শক্তির সমবন্টন সূত্র (Law of Equipartition of Energy):-

যদি প্রতিটি শক্তির স্বাধীনতার/স্বতন্ত্রতার মাত্রা (degree of freedom) অনুরূপ দ্বিঘাত রূপে সিস্টেমের মোট শক্তিতে তার অংশ প্রদান করে তবে তাপীয় স্থিতিসাম্যে (in thermal equilibrium) স্বাধীনতার মাত্রা পিছু গড় শক্তি হবে $\frac{1}{2}kT$, যেখানে k হল বোলৎজম্যান ধ্রুবক এবং T হল তাপীয় স্থিতিসাম্যে সিস্টেমের তাপমাত্রা,

প্রমাণ: ধরা যাক কোনো সিস্টেমের স্বাধীনতার/স্বতন্ত্রতার মাত্রার সংখ্যা $= f$.

~~সিস্টেমের মোট শক্তি, $E = E(x_1, x_2, \ldots x_f, p_1, p_2, \ldots p_f)$ যেখানে x_i এবং p_i $(i = 1, 2, \ldots, f)$ হল যথাক্রমে সিস্টেমের i তম স্বাধীনতার মাত্রার সাথে যুক্ত স্থানাঙ্ক এবং ভরবেগ~~

যদি সিস্টেমের মোট কণার সংখ্যা N হয় তাহলে আমরা জানি সিস্টেমের শক্তিকে সম্পূর্ণভাবে প্রকাশ করতে একটি $6N$ মাত্রার দশা দেশ (phase space) এর প্রয়োজন হয় এবং ঐ দশা দেশে সিস্টেম-টির প্রতিনিধিত্বকারী বিন্দু বা দশা বিন্দু (phase point) দ্বারা আমরা সিস্টেমটির যে কোন সময় t তে অবস্থান নির্দিষ্ট করতে পারি এই $6N$ সংখ্যক coordinate $x_1, x_2, \ldots, x_{3N}, p_1, p_2, \ldots, p_{3N}$. সুতরাং, এক্ষেত্রে ওই সিস্টেমটির স্বাধীনতার মাত্রা $f = 6N$.

এখন প্রতিটি স্বাধীনতার মাত্রাই সিস্টেমের মোট শক্তিতে দ্বিঘাত রূপে তার অংশ প্রদান করে বলে আমরা ধরে নিলাম,

সুতরাং, সিস্টেমের মোট শক্তি $$E = \sum_{i=1}^{3N} a_i x_i^2 + \sum_{j=1}^{3N} b_j p_j^2 \longrightarrow (1)$$
যেখানে a_i $(i = 1, 2, \ldots 3N)$ এবং b_j $(j = 1, 2, \ldots, 3N)$ সবই ধ্রুবক,
আমরা মোট শক্তিকে দুটি অংশে ভেঙে লিখলাম

$$E = \epsilon_i(y_i) + E'(x_1, x_2, \ldots, p_1, p_2, \ldots) \longrightarrow (2)$$

যেখানে $y_i = x_i$ অথবা p_i
এবং E' এর মধ্যে ঐ x_i বা p_i নেই,

এখন সিস্টেমটি যদি তাপীয় স্থিতিসাম্যে থাকে অর্থাৎ নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় (ধরা যাক T) তে থাকে তবে সিস্টেমটির statistical Mechanical বিশ্লেষণ করা হয় ক্যানোনিকাল আনসাম্বল দ্বারা,
(Canonical Ensemble)

সামগ্রিক সিস্টেমটির ~~কো~~ কোন অবস্থায় সংখ্যা (N) নির্দিষ্ট এবং আয়তন (V) অপরিবর্তিত থাকলে ধরে নিই তাপ সাম্যাবস্থায় আছে, ক্যানোনিকাল এনসেম্বল (Canonical Ensemble) এবং একটি ম্যাক্রোস্টেট নির্দিষ্ট করা হয় (N, V, T) এর প্রত্যেকের মান দ্বারা, এবং সিস্টেমটির Statistical বা সম্ভাব্যতাভিত্তিক আচরণ জানা যায় যার থেকে ক্যানোনিকাল পার্টিশন ফাংশন (Canonical Partition Function) যেটা যা হল–

$$Z_N = \int e^{-\beta E}\, d\omega \quad \rightarrow (3)$$

যেখানে $\beta = \frac{1}{kT}$ এবং $d\omega = dx_1 dx_2 \ldots dx_{3N}\, dp_1 dp_2 \ldots dp_{3N}$

কোনো চলরাশির $A = A(x_1, x_2, \ldots, p_1, p_2, \ldots)$ এর ক্যানোনিকাল এনসেম্বল গড় মান হল

$$\bar{A} = \frac{\int A\, e^{-\beta E} d\omega}{Z_N} = \frac{\int A\, e^{-\beta E} d\omega}{\int e^{-\beta E} d\omega} \quad \rightarrow (4)$$

সুতরাং, সমীকরণ (2) এর ϵ_i এর গড় মান হবে

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int \epsilon_i\, e^{-\beta E} d\omega}{\int e^{-\beta E} d\omega} = \frac{\int \epsilon_i\, e^{-\beta(\epsilon_i + E')} d\omega}{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} d\omega}$$

$$\Rightarrow \bar{\epsilon}_i = \frac{\int \epsilon_i\, e^{-\beta \epsilon_i} dy_i \int e^{-\beta E'} d\omega'}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dy_i \int e^{-\beta E'} d\omega'} \quad \rightarrow (5)$$

