

A mikrorészecskék önazonossága és a Gibbs-paradoxon¹

1995-ben, Einstein halálának 40. évfordulóján előadást tartottam Einsteinról a Pécsi Tudományegyetemen. Felhasználtam az alkalmat, hogy végre olvassam a Brown-mozgásról írt munkáját, a 905-s év egyik híres darabját, amelyről már természetesen sokat hallottam. Azt olvastam róla, hogy korábban, Einstein előtt azért nem gondoltak komolyan rá, hogy a Brown-mozgást a vízmolekulák hőmozgása okozza, mert ezek a molekulák elhanyagolhatóan kicsik a szinte szabadszemmel is látható pollenekhez képest és visszapattannak róluk anélkül, hogy a mozgásukat befolyásolhatnák. Einstein azonban figyelembe vette azt is, hogy a fluktuációk következtében időnként az egyik oldalról egyszerre nagyszámú molekula ütközhet a pollenszemcsébe és ez már okozhat megfigyelhető irányváltoztatásokat a mozgásában. Einstein cikében azonban ilyesmiről explicite nincs szó. A gondolatmenetet az az intuitív meggyőződés vezérli, hogy a diffúzió hajtóereje az ozmózisnyomás. Az olvasó dolgát nagyon megnehezíti, hogy amíg nem sikerül magáévá tennie ezt a nézőpontot, az érvelés logikája homályban marad előtte.

A cikket a korabeli olvasó is nehéznek érezhette, mert Lorentz arra kérte Einsteint, írja meg a Brown-mozgás elméletét olyan elemi módon, amit „még a vegyészek is megértene”. Így született 1908-ban a *Brown-mozgás elemi elmélete* című dolgozat. Nagyon megörültem, amikor ráakadtam, mert valóban megkönnyíti az eredeti munka megértését. Azonban szöveget ütött a fejembe a cikk egyik mondata:

A molekuláris-kinetikai felfogás szellemében nem létezik principiális különbség az oldott molekula és a szuszpenzióban lebegő szemcse között.

Arra gondoltam, hogy ha ez valóban így van, akkor valamit nagyon nem értek Gibbsnek azzal a híres észrevételével kapcsolatban, ami a megkülönböztethetetlen részecskék kezelésére vonatkozik a statisztikus termodinamikában.

A nevezetes *Gibbs-hipotézis* azt mondja ki, hogy a Z statisztikus összeg számítása során csak egyszer szabad figyelembe venni az olyan állapotokat, amelyek az egyforma részecskék pusztá felcserélésében különböznek egymástól, mert különben az entrópiára (és a többi termodinamikai potenciálra) olyan függvényeket kapunk, amelyek ellentmondanak az additivitásnak. Gibbs még megjegyzi, hogy ennek a követelménynek a legegyszerűbben úgy lehet eleget tenni, hogy először kiszámítjuk Z -t enélkül a korlátozás nélkül, majd a kapott függvényt elosztjuk az $N_1!N_2!\cdots$ szorzattal, amelyben N_i az i -ik típusú részecskék száma a rendszerben. Ezt a mennyiséget nevezik sokszor *Gibbs-faktoriálisnak*.

¹Az ELTE Tudományfilozófiai Tanszékén 2001 februárjában tartott előadás kibővített változata.

Ha megpróbálunk belegondolni, mit is fejez ki ez a szabály, hamar megértjük, miért érezték a legtöbben úgy, hogy az eljárást azért valahogy jobban meg kellene alapozni. Elfogadni elfogadta mindenki, hiszen az entrópiának tényleg additívnek kell lennie, de ez inkább kívánatos cél volt, mint magyarázat. Vegyük a kockadobás példáját. Ha két kockával dobunk, akkor annak valószínűsége, hogy, mondjuk, egy hármast és egy ötöst jöjjön ki, kétszer akkora, mint annak a valószínűsége, hogy két ötöst dobjunk. Ez azért van így, mert a különböző kimenetel kétféleképpen valósulhat meg: úgy mint 3-5, vagy úgy, mint 5-3. Az 5-5-re azonban csak egy lehetőség van. A számítás helyességét persze tapasztalatilag igazolni lehet.

A hallgatóim között azonban minden évben akad egy-kettő, akinek az intuíciója minden kimenetelre egyenlő valószínűséget sugall. Ezeknek el szoktam mondani, hogy a kockák, akármennyire egyformák, *valamilyen apró jelben* biztosan különböznek egymástól, és ha elég figyelmesen megvizsgáljuk őket, meggyőződhetünk róla, hogy mondjuk a hármast egyszer az egyik, másszor a másik kockán látjuk. A két ötösnél nem tudunk ilyen különbséget felfedezni. Ezért van az, hogy a 3-5 kimenetel valószínűsége kétszer annyi, mint az 5-5 kimenetelé.

