^{10})W^5 \dots (72)$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมีทฤษฎีเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  = $(5000 + 4100 + 3200 + 2300 + 1400 + 0500)$
 $M_2(p)M_4^2(p)W^5$
 $= (4 + 4 + 0 + 2 + 0 + 0)(p - p^2)(p - 7p^2$
 $+ 12p^3 - 6p^4)^2W^5$
 $= (10p^3 - 150p^4 + 870p^5 - 2530p^6 + 4080p^7$
 $- 3720p^8 + 1800p^9 - 360p^{10})W^5 \dots (73)$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมีทฤษฎีเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  = $(5000 + 4100 + 3200 + 2300 + 1400 + 0500)$
 $M_3^2(p)M_4(p)W^5$
 $= (6 + 2 + 6 + 0 + 0 + 0)M_3^2(p)M_4(p)W^5$
 $= 15(p - 3p^2 + 2p^3)^2(p - 7p^4 + 12p^5 - 6p^6)W^5$
 $= (15p^3 - 195p^4 + 1005p^5 - 2715p^6 + 4200p^7$
 $- 3750p^8 + 1800p^9 - 360p^{10})W^5 \dots (74)$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมีทฤษฎีเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  = $(5000 + 4100 + 3200 + 2300 + 1400 + 0500)$
 $M_2^2(p)M_3^2(p)W^5$
 $= (63 + 216 + 72 + 36 + 0 + 4.5)M_2^2(p)M_3^2(p)W^5$
 $= 391.5(p - p^2)^2(p - 3p^2 + 2p^3)^2W^5$
 $= (391.5p^4 - 3132p^5 + 10179p^6 - 17226p^7$
 $+ 16051.5p^8 - 7830p^9 + 1566p^{10})W^5 \dots (75)$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมีทฤษฎีเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  = $(5000 + 4100 + 3200 + 2300 + 1400 + 0500)$
 $M_2^5(p)W^5$
 $= 1152(p - p^2)^5 W^5$
 $= (1152p^5 - 5760p^6 + 11520p^7 - 11520p^8$
 $+ 5760p^9 - 1152p^{10})W^5 \quad \dots (76)$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมีทฤษฎีเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  = $(5000 + 4100 + 3200 + 2300 + 1400 + 0500)$
 $M_2^2(p)M_3^2(p)W^5$
 $= (48 + 120 + 48 + 0 + 0 + 0)M_2^2(p)M_3^2(p)W^5$
 $= 216(p - p^2)^2(p - 3p^2 + 2p^3)^2 W^5$
 $= (216p^4 - 1728p^5 + 5616p^6 - 9504p^7 + 8856p^8$
 $- 4320p^9 + 864p^{10})W^5 \quad \dots (77)$

รวมอันตรกิริยาของแผนภาพที่มีห้าบอนด์ นั่นคือ สมการ (72) + (73) + (74) + (75)
 $+ (76) + (77) = (0.075p^2 + 22.75p^3 + 286.875p^4 - 1954.5p^5 + 5116.1p^6$
 $- 7434p^7 + 6367.5p^8 - 3006p^9 + 601.2p^{10})W^5 \quad \dots (78)$

เมื่อนำสมการที่ (63), (64), (67), (71) และ (78) แทนลงในสมการที่ (45) แล้ว
 พลังงานอิสระ เฮล์มโฮลตซ์ของ F.C.C. (1, 2) เขียนได้เป็น

$$\begin{aligned}
\frac{-\beta F}{L} = & -\left[p \ln p + (1-p) \ln (1-p)\right] + 9p^2W + (4.5p^2 - 9p^3 + 4.5p^4)W^2 \\
& + (1.5p^2 + 11p^3 - 40.5p^4 + 42p^5 - 14p^6)W^3 + (0.375p^2 + 24.75p^3 \\
& - 40.875p^4 - 64.5p^5 + 186p^6 - 141p^7 + 35.25p^8)W^4 + (0.075p^2 \\
& + 22.75p^3 + 286.875p^4 - 1954.5p^5 + 5116.1p^6 - 7434p^7 + 6367.5p^8 \\
& - 3006p^9 + 601.2p^{10})W^5 \dots (79)
\end{aligned}$$

พลังงานอิสระ เฮอร์มิสของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟส เซนเตอร์คิวบิกที่พิจารณาอันตรกิริยา
ระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้ที่สุดอันดับหนึ่ง สอง และอันดับสาม ซึ่งจะใช้สัญลักษณ์ F.C.C. (1, 2, 3) นั้น
มีวิธีคิดคล้ายกับกรณีของ F.C.C. (1, 2) นั่นคือ

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่ง $n_1 + n_2 + n_3 = 1$ มีสามกรณี คือ

(1) 1000 ซึ่งมีค่า $A/S = 6$

(2) 0100 ซึ่งมีค่า $A/S = 3$

(3) 0010 ซึ่งมีค่า $A/S = 12$

$$\begin{aligned}
\text{ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ } \text{---} &= (1000 + 0100 + 0010)M_1^2(p)W \\
&= (6 + 3 + 12)M_1^2(p)W \\
&= 21p^2W \dots (80)
\end{aligned}$$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่ง $n_1 + n_2 + n_3 = 2$ มีหกกรณี คือ

(1) 2000 ซึ่งมีค่า $A/S = 3$

(2) 1100 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$

(3) 1010 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$

(4) 0110 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$

(5) 0200 ซึ่งมีค่า $A/S = 1.5$

(6) 0020 ซึ่งมีค่า $A/S = 6$

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  = $(2000 + 1100 + 1010 + 0110 + 0200 + 0020)$
 $M_2^2(\rho)W^2$
 $= (3 + 0 + 0 + 0 + 1.5 + 6)(\rho - \rho^2)^2W^2$
 $= (10.5\rho^2 - 21\rho^3 + 10.5\rho^4)W^2 \dots (81)$

พิจารณาแผนภาพ  $n = n_1 + n_2 + n_3 = 3$ มี 10 กรณี คือ

- (1) 3000 ซึ่งมีค่า $A/S = 8$
- (2) 2100 ซึ่งมีค่า $A/S = 12$
- (3) 2010 ซึ่งมีค่า $A/S = 24$
- (4) 1110 ซึ่งมีค่า $A/S = 24$
- (5) 1200 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (6) 1020 ซึ่งมีค่า $A/S = 24$
- (7) 0300 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (8) 0210 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (9) 0120 ซึ่งมีค่า $A/S = 24$
- (10) 0030 ซึ่งมีค่า $A/S = 8$

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  = $(3000 + 2100 + 2010 + 1110 + 1200 + 1020$
 $+ 0300 + 0210 + 0120 + 0030)M_2^3(\rho)W^3$
 $= (8 + 12 + 24 + 24 + 0 + 24 + 0 + 0 + 24 + 8)$
 $M_2^3(\rho)W^3$
 $= 124(\rho - \rho^2)^3W^3$
 $= (124\rho^3 - 372\rho^4 + 372\rho^5 - 124\rho^6)W^3 \dots (82)$

พิจารณาแผนภาพ  มี 10 กรณีเหมือนแผนภาพ 

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  = $(3000 + 2100 + 2010 + 1110 + 1200 + 1020$
 $+ 0300 + 0210 + 0120 + 0030)M_3^2(p)W^3$
 $= (1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0.5 + 0 + 0 + 2)$
 $M_3^2(p)W^3$
 $= 3.5(p - 3p^2 + 2p^3)^2$
 $= (3.5p^2 - 21p^3 + 45.5p^4 - 42p^5 + 14p^6)W^3$
 $\dots (83)$