যেখানে $d\omega'$ হল $d\omega$ থেকে dy_i বাদ দিয়ে বাকী অংশ, তাই, উপরের সমীকরণে লব এবং হর উভয়েই অবশিষ্ট অংশগুলো dy_i বাদে, একে অপরকে কেটে দেয়,

$$\Rightarrow \bar{\epsilon}_i = \frac{\int \epsilon_i\, e^{-\beta \epsilon_i} dy_i}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dy_i} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\int e^{-\beta \epsilon_i} dy_i\right)}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dy_i}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(\int e^{-\beta \epsilon_i} dy_i\right) \quad \rightarrow (6)$$

এখন $y_i = x_i$ হলে $\epsilon_i = a_i x_i^2$ হবে,

$$\Rightarrow \int e^{-\beta \epsilon_i} dy_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta a_i x_i^2} dx_i = \beta^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a_i z^2} dz \quad \text{যেখানে } z = \beta^{1/2} x_i \quad \rightarrow (7)$$

$$\Rightarrow \ln\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i}\, dx_i\right) = -\frac{1}{2}\ln\beta + \ln\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a_i z^2}\, dz \quad \text{— ⑧}$$

শেষের সমাকলনটিতে β নেই, তাই β এর সাপেক্ষে অবকলন করা হলে ঐ অংশের অবকলন শূন্য হয়ে যাবে, অবদান রাখবে না।

সমীকরণ ⑥ থেকে তাই আমরা পাই, $\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{1}{2}\ln\beta\right) = \frac{1}{2\beta}$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{2}kT} \longrightarrow ⑨$$

$y_i = p_i$ হলে $\epsilon_i = b_i p_i^2$ হয়, সেক্ষেত্রেও সমীকরণ ⑧ এর অনুরূপ ডানদিকের টার্মটি y_i এর সমাকলনের মধ্যে $Z\,(=\beta^{1/2} p_i$ এক্ষেত্রে$)$ এর মাধ্যমে এবং β এর সাপেক্ষে অবকলনে ঐ টার্ম থেকে অবদান শূন্য হবে। তাই $y_i = p_i$ হলেও আমরা পাই $\boxed{\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{2}kT}$।

অর্থাৎ মোট শক্তি E এর মধ্যে থাকা প্রতিটি দ্বিঘাতবিশিষ্ট অংশের নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গড় মান $\frac{1}{2}kT$ হয়, অর্থাৎ শক্তির স্বাধীনতার প্রতিটি মাত্রাই T তাপমাত্রায় তাপীয় স্থিতিসাম্যে সিস্টেমের গড় শক্তিতে $\frac{1}{2}kT$ করে অবদান রাখে। এটাই শক্তির সমবিভাজন সূত্র।

শক্তির সমবিভাজন নীতি থেকে সিস্টেমের আপেক্ষিক তাপ নির্ণয় :-

শক্তির সমবিভাজন নীতি থেকে আমরা জানি তাপীয় স্থিতিসাম্যে কোনো সিস্টেমের শক্তির স্বাধীনতার প্রতিটি মাত্রাই গড় $\frac{1}{2}kT$ করে অবদান রাখে সিস্টেমের মোট শক্তিতে যেখানে T হল তাপমাত্রা এবং k হল বোলজম্যান ধ্রুবক, সিস্টেমের মোট শক্তির রাশিমালায় সাধারণ স্থানাঙ্ক বা ভরবেগের দ্বিঘাত রাশি যতগুলি থাকে মোট যত, অর্থাৎ সিস্টেমের টোটাল হ্যামিলটন ফাংশনে দ্বিঘাত পদ থাকে মোট যত, সেটাই সিস্টেমের স্বাধীনতার মোট মাত্রা হয়।

স্বাধীনতার মাত্রা f হলে T তাপমাত্রায় তাপীয় স্থিতিসাম্যে সিস্টেমের মোট শক্তি হয় $E = f \times \frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}fkT$

অতএব, স্থির আয়তনে সিস্টেমের আপেক্ষিক তাপ

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{1}{2}fk \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{1}{2}fk}$$

কোনো সিস্টেমে N সংখ্যক কণা থাকলে ~~মোট~~ তার 3N সংখ্যক অবস্থান ও 3N সংখ্যক ভরবেগ coordinate অর্থাৎ মোট 6N সংখ্যক coordinate থাকে যা সিস্টেমকে শক্তি দেবে, অর্থাৎ সিস্টেমের স্বাধীনতার মাত্রার সংখ্যা $f = 6N$ হয়,

এটা মনে রাখা দরকার যে অবস্থান coordinate গুলি আসলে অণুগুলির সিস্টেমের স্থিতিশক্তিতে যুক্ত হয়, এবং ভরবেগ coordinate থেকে আসা অণুগুলির সিস্টেমের গতিশক্তিতে যুক্ত হয়,

$$E = f \times \tfrac{1}{2}kT$$

⇒ সিস্টেমের মোট শক্তি $E = 6N \times \frac{1}{2}kT = 3NKT$

ও, স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ, $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} = 6N \times \frac{1}{2}k = 3NK$

<u>আদর্শ গ্যাস</u>: আদর্শ গ্যাসের কণাগুলি পরস্পরের মধ্যে আন্তঃক্রিয়াহীন, তাই সিস্টেমের কোনো স্থিতিশক্তি নেই, মোট শক্তির পুরোটাই গতিশক্তি থেকে আসে, গতিশক্তিতে যুক্ত কণাগুলির শুধুমাত্র ভরবেগ coordinate গুলিই স্বাধীনতার মাত্রা হিসেবে অবদান রাখে, অর্থাৎ আদর্শ গ্যাস সিস্টেমে মোট N সংখ্যক কণা থাকলে তার স্বাধীনতার মোট মাত্রা হয় $f = 3N$,

