Statistical Mechanics

বৃহৎসংখ্যক কণার ক্ষেত্রে পরিসংখ্যানের তত্ত্ব প্রয়োগ করে ও বস্তুর গঠনকারী অণুপরমাণুর সামগ্রিক গতির প্রকৃতি ব্যাখ্যা করাই Statistical Mechanics এর বিচার্য বিষয়। কিন্তু এই আণুবীক্ষণিক গঠন এবং এর গতিপ্রকৃতিকে কোনরূপ বিবেচনা না করেই বস্তুর পরিমাপযোগ্য এবং ওদের যেকোনো বৈশিষ্ট্যসূচক বৃহৎসংখ্যক বস্তুর বৈশিষ্ট্যসূচক স্থূল (macroscopic) চলরাশিসমূহ ~~therm~~ বা তাপগতীয় চলরাশি সমূহ (thermodynamic variables) সম্পর্কে সামগ্রিক বিদ্যা চর্চা করা হয় তাপগতিবিদ্যা বা Thermodynamics-এ, অর্থাৎ Thermodynamics-এ বস্তুর স্থূল (macroscopic) ধর্মাবলী বা আচরণের পিছনে যে ব্যাখ্যা পাওয়া যায় তা Statistical Mechanics থেকে।

ম্যাক্রোস্টেট ও মাইক্রোস্টেট : ধরা যাক একটি বস্তুতন্ত্র N সংখ্যক অণুর সমন্বয়ে গঠিত হয়, বস্তুটির মোট আয়তন V। N এর মান সাধারণভাবে অ্যাভোগাড্রো সংখ্যার কাছাকাছি অর্থাৎ $N \sim 10^{23}$.

Thermodynamic limit বা তাপগতীয় সীমা ~~অনুসারে~~ অনুসারে মান ~~ধরা~~ ধরা হয় যখন $N \to \infty$, $V \to \infty$ (~~অর্থাৎ~~ N/V বা সংখ্যাঘনত্ব উল্লেখ্য limit নেওয়ার সময় স্থির রাখা হয়)। এই সীমায় বস্তুতন্ত্রের বিস্তৃত তাপগতীয় চলরাশি সমূহ ~~extensive~~ (extensive thermodynamic variables) এর মান বস্তুতন্ত্র বা system এর বিস্তৃতি বা size এর সমানুপাতিক হয় (N বা V এর সমানুপাতিক) এবং অন্যদিকে নিবিড় তাপগতীয় চলরাশি সমূহ (intensive thermodynamic variables) এর মান স্থির থাকে।

উদাহরণ: Extensive thermodynamic variables – ভর (m), কণার মোট সংখ্যা (N), আয়তন (V), মোট শক্তি (E), এনট্রপি (S) ইত্যাদি।

Intensive thermodynamic variables – কণার সংখ্যা ঘনত্ব $\left(n = \frac{N}{V}\right)$, ঘনত্ব $\left(\rho = \frac{m}{V}\right)$, তাপমাত্রা (T), চাপ (P) ইত্যাদি।

Thermodynamics ও Statistical Mechanics এর আলোচনায় সাধারণত thermodynamic limit এই ধরা হয়ে থাকে।

ধরা যাক system এর মোট শক্তি E হয়, কণাগুলির যদি নিজেদের মধ্যে অন্তঃক্রিয়া না থাকে তবে মোট শক্তি E কণাগুলির শক্তির যোগফলের সমান হবে অর্থাৎ

$$E = \sum_i N_i E_i = N_1E_1 + N_2E_2 + N_3E_3 + \cdots \rightarrow (1)$$

যেখানে N_i সংখ্যক কণার প্রত্যেকের শক্তি E_i

মোট কণার সংখ্যা $N = \sum_i N_i = N_1 + N_2 + N_3 + \cdots$ $\rightarrow (2)$

এই সমীকরণ প্রযোজ্য হবে কণাগুলির মধ্যে অন্তঃক্রিয়া থাকলে মোট শক্তিকে এভাবে লেখা যায় না,

কোনো একটি বস্তুর বা system এর ম্যাক্রোস্টেট (macro-state) ~~কোনো system টির একটি অবস্থা~~ নির্ধারিত হয় তার macroscopic thermodynamic variables বা ভৌত অবস্থাজ্ঞাপক চলরাশিগুলির ~~একটি~~ নির্দিষ্ট মান নির্দিষ্ট করার মধ্য দিয়ে। উদাহরণ, N, V ও E এর নির্দিষ্ট মান একটি নির্দিষ্ট ম্যাক্রোস্টেটকে বোঝায়।