รวมอันตรกิริยาของแผนภาพที่มีสามบอนด์ นั่นคือ สมการ (82) + (83)

$$= (3.5p^2 + 103p^3 - 326.5p^4 + 330p^5 - 110p^6)W^3 \quad \dots (84)$$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่ง $n_1 + n_2 + n_3 = 4$ มี 15 กรณี คือ

- (1) 4000 ซึ่งมีค่า $A/S = 0.25$
- (2) 3100 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (3) 3010 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (4) 2200 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (5) 2110 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (6) 2020 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (7) 1120 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (8) 1210 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (9) 1300 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (10) 1030 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (11) 0400 ซึ่งมีค่า $A/S = 0.125$
- (12) 0310 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (13) 0220 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (14) 0130 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (15) 0040 ซึ่งมีค่า $A/S = 0.50$

ดังนั้น อินตกริรียาของแผนภาพ  = (4000 + 3100 + 3010 + 2200 + 2110
+ 2020 + 1120 + 1210 + 1300 + 1030
+ 0400 + 0310 + 0220 + 0130 + 0400)
 $M_4^2(p)W^4$
= (0.25 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0
+ 0 + 0.125 + 0 + 0 + 0 + 0.5) $M_4^2(p)W^4$
= $0.875(p - 7p^2 + 12p^3 - 6p^4)^2W^4$
= $(0.875p^2 - 12.25p^3 + 63.875p^4 - 157.5p^5$
+ $199.5p^6 - 126p^7 + 31.5p^8)W^4 \dots (85)$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมี 15 กรณีเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อินตกริรียาของแผนภาพ  = (4000 + 3100 + 3010 + 2200 + 2100
+ 2020 + 1120 + 1210 + 1300 + 1030
+ 0400 + 0310 + 0220 + 0130 + 0040)
 $M_2(p)M_3^2(p)W^4$
= (12 + 12 + 24 + 6 + 12 + 24 + 12 + 12
+ 0 + 24 + 0 + 0 + 12 + 24 + 12)
 $(p - p^2)(p - 3p^2 + 2p^3)^2W^4$
= $186(p - p^2)(p - 3p^2 + 2p^3)^2W^4$
= $(186p^3 - 1302p^4 + 3534p^5 - 4650p^6$
+ $2976p^7 - 744p^8)W^4 \dots (86)$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมี 15 กรณีเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ



$$\begin{aligned}
 &= (4000 + 3100 + 3010 + 2200 + 2100 + 2020 \\
 &\quad + 1120 + 1210 + 1300 + 1030 + 0400 + 0310 \\
 &\quad + 0220 + 0130 + 0040)M_2^4(p)W^4 \\
 &= (31.5 + 72 + 216 + 36 + 288 + 450 + 360 \\
 &\quad + 144 + 0 + 432 + 2.25 + 0 + 90 + 144 \\
 &\quad + 153)p^4(1-p)^4W^4 \\
 &= 2418.75p^4(1-p)^4W^4 \\
 &= (2418.75p^4 - 9675p^5 + 14512.5p^6 - 9675p^7 \\
 &\quad + 2418.75p^8)W^4 \dots (87)
 \end{aligned}$$

รวมอันตรกิริยาของแผนภาพที่มีสี่บอนด์ นั่นคือ สมการ (85) + (86) + (87)

$$\begin{aligned}
 &= (0.875p^2 + 173.75p^3 + 1180.625p^4 - 6298.5p^5 + 10062p^6 - 6825p^7 \\
 &\quad + 1706.25p^8)W^4 \dots (88)
 \end{aligned}$$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่ง $n = n_1 + n_2 + n_3 = 5$ มี 21 กรณี คือ

- (1) 5000 ซึ่งมีค่า $A/S = 0.05$
- (2) 4100 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (3) 4010 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (4) 3200 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (5) 3020 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (6) 3110 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (7) 2300 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (8) 2030 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (9) 2210 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
- (10) 2120 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$

- (11) 1400 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
 (12) 1310 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
 (13) 1220 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
 (14) 1130 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
 (15) 1040 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
 (16) 0500 ซึ่งมีค่า $A/S = 0.025$
 (17) 0410 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
 (18) 0320 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
 (19) 0230 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
 (20) 0140 ซึ่งมีค่า $A/S = 0$
 (21) 0050 ซึ่งมีค่า $A/S = 0.10$

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ  = $(5000 + 4100 + 4010 + 3200 + 3020 + 3110$
 $+ 2300 + 2030 + 2210 + 2120 + 1400 + 1310$
 $+ 1220 + 1130 + 1040 + 0500 + 0410 + 0320$
 $+ 0230 + 0140 + 0050)M_5^2(p)W^5$
 $= (0.05 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0$
 $+ 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0.025 + 0 + 0 + 0$
 $+ 0 + 0.10)M_5^2(p)W^5$
 $= 0.175(p - 15p^2 + 50p^3 - 60p^4 + 24p^5)^2W^5$
 $= (0.175p^2 - 5.25p^3 + 56.87p^4 - 283.5p^5$
 $+ 760.9p^6 - 1176p^7 + 1050p^8 - 504p^9$
 $+ 100.8p^{10})W^5 \dots (89)$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมี 21 กราฟเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ



$$\begin{aligned}
 &= (5000 + 4100 + 4010 + 3200 + 3020 + 3110 \\
 &\quad + 2300 + 2030 + 2210 + 2120 + 1400 + 1310 \\
 &\quad + 1220 + 1130 + 1040 + 0500 + 0410 + 0320 \\
 &\quad + 0230 + 0140 + 0050) M_2(p) M_4^2(p) W^5 \\
 &= (4 + 4 + 8 + 0 + 4 + 4 + 2 + 4 + 0 + 0 + 0 \\
 &\quad + 4 + 0 + 4 + 8 + 0 + 0 + 4 + 0 + 8 + 4) \\
 &\quad M_2(p) M_4^2(p) W^5 \\
 &= 62(p - p^2)(p - 7p^2 + 12p^3 - 6p^4)^2 W^5 \\
 &= (62p^3 - 930p^4 + 5394p^5 - 15686p^6 + 25296p^7 \\
 &\quad - 23064p^8 + 11160p^9 - 2232p^{10}) W^5 \dots (90)
 \end{aligned}$$

พิจารณาแผนภาพ



ซึ่งมี 21 กรณีสอดคล้องกับแผนภาพ



ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ



$$\begin{aligned}
 &= (5000 + 4100 + 4010 + 3200 + 3020 + 3110 \\
 &\quad + 2300 + 2030 + 2210 + 2120 + 1400 + 1310 \\
 &\quad + 1220 + 1130 + 1040 + 0500 + 0410 + 0320 \\
 &\quad + 0230 + 0140 + 0050) M_3^2(p) M_4(p) W^5 \\
 &= (6 + 3 + 6 + 6 + 12 + 0 + 0 + 12 + 6 + 6 \\
 &\quad + 0 + 0 + 6 + 0 + 6 + 0 + 0 + 0 + 12 + 6 \\
 &\quad + 6) M_3^2(p) M_4(p) W^5 \\
 &= (93p^3 - 1209p^4 + 6231p^5 - 16833p^6 + 26040p^7 \\
 &\quad - 23250p^8 + 11160p^9 - 2232p^{10}) W^5 \dots (91)
 \end{aligned}$$