⇒ আদর্শ গ্যাস সিস্টেমের T তাপমাত্রায়, অর্থাৎ স্থিতিশক্তিহীন মোট শক্তি,

$$E = 3N \times \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$$

যেখানে $Nk = nN_a k = nR$, n = গ্যাসের মোল সংখ্যা,
N_a = অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা
R = সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক,

আদর্শ গ্যাস সিস্টেমের স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}nR$$

<u>শক্তির সমবণ্টন নীতি থেকে আপেক্ষিক তাপ নির্ণয়ের সীমাবদ্ধতা :-</u>

শক্তির সমবণ্টন নীতি শুধুমাত্র classical system অর্থাৎ চিরায়ত বলবিদ্যা (Classical Mechanics) মেনে চলা সিস্টেমের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য, নীতিটি তখনই সার্থক হয় যখন প্রতিটি স্বাধীনতার মাত্রাই উত্তেজিত হয়ে সিস্টেমকে শক্তি প্রদান করে, কোনো নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় কিছু স্বাধীনতার মাত্রা যদি উত্তেজিত না হয়ে সুপ্ত বা frozen থাকে কোয়ান্টাম প্রভাবের - এর কারণে তারা তখন সিস্টেমের মোট শক্তিতে বা আপেক্ষিক তাপে অবদান রাখে না, classical system এর শক্তি continuous বা একটানা হারে বাড়ে বা কমে, কিন্তু কোয়ান্টাম সিস্টেমের ক্ষেত্রে

শক্তির বিভিন্ন স্তর থাকতে পারে, কম শক্তির স্তর গুলির মধ্যে ব্যবধান বেশী থাকে, অন্যদিকে উচ্চশক্তির স্তর গুলির মধ্যে ব্যবধান ক্রমশ কমতে থাকে, কম তাপমাত্রায় সিস্টেমের মোট শক্তির অপ্রতুলতার কারণে অনেক স্তরগুলিতে কারণেই উত্তেজিত হতে পারে না তাই সিস্টেমও ~~বেশী ব্যবধানের~~ শক্তিস্তরের তুলনায় বেশী ব্যবধান অতিক্রম করতে সুযোগ মিলে না, ফলে কম তাপমাত্রায় কোয়ান্টাম প্রভাবের কারণে ~~শক্তির সমবণ্টন~~ আপেক্ষিক তাপের মান শক্তির সমবণ্টন নীতি থেকে প্রাপ্ত মান থেকে তুলনায় বেশী বিচ্যুত হয়, তাপমাত্রা বৃদ্ধি পেলে উচ্চমাত্রায় শক্তির যোগান হয় আবার উচ্চ শক্তির স্তর গুলির ব্যবধান কম থাকায় সহজেই সিস্টেম একস্তর থেকে অন্যস্তরে যেতে পারে, তাই উচ্চতাপমাত্রায় আপেক্ষিক তাপের মান শক্তির সমবণ্টন নীতি থেকে প্রাপ্ত মানের কাছাকাছি হতে থাকে, ~~শক্তির সম~~ আপেক্ষিক তাপের ক্ষেত্রে শক্তির সমবণ্টন নীতি প্রযোজ্য হয় যখন সিস্টেমের গড় শক্তি এমন হয় যে ঐ শক্তির কাছাকাছি স্তর গুলির ব্যবধান $\Delta E \ll kT$ হয়।

দুই শক্তি-স্তরীয় সিস্টেমের তাপগতীয় অপেক্ষকসমূহ (Thermodynamic Functions of a Two-Energy Levels System :-

অনেক সিস্টেমের ক্ষেত্রে দেখা যায় খুব নিম্ন তাপমাত্রায় বেশীরভাগ ~~সিস্টেমের~~ সর্বনিম্ন দুটি শক্তিস্তরই গুরুত্বপূর্ণ অবদান রাখে সিস্টেমের তাপগতীয় ব্যবহারে, বিশেষত অনেক ক্ষেত্রে ইলেকট্রনের স্পিনের আয়- স্পিন ½ মানের জন্য পরমাণুর দুটি শক্তিস্তর দেখা যেতে পারে,

আমরা এখানে এমন সিস্টেম নিয়ে আলোচনা করব যা N সংখ্যক সদৃশ (identical) কিন্তু নির্দিষ্টকরণ সম্ভব (distinguishable) এমন পরমাণু নিয়ে গঠিত, প্রতিটি পরমাণুর দুটি করে শক্তিস্তর রয়েছে, কেলাসাকার কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে এমন একটি সিস্টেম সম্ভবপর হতে পারে।