Mármost ha a Gibbs-hipotézis alkalmazható lenne a kockadobásra, akkor azt kellene mondanunk, hogy a 3-5 kimenetel *ugyanaz*, mint az 5-3. A lehetséges kimenetek száma ekkor nem $6^2 = 36$, hanem csak $6 + (36 - 6)/2 = 21$ lenne és minden lehetőség ugyanazzal az $1/21$ valószínűséggel valósulna meg. Ezt a számítási módot azonban a tapasztalat cáfolja.

A kockadobás elég jól illusztrálja, mennyire nem nyilvánvaló a Gibbs-hipotézis, de azért mégis csak illusztráció. Mi van, ha minden pont azon az értelmetlenség tünő megjegyzésen múlik, hogy a kockák biztosan különböznek egymástól „valami apró jelben”? Mi van, ha az azonos típusú molekulák még a legapróbb jelben sem különböznek egymástól?

Ez az a pont ahol belép a kvantummechanika és jóváhagyóan bólint: Igen, itt van a kutya elásva. A kvantumelmélet *szimmetriaposztulátuma* ugyanis azt mondja ki, hogy az állapotvektor két azonos (típusú) részecske felcserélésekor csak egy egységnyi abszolút értékű szorzófaktorot kap, ezért az állapot megmarad annak, ami volt. Ez pontosan az a tulajdonság, amire a Gibbs-hipotézis interpretációjához szükség van.

A szimmetriaposztulátum a modern fizika egyik legbiztosabban megalapozott elve, ezért ma általános az a vélemény, hogy a Gibbs-hipotézist a kvantumelmélet magyarázza és csakis a kvantumelmélet magyarázza meg. Csak csodálhatjuk Gibbset — írja Terrel *Statistical Mechanics* című tankönyvében az ötvenes években — , aki évtizedekkel korábban képes volt a kvantumelméletnek ezt a következményét megsejteni. Hogy egy frissebb tankönyvet is idézzünk:

... The factor of $N!$ is included to avoid overcounting of states when the particles are indistinguishable. It is purely quantum mechanical in origin and cannot be justified classically...

(Az $N!$ szorzótényezőre azért van szükség, hogy kiküszöböljük az állapotok többszörös figyelembevételét, amikor a részecskék megkülönböztet-

hetetlenek. Ez a tényező tisztán kvantummechanikai eredetű, klasszikusan nem indokolható meg. . .)

L.E.Reichl: A Modern Course in Statistical Physics (1998)

Mielőtt még visszatérnék rá, miért ütött szöveget a fejembe Einstein mondata, ez a legalkalmasabb pont, ahol utalhatok a *Gibbs-paradoxonra*. A paradoxon világos megfogalmazása található R. Kubo és szerzőtársai *Statisztikus mechanika példákval és feladatokkal* című könyvének 213. oldalán 8.közjáték címen:

Képzeljünk el kétféle típusú molekulából álló gázkeveréket. A molekulákat fehér és piros golyók képviseljék. Ha a keveredés állandó nyomáson és hőmérsékleten megy végbe, akkor entrópiánövekedés következne be². Tegyük fel, hogy a piros szín folyamatosan rózsaszínbe, majd fehérbe megy át. Kérdés, hogyan viselkedik egy ilyen folyamat során az entrópia? Amikor minden molekula fehér, akkor a keveredésből semmiféle entrópiánövekedés nem adódhat. Ha ilyen növekedés lenne, ez azt jelentené, hogy az entrópia nem extenzív mennyiség, ami azonban ellenmondana az entrópia alapvető tulajdonságának. Mindaddig viszont kell legyen keveredési entrópia, amíg a rózsaszínű golyók megkülönböztethetők a fehérektől. Vajon ez azt jelenti-e, hogy a keveredési entrópia hirtelen nullává válik, ha a rózsaszínű golyók teljesen fehérré válnak? Vagy másképpen: Vajon az entrópia a színárnyalat ilyen furcsa, nem folytonos függvénye?

A valóságban egy molekula vagy teljesen azonos egy másikkal, vagy lényegesen különbözik tőle. A természet struktúrája nem folytonos, nem olyan, mint a színes golyóké, hanem diszkrét, mivel a molekulák atomokból állnak, amelyek viszont különböző számú protonból, neutronból és elektronból tevődnek össze. Érdekes rámutatni arra, hogy olyan makroszkópikus törvények, mint a termodinamikai törvények, a mikroszkópikus világ diszkrét struktúráját tükrözik; más struktúrában a termodinamika érvényét veszítené.

