

บทที่ 7

ความไม่สมบูรณ์ของแลตทิซ

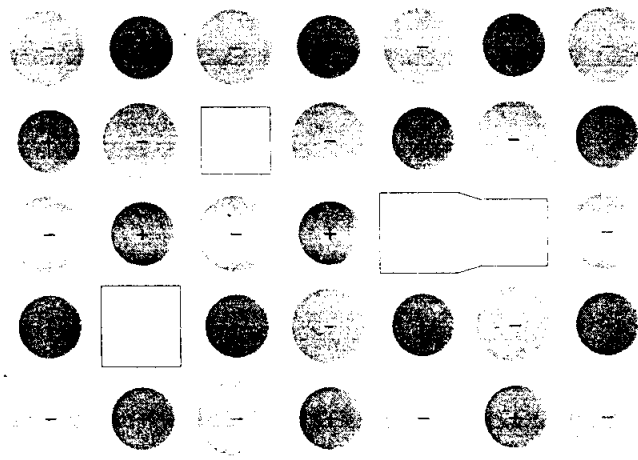
วัตถุประสงค์

1. ศึกษาจุดบกพร่องภายในแลตทิซ
2. ศึกษาแลตทิซว่าง
3. ศึกษาการแพร่
4. ศึกษาศูนย์กลางสี่
- 5.
- 6.

การที่แลตทิซมีรูปร่างเปลี่ยนไปจากรูปร่างปกติเป็นความไม่สมบูรณ์ของแลตทิซซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจาก สารปนเปื้อนเคมีตำแหน่งว่างของแลตทิซ และอะตอมบางตัวไม่อยู่ในตำแหน่งที่แท้จริง

7.1 แลตทิซว่าง

ความไม่สมบูรณ์ที่พบเห็นโดยทั่วไป คือ มีแลตทิซที่ว่างอยู่ ขาดอะตอม หรือไอออน มีชื่อเรียกว่า ความบกพร่องชอททกี (Schottky defect) แลตทิซว่างแสดงในรูปที่ 7.1



รูปที่ 7.1 ผลึกอัลคาไลแฮไลด์ แสดงบริเวณที่ว่าง

โอกาสที่แลตทิซจะมีช่องว่างเป็นสัดส่วนกับแฟกเตอร์โบลท์แมนสำหรับสมดุลความร้อน

$$P = \exp(-E_v / k_B T)$$

เมื่อ E_v เป็นพลังงานที่ต้องการในการนำอะตอมจากแลตทิซภายในผลึกไปยังแลตทิซที่ผิว
 ถ้ามีจำนวนอะตอม N ตัว จำนวนช่องว่างที่อยู่ในภาวะสมดุล คือ

$$\frac{n}{N-n} = \exp(-E_v / k_B T)$$

ถ้า $n \ll N$ ดังนั้น

$$\frac{n}{N} \approx \exp(-E_v / k_B T)$$

ถ้า $E_v = 1 \text{ eV}$ และ 1000 K

$$\text{ดังนั้น} \quad \frac{n}{N} \approx e^{-12} \approx 10^{-5}$$

จำนวนช่องว่างจะน้อยลงเมื่ออุณหภูมิตกลงในผลึกไอออนิก

$$n \approx N \exp(-E_p / 2k_B T)$$

เมื่อ E_p เป็นพลังงานในการทำให้เกิดคู่อิออน

ถ้า E_v เป็นพลังงานในการทำให้อะตอมหลุดจากตำแหน่งแลตทิซภายในผลึกไปยังตำแหน่งแลตทิซที่ผิว พลังงานในการทำให้เกิดช่องว่าง n ช่อง คือ nE_v วิธีทั้งหมดในการเลือกอะตอม n ตัว จากอะตอม N ตัว คือ

$$P = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

เนื่องจากความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้นเพราะว่ามีช่องว่างเพิ่มขึ้น n ช่อง ดังนั้นเอนโทรปีเพิ่มขึ้น ดังนี้

$$\begin{aligned} s &= k_B \log P \\ s &= k_B \log \frac{N!}{(N-n)!n!} \end{aligned}$$

ทำให้พลังงานอิสระ F เปลี่ยน

$$\begin{aligned} F &= U - Ts \\ &= nE_v - k_B \log \frac{N!}{(N-n)!n!} \end{aligned}$$