পরমাণুর শক্তিস্তর দুটির মান E_0 এবং E_1 হলে পরমাণুর পার্টিশন ফাংশন (Partition Function) হবে $Z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$ (k = বোলৎজম্যান ধ্রুবক)

$$\Rightarrow Z = e^{-E_0/kT} + e^{-E_1/kT} \rightarrow (1)$$

প্রত্যেক স্তর দুটির multiplicity 1 ধরা হয়েছে অর্থাৎ $g_0 = 1 = g_1$

$$= e^{-E_0/kT}\left(1 + e^{-\Delta E/kT}\right) \rightarrow (2)$$

যেখানে $\Delta E = E_1 - E_0$ হল শক্তিস্তরদুটির মধ্যে পার্থক্য।

$$\Rightarrow Z = Z_0 \cdot Z_{therm} \rightarrow (3)$$

যেখানে $Z_0 = e^{-E_0/kT}$ কে জিরো-পয়েন্ট ফ্যাক্টর

এবং $Z_{therm} = e^{-\Delta E/kT}$ কে থার্মাল ফ্যাক্টর বলা হয়।

পার্টিশন ফাংশনকে এভাবে দুটি টার্মের গুণফল হিসেবে লেখার সুবিধা হলো যে অনেক ক্ষেত্রে গুরুত্বপূর্ণ হয়। লগারিদম নিলে দুটি টার্মের যোগফল হিসেবে পাওয়া যায় - যার একটি জিরো পয়েন্ট বা ground state থেকে অবদান এবং অন্যটি তাপীয় অবদান (thermal contribution)।

এখন পার্টিশন ফাংশন থেকে তাপীয় বিশৃঙ্খলায় কোনো একটি শক্তিস্তরে পরমাণুটির থাকার সম্ভাবনা পাওয়া যায়। দুটি শক্তিস্তর E_0 এবং E_1 এ কোনো পরমাণুর তাপীয় বিশৃঙ্খলায় থাকার সম্ভাবনা যথাক্রমে

$$P_0 = \frac{e^{-E_0/kT}}{Z} \quad \text{এবং} \quad P_1 = \frac{e^{-E_1/kT}}{Z} \rightarrow (4)$$

সুতরাং তাপীয় বিশৃঙ্খলায় E_0 এবং E_1 শক্তিস্তরে থাকা পরমাণুর গড় সংখ্যা (occupation number) যথাক্রমে

$$\left.\begin{aligned} N_0 &= P_0 N = \frac{N}{Z} e^{-E_0/kT} = \frac{N}{1+e^{-\Delta E/kT}} \\ \text{এবং}\quad N_1 &= P_1 N = \frac{N}{Z} e^{-E_1/kT} = \frac{N e^{-\Delta E/kT}}{1+e^{-\Delta E/kT}} \end{aligned}\right\} (5)$$

খুব নিম্ন তাপমাত্রায় $(T \to 0)$, $\Delta E/kT \to \infty \Rightarrow e^{-\Delta E/kT} \to 0$

$$\Rightarrow N_0 \to N \quad \text{এবং} \quad N_1 \to 0$$

অর্থাৎ খুব নিম্ন তাপমাত্রায় প্রায় সমস্ত পরমাণুই (পরমাণু) ground state বা E_0 শক্তিস্তরে থাকে।

আবার উচ্চ তাপমাত্রায় ($T >> 0$), $\Delta E/kT \to 0 \Rightarrow e^{-\Delta E/kT} \to 1$

$\Rightarrow N_0 \to \frac{N}{1+1} = \frac{N}{2}$ এবং $N_1 \to \frac{N}{1+1} = \frac{N}{2}$.

অর্থাৎ উচ্চ তাপমাত্রায় দুটি শক্তিস্তরেই প্রায় সমান সংখ্যক কণা বা পরমাণু থাকে।

এই দুইটি চরম অবস্থার মধ্যবর্তী তাপমাত্রায় ক্রসওভারটি ঘটবে যখন

$\Delta E \approx kT$ বা $T \approx \frac{\Delta E}{k} = \theta$ হয়

θ কে scale temperature বলা হয়।

সিস্টেমের মোট গড় শক্তি $E = N_0 E_0 + N_1 E_1$

$$= \frac{N}{Z} e^{-E_0/kT} E_0 + \frac{N}{Z} e^{-E_1/kT} E_1$$

$$= \frac{N e^{-E_0/kT}\left(E_0 + E_1 e^{-\Delta E/kT}\right)}{e^{-E_0/kT}\left(1 + e^{-\Delta E/kT}\right)}$$

$$= \frac{N\left[E_0 + (E_0 + \Delta E) e^{-\Delta E/kT}\right]}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \qquad \left[\because \Delta E = E_1 - E_0 \Rightarrow E_1 = E_0 + \Delta E\right]$$

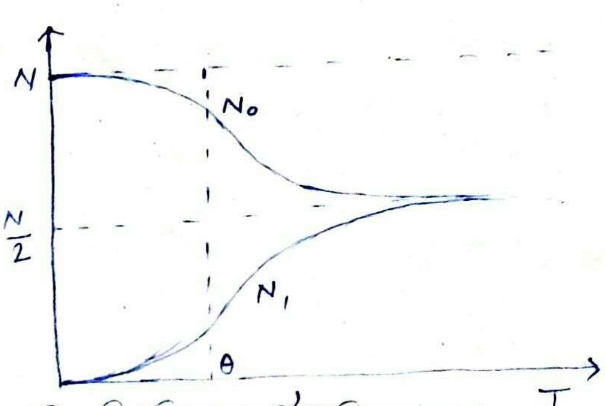
$$= \frac{N E_0\left(1 + e^{-\Delta E/kT}\right) + N \Delta E\, e^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{-\Delta E/kT}}$$

$$= N E_0 + \frac{N \Delta E\, e^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \rightarrow (6)$$