A Gibbs-paradoxon annak a fentebb idézett közfelfogásnak a következménye és kifejeződése, hogy a Gibbs-faktoriálisok a szimmetria-pszulátum következményei. A paradoxon lényegét képező diszkontinuitás oka ugyanis az, hogy a szimmetriapszulátum kizárólag tökéletesen azonos tulajdonságú részecskékre vonatkozik.

Most meg tudom magyarázni, miért gondolkodtatott el az a mondat, amit Einsteinnél olvastam. Einstein szerint az oldott molekulák és a szuszpendált szemcsék között „nincs principiális különbség”. A kvantummechanika szerint azonban van. A molekulák kvantummechanikai értelemben azonos részecskék, érvényes rájuk a szimmetriapszulátum és a statisztikus összegben (a $T \rightarrow \infty$ klasszikus határesetben) *automatikusan* megjelenik a Gibbs-faktoriális. A kolloidszemcsék viszont olyanok, mint a két kocka: Nagyon hasonlítanak egymásra, de „valami apró jelben biztosan különböznek” és a szimmetriapszulátum nem

²Az eredeti szövegben szerepel a növekedést meghatározó formula.

vonatkozik rájuk. Ezért ha a Gibbs-faktoriálisok valóban kizárólag a kvantummechanikai szimmetriaposztulátum következtében lépnek föl, ahogy a tankönyvekben írva van, akkor Einsteinnek nem lehet igaza, mert a Brown-mozgás statisztikus-termodinamikai leírásában — a molekulák esetével ellentétben — *nem szabad* Gibbs-faktoriális alkalmazni és kétségessé válik, tárgyalható-e egyáltalán a Brown-mozgás a statisztikus termodinamika standard módszereivel — a termodinamikai potenciálok ugyanis Gibbs-faktoriálisok nélkül nem lennének extenzívek³. Másrészt, ha Einsteinnek igaza van, akkor a Brown-mozgás tárgyalásánál is fellépnek a Gibbs-faktoriálisok és ezért ezek nem lehetnek a szimmetriaposztulátum következményei.

Mármost a helyzet az, hogy a Brown-mozgást ténylegesen évtizedek óta ugyanazoknak a képleteknek az alapján tárgyalják, mint a híg molekuláris oldatokat, tökéletes összhangban Einstein idézett állításával. Vegyük például Jean Perrin híres kísérleteit, amelyekben a kolloid-szemcsék magasság szerinti eloszlásából számította ki az Avogadro-számot. Perrin 1926-ban fizikai Nobel-díjjal tüntették ki „az anyag diszkontinuus felépítésével kapcsolatos munkásságáért, kivált a szedimentációs egyensúly felfedezéséért.”

A kísérlet azon a hipotézisen alapult, hogy a szuszpendált részecskék magasság szerinti eloszlására ugyanaz a

$$C' = C'_0 e^{-gv'(\rho' - \rho)h/RT}. \quad (*)$$

barometrikus formula alkalmazható, amelyik a híg molekuláris oldatokban (és a gázokban) leírja a részecskék magasság szerinti eloszlását

A képletben C' a részecskekoncentráció h magasságban, v' a szemcsék móltérfogata, ρ' pedig a tömegsűrűsége. Ahhoz, hogy a szemcséket jellemezni lehessen ezzel a két mennyiséggel, úgy kellett előkészíteni őket, hogy minél egyformábbak legyenek. Ezek a számok ugyanis az adott típusú molekulákra nyilvánvalóan azonosak, de a szuszpenzióban lebegő részecskék mindegyikénél csak akkor tekinthetők ugyanakkorának, ha a szuszpenziót nagyon gondosan ezt a célt szem előtt tartva készítették el. A kísérletnek ez volt talán a legnehezebben megvalósítható eleme, amit pont azért kellett vállalni, mert a *képlet molekuláris oldatokra vonatkozik* és azzal, amiről a molekuláknál a Természet gondoskodik, a szuszpenzió esetében Perrinnek kellett törődnie. A $g = 9.81$ m/s nehézségi gyorsulásnak nyilván szerepelnie kell a képletben, az oldószer ρ tömegsűrűségére pedig a hidrosztatikai felhajtó erő miatt van szükség.