อาศัยการประมาณค่าสเตอร์ลิง คำนวณเทอมหลัง $\log x! \approx x \log x - x$

ดังนั้น

$$F = nE_v - k_B T [N \log N - (N - n) \log(N - n) - n \log n]$$

พลังงานอิสระในภาวะสมดุลความร้อนที่ปริมาตรคงที่ จะมีค่าน้อยที่สุด โดยการดิฟเฟอเรนเชียลเทียบกับ n

$$\frac{dF}{dn} = 0 = E_v - k_B T \log \left[\frac{(N - n)}{n} \right]$$

ดังนั้น

$$\frac{E_v}{k_B T} = \log \frac{(N - n)}{n}$$

$$n \approx (N - n) \exp(-E_v / k_B T)$$

ถ้า $E_v = 1 \text{ eV}$ และ $T = 1000 \text{ K}$

ดังนั้น

$$\frac{n}{N} = e^{-11.6}$$

$$\frac{n}{N} = 9.1 \times 10^{-6} \equiv 10^{-5}$$

จำนวนช่องว่างลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลง

ตารางที่ 7.1 เอ็นทัลปีของการเกิดช่องว่างในผลึกบางชนิด

Crystal	E_p [kJ/kmol] in 10^{-3}	E_p in eV/vacancy
Kr	7.7	0.08
Cd	38.0	0.39
Pb	48.0	0.50
Zn	49.0	0.51
Mg	56.0	0.58
Al	68.0	0.70
Ag	106.0	1.10
Cu	120.0	1.24
Ni	168.0	1.74

วิธีการอื่นที่จำนวนคู่ n คู่ จะเกิดขึ้นได้ คือ

$$P = \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right]^2$$

เอ็นโทรปีเพิ่มขึ้น โดย

$$\begin{aligned} S &= k_B \log P \\ &= k_B \log \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right]^2 \end{aligned}$$

ซึ่งจะทำให้พลังงานอิสระเปลี่ยนไป

$$\begin{aligned} F &= U - Ts \\ &= nE_p - k_B T \log \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right] \end{aligned}$$

เมื่อ E_p เป็นพลังงานที่ทำให้เกิดคู่ 1 คู่

อาศัยการประมาณค่าสเตอร์ลิง

$$\begin{aligned} \log \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right]^2 &= 2[\log N! - \log(N-n)! - \log n!] \\ &= 2[N \log N - N - (N-n) \log(N-n) \\ &\quad + (N-n) - n \log n + n] \\ &= 2[N \log N - (N-n) \log(N-n) - n \log n] \end{aligned}$$

ดังนั้น พลังงานอิสระ

$$F = nE_p - 2k_B T [N \log N - (N-n) \log(N-n) - n \log n]$$

ดิฟเฟอเรนเชียลเทียบกับ n จะได้

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dn} &= E_p - 2k_B T [0 + \log(N-n) + 1 - \log n - 1] \\ &= E_p - 2k_B T \log \left[\frac{(N-n)}{n} \right] \end{aligned}$$

ที่ภาวะสมดุล พลังงานอิสระมีค่าคงที่ ดังนั้น

$$E_p - 2k_B T \log \left[\frac{(N-n)}{n} \right] = 0$$

$$\frac{E_p}{2k_B T} = \log \left[\frac{(N-n)}{n} \right]$$

$$\frac{N - n}{n} = e^{\frac{E_p}{k_B T}}$$

$n = Ne^{-\frac{E_p}{k_B T}}$ สำหรับ $n \ll N$ ในผลึก $NaCl$ $E_p = 2.02 \text{ eV}$ ที่อุณหภูมิห้อง

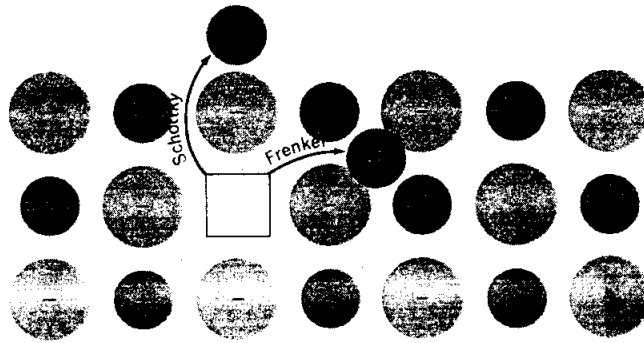
$$\begin{aligned} \frac{n}{N} &= e^{-\frac{E_p}{k_B T}} \\ &= e^{-\frac{2.02}{2 \times 0.025}} \\ &= e^{-40.4} \\ \frac{n}{N} &= 2.8 \times 10^{-18} \end{aligned}$$