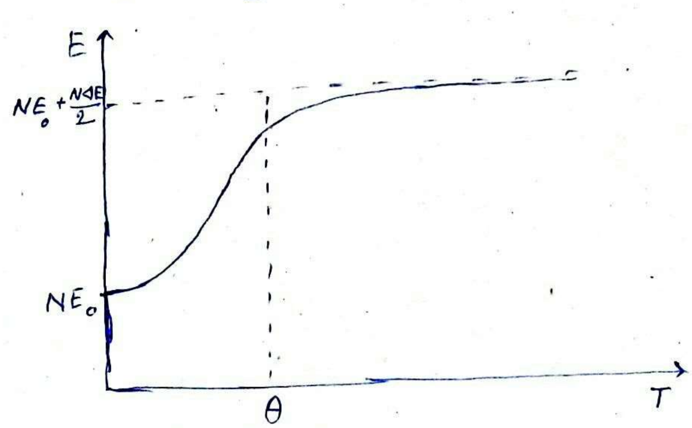
$$= N E_0 + \frac{N \Delta E\, e^{-\theta/T}}{1 + e^{-\theta/T}} \rightarrow (7) \qquad \left[\because \theta = \frac{\Delta E}{k}\right]$$

যখন $T \to 0$, $e^{-\theta/T} \to 0 \Rightarrow E \to N E_0$

যখন $T >> 0$, $e^{-\theta/T} \to 1 \Rightarrow E \to N E_0 + \frac{N \Delta E}{2} = E(0) + \frac{N \Delta E}{2}$



তাপীয় বিস্তৃতিসহ দুই শক্তিস্তরে উপস্থিত কণার গড় সংখ্যার পরিবর্তন তাপমাত্রার সাপেক্ষে



তাপীয় বিস্তৃতিসহ তাপমাত্রার সাপেক্ষে সিস্টেমের গড় শক্তির পরিবর্তন

আমরা জানি যে সিস্টেমের মোট শক্তি $E = -N \frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z) \rightarrow (4)$

যেখানে $\beta = \frac{1}{kT}$ এবং Z হল একক কণার পার্টিশন ফাংশন।

(4) নং সমীকরণে সমীকরণ (2) থেকে ~~পরমাণুর~~ পরমাণুর পার্টিশন ফাংশন বসালে ও আমরা সমীকরণ (6) এ E এর প্রাপ্ত মান পেতে পারি,

Heat capacity (তাপগ্রাহীতা) / Specific Heat (আপেক্ষিক তাপ):-

আমরা জানি দুই শক্তি স্তর বিশিষ্ট N সংখ্যক পরমাণু নিয়ে গঠিত কোনো সিস্টেমের T তাপমাত্রায় তাপীয় সাম্যাবস্থায় মোট শক্তি

$$E = NE_0 + \frac{N\Delta E\, e^{-\theta/T}}{1+e^{-\theta/T}} \rightarrow (1)$$

যেখানে E_0, E_1 হল দুটি শক্তিস্তরের মান, $\Delta E = E_1 - E_0$ এবং $\theta = \frac{\Delta E}{k}$ হল স্কটকি তাপমাত্রা, k = বোলজম্যান ধ্রুবক,

সিস্টেমের ~~heat~~ স্থির আয়তনে heat capacity

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} = N\Delta E\, \frac{(1+e^{-\theta/T})e^{-\theta/T}\cdot \theta/T^2 - e^{-\theta/T}\cdot e^{-\theta/T}\cdot \theta/T^2}{(1+e^{-\theta/T})^2}$$

$$= N\Delta E\, \frac{e^{-\theta/T}\,\theta/T^2}{(1+e^{-\theta/T})^2}$$

$$\Rightarrow C_V = Nk\, \frac{(\theta/T)^2 e^{-\theta/T}}{(1+e^{-\theta/T})^2} \rightarrow (2) \qquad \left[\because \theta = \frac{\Delta E}{k} \Rightarrow \Delta E = k\theta\right]$$

নিম্ন তাপমাত্রায় $(T\to 0)$, $e^{-\theta/T} \to 0$ হলে হরের মধ্যে দ্বিতীয় পদটি উপেক্ষণীয় হয়ে যাবে অর্থাৎ হর $\to 1$

এখন লবের মধ্যে $(\theta/T)^2 \to \infty$ এবং $e^{-\theta/T} \to 0$ যখন $T \to 0$ কিন্তু $(\theta/T)^2$ এর তুলনায় $e^{-\theta/T}$ অনেক দ্রুত হ্রাসমান তাই $C_V \to 0$ যখন $T \to 0$

আবার উচ্চ তাপমাত্রায় $(T\to\infty)$, $e^{-\theta/T} \to 1$ এবং $\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \to 0$

তাই $C_V \to 0$ যখন $T \to \infty$.

উচ্চ তাপমাত্রায় C_V এর আচরণ অপ্রত্যাশিত কিছু ব্যতিক্রম, এই ঘটনাকে Schottky anomaly (স্কটকি অসংগতি) বলে।

মধ্যবর্তী কোনো তাপমাত্রায় C_V এর মান সর্বোচ্চ হয়, দেখা যায় যে C_V এর সর্বোচ্চ মান মোটামুটি ভাবে Nk এর মত হয় এবং এটা দেখা যায় যখন $T \approx 0.417\,\theta$ হয়,

এনট্রপি এবং হেলমহোলৎজ মুক্ত শক্তি:-

যদি সিস্টেমের কণাগুলি অভিন্ন (identical) হলেও এদেরকে পৃথকীকরণযোগ্য (distinguishable) হয় তবে সিস্টেমের হেলমহোলৎজ মুক্ত শক্তি (~~Hetha~~ Helmoltz free energy) হয় $F = -NkT\ln Z$ → (1)