এখন অবস্থার যদি অনুবীক্ষণিক স্তরে বিচার করি তাহলে দেখব বহু রকম ভাবেই একটি নির্দিষ্ট ম্যাক্রোস্টেট গঠিত হতে পারে, কারণ কণাগুলির মধ্যে অন্তঃক্রিয়া না থাকলে মোট শক্তি E যেহেতু কণাগুলির শক্তির (E_i) যোগফল হয় সেহেতু অসংখ্য ভাবেই বিভিন্ন কণাগুলির শক্তি বিভিন্ন রকম করেও মোট শক্তি E একই রাখা যেতে পারে, অর্থাৎ মোট শক্তি E কে N সংখ্যক কণার মধ্যে এক বিরাট সংখ্যক বিভিন্ন উপায়ে বিতরণ করা সম্ভব, এই প্রতিটি বিভিন্ন উপায় System টির এক একটি microstate (মাইক্রোস্টেট) কে নির্দেশ করে। এই প্রতিটি মাইক্রোস্টেটের ক্ষেত্রে ম্যাক্রোস্টেটটি (N, V, E) কিন্তু একই।

অর্থাৎ সিস্টেমের কোনো একটি নির্দিষ্ট ম্যাক্রোস্টেটের জন্য সাধারণভাবে এক বিরাট সংখ্যক মাইক্রোস্টেট থাকতে পারে, অন্য কোনো বাহ্যিক শর্ত না থাকলে কোনো এক সময় t তে সিস্টেমটি

তবে ঐ ম্যাক্রোস্টেটের অন্তর্গত যে কোনো একটি মাইক্রোস্টেটেই থাকতে পারে, এই সিদ্ধান্তকে বলা হয় Postulate of equal a priori probabilities (PEAP)

কোনো একটি ম্যাক্রোস্টেট (N, V, E) এর জন্য সম্ভাব্য মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা N, V ও E এর একটি অপেক্ষক হয়, এই অপেক্ষকটিকে সাধারণ প্রকাশ করা হয় $\Omega(N, V, E)$ দিয়ে। কোনো একটি সিস্টেমের ক্ষেত্রে $\Omega(N, V, E)$ জানা থাকলে সিস্টেমটির সমস্ত thermodynamics নির্ধারণ করা সম্ভব হয়, Statistical Mechanics এ মূলত এই $\Omega(N, V, E)$ অপেক্ষকটি বার করা হয়।

Contact between Statistical Mechanics and Thermodynamics:
(সাংখ্যায়নিক বলবিদ্যা ও তাপগতিবিদ্যার মধ্যে সংযোগ:)

দুটি সম্পূর্ণ পৃথক system A_1 ও A_2 যে দুটি হল যারা পৃথকভাবেই সাম্যাবস্থায় (equilibrium) আছে,

A_1 system এর একটি ম্যাক্রোস্টেটকে নির্ধারণ করা হয় N_1, V_1, E_1 এর মান দ্বারা এবং ঐ ম্যাক্রোস্টেটের জন্য সম্ভাব্য মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা $\Omega_1(N_1, V_1, E_1)$

A_2 system এর একটি ম্যাক্রোস্টেটকে নির্ধারিত করা হয় N_2, V_2, E_2 এর মান দ্বারা এবং ঐ ম্যাক্রোস্টেটের জন্য সম্ভাব্য মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা $\Omega_2(N_2, V_2, E_2)$.

System দুটি আলাদা হওয়ার ফলে Ω_1 ও Ω_2 অপেক্ষকদুটির রূপ (functional form) আলাদা হবে সাধারণভাবে,

System দুটিকে এবার পরস্পরের তাপীয় সংস্পর্শে আনা হল, ফলে পরস্পরের মধ্যে শক্তির বিনিময় ঘটবে, System দুটির মধ্যে দেওয়াল অনমনীয় হয়, তাদের পরিবর্তন হতে না পারে সে ব্যবস্থা নিশ্চিত করা হল, অর্থাৎ system দুটির আয়তন V_1 ও V_2 এবং তাদের কণাসংখ্যা N_1 ও N_2 স্থির থাকবে, কিন্তু তাদের শক্তি E_1 ও E_2 পরিবর্তিত হতে পারে ও মোট শক্তি স্থির থাকবে অর্থাৎ $E_0 = E_1 + E_2 =$ ধ্রুবক।