ความบกพร่องช่องว่างอีกชนิดหนึ่ง คือ ความบกพร่องเฟรนเกล (Frenkel defect) ดังแสดงในรูปที่ 7.2 ซึ่งจะคอมถูกย้ายตำแหน่งจากแลททิซไปยังจุดที่อยู่ระหว่างแลททิซซึ่งปกติจะไม่มีอะตอมใด ๆ อยู่ ถ้าจำนวนความบกพร่องเฟรนเกลเท่ากับ n ซึ่งมีค่าน้อยกว่าจำนวนแลททิซ N มาก ๆ และจำนวนตำแหน่งระหว่างอะตอมเท่ากับ N' จะได้ว่า

$$n \approx (NN')^{1/2} \exp(-E_f/2k_B T)$$

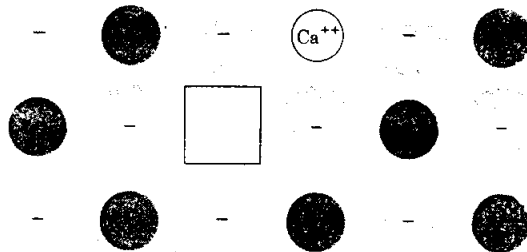
เมื่อ E_f เป็นพลังงานที่ใช้ในการทำให้อะตอมเปลี่ยนจากตำแหน่งแลททิซไปยังตำแหน่งระหว่างแลททิซ

ในสารอัลคาไลด์เฮไลด์ ช่องว่างแลททิซส่วนใหญ่จะเป็นชนิดชอทที ส่วนในซิลเวอร์เฮไลด์ส่วนใหญ่จะเป็นชนิดเฟรนเกล



รูปที่ 7.2 ความบกพร่องชอทกีและความบกพร่องเฟรนเกลในผลึกไอออนิก เครื่องหมายลูกศรแสดงถึงเส้นทางการเคลื่อนที่ของไอออน

ช่องว่างแลตทิซในอัลคาไลแฮไลด์ประกอบด้วยธาตุโควาเลนต์ ถ้าสร้างผลึก KCl ด้วย $CaCl_2$ ความหนาแน่นจะเปลี่ยนตามจำนวนไอออน Ca^{2+} ในผลึก Ca^{2+} จะเข้าไปแทนที่ K^+ และไอออน Cl^- เข้าแทนที่ Cl^- ในผลึก KCl (รูปที่ 7.3) จากการที่ประจุต้องเป็นกลางทำให้ตำแหน่งของไอออนที่เป็นโลหะว่างลง จากการทดลองพบว่าการเพิ่ม $CaCl_2$ แก่ KCl ทำให้ความหนาแน่นของผลึกลดลง



รูปที่ 7.3 การเกิดช่องว่างแลตทิซโดยการเติมสารละลาย $CaCl_2$ ลงใน KCl

อาศัยวิธีการเดียวกัน เราสามารถคำนวณความบกพร่องเฟรนเกลได้ กำหนดให้ในผลิตภัณฑ์

E_i เป็นพลังงานที่ต้องการในการทำให้อะตอมจากตำแหน่งปกติเคลื่อนที่ไปที่ผิว

N_i เป็นจำนวนอะตอมที่ผิว

N เป็นจำนวนอะตอม

จำนวนวิธีซึ่งความบกพร่องเฟรนเกลสามารถเกิดขึ้นได้ คือ

$$P = \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right] \left[\frac{N_i!}{(N_i-n)!n!} \right]$$

เอนโทรปีเพิ่มขึ้นจากการเกิดความบกพร่องเฟรนเกล คือ

$$S = k_B \log \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \cdot \frac{N_i!}{(N_i-n)!n!} \right]$$

ทำให้พลังงานอิสระเปลี่ยนแปลง

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ &= nE_i - k_B T \log \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \cdot \frac{N_i!}{(N_i-n)!n!} \right] \end{aligned}$$

ใช้การประมาณค่าสเตอร์ลิง จะได้

$$\begin{aligned} \log \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \cdot \frac{N_i!}{(N_i-n)!n!} \right] &= \log \frac{N!}{(N-n)!n!} + \log \frac{N_i!}{(N_i-n)!n!} \\ &= N \log N - N_i \log N_i - (N-n) \log(N-n) \\ &\quad - (N_i-n) \log(N_i-n) - 2n \log n \end{aligned}$$

ดิฟเฟอเรนเชียลเทียบกับ n จะได้

$$\frac{df}{dn} = E_i - k_B T \log \frac{(N-n)(N_i-n)}{n^2}$$

ที่สมดุล พลังงานอิสระมีค่าคงที่

$$\frac{dF}{dn} = 0$$

หรือ

$$\begin{aligned} E_i &= k_B T \log \frac{(N-n)(N_i-n)}{n^2} \\ &= k_B T \log \frac{NN_i}{n^2} \end{aligned}$$