যেখানে Z হল একটি কণার পার্টিশন অপেক্ষক,

এখন E_0 এবং E_1 এই দুই শক্তিস্তরবিশিষ্ট N সংখ্যক অভিন্ন ও পৃথকীকরণযোগ্য কণা দিয়ে গঠিত সিস্টেমের ~~তাপমাত্রা~~ ক্ষেত্রে একটি কণার পার্টিশন অপেক্ষক

$$Z = e^{-E_0/kT} + e^{-E_1/kT} = e^{-E_0/kT}\left(1+e^{-\Delta E/kT}\right) \rightarrow (2)$$

যেখানে $\Delta E = E_1 - E_0$, T = তাপমাত্রা, k = বোলৎজম্যান ধ্রুবক।

সমীকরণ (1) ও (2) ব্যবহার করে সিস্টেমের হেলমহোলৎজ মুক্ত শক্তি পাওয়া যায় $\Rightarrow F = NE_0 - NkT\ln\left(1+e^{-\theta/T}\right) \rightarrow (3)$

যেখানে $\theta = \Delta E/k$

সিস্টেমের এনট্রপি $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = Nk\ln\left(1+e^{-\theta/T}\right) + NkT\frac{e^{-\theta/T}\times\theta/T^2}{1+e^{-\theta/T}}$

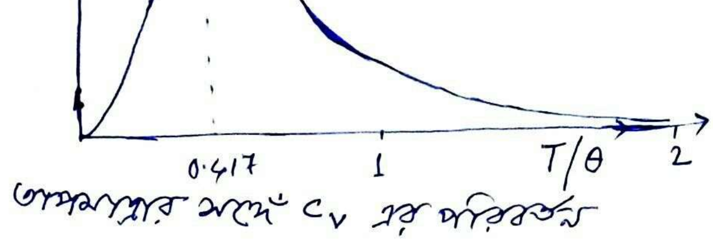
$$\Rightarrow S = Nk\left[\ln\left(1+e^{-\theta/T}\right) + \frac{(\theta/T)\,e^{-\theta/T}}{1+e^{-\theta/T}}\right] \rightarrow (4)$$

নিম্ন তাপমাত্রায় $(T\to 0)$, $e^{-\theta/T}\to 0$ ও $\left(\frac{\theta}{T}\right)\to\infty$ কিন্তু (θ/T) এর উপর $e^{-\theta/T}$ প্রাধান্য বিস্তার করে তাই $\left(\frac{\theta}{T}\right)e^{-\theta/T}\to 0$ যখন $T\to 0$

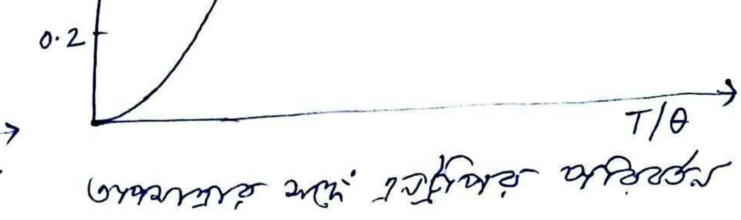
ফলে $S\to 0$ যখন $T\to 0$

উচ্চ তাপমাত্রায় $(T\to\infty)$, $e^{-\theta/T}\to 1$ এবং $\frac{\theta}{T}\to 0$

ফলে $S\to Nk\ln 2$ যখন $T\to\infty$



তাপমাত্রার সাথে C_V এর পরিবর্তন



তাপমাত্রার সাথে এনট্রপির পরিবর্তন

Negative Temperature (ঋণাত্মক তাপমাত্রা) :-

~~ঋণাত্মক তাপ~~ বিশেষ শর্তাধীনে কোনো বদ্ধ সিস্টেমকে অনেকসময় ঋণাত্মক তাপমাত্রার সাহায্যে ব্যাখ্যা করা যায়, এবং এটা বিস্ময়কর যে ঐ ঋণাত্মক তাপমাত্রায় সিস্টেমটি ধনাত্মক তাপমাত্রার তুলনায় গরম থাকে, এখন আলোচনার পূর্বে তাপমাত্রা কি সে ব্যাপারে একটা পরিষ্কার ধারণা করা প্রয়োজন,

পদার্থবিদ্যায় তাপমাত্রার নানারকম সংজ্ঞার ব্যবহার রয়েছে, আমরা এখানে তাপগতিবিদ্যা থেকে তাপমাত্রার সংজ্ঞা নেব এবং Statistical Mechanics থেকে তার ব্যাখ্যাকে গ্রহণ করব,

তাপগতিবিদ্যা থেকে আমরা জানি যে দুটি সিস্টেম পরস্পরের সাথে তাপীয় সাম্যাবস্থায় (in thermal equilibrium) থাকে যখন দুটি সিস্টেমের $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$ এর মান সমান থাকে, অর্থাৎ কণার সংখ্যা স্থির রেখে (বদ্ধ সিস্টেম) স্থির-আয়তনে শক্তির সাথে এনট্রপির পরিবর্তনের হার দুটি সিস্টেমের একই হলে তাদের মধ্যে শক্তির আদানপ্রদান আর হবে না, তাপমাত্রাকে ~~সংজ্ঞায়িত~~ সংজ্ঞায়িত করা হয়েছে $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$ যাতে তাপীয় সাম্যাবস্থায় $T_1 = T_2$ থাকে,