พิจารณาแผนภาพ



ซึ่งมี 21 กรณีสอดคล้องกับแผนภาพ



ดังนั้น อินตรกิริยาของแผนภาพ 

$$\begin{aligned}
 &= (5000 + 4100 + 4010 + 3200 + 3020 + 3110 \\
 &\quad + 2300 + 2030 + 2210 + 2120 + 1400 + 1310 \\
 &\quad + 1220 + 1130 + 1040 + 0500 + 0410 + 0320 \\
 &\quad + 0230 + 0140 + 0050)M_2^2(\rho)M_3^2(\rho)W^5 \\
 &= (63 + 216 + 648 + 72 + 558 + 480 + 36 \\
 &\quad + 1314 + 360 + 624 + 0 + 240 + 372 + 480 \\
 &\quad + 648 + 4.5 + 0 + 90 + 378 + 216 + 311) \\
 &\quad M_2^2(\rho)M_3^2(\rho)W^5 \\
 &= 7110.5(\rho - \rho^2)^2(\rho - 3\rho^2 + 2\rho^3)^2W^5 \\
 &= (7110.5\rho^4 - 56884\rho^5 + 184873\rho^6 - 312862\rho^7 \\
 &\quad + 291530.5\rho^8 - 142210\rho^9 + 28442\rho^{10})W^5 \\
 &\quad \dots (92)
 \end{aligned}$$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมี 21 กราฟเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อินตรกิริยาของแผนภาพ 

$$\begin{aligned}
 &= (5000 + 4100 + 4010 + 3200 + 3020 + 3110 \\
 &\quad + 2300 + 2030 + 2210 + 2120 + 1400 + 1310 \\
 &\quad + 1220 + 1130 + 1040 + 0500 + 0410 + 0320 \\
 &\quad + 0230 + 0140 + 0050)M_2^5(\rho)W^5 \\
 &= (144 + 432 + 1584 + 432 + 5376 + 3312 \\
 &\quad + 144 + 8496 + 2016 + 7920 + 0 + 576 + \\
 &\quad + 3024 + 7920 + 6336 + 0 + 0 + 432 + 1440 \\
 &\quad + 2880 + 1728)M_2^5(\rho)W^5 \\
 &= 54192\rho^5(1 - \rho)^5W^5
 \end{aligned}$$

$$= (54192p^5 - 270960p^6 + 541920p^7 - 541920p^8 + 270960p^9 - 54192p^{10})W^5 \dots (93)$$

พิจารณาแผนภาพ  ซึ่งมี 21 กราฟเหมือนกับแผนภาพ 

ดังนั้น อันตรกิริยาของแผนภาพ 

$$= (5000 + 4100 + 4010 + 3200 + 3020 + 3110 + 2300 + 2030 + 2210 + 2120 + 1400 + 1310 + 1220 + 1130 + 1040 + 0500 + 0410 + 0320 + 0230 + 0140 + 0050)M_2^2(p)M_3^2(p)W^5$$

$$= (48 + 120 + 216 + 48 + 384 + 432 + 0 + 336 + 108 + 672 + 0 + 0 + 144 + 528 + 144 + 0 + 0 + 0 + 96 + 192 + 24)M_2^2(p)M_3^2(p)W^5$$

$$= 3492p^2(1-p)^2(p-3p^2+2p^3)W^5$$

$$= (3492p^4 - 27936p^5 + 90792p^6 - 153648p^7 + 143172p^8 - 69840p^9 + 13968p^{10})W^5 \dots (91)$$

รวมอันตรกิริยาของแผนภาพที่มีห้าขอนต์ นั่นคือ สมการ (89) + (90) + (91) + (92) + (93) + (94) = $(0.175p^2 + 149.75p^3 + 8520.375p^4 - 19286.5p^5 - 27053.1p^6 + 125570p^7 - 152481.5p^8 + 80726p^9 - 16145.2p^{10})W^5 \dots (95)$

เมื่อนำสมการที่ (80), (81), (84), (88) และ (95) แทนลงสมการที่ (45) แล้ว
พลังงานอิสระ เฮอร์ไมต์ของ F.C.C.(1, 2, 3) เขียนได้เป็น

$$\begin{aligned}
\frac{-\beta F}{L} = & -\left[p \ln p + (1-p) \ln (1-p)\right] + 21p^2W + (10.5p^2 - 21p^3 + 10.5p^4)W^2 \\
& + (3.5p^2 + 103p^3 - 326.5p^4 + 330p^5 - 110p^6)W^3 + (0.875p^2 + 173.75p^3 \\
& + 1180.625p^4 - 6298.5p^5 + 10062p^6 - 6825p^7 + 1706.25p^8)W^4 + (0.175p^2 \\
& + 149.75p^3 + 8520.375p^4 - 19286.5p^5 - 27053.1p^6 + 125570p^7 \\
& - 152481.5p^8 + 80726p^9 - 16145.2p^{10})W^5 \dots \quad (96)
\end{aligned}$$

หาค่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่ C_V

ค่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่สามารถหาได้จากสูตรดังนี้

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \dots \quad (97)$$

เนื่องจากสมการของพลังงานอิสระ เฮล์มโฮลทซ์ที่ได้พิจารณามาแล้วนั้นอยู่ในรูป $-\beta F/L$

ดังนั้น สูตรของความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่จึงสามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{C_V}{Lk} = W^2 \left(\frac{\partial^2 \{-\beta F/L\}}{\partial W^2} \right) \dots \quad (98)$$

โดยที่ C_V/Lk คือ ค่าของความร้อนจำเพาะต่อแลตทิซไซต์ (lattice site)

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

และ $W = \frac{J}{kT}$ แต่เนื่องจากเราพิจารณาให้ค่า $J = 1$ ดังนั้น จะได้ว่า $W = \frac{1}{kT}$

เมื่อนำค่าพลังงานอิสระ เฮล์มโฮลทซ์จากสมการที่ (62) แทนลงในสมการที่ (98) ก็จะได้

ค่าความร้อนจำเพาะต่อแลตทิซไซต์ของ (F.C.C. (1) ดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Lk}\{F.C.C.(1)\} &= 2(3\rho^2 - 6\rho^3 + 3\rho^4)W^2 + 6(\rho^2 + 2\rho^3 - 11\rho^4 + 12\rho^5 - 4\rho^6)W^3 \\ &+ 12(0.25\rho^2 + 8.5\rho^3 - 34.25\rho^4 + 57\rho^5 - 54\rho^6 + 30\rho^7 - 7.5\rho^8)W^4 \\ &+ 20(0.05\rho^2 + 8.5\rho^3 - 10.75\rho^4 - 75\rho^5 + 285.4\rho^6 - 468\rho^7 \\ &+ 423\rho^8 - 204\rho^9 + 40.8\rho^{10})W^5 \quad \dots (99) \end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกัน ค่าความร้อนจำเพาะต่อแลตทิซของ F.C.C. (1, 2) และ

F.C.C. (1, 2, 3) สามารถเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Lk}\{F.C.C.(1, 2)\} &= 2(4.5\rho^2 - 9\rho^3 + 4.5\rho^4)W^2 + 6(1.5\rho^2 + 11\rho^3 - 40.5\rho^4 + 42\rho^5 \\ &- 14\rho^6)W^3 + 12(0.375\rho^2 + 24.75\rho^3 - 40.875\rho^4 - 64.5\rho^5 \\ &+ 186\rho^6 - 141\rho^7 + 35.25\rho^8)W^4 + 20(0.075\rho^2 + 22.75\rho^3 \\ &+ 286.875\rho^4 - 1954.5\rho^5 + 5116.1\rho^6 - 7434\rho^7 + 6367.5\rho^8 \\ &- 3006\rho^9 + 601.2\rho^{10})W^5 \quad \dots (100) \end{aligned}$$