A_1	A_2
(N_1, V_1, E_1)	(N_2, V_2, E_2)

চিত্র: তাপীয় সংস্পর্শে থাকা দুটি system

এখানে E_0 হল মোট সংযুক্ত তন্ত্র (combined system) $A_0 (\equiv A_1 + A_2)$ এর শক্তি, এখানে A_1 ও A_2 এর মধ্যকার অন্তঃক্রিয়াজনিত শক্তি কে উপেক্ষা করা হয়েছে।

এখন N_1, V_1 এবং N_2, V_2 স্থির ধরে নিলে আলোচনার সুবিধার্থে $\Omega_1(N_1, V_1, E_1)$ কে $\Omega_1(E_1)$ দ্বারা এবং $\Omega_2(N_2, V_2, E_2)$ কে $\Omega_2(E_2)$ দ্বারা সংক্ষেপে প্রকাশ করব আমরা।

এখন যেকোনো সময় t তে A_1 সিস্টেমটির $\Omega_1(E_1)$ সংখ্যক মাইক্রোস্টেটের ~~যেকোনোটিতে~~ প্রত্যেকটিতেই থাকার সম্ভাব্যতা সমান, তেমনি A_2 সিস্টেমটিও $\Omega_2(E_2)$ সংখ্যক মাইক্রোস্টেটের যেকোনো একটিতে সমান সম্ভাব্যতায় থাকতে পারে। সুতরাং, মোট সংযুক্ত তন্ত্র A_0 সমান সম্ভাব্যতা নিয়ে থাকতে পারে $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ সংখ্যক মাইক্রোস্টেটের যেকোনোটিতেই,

$$\Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_0 - E_1) = \Omega_0(E_0, E_1) \rightarrow (4)$$

সমীকরণ থেকে স্পষ্ট বোঝা যায় যে E_1 ~~[illegible]~~ এর উপর Ω_0 নির্ভর করছে। প্রশ্ন হল A_1 ও A_2 এর মধ্যে চলতে থাকা শক্তি বিনিময় হওয়ার পর ~~মোট সংযুক্ত তন্ত্র A_0 স্থিতি~~ ও তারা পরবর্তীতে স্থিতিসাম্যে আসার পর মোট সংযুক্ত তন্ত্র A_0 কি সম্ভাব্যতম স্থিতিসাম্যে পৌঁছায়? সেই স্থিতিসাম্যে E_1 এর মান কি?

আমরা আগেই আলোচনা করেছি যে সাম্যাবস্থাতে কোনো সিস্টেম তার একটি ম্যাক্রোস্টেটের সাথে সংশ্লিষ্ট যে কোনো মাইক্রোস্টেটেই সমান সম্ভাব্যতা নিয়ে থাকে, তাহলে যে ম্যাক্রোস্টেটের জন্য মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা বেশি সেই ম্যাক্রো-স্টেটে সিস্টেমটির থাকার সম্ভাব্যতা বেশি হবে, এখন স্থিতি-

সাম্যাবস্থায় ও একটি ম্যাক্রোস্টেট সর্বাধিক মাইক্রোস্টেট সৃষ্টি করে থাকে অর্থাৎ এর সম্ভাবনাই বেশি থাকে, এটা হতে পারে যদি ওই প্রকার এক ম্যাক্রোস্টেট হয় যার সাথে সংশ্লিষ্ট মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা অন্য সমস্ত ম্যাক্রোস্টেটের সাথে যুক্ত মাইক্রোস্টেটের মোট সংখ্যার থেকেও অনেক বেশি হয়, তাহলে A_1 ও A_2 এর মধ্যে সাম্যাবস্থায় অবস্থান করবে যখন E_1 এর কোনো মানের জন্য $\Omega_0(E_0, E_1)$ এর মান সর্বাধিক হবে তাহলে

যখন $\dfrac{\partial \Omega_0}{\partial E_1} = 0$ হবে। $\rightarrow (5)$

ধরা যাক সাম্যাবস্থায় E_1 এর মান $\bar{E}_1$ এবং E_2 এর মান $\bar{E}_2 \; (= E_0 - \bar{E}_1)$