Statistical Mechanics অনুযায়ী $S = k \ln \Omega$ যেখানে Ω হল সিস্টেমের কোনো ম্যাক্রোস্টেটের সাথে সংশ্লিষ্ট মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা, এবং k হল বোলৎজম্যান ধ্রুবক, মাইক্রোস্টেট বৃদ্ধির মানে হল সিস্টেমের মধ্যে বিশৃঙ্খলার বৃদ্ধি, এনট্রপি সিস্টেমের মধ্যে বিশৃঙ্খলার পরিমাপ, তাপমাত্রার তাপগতীয় সংজ্ঞানুসারে যখন $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$ ধনাত্মক তখন তাপমাত্রাও ধনাত্মক, এখন সিস্টেমে শক্তির বৃদ্ধি ঘটলে স্বাভাবিক ভাবেই অনুরূপ মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা বাড়ে ফলে এনট্রপিও বাড়তে থাকে যার ফলশ্রুতি তাপমাত্রার বৃদ্ধি।

তবে সব সিস্টেমের ক্ষেত্রে, অর্থাৎ শক্তির বৃদ্ধির সাথে সাথে ক্রমাগত এনট্রপি বাড়ে না, কিছু কিছু ক্ষেত্রে এমন হয় যে সিস্টেমে শক্তির সরবরাহ করলে, সিস্টেমের মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা অনেক সময় কমে যায় অর্থাৎ সিস্টেমের এনট্রপির হ্রাসপ্রাপ্ত হয়, সেক্ষেত্রে $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$ ঋণাত্মক হয়ে যায় ঐ বিশেষ ক্ষেত্রে, সিস্টেমের ঐ অবস্থাকে ঋণাত্মক তাপমাত্রা দিয়ে চিহ্নিত করা যায়,

উদাহরণস্বরূপ দুই শক্তিস্তর বিশিষ্ট N সংখ্যক কণা নিয়ে গঠিত সিস্টেমের কথা ধরা যেতে পারে, শক্তিস্তর দুটির মান E_0 এবং E_1 ($E_1 > E_0$) হলে কণার পার্টিশন ফাংশন হয়, যখন $Z = e^{-E_0/kT} + e^{-E_1/kT} = e^{-E_0/kT}\left(1 + e^{-\Delta E/kT}\right) \rightarrow (1)$ যেখানে $\Delta E = E_1 - E_0$।

T তাপমাত্রায় তাপীয় সাম্যাবস্থায় E_0 এবং E_1 শক্তিস্তরে কণার গড় সংখ্যা যথাক্রমে

$$N_0 = \frac{N}{Z} e^{-E_0/kT} = \frac{N}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \rightarrow (2)$$

এবং $$N_1 = \frac{N}{Z} e^{-E_1/kT} = \frac{N e^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \rightarrow (3)$$

$T \rightarrow 0$ হলে $N_0 \rightarrow N$ এবং $N_1 \rightarrow 0$ অর্থাৎ সমস্ত কণাই নিম্ন শক্তিস্তরে (E_0) থাকে, $T \rightarrow \infty$ হলে $N_0 \rightarrow \frac{N}{2}$ এবং $N_1 \rightarrow \frac{N}{2}$ অর্থাৎ তাপমাত্রা বৃদ্ধির সাথে সাথে কণা নিম্ন শক্তিস্তর থেকে উচ্চ শক্তিস্তরে যেতে থাকে এবং অসীমে দুই শক্তিস্তরেই কণার গড় সংখ্যা সমান হয়।

ধরা যাক সিস্টেমটি প্যারাম্যাগনেটিক (অয়স্কান্ত পদার্থ) অর্থাৎ কণাগুলি স্পিন 1/2 বিশিষ্ট পরমাণু এবং তাদের প্রত্যেকের অনুষঙ্গিক চৌম্বক ভ্রামক μ. বাইরে থেকে চৌম্বক ক্ষেত্র B প্রয়োগ করলে স্পিনগুলি ঐ চৌম্বক ক্ষেত্রের সমান্তরাল দিকে অভিমুখী হতে চায়। এই অবস্থায় কণার শক্তি $E_0 = -\mu B$. চৌম্বক ক্ষেত্রের বিপরীতে স্পিনকে অভিমুখী করতে হলে শক্তি প্রদান করতে হয় ঐ পরমাণু বা কণাকে, ঐ অবস্থায় কণার শক্তি $E_1 = \mu B$।

$$\Rightarrow \Delta E = E_1 - E_0 = 2\mu B \rightarrow (4)$$

এখন পরম শূন্য তাপমাত্রায় ($T=0$) সমস্ত স্পিন চৌম্বক ক্ষেত্র বরাবর অভিমুখী থাকে অর্থাৎ কণাগুলি নিম্ন শক্তিস্তরে থাকে। এক্ষেত্রে সিস্টেমের মোট শক্তি $E = -N\mu B$. এই অবস্থায় সিস্টেমের মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা 1 সুতরাং এনট্রপি $S = k\ln(1) = 0$. এখন সিস্টেমে ΔE ($=2\mu B$) শক্তি যোগ করলে যেকোনো একটি কণা তার স্পিনকে চৌম্বক ক্ষেত্রের বিপরীত দিকে অভিমুখী করে, যেহেতু এটি N সংখ্যক উপায়ে ঘটতে পারে তাই ~~এই~~ এই অবস্থায় মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা হয় N অর্থাৎ এনট্রপির বৃদ্ধি ঘটে, সিস্টেমে ক্রমশ আরো আরো শক্তি যোগ করলে একসময় অর্ধেক সংখ্যক ($N/2$) কণা চৌম্বক ক্ষেত্রের বিপরীতে তাদের স্পিনকে অভিমুখী করে, এই সময় সিস্টেমের মোট শক্তি হয় $E = -\frac{N}{2}\mu B + \frac{N}{2}\mu B = 0$, এই অবস্থায় সিস্টেম সম্পূর্ণ বিশৃঙ্খল - অর্থাৎ এনট্রপি সর্বাধিক, এই শূন্য শক্তির আগে পর্যন্ত শক্তি বৃদ্ধির সাথে সাথে এনট্রপি বাড়তে থাকে অর্থাৎ $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}$ ধনাত্মক থাকে তাই তাপমাত্রাও ধনাত্মক থাকে।