เนื่องจาก $N \gg n$ และ $N_i \gg n$ ดังนั้น

$$E_i = k_B T [\log(NN_i) - 2 \log n]$$

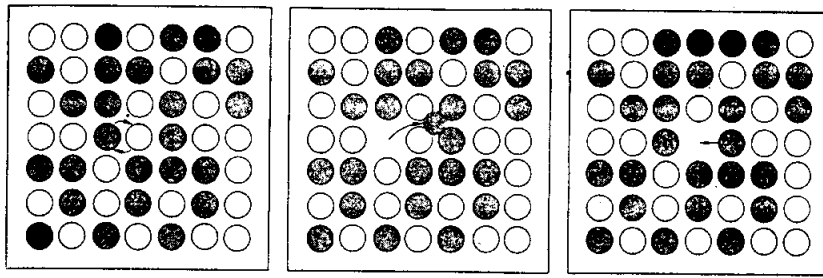
หรือ

$$\log n = \frac{1}{2} \log(NN_i) - \frac{E_i}{2k_B T}$$

$$n = (NN_i)^{1/2} e^{-E_i/2k_B T}$$

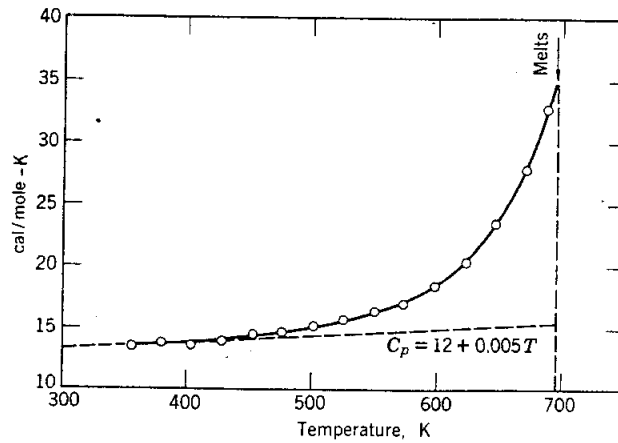
แสดงว่า n เป็นสัดส่วนกับ $[NN_i]^{1/2}$

การนำไฟฟ้าในอัลคาไลและซิลเวอร์แฮไลด์ เกิดจากการเคลื่อนที่ของไอออนไม่ได้เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนการศึกษาการนำไฟฟ้าในลักษณะนี้ จะช่วยให้เข้าใจกระบวนการบดพ่องแลททิซ ช่องว่างแลททิซที่เกิดจากไอออนโควาเลนต์ทำให้การแพร่เพิ่มมากขึ้น (รูปที่ 7.4)



รูปที่ 7.4 กลไกของการแพร่ 3 ชนิด (ก) การเปลี่ยนโดยการหมุนรอบจุดกลาง (ข) การอพยพผ่านตำแหน่งว่าง (ค) อะตอมเปลี่ยนตำแหน่งว่าง

การแพร่ของช่องว่างในทิศทางหนึ่งจะเท่ากับการแพร่ของอะตอมในทิศตรงกันข้าม เมื่อความบกพร่องแลตทิซเกิดขึ้นเนื่องจากความร้อน พลังงานจากการเกิดจะทำให้ความจุความร้อนของผลึกมีค่าเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 7.5



รูปที่ 7.5 ความจุความร้อนของซิลเวอร์โบรไมด์แสดงถึงความจุความร้อนที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกิดความบกพร่องแลตทิซ

7.2 การแพร่

เมื่อความเข้มข้นของอะตอมสารเจือหรือช่องว่างในของแข็งมีค่าไม่เท่ากัน จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอะตอมสารเจือ จากบริเวณที่มีความเข้มข้นมากกว่าไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า จากกฎของฟิค ฟลักซ์สุทธิ J_N จะแปรตามความเข้มข้น N

$$J_N = -D \text{ grad } N$$

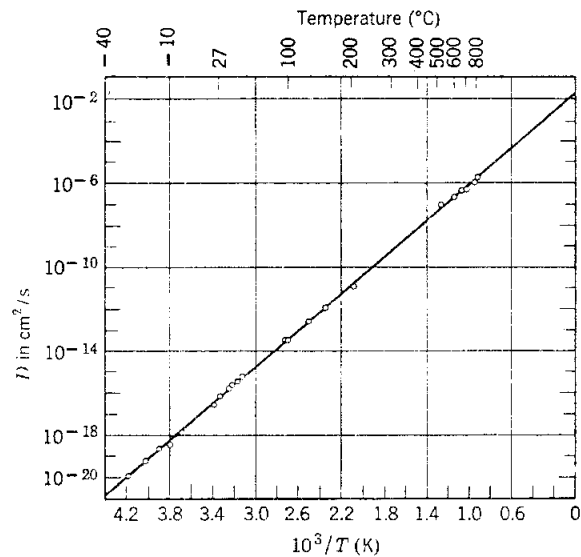
เมื่อ J_N เป็นจำนวนอะตอมที่เคลื่อนที่ผ่านพื้นที่หนึ่งหน่วยในช่วงเวลาหนึ่ง ค่าคงที่ D คือ ค่าคงที่ของการแพร่ (diffusion constant) มีหน่วยเป็น cm^2/s เครื่องหมายลบแสดงว่าการแพร่เกิดขึ้นจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูง

ค่าคงที่ของการแพร่ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังนี้

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T)$$

เมื่อ E เป็นพลังงานกระตุ้นให้เกิดการแพร่

การทดลองการแพร่ของคาร์บอนในเหล็กแสดงในรูปที่ 7.6 ข้อมูลที่ใช้ คือ $E = 0.87 \text{ eV}$, $D_0 = 0.02 \text{ cm}^2/\text{s}$ ค่า D_0 และ E แสดงในตารางที่ 7.2



รูปที่ 7.6 สัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนในเหล็ก

ตารางที่ 7.2 ค่าคงที่การแพร่และพลังงานกระตุ้น

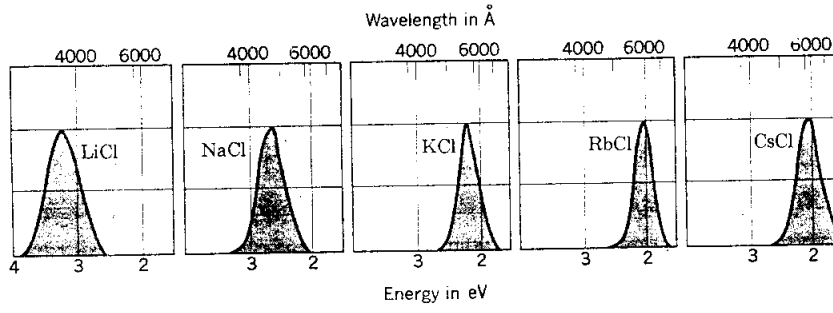
Host Crystal	Atom	D_0 cm^2s^{-1}	E eV	Host Crystal	Atom	D_0 cm^2s^{-1}	E eV
Cu	Cu	0.20	2.04	Si	Al	8.0	3.47
Cu	Zn	0.34	1.98	Si	Ga	3.6	3.51
Ag	Ag	0.40	1.91	Si	In	16.0	3.90
Ag	Cu	1.2	2.00	Si	As	0.32	3.56
Ag	Au	0.26	1.98	Si	Sb	5.6	3.94
Ag	Pb	0.22	1.65	Si	Li	2×10^{-3}	0.66
Na	Na	0.24	0.45	Si	Au	1×10^{-3}	1.13
U	U	2×10^{-3}	1.20	Ge	Ge	10.0	3.1

7.3 ศูนย์กลางสี

ผลึกอัลคาไล แฮไลด์จะสามารถมองเห็นได้ในช่วงสเปกตรัมที่มองเห็น อาจเพิ่มสีให้กับผลึกได้หลายวิธี คือ

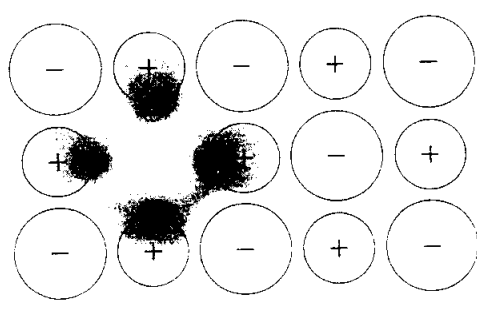
1. โดยการเติมสารเคมี
2. โดยการเติมไอออนโลหะ
3. โดยการอาบรังสีเอ็กซ์ รังสีแกมมา นิวตรอน และอิเล็กตรอน
4. โดยวิธีอิเล็กโทรไลซิส ศูนย์กลางสีเป็นความบกพร่องแลททิซซึ่งดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้

ศูนย์กลางสีที่พบโดยทั่วไป คือ ศูนย์กลางเอฟ (F center) ซึ่งได้มาจากภาษาเยอรมัน คำ Farbe แปลว่า สี เราสร้างศูนย์กลางเอฟได้โดยการเผาผลึกภายใต้ไออัลคาไล หรือ โดยการอาบรังสีแถบดูดกลืน (แถบเอฟ) ที่เป็นศูนย์กลางเอฟในอัลคาไลแฮไลด์ชนิดต่างๆ แสดงในรูปที่ 7.7 และพลังงานควอนตัมแสดงในตารางที่ 7.3