และ

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Lk}\{F.C.C.(1, 2, 3)\} &= 2(10.5\rho^2 - 21\rho^3 + 10.5\rho^4)W^2 + 6(3.5\rho^2 + 103\rho^3 - 326.5\rho^4 \\ &+ 330\rho^5 - 110\rho^6)W^3 + 12(0.875\rho^2 + 173.75\rho^3 + 1180.625\rho^4 \\ &- 6298.5\rho^5 + 10062\rho^6 - 6825\rho^7 + 1706.25\rho^8)W^4 + 20 \times \\ &(0.175\rho^2 + 149.75\rho^3 + 8520.375\rho^4 - 19286.5\rho^5 - 27053.1\rho^6 \\ &+ 125570\rho^7 - 152481.5\rho^8 + 80726\rho^9 - 16145.2\rho^{10})W^5 \quad \dots (101) \end{aligned}$$

ค่าความร้อนจำเพาะต่อแลตทิซของก๊าซแบบไอซิงชนิดเฟสเซนเตอร์คิวบิกของ F.C.C. (1),

F.C.C. (1, 2) และ F.C.C. (1, 2, 3) นั้น จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ของ W ยกกำลังต่าง ๆ

จะอยู่ในรูปของฟังก์ชันโพลิโนเมียลของความหนาแน่น (ρ) ดังนั้น เมื่อความหนาแน่นมีค่าเท่ากับ

ความหนาแน่นวิกฤต คือ $\rho = \rho_C = \frac{1}{2}$ (Domb and Sykes. 1957 : 1415) แล้วค่าความร้อน

จำเพาะต่อแลตทิซของทั้งสามกรณีสามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{C_V}{Lk}\{F.C.C.(1)\} = 0.375W^2 + 0.75W^3 + 1.523438W^4 + 3.1269W^5 \quad \dots (102)$$

$$\frac{C_V}{Lk}\{F.C.C.(1, 2)\} = 0.5625W^2 + 1.875W^3 + 6.7149W^4 + 23.2803W^5 \quad \dots (103)$$

$$\frac{C_V}{Lk}\{F.C.C.(1, 2, 3)\} = 1.3125W^2 + 11.625W^3 + 113.5437W^4 + 1063.2838W^5 \quad \dots (104)$$

เนื่องจากหนึ่งหน่วยปริมาตรของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิดเฟสเซนเตอร์คิวบิก ประกอบด้วย

สี่โมเลกุล ดังนั้น พจน์ $W = \frac{1}{kT}$ แต่เดิมนั้น เมื่อพิจารณาทั้งหมดสี่โมเลกุล จึงต้องเปลี่ยนค่าเป็น

$$W = \frac{4}{kT}$$

เมื่อนำค่า $W = \frac{4}{kT}$ แทนลงในสมการที่ (102), (103) และ (104) แล้วก็จะได้ค่า

ความร้อนจำเพาะต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่ความหนาแน่นเท่ากับ ความหนาแน่นวิกฤต ตามลำดับดังนี้

$$\frac{C_V}{Lk}\{F.C.C.(1)\} = 6W^2 + 48W^3 + 390W^4 + 3202.05W^5 \quad \dots (105)$$

$$\frac{C_V}{Lk}\{F.C.C.(1, 2)\} = 9W^2 + 120W^3 + 1719.01W^4 + 23839.03W^5 \quad \dots (106)$$

$$\frac{C_V}{Lk}\{F.C.C.(1, 2, 3)\} = 21W^2 + 744W^3 + 29067.192W^4 + 1088802.6W^5 \quad \dots (107)$$

หาค่าวิกฤต W_C จากอนุกรมของความร้อนจำเพาะโดยวิธีประมาณค่าแบบเอกซ์ตราโพล

พิจารณาอนุกรมของความร้อนจำเพาะ ดังสมการที่ (105), (106) และ (107) จะเห็นว่า พจน์ต่าง ๆ ในอนุกรมนี้มีเครื่องหมายเป็นบวกหมด ดังนั้น การจะหาค่าวิกฤต W_C จากอนุกรม จึงใช้วิธีประมาณค่าแบบเอกซ์ตราโพล (Domb and Sykes. 1957 : 1415) ซึ่งเป็นวิธีการหารัศมีของการคอนเวอร์เจนซ์ (radius of convergence) ของอนุกรม ซึ่งมีค่าอัตราส่วนของสัมประสิทธิ์เป็นบวกตลอด เช่น อนุกรมที่มีลักษณะดังสมการที่ (42) เป็นต้น

ค่ารัศมีของการคอนเวอร์เจนซ์ของอนุกรมที่มีลักษณะเช่นนี้ สามารถหาได้จากสูตร

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_n}{a_{n-1}} = \frac{1}{W_C} \quad \dots (108)$$

โดยที่ W_C คือ รัศมีของการคอนเวอร์เจนซ์ของอนุกรม ซึ่งก็คือค่าวิกฤตของอนุกรมนี้นั่นเอง

เมื่อนำค่าสัมประสิทธิ์ a_n ของพจน์ n ที่ยกกำลังค่า W ต่าง ๆ ในสมการที่ (105), (106) และ (107) มาใช้เขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{q} \frac{a_n}{a_{n-1}}$ กับ $\frac{1}{n}$ แล้วจะได้รูปกราฟดังแสดงในภาพประกอบ 10 โดยที่ q แทนค่าตัวเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) ซึ่งเป็นจำนวนของโมเลกุลที่อยู่ใกล้ที่สุดทุกอันดับของอันตรกิริยาที่พิจารณา จากกราฟจะได้ค่า W_C ดังแสดงในตาราง 1