সমীকরণ (2) এবং (3) থেকে তাই $\frac{N_0}{N_1} = e^{\Delta E/kT} \Rightarrow T = \frac{\Delta E}{k\ln(N_0/N_1)} \rightarrow (5)$

$\therefore \Delta E > 0$ তাই $T > 0$ যেহেতু $N_0 \geq N_1$ থাকে উক্ত বর্ণিত অবস্থা দুটিতে,

এবার সিস্টেমে আরো শক্তি যোগ করলে অধিক বেশী সংখ্যক কণা তাদের দিকনির্দেশকে চৌম্বক ক্ষেত্রের বিপরীতে সজ্জিত করতে থাকে অর্থাৎ $N_1 > N_0$ হয়ে যাবে, সমীকরণ (5) থেকে আমরা দেখতে পাই

$$T < 0 \quad \because \ln \frac{N_0}{N_1} < 0 \text{ যখন } N_0 < N_1 \text{ হয়,}$$

এটাই এনট্রপির দিক থেকেও ব্যাখ্যা করা যায়, অবশেষে যখন সকল কণাই একসময় তাদের দিকনির্দেশকে চৌম্বক ক্ষেত্রের বিপরীতে সজ্জিত করবে সিস্টেমের শক্তি হবে সর্বোচ্চ যার মান $E = N\mu B$, এই অবস্থাতেও সিস্টেমের মাইক্রোস্টেট একটিই থাকে অর্থাৎ এনট্রপি $S = k\ln(1) = 0$.

এবার সিস্টেম থেকে $\Delta E \ (= 2\mu B)$ পরিমাণ শক্তি সরিয়ে নিলে N সংখ্যক কণার যেকোনো একটি ~~[illegible]~~ তার দিকনির্দেশকে ~~[illegible]~~ চৌম্বক ক্ষেত্র বরাবর পুনঃসজ্জিত করবে, যেহেতু এটা N সংখ্যক উপায়ে ~~[illegible]~~ ঘটতে পারে তাই সিস্টেমের মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা দাঁড়াবে N, ~~[illegible]~~ অর্থাৎ সিস্টেমের শক্তি সেহেতু এনট্রপির মান হবে $k\ln N > 0$, অর্থাৎ সিস্টেমের শক্তি হ্রাসের সাথে এনট্রপির বৃদ্ধি ঘটেছে, এই ব্যাপারটা ঘটে যখন $N_1 > N_0$ থাকে।

সমীকরণ (5) অনুযায়ী $T = \dfrac{\Delta E}{k\ln(N_0/N_1)}$ এখানে $\Delta E > 0$

সিস্টেমের শক্তি যখন সর্বনিম্ন তখন $N_0 = N$, $N_1 = 0$

$$(5) \Rightarrow T = 0$$

যখন ~~$N_0 = \frac{N}{2} = N_1$ তখন~~ $N_0 > N_1$ ~~[illegible]~~ $(N_1 \neq 0)$ তখন $T > 0$

~~যখন $N_0 = \frac{N}{2} = N_1$ তখন $T \to \infty$~~

~~আবার যখন $N_0 < N_1$ $(N_0 \neq 0)$ তখন T~~

যখন $\lim\limits_{\substack{N_0 \to \frac{N}{2}^{+} \\ N_1 \to \frac{N}{2}^{-}}}$ তখন $T \to +\infty$

যখন $\lim\limits_{\substack{N_0 \to \frac{N}{2}^{-} \\ N_1 \to \frac{N}{2}^{+}}}$ তখন $T \to -\infty$

যখন $N_0 < N_1$, $(N_0 \neq 0)$ তখন $T < 0$

যখন $N_0 = 0$, $N_1 = N$ তখন $T = 0$

এজন্যই যখন সাধারণ স্টেটের তুলনায় উচ্চতর শক্তিস্তরে বেশী সংখ্যক কণা থাকে ঐ অবস্থাকে ঋণাত্মক তাপমাত্রার দিকে ইঙ্গিতকারী জনসংখ্যা অপবর্তন বলা হয়।

এরূপ সংখ্যক কণা নিয়ে গঠিত হয়, এটা আমাদের কাছে সিস্টেমের মাইক্রো ঋণাত্মক তাপমাত্রায় শক্তি বেশী থাকে ধনাত্মক তাপমাত্রার তুলনায়, ঋণাত্মক ও ধনাত্মক তাপমাত্রায় থাকা দুটি ভিন্ন সিস্টেমকে তাপীয় সংস্পর্শে আনলে ঋণাত্মক তাপমাত্রায় থাকা সিস্টেম থেকে ধনাত্মক তাপমাত্রায় থাকা সিস্টেমে তাপ প্রবাহিত হবে, অর্থাৎ ঋণাত্মক তাপমাত্রায় থাকা সিস্টেম ধনাত্মক তাপমাত্রায় থাকা অনুরূপ সিস্টেমের থেকে বেশী গরম।