รูปที่ 7.7 แถบแอฟในอัลคาไลแฮไลด์ชนิดต่างๆ

การทดลองหาคุณสมบัติของศูนย์กลางแอฟ กระทำอย่างละเอียดโดยโพล (Pohl) ศูนย์กลางแอฟเป็นอิเล็กตรอนที่ถูกขังอยู่ที่ช่องว่างไอออนลบ (รูปที่ 7.8) เมื่ออะตอมอัลคาไลด์ถูกเติมเพิ่มลงในผลึกอัลคาไลแฮไลด์ จะทำให้เกิดช่องว่างไอออนลบขึ้น



รูปที่ 7.8 ศูนย์กลางแอฟ (F)

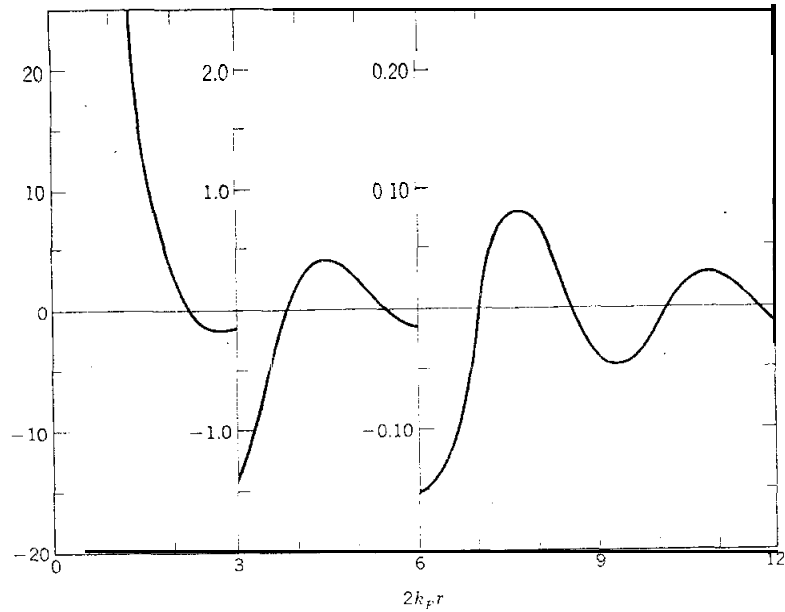
ตารางที่ 7.3 พลังงานคูคกิ้นของศูนย์กลางเอฟจากการทดลอง

LiCl	3.1	NaBr	2.3
NaCl	2.7	KBr	2.0
KCl	2.2	RbBr	1.8
RbCl	2.0	LiF	5.0
CsCl	2.0	NaF	3.6
LiBr	2.7	KF	2.7

7.4 สารผสมแม่เหล็กและปรากฏการณ์คอนโด (Kondo)

ในสารละลายของแข็งชนิดเจือจางของไอออนแม่เหล็กในผลึกที่ไม่ใช่โลหะแม่เหล็ก (เช่น Mn ใน Cu) การคัปปลิงแลกเปลี่ยนระหว่างไอออนและอิเล็กตรอนทำให้เกิดคุณสมบัติที่สำคัญ แก๊สอิเล็กตรอนรอบไอออนแม่เหล็กจะถูกทำให้เป็นแม่เหล็กและไม่ขึ้นกับระยะทางคังรูปที่ 7.9 แมกเนไทเซชันนี้ทำให้เกิดอันตรกิริยาแลกเปลี่ยนระหว่างไอออนแมกเนติกสองตัว เพราะว่า ไอออนตัวที่สองจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดแมกเนไทเซชันโดยไอออนตัวแรก อันตรกิริยานี้มีชื่อเรียกว่าอันตรกิริยา RKKY ซึ่งจะมีส่วนสำคัญต่อลำดับของสปินแม่เหล็กในกลุ่มโลหะแรเออร์ซึ่งสปินของไอออน $4f$ จะคัปปลิงกันโดยแมกเนไทเซชันที่เกิดจากกลุ่มอิเล็กตรอน

อันตรกิริยาระหว่างไอออนแม่เหล็กกับอิเล็กตรอนทำให้เกิดปรากฏการณ์คอนโด (Kondo effect) จากการทดลองพบว่ากราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานจำเพาะกับอุณหภูมิจะมีค่าน้อยในสารผสมของ Cr, Mn และ Fe



รูปที่ 7.9 แมกเนไทเซชันของอิเล็กตรอนอิสระในบริเวณ โมเมนต์แม่เหล็ก ที่จุดกำเนิด $r=0$ ตามทฤษฎี RKKY แขนงนอน คือ $2K_p r$ เมื่อ k_p เป็นเวกเตอร์คลื่นของทรงกลมเฟอร์มี