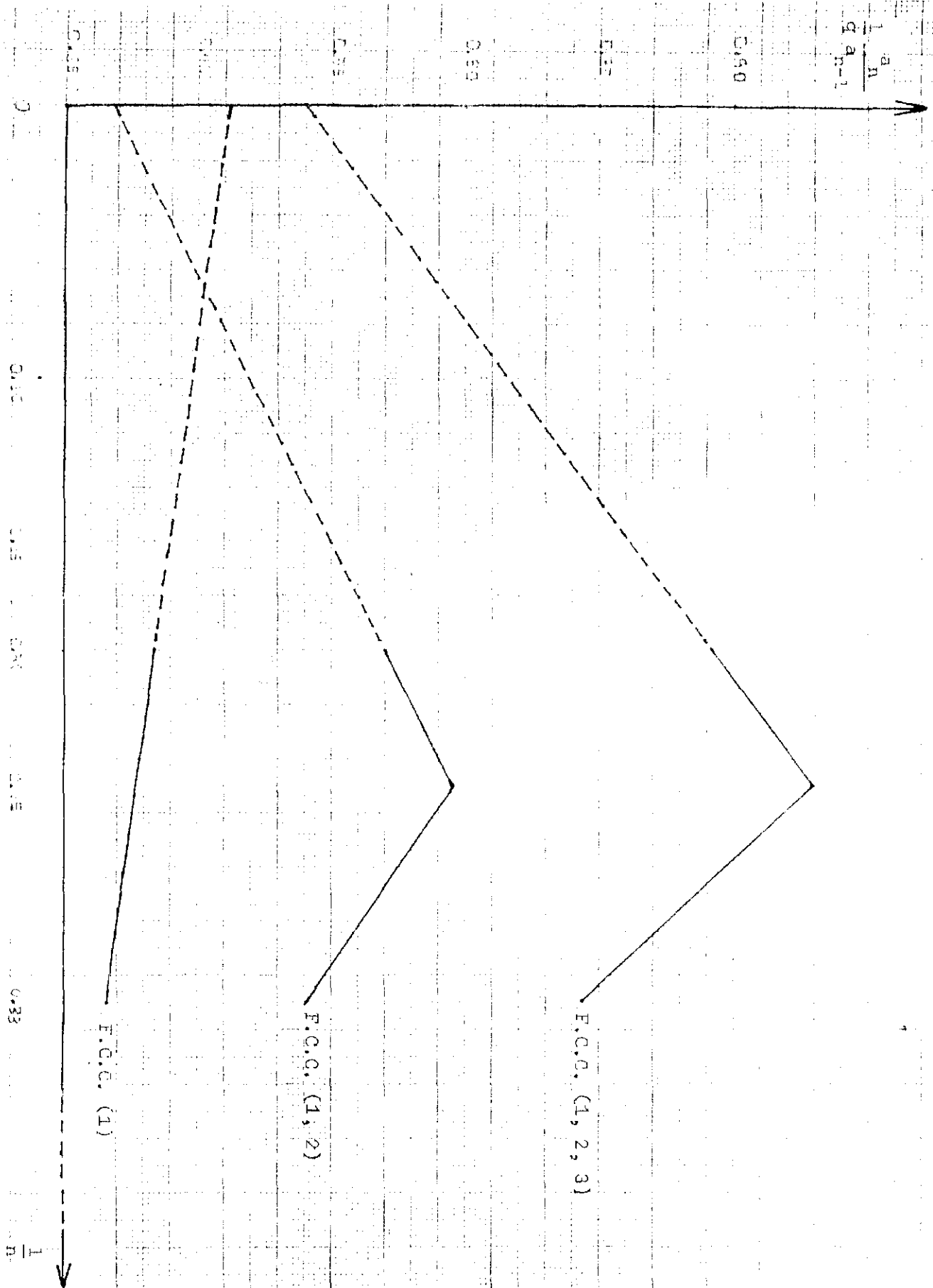
ตาราง 1 แสดงค่า W_C ของแลตทิซก๊าซชนิดเฟซเซนเตอร์คิวบิกในกรณีต่าง ๆ

	q	W_C
F.C.C. (1)	12	0.1170
F.C.C. (1, 2)	18	0.0831
F.C.C. (1, 2, 3)	42	0.0321

สมการที่ (105), (106) และ (107) เขียนให้อยู่ในรูปของ W/W_C จะได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Lk} \{ \text{F.C.C. (1)} \} &= 0.082314 \left(\frac{W}{W_C} \right)^2 + 0.07687 \left(\frac{W}{W_C} \right)^3 + 0.073047 \left(\frac{W}{W_C} \right)^4 \\ &\quad + 0.070123 \left(\frac{W}{W_C} \right)^5 \quad \dots (109) \end{aligned}$$

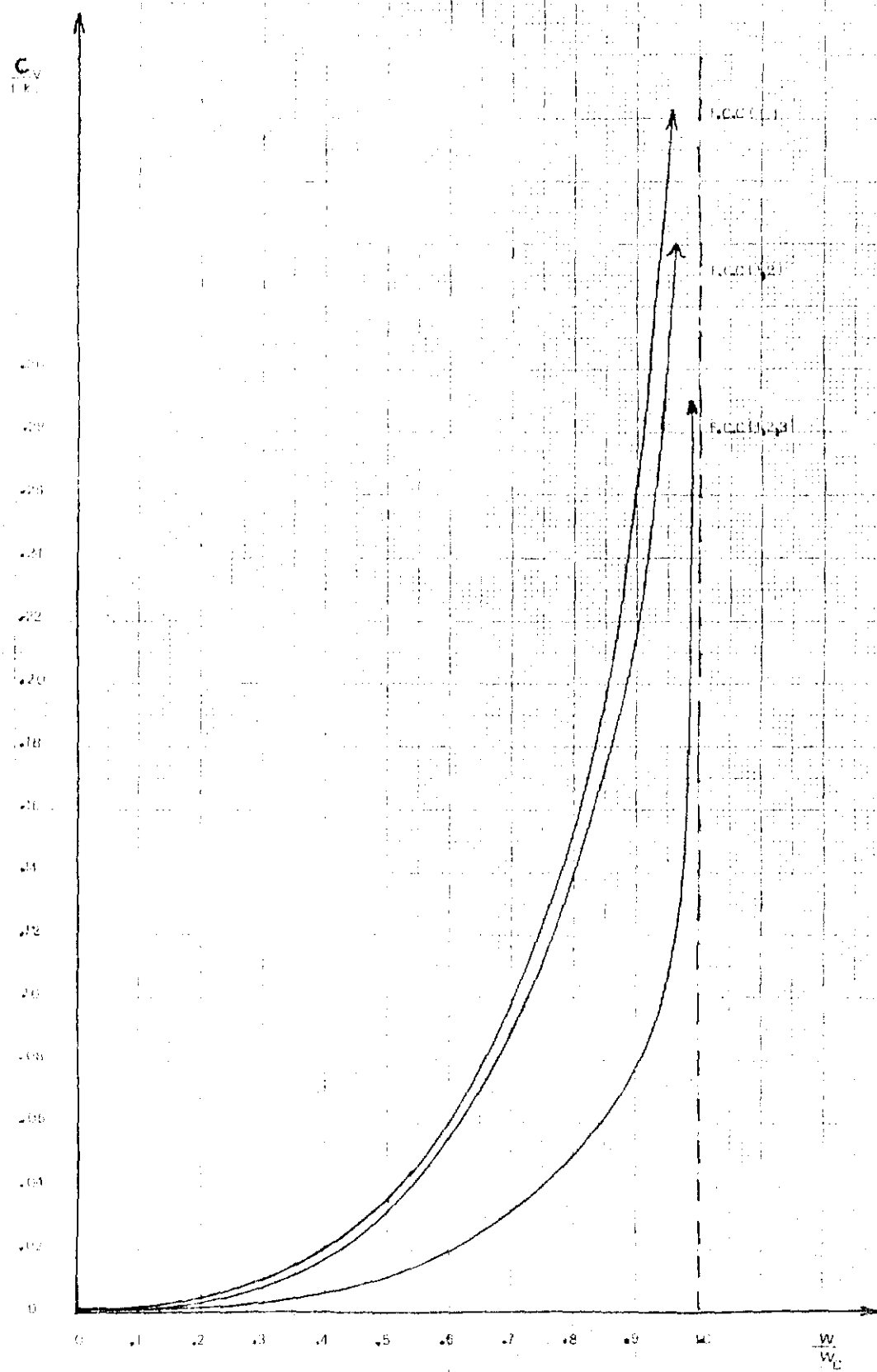
$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Lk} \{ \text{F.C.C. (1, 2)} \} &= 0.0621504 \left(\frac{W}{W_C} \right)^2 + 0.068856 \left(\frac{W}{W_C} \right)^3 + 0.0818258 \left(\frac{W}{W_C} \right)^4 \\ &\quad + 0.09297 \left(\frac{W}{W_C} \right)^5 \quad \dots (110) \end{aligned}$$