সমীকরণ (5) এ সমীকরণ (4) বসিয়ে পাই

$$\left.\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right|_{E_1=\bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) + \Omega_1(\bar{E}_1) \left.\frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right|_{E_2=\bar{E}_2} \cdot \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \rightarrow (6)$$

সমীকরণ (3) থেকে $1 + \dfrac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \Rightarrow \dfrac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$

সমীকরণ (6) এ এই মান বসিয়ে পাই

$$\left.\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right|_{E_1=\bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) = \left.\frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right|_{E_2=\bar{E}_2} \Omega_1(\bar{E}_1)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\Omega_1(\bar{E}_1)} \left.\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right|_{E_1=\bar{E}_1} = \frac{1}{\Omega_2(\bar{E}_2)} \left.\frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right|_{E_2=\bar{E}_2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right)_{E_1=\bar{E}_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right)_{E_2=\bar{E}_2} \rightarrow (7)$$

এটিই সাম্যাবস্থার শর্ত, ধরা যাক $\boxed{\beta \equiv \left(\dfrac{\partial \ln \Omega(N,V,E)}{\partial E}\right)_{E=\bar{E}}} \rightarrow (8)$

তাহলে সমীকরণ (7) এর দুই পক্ষ যথাক্রমে সিস্টেম A_1 ও A_2 এর ক্ষেত্রে

β এর মান, যার মান যথাক্রমে β_1 ও β_2। সাম্যাবস্থায়
আমরা পেয়েছি $\beta_1 = \beta_2 \rightarrow (9)$.

আবার দুটি সিস্টেমের মধ্যে যদি, কেবলমাত্র তাপীয় সংযোগ থাকে তাদের মধ্যে শক্তির আদানপ্রদান হতে পারে ও তাদের শক্তি E_1 ও E_2 এবং সাম্যাবস্থায় মান যথাক্রমে $\bar{E}_1$ ও $\bar{E}_2$ হয়, এবং সিস্টেমদুটি এদের পারস্পরিক মধ্যে সাম্যাবস্থায় উপনীত হবে, সেইক্ষেত্রে তাদের β এর মান β_1 ও β_2 সমান হবে,

এখন তাপগতিবিদ্যা (thermodynamics) থেকে আমরা জানি দুটি সিস্টেম পারস্পরিক মধ্যে সাম্যাবস্থায় থাকে যখন তাদের তাপমাত্রা সমান হয়, তাই তাপমাত্রা T এর সাথে β এর একটি সম্পর্ক থাকা স্বাভাবিক যুক্তিই প্রত্যাশিত,

এখন তাপগতিবিদ্যা থেকে আমরা জানি $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T} \rightarrow (10)$

যেখানে S হল সিস্টেমের এনট্রপি,

সমীকরণ (8) ও (10) তুলনা করে আমরা বলতে পারি যে কোনো সিস্টেমের ক্ষেত্রে $\frac{\Delta S}{\Delta(\ln \Omega)} = \frac{1}{\beta T} = \text{ধ্রুবক} \rightarrow (11)$

এখানে ΔS হল S এর ক্ষুদ্র পরিবর্তন ~~তাপগতিবিদ্যা~~
এবং $\Delta(\ln \Omega)$ হল $\ln \Omega$ এর ক্ষুদ্র পরিবর্তন,

তাপগতিবিদ্যা ও Statistical Mechanics এর মধ্যে এই যোগসূত্র প্রতিষ্ঠা করেন বোলজম্যান, সমীকরণ (11) এর ধ্রুবকটি একটি সার্বজনীন হবে, সমীকরণের সমাকলন করলে আমরা পাই লেখেন $S = k \ln \Omega \rightarrow (12)$

সমাকলন ধ্রুবক S_0 কে শূন্য ধরে নিয়ে, k হল বোলজম্যান ধ্রুবক,

সমীকরণ (11) ও (12) থেকে পাই $\boxed{\beta = \frac{1}{kT}} \rightarrow (13)$

সমীকরণ (12) থেকে কোনো system এর একটি ম্যাক্রোস্কোপিক অবস্থার সংশ্লিষ্ট মাইক্রোস্কোপিক অবস্থার সংখ্যা $\Omega(N, V, E)$ জানা থাকলে সিস্টেমটির এনট্রপি S নির্ধারণ করা যায়, এখান থেকে system টির সম্পূর্ণ thermodynamics নির্ধারণ করা সম্ভব,