ช่วงอุณหภูมิซึ่งปรากฏการณ์คอนโดมีความสำคัญแสดงในรูปที่ 7.10 โดยที่ความต้านทานจำเพาะจะเป็นไปตาม

$$\rho_{\text{สปีน}} = c\rho_M \left[1 + \frac{3ZJ}{\varepsilon_F} \ln T \right]$$

- เมื่อ J เป็นพลังงานแลกเปลี่ยน
- Z เป็นจำนวนอะตอมข้างเคียง
- c เป็นความเข้มข้น
- ρ_M เป็นการวัดการกระเจิงแลกเปลี่ยน

ความต้านทานจำเพาะรวมจะอยู่ในรูป

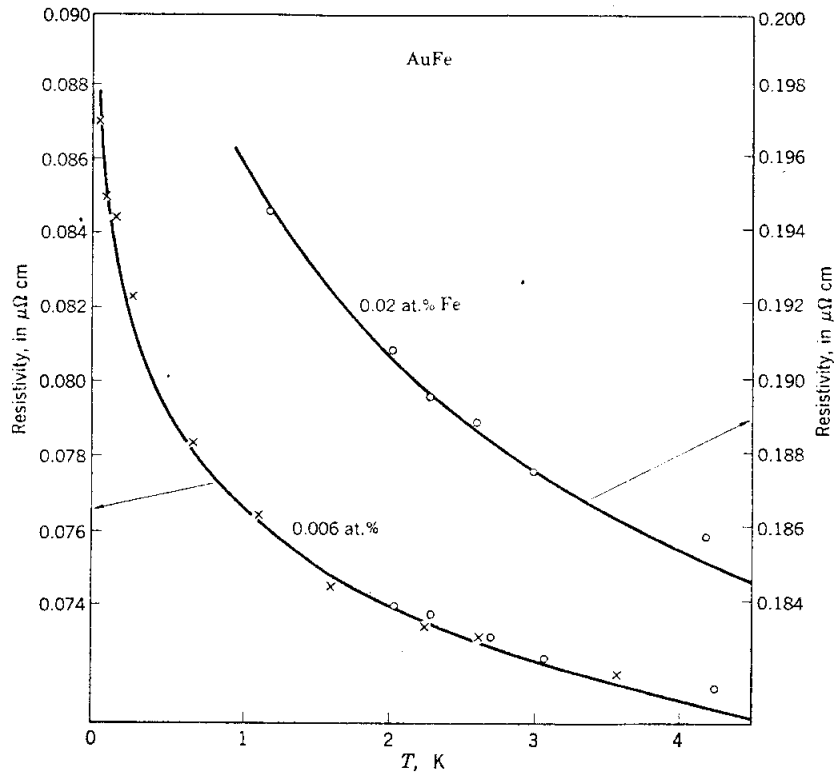
$$\rho = aT^5 + c\rho_0 - c\rho_1 \ln T$$

โดยมีค่าน้อยที่สุดที่

$$\frac{d\rho}{dT} = 5aT^4 - c\rho_1/T = 0$$

ดังนั้น

$$T_{\min} = (c\rho_1/5a)^{1/5}$$

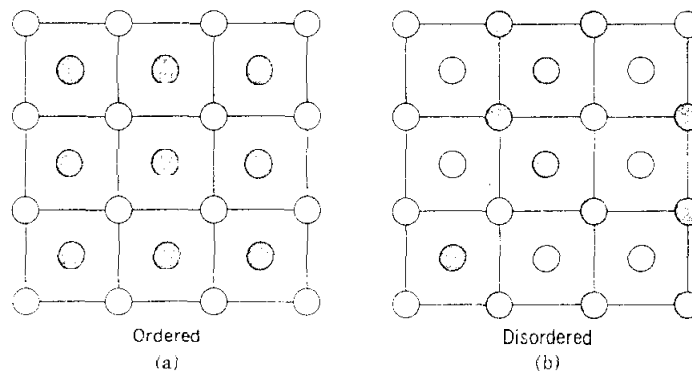


รูปที่ 7.10 เปรียบเทียบค่าจากการทดลองและค่าจากทฤษฎี

7.5 การเปลี่ยนแปลงจากความเป็นระเบียบเป็นความไม่เป็นระเบียบ

พิจารณาสารผสมประกอบอะตอมโลหะสองชนิด A และ B ในจำนวนที่เท่ากันสารผสมมี

ความเป็นระเบียบ เมื่อ อะตอม A และอะตอม B จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบต่อเนื่องกัน ดังรูปที่ 7.11 (a) สารผสมจะไม่เป็นระเบียบถ้าอะตอม A และ B กระจายอยู่ทั่วไป โดยที่ไม่มีความเป็นระเบียบต่อเนื่องกัน ดังรูปที่ 7.11 (b) คุณสมบัติของสารผสมหลายชนิดจะขึ้นกับความเป็นระเบียบ การเรียงตัวของสารผสมที่เป็นระเบียบในรูปโครงสร้างบิซิซี อะตอมที่อยู่ใกล้กับอะตอม B คือ อะตอม A และอะตอมที่อยู่ใกล้กับอะตอม A คือ อะตอม B การเรียงตัวเช่นนี้ เกิดขึ้นเมื่ออันตรกิริยาระหว่างอะตอมเป็นแรงดึงดูดระหว่างอะตอม A และอะตอม B