ภาพประกอบ 10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{a_n}$ กับ $\frac{1}{n}$

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Lk}(\text{F.C.C.}(1, 2, 3)) &= 0.021638 \left(\frac{W}{W_C} \right)^2 + 0.02455 \left(\frac{W}{W_C} \right)^3 + 0.029067 \left(\frac{W}{W_C} \right)^4 \\ &\quad + 0.037019 \left(\frac{W}{W_C} \right)^5 \dots \quad (111) \end{aligned}$$

เมื่อนำค่า W/W_C ค่าต่าง ๆ แทนในสมการ (109), (110) และ (111) แล้วเขียนกราฟระหว่าง $\frac{C_V}{Lk}$ กับ $\frac{W}{W_C}$ จะได้รูปกราฟดังแสดงในภาพประกอบ 11 และจากกราฟจะเห็นได้ว่า $\frac{C_V}{Lk}$ มีค่าสูงสุดเมื่อ $\frac{W}{W_C} = 1$ หรือ คือเมื่อ $W = W_C$ นั่นเอง



ภาพประกอบ 11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{C}{Lk}$ กับ $\frac{W}{W_c}$

บทย่อ สรุปผล อภิปราย และข้อ เสนอแนะ

บทย่อ

ความมุ่งหมายของการวิจัย

การศึกษาค้นคว้าครั้งนี้มีความมุ่งหมายที่จะพิจารณาค่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟส เซนเตอร์คิวบิกที่อุณหภูมิใกล้ศูนย์สัมบูรณ์ โดยคำนึงถึงผลของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันตั้งแต่อันดับที่หนึ่งถึงอันดับที่สาม

วิธีดำเนินการวิจัย

ขั้นตอนการวิจัย เริ่มต้นด้วยการหาค่าพลังงานอิสระ เอล์มโฮลด์ซ์ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิดนี้ โดยวิธีกระจายอนุกรมแบบคลัสเตอร์ จากนั้นจึงหาค่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่จากสูตร

$$W^2 \left(\frac{3^2 (-\beta E/L)}{3W^2} \right) \text{ ซึ่งจะได้ค่าออกมา เป็นอนุกรมของ } W \text{ ที่ยกกำลังค่าต่าง ๆ แล้ว จึงหาค่าวิกฤต } W_C$$

ด้วยวิธี เอกซ์ตราโพลาร์ หลังจากนั้นจึงสร้างกราฟระหว่าง $\frac{C_V}{Lk}$ กับค่า $\frac{W}{W_C}$

การวิเคราะห์ผล

พิจารณาค่าความร้อนจำเพาะที่หาได้จากกราฟ ณ บริเวณวิกฤต แล้วจึงนำไปเปรียบเทียบกับผลงานวิจัยของออนซาเกอร์

สรุปผลการวิจัย

การหาค่าความร้อนจำเพาะของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟส เซนเตอร์คิวบิกในที่นี้แบ่งออกเป็นสามกรณี โดยพิจารณาตามอันดับของอันตรกิริยาที่เกี่ยวข้อง คือ

1. พิจารณา เฉพาะผลของอันตรกิริยาอันดับหนึ่ง เท่านั้น และใช้สัญลักษณ์ F.C.C. (1)
2. พิจารณา เฉพาะผลของอันตรกิริยาทั้งอันดับหนึ่ง และอันดับสอง เท่านั้น และใช้สัญลักษณ์ F.C.C. (1, 2)

3. พิจารณาผลของอันตรกิริยาทั้งหมดสามอันดับ ใช้สัญลักษณ์ F.C.C. (1, 2, 3)

จากการวิเคราะห์หาค่าความจำเพาะของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟส เซน เทอร์คิวบิกทั้งสามกรณีนั้นสรุปได้ว่าค่าความร้อนจำเพาะจะมีค่ามากที่สุดที่อุณหภูมิ เท่ากับอุณหภูมิวิกฤต แต่ค่าวิกฤต W_C ของอนุกรมของความร้อนจำเพาะในแต่ละกรณีจะมีค่าไม่เท่ากัน ดังแสดงไว้ในตาราง 2 โดยเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้โดย ดอมบ์ และ ดอลตัน (Domb and Dalton. 1966 : 859) และค่าที่คำนวณได้โดย วิมลวนิชย์ (Vimolvanich. 1973 : 66) ดังนี้

ตาราง 2 แสดงค่า W_C ที่คำนวณได้เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณไว้โดย ดอมบ์ และ ดอลตัน และ วิมลวนิชย์

	ค่าที่คำนวณได้ของงานวิจัยนี้	W_C ค่าของวิมลวนิชย์	ค่าของดอมบ์และดอลตัน
F.C.C. (1)	0.1170	0.1021	0.10208
F.C.C. (1, 2)	0.0831	0.0644	0.06445
F.C.C. (1, 2, 3)	0.0321	0.0255	0.0257

อภิปรายผลการวิจัย

การวิจัยหาค่าความร้อนจำเพาะของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟส เซน เทอร์คิวบิกทั้งสามกรณีนั้นพบว่าค่าวิกฤต W_C ของอนุกรมของความร้อนจำเพาะในแต่ละกรณีนั้นมีค่าไม่เท่ากันโดยพบว่ายิ่งพิจารณาถึงผลของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลอันดับต่าง ๆ ให้มากขึ้น ค่าวิกฤต W_C ที่ได้ก็จะยิ่งละเอียดขึ้น แสดงว่า ค่าวิกฤต W_C หรืออุณหภูมิวิกฤต T_C นั้นขึ้นอยู่กับจำนวนของอันตรกิริยาทุกอันดับที่พิจารณา

เมื่อเปรียบเทียบค่าวิกฤต W_C ที่คำนวณได้ทั้งหมดกับค่าที่คำนวณได้โดย วิมลวนิชย์ (Vimolvanich. 1973 : 66) และค่าที่คำนวณได้โดย ดอมบ์ และ ดอลตัน (Domb and Dalton. 1966 : 859) พบว่ามีค่าต่างกันเล็กน้อยดังแสดงไว้ในตาราง 2 เมื่อเปรียบเทียบ

เป็น เปอร์เซนต์แล้วพบว่า

1. ในกรณีของ F.C.C. (1) นั้น ค่า W_C ที่คำนวณได้จะมากกว่าค่าที่ผู้วิจัยทั้งสามคำนวณได้อยู่ 14.6 เปอร์เซนต์
2. ในกรณีของ F.C.C. (1, 2) นั้น ค่า W_C ที่คำนวณได้จะมากกว่าค่าที่ผู้วิจัยทั้งสามคำนวณได้อยู่ 29 เปอร์เซนต์
3. ในกรณีของ F.C.C. (1, 2, 3) นั้น ค่า W_C ที่คำนวณได้จะมากกว่าค่าที่ผู้วิจัยทั้งสามคำนวณได้อยู่ 25.8 เปอร์เซนต์ ที่เป็นดังนี้เพราะผู้วิจัยทั้งสามได้พิจารณาใช้จำนวนบอนด์ระหว่างโมเลกุลถึง เจ็ดบอนด์ แต่ในที่นี้พิจารณาใช้เพียงห้าบอนด์เท่านั้น แสดงว่าค่าวิกฤต W_C หรืออุณหภูมิวิกฤต T_C นั้น ขึ้นอยู่กับจำนวนบอนด์ระหว่างโมเลกุลด้วย