รูปที่ 7.11 การเรียงตัวของอะตอม A และ B (a) เป็นระเบียบ (b) ไม่เป็นระเบียบ

7.6 ทฤษฎีของความเป็นระเบียบ

พิจารณาส่วนของพลังงานภายในซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานพันธะของคู่ AA , AB และ BB

พลังงานพันธะรวม คือ

$$E = N_{AA}U_{AA} + N_{BB}U_{BB} + N_{AB}U_{AB}$$

เมื่อ N_{ij} เป็นจำนวนพันธะใกล้เคียง ij และ U_{ij} เป็นพลังงานของพันธะ ij โอกาสที่อะตอม A บนแลตทิซ a จะมีพันธะ AA เท่ากับ โอกาสที่ A จะอยู่ที่ตำแหน่งใกล้เคียงบน b คูณด้วยจำนวนตำแหน่งข้างเคียงซึ่งถ้าเป็นโครงสร้าง bcc จะมีค่าเท่ากับ 8 เราสมมุติว่าโอกาสไม่ขึ้นต่อกัน ดังนั้น จำนวน A บน a และ b คือ

$$\begin{aligned} N_{AA} &= 8 \left[\frac{1}{2}(1+P)N \right] \left[\frac{1}{2}(1-P) \right] \\ &= 2(1-P^2)N \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{BB} &= 8 \left[\frac{1}{2}(1+P)N \right] \left[\frac{1}{2}(1-P) \right] \\ &= 2(1-P^2)N \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{AB} &= 8N \left[\frac{1}{2}(1-P) \right]^2 + 8N \left[\frac{1}{2}(1-P) \right]^2 \\ &= 4(1+P^2)N \end{aligned}$$

จะได้ค่าของพลังงาน

$$E = E_0 + 2NP^2U$$

เมื่อ

$$E_0 = 2N(U_{AA} + U_{BB} + 2U_{AB})$$

$$U = 2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}$$

เราจะคำนวณเอนโทรปีของอะตอมเหล่านี้ มีอะตอม A จำนวน $\frac{1}{2}(1+P)N$ อะตอม และ อะตอม B จำนวน $\frac{1}{2}(1+P)N$ อะตอมบนแลตทิซ b จำนวนการจัดตัว G ของอะตอมเหล่านี้ คือ

$$G = \left[\frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(1+P)N\right]! \left[\frac{1}{2}(1-P)N\right]!} \right]^{1/2}$$

จากนิยามของเอนโทรปี

$$S = k_B \ln G$$

อาศัยการประมาณค่าสเตอร์ลิง

$$S = 2Nk_B \ln 2 - Nk_B [(1+P)\ln(1+P) + (1-P)\ln(1-P)]$$

เมื่อ $P = \pm 1$, $S = 0$

เมื่อ $P = 0$, $S = 2Nk_B \ln 2$

ถ้าคำนวณหาได้จากข้อกำหนดว่าพลังงานอิสระ $F = E - TS$ จะต้องมีค่าน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับพารามิเตอร์ P จะได้

$$4NPU + Nk_B T \ln \frac{1+P}{1-P} = 0$$

ซึ่งจะต้องแก้สมการโดยวิธีกราฟ

กระจายสมการข้างบน จะได้

$$4NPU + 2Nk_B TP = 0$$

ที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลง $P = 0$ ดังนั้น

$$T_c = -2U/k_B$$

ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่ออันตรกิริยายังผล U จะต้องเป็นลบ

สรุป

1. ความไม่สมบูรณ์ของแลททิซที่พบโดยทั่วไป คือ มีแลททิซว่างอยู่
2. ความบกพร่องเฟรนเกล อะตอมถูกย้ายตำแหน่งไปยังตำแหน่งที่ไม่มีอะตอมอยู่
3. ผลิตอัลคาไล แฮไลด์ จะมีศูนย์กลางสี่ โดยการเติมสารเคมี ไอออน โลหะ หรือการอาบรังสีเอ็กซ์
4. อันตรกิริยาระหว่างไอออนเมมาเหล็กกับอิเล็กตรอนทำให้เกิดปรากฏการณ์คอนโด