จากกราฟพบว่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิด เฟส เซน เดอร์ คิวบิก ทั้งสามกรณีจะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ เท่ากับอุณหภูมิวิกฤต แต่ก็ยัง เป็นค่าจำกัดอยู่เพราะในการวิจัยครั้งนี้ พิจารณาเฉพาะอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้เพียงสามอันกับแรก และจำนวนบอนด์ที่ยื่นออกมาจากโมเลกุลก็มีเพียงห้าบอนด์เท่านั้น แต่ถ้าพิจารณาถึงผลของอันตรกิริยาอันดับที่สูงขึ้นไป และให้มีจำนวนบอนด์ที่มาก ๆ ขึ้นแล้วก็จะพบว่า ความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงในสามมิติชนิด เฟส เซน เดอร์คิวบิก จะมีค่าเข้าสู่นันต์เมื่ออุณหภูมิเข้าสู่อุณหภูมิวิกฤต ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ ออนซาเกอร์ (Onsager, 1944 : 117) ในกรณีของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงในสองมิติ

ข้อเสนอแนะในการวิจัย

เนื่องจากการคำนวณหาปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ต่าง ๆ ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงนั้นจะเริ่มด้วยการหาพลังงานอิสระ เฮล์มโฮลตซ์ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิดนั้น ๆ ก่อนเสมอ ดังนั้น ผู้วิจัยจึงมีความ เห็นว่าควรจะทำการวิจัยต่อไปได้อีกในเรื่องต่อไปนี้

1. ศึกษาวิธีการหาค่าพลังงานอิสระ เฮล์มโฮลตซ์ของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิดต่าง ๆ โดยวิธีการอื่นที่นอกเหนือจากวิธีการกระจายอนุกรมแบบคลัสเตอร์ เช่น ใช้วิธีรีนอร์มัลไลเซชัน กรุปมอนติ-คาโร หรือใช้การตัดแปลงวิธีแปรผันของคาตานอฟ เป็นต้น

2. คำนวณหาปริมาณทางอุณหพลศาสตร์ต่าง ๆ ที่นอกเหนือจากความร้อนจำเพาะ เช่น ค่า
ซีสเซพติบิลิตี (susceptibility) ที่อุณหภูมิวิกฤต หรือค่าความอัดตัวได้ (compressibility) ที่
อุณหภูมิวิกฤตของแลตทิซก๊าซแบบไอซิงชนิดต่าง ๆ เป็นต้น

บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

- Andrews, G. Philosophical Transaction of the Royal Society. 159 : 575, 1869.
- Brout, R. Physical Review. 115 : 824, 1959.
- Baker, G.A. "Application of the Pade Approximant Method to the Investigation of Some magnetic Properties of the Ising Model," Physical Review. 124 : 768, 1961.
- _____. Physical Review. 129 : 99, 1963.
- Brote, H.W.J. and R.H. Swendsen. "Critical Behavior of the Three-Dimensional Ising Model," Physical Review. 20 : 2077, 1979.
- Domb, C. Proceeding of the Royal Society. 119 : 198, 1949.
- Domb, C. and M.F. Sykes. "Specific Heat of a Ferromagnetic Substance Above the Curies Point," Physical Review. 108 : 1415, 1957.
- _____. Journal of Mathematical Physics. 2 : 63, 1961.
- Domb, C. and N.W. Dalton. "Crystal Statistic with Long-Range Force I : The Equivalent Neighbour Model," Proceeding of the Physical Society. 89 : 859 - 873, 1966.
- Dalton, N.W. and D.W. Wood. "Critical Point Behavior of the Ising Model with Higher-Neighbour Interactions Present," Journal of Mathematical Physics. 10 : 1271, 1969.
- Gaunt, D.S. and G.A. Baker. "Low-Temperature Critical Exponents from High-Temperature Series : The Ising Model," Physical Review. B. 1 : 1184, 1969.
- Heller, P. Reports of Progress in Physics. 30 : 731, 1967.
- Huang, K. Statistical Mechanics. 1st. ed., John Wiley and Sons, Inc., 1963. 470 p.
- Ising, E. Z. Physics. 31 : 253, 1925.
- Kadanoff, L.P., A. Houghton and M.C. Yalabik. Journal of Statistical Physics. 14 : 171, 1976.
- Mayer, J.E. Chemical Physics. 5 : 66, 1937.

- Mayer, J.E. and M.G. Mayer. Statistical Mechanics. 1st. ed., John Wiley and Sons, Inc., 1940. 495 p.
- Morita, T. and K. Hiroike. Progress of Theoretical Physics. Kyoto, 25 : 537, 1961.
- Meijer, P.H.E., R.A. Farrel and E.E. Sommerfeldt. "Cluster Expansion of the Lattice Gas : Determination of the First Ten High-Temperature Coefficients," Physica. 113 : 684, 1972.
- Onsager, L. Physical Review. 65 : 117, 1944.
- Philhours, J. "Ising Model with First-, Second-, and Third-Neighbour Interaction," Physical Review. B. 4 : 929, 1974.
- Sullivan, J.T. Physical Review. 27 : 94, 1970.
- Stanley, H.E. Introduction of Phase Transition and Critical Phenomena. 1st. ed., Oxford, Clarendon Press, 1971. 308 p.
- Sykes, M.F., D.L. Hunter and D.S. Mckenzie. "Specific Heat of a Three-Dimensional Ising Ferromagnetic Above the Curie Temperature," Journal of Physics. A5 : 667, 1972.
- Vimolvanich, S. Influence of Long-Rang Potentials on the Critical Behavior of a Face Centered Cubic Lattice Gas. Doctor's Thesis. Catholic University, 1973. 66 p. Photocopied.
- Yang, C.N. and T.D. Lee. Physical Review. 87 : 404 - 410, 1952.
- Yu-Ming Shih and others. "Calculation of Free Energies for a Three-Dimensional Ising Model by a Modified Kadanoff's Variation Method," Physical Review. 21(1) : 299, 1980.

ภาคผนวก

DESIGNATION	WXYZ	V	A	A/S	DESIGNATION	WXYZ	V	A	A/S
									
1	1000	12		6					
2	0100	6		3	$3^2 33$	0040	48		12
3	0010	24		12	$1^2 11$	4000	48		12
					$3^2 32$	0130	48		24
					332^2	0220	48		12
1^2	2000	12		3	$3^2 31$	1030	48		24
2^2	0200	6		1.5	331^2	2020	48		12
3^2	0020	24		6	$3^2 11$	2020	48		12
					311^2	3010	48		24
1^3	3000	12		1	$2^2 11$	2200	24		6
2^3	0300	6		0.5	211^2	3100	24		12
3^3	0030	24		2	$3^2 21$	1120	24		12
					321^2	2110	24		12
					$32^2 1$	1210	24		12
333	0030	48		8					
111	3000	48		8					
332	0120	48		24	3333	0040	1284	1224	153
331	1020	48		24	2222	0400	24	18	2.25
311	2010	48		24	1111	4000	264	252	31.5
211	2100	24		12	3322	0220	72		36
321	1110	24		24	3232	0220	216		54
					3311	2020	504		252
1^4	4000	12		0.25	3131	2020	792		198
2^4	0400	6		0.125	2211	2200	24		12
3^4	0040	24		0.50	2121	2200	96		24
					3231	1120	240		120
					3312	1120	240		240
					3221	1210	96		96
					3212	1210	96		48

DESIGNATION	WXYZ	V	A	A/S	DESIGNATION	WXYZ	V	A	A/S
3211	2110	192		192	$33^2 2^2$	0230	48		12
3121	2110	192		96	$3^2 3^2 1$	1040	48		6
3332	0130	288		144	$33^2 1^2$	2030	48		12
3313	1030	864		432	$3^2 1^2 1$	3020	48		12
3111	3010	432		216	$31^2 1^2$	4010	48		6
2111	3100	144		72	$2^2 1^2 1$	3200	24		6
					$21^2 1^2$	4100	24		3
1^5	5000	12		0.05	$3^2 2^2 1$	1220	24		6
2^5	0500	6		0.025	$32^2 1^2$	2210	24		6
3^5	0050	24		0.1	$3^2 21^2$	2120	24		6
									
$3^3 33$	0050	48		4	$3^2 333$	0050	1248	1244	311
$1^3 11$	5000	48		4	$2^2 222$	0500	24	18	4.5
$3^3 32$	0140	48		8	$1^2 111$	5000	264	253	63
332^3	0320	48		4	$3^2 322$	0230	72		36
$3^3 31$	1040	48		8	3322^2	0320	72		36
331^3	3020	48		4	$3^2 232$	0230	216		54
$3^3 11$	2030	48		4	3232^2	0320	216		54
311^3	4010	48		8	$3^2 311$	2030	504		252
$2^3 11$	2300	24		2	3311^2	3020	504		252
211^3	4100	24		4	$3^2 131$	2030	792		198
$3^3 21$	1130	24		4	3131^2	3020	792		198
$32^3 1$	1310	24		4	$22^2 11$	2300	24		12
321^3	3110	24		4	2211^2	3200	24		12
					$2^2 121$	2300	96		24
$3^2 3^2 3$	0050	48		6	2121^2	3200	96		24
$1^2 1^2 1$	5000	48		6	$3^2 231$	1130	240		120
$3^2 3^2 2$	0140	48		6	$32^2 31$	1220	240		60
					3231^2	2120	240		240

DESIGNATION	WXYZ	V	A	A/S	DESIGNATION	WXYZ	V	A	A/S
$3^2 312$	1130	240		120					
$33^2 12$	1130	240		240					
$331^2 2$	2120	240		240		0050	17520	17280	1728
3312^2	1220	240		240		11111	5000	1680	1440 144
$3^2 221$	1220	96		48	31111	4010	3264	3168	1584
$32^2 21$	1310	96		96	21111	4100	912	864	432
$322^2 1$	1310	96		96	33313	1040	12768	12672	6336
3221^2	2210	96		96	33332	0140	5856	5760	2880
$3^2 212$	1220	96		24	33311	2030	7680	7632	3816
$32^2 12$	1310	96		48	33131	2030	9360	9360	4680
$321^2 2$	2210	96		24	22211	2300	96	72	36
$3^2 211$	2120	192		96	22121	2300	216		108
$32^2 11$	2210	192		192	33111	3020	4560	4512	2256
$321^2 1$	3110	192		192	31311	3020	6240		3120
3211^2	3110	192		192	22111	3200	288		144
$3^2 121$	2120	192		48	21211	3200	576		288
$31^2 21$	3110	192		96	33232	0230	1584		792
$312^2 1$	2210	192		48	33222	0320	336	288	144
$3^2 332$	0140	288		144	32322	0320	576		288
$33^2 32$	0140	288		72	33222	0230	1296		648
3332^2	0230	288		288	33312	1130	3696	3672	3672
$3^2 331$	1040	864		432	33231	1130	4248		4248
$33^2 31$	1040	864		216	32111	3110	1536	1512	1512
3331^2	2030	864		864	31211	3110	1800		1800
$3^2 111$	3020	432		108	32221	1310	240	216	216
$311^2 1$	4010	432		432	32212	1310	360		360
3111^2	4010	432		216	33221	1220	864		864
$2^2 111$	3200	144		36	33212	1220	1152		576
$211^2 1$	4100	144		144	32321	1220	1152		1152
2111^2	4100	144		72	32231	1220	864		432

DESIGNATION	WXYZ	V	A	A/S	DESIGNATION	WXYZ	V	A	A/S
33211	2120	2064		2064	33113	2030	48	96	48
33121	2120	2640		1320	32321	1220	48		24
32311	2120	2640		1320	32323	0230	96		48
32211	2210	528		528	32311	2120	96		96
32121	2120	3216		3216	32313	1130	96		96
32121	2210	816		816	31221	2210	48		48
32112	2210	816		408	31223	1220	48		48
31221	2210	528		264	32121	2210	48		48
					32123	1220	48		48
					32111	3110	96		96
					32113	2120	48		48
					31121	3110	96		96
					31123	2120	96		96
					31311	3020	192		96
					31312	2120	96		48
					31313	2030	96		48
					31211	3110	96		96
					31213	2120	48		48
					31111	4010	192		192
					31112	3110	96		96
					31113	3020	96		96
					22111	3200	24	48	24
					21211	3200	48		24
					21213	2210	24		12
					21111	4100	96		96
					21113	3110	48		48
					11111	5000	144	192	48
					11112	4100	72	96	24
					11113	4010	48	96	24



ความร้อนจำเพาะของก๊าซแบบไอซิงสามมิติ ชนิดเฟสเซนเตอร์คิวบิกแลตทิซ
เมื่อพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้กันระดับหนึ่ง สอง และสาม

บทคัดย่อ

ของ

สมมาตร ชิตญาดี

เสนอต่อมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร

เพื่อ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดตามหลักสูตร

ปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต

กุมภาพันธ์ 2525

การวิจัยครั้งนี้ได้คำนวณหาค่าความร้อนจำเพาะของแลททิซก๊าซแบบไอซิงชนิดเพชเชนเดอร์
กิวนิคโดยพิจารณาถึงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่อยู่ใกล้ที่สุดอันดับหนึ่ง สอง และสาม พลังงานอิสระ
เฮล์มโฮลทซ์ของแลททิซก๊าซแบบนี้สามารถหาได้จากการกระจายอนุกรมแบบคลัสเตอร์ ค่าวิกฤต

$w_C = \frac{1}{kT_C}$ สามารถคำนวณได้จากกราฟของอนุกรมความร้อนจำเพาะ โดยใช้วิธีเอกซ์ตราโพล
ผลที่ได้จากกราฟแสดงให้เห็นว่าความร้อนจำเพาะของแลททิซก๊าซจะมีค่ามากที่สุดที่อุณหภูมิวิกฤต ซึ่ง
สอดคล้องกับผลงานวิจัยของออนซาเกอร์ในกรณีของแลททิซก๊าซแบบไอซิงในสองมิติ

SPECIFIC HEAT OF A THREE-DIMENSIONAL, FACE-CENTERED-CUBIC ISING
LATTICE GAS MODEL WITH THE FIRST, SECOND AND
THIRD NEAREST NEIGHBOUR INTERACTION

AN ABSTRACT

BY

SOMMART CHITYARTI

Presented in partial fulfillment of the requirements
for the Master of Education degree
at Srinakharinwirot University

February 1982

The specific heat of a three-dimensional, face-centered-cubic Ising lattice gas model with the first, second and third nearest neighbour interactions is analyzed by using the method of cluster expansion to find the Helmholtz free energy of the lattice. The extrapolation method is used to approximate the critical value, $W_C = \frac{1}{kT_C}$, from the series expansion of the specific heat. From the result obtained, we can conclude that specific heat reaches its maximum value at the critical temperature. This result is found to be consistent with the Onsager's exact solution of the two-dimensional Ising lattice gas model.