Hol van a meghatározandó N_A ? Az R univerzális gázállandóban benne van ($R = kN_A$), de a Boltzmann-állandóval szorozva és a probléma éppen az volt, hogy csak a két mennyiség szorzatát ismerték elég pontosan. Az N_A azonban még egy helyen fellép: a $v'\rho'$ szorzat mólsúlynyi mennyiségű részecske tömege, ami $N_A m$ -el egyenlő, ahol m egy darab részecske tömege. A szuszpenzió gondos előkészítése következtében m -nek határozott értéke van. Ezért ha a magasság

³A Brown-mozgást lehet kinetikai módszerrel is tárgyalni, amikor egyetlen kiszemelt pollen mozgására koncentrálunk. A pollenszemcsék Gibbs-faktoriálisa ekkor természetesen szóba se jöhet. Általában is igaz, hogy a statisztikus termodinamika alkalmazása nem kötelező, ha hajlandók vagyunk expliciten figyelembe venni a rendszer összes szabadsági fokát.

szerinti eloszláshoz sikerül illeszteni a (*) képletet, ρ' , v' , ρ és m ismeretében ki lehet számítani az Avogadro-számot.

Ne feledjük el, hogyan kerültek elő Perrin kísérletei. Azt akarjuk megtudni, hogy a kolloid szemcsék statisztikus tárgyalásánál szükség van-e Gibbs-faktoriálisra. Azt már látjuk, hogy a szedimentációs kísérlet elgondolásának a kiindulópontja az, hogy ugyanúgy tárgyalható, mint a molekuláris oldatokban az oldott anyag eloszlása. De Gibbs-faktoriális eddig explicite sehohsem lépett fel. Hogy ott van-e a képletek hátterében az attól függ, hogyan lehet a (*) barometrikus formulát molekuláris oldatokra levezetni.

A levezetés azon alapszik, hogy egyensúlyban az oldott anyag kémiai potenciálja a függőleges mentén állandó érték⁴. Ismerni kell tehát ezt a kémiai potenciált a magasság és a hőmérséklet függvényében, egyenlővé kell tenni egy konstanssal és az egyenletet meg kell oldani az oldott anyag sűrűségére.

Akkor most az a kérdés, honnan veszik a fizikokémikusok a híg oldatokban az oldott anyag $\mu(l)$ kémiai potenciáljára vonatkozó képletet? Visszavezetik az oldott anyag gőzének $\mu(g)$ kémiai potenciáljára annak alapján, hogy amikor az oldott anyag és a gőze egyensúlyban van egymással, a két kémiai potenciál egyenlő: $\mu(l) = \mu(g)$. És honnan ismerik a kémiai potenciált gőzfázisban? Az ideális (tökéletes) gázok kémiai potenciáljára levezetett összefüggést alakítják át úgy, hogy az ideálistól való eltérést olyan empirikus mennyiségeken keresztül lehessen kifejezni, mint a fugacitás és az aktivitás. A fizikai kémiának ugyanis a gyakorlat igényeinek is meg kell felelnie, nem lehet olyan finnyás, mint az elméleti fizika, amelyik a maximális elvi tisztaságot azzal éri el, hogy a legegyszerűbb rendszerekre korlátozódik.

Jó, de akkor végül is hogyan lehet megkapni a tökéletes gáz kémiai potenciáljának a képletét? Mi sem egyszerűbb: A $PV = RnT$ univerzális gáztörvényt mindenki ismeri, a belső energia és a hőmérséklet $U = \frac{3}{2}RnT$ kapcsolatát úgyszintén. Ebből a kettőből termodinamikai összefüggések segítségével néhány lépésben ki lehet hozni a kémiai potenciált. A képlet tartalmaz egy jellegzetes logaritmikus tagot, abból származik a barometrikus formula exponense.

Ebben a fizikokémikus gondolatmenetben tehát, amellyel Atkins *Fizikai kémia* tankönyvéből ismerkedtem meg, Gibbs-faktoriálisra sehoh sincs szükség. Pedig implicite ott kell lennie! Létezik azonban a (*) képletnek másfajta levezetése is, amelyben a Gibbs-faktoriális szerepe világosabban rajzolódik ki. Ezt a tárgyalási módot a Landau-Lifsic sorozat V. kötetéből lehet kiolvasni⁵.

Ez a fizikus gondolatmenet úgy indul el, hogy felírjuk a híg molekuláris oldatok szabadentalpiájának olyan alakját, amely a molekuláris oldatok mibenlétére vonatkozó fizikai elképzeléseinkkel és a legáltalánosabb fizikai elvekkel összefér. Ide tartozik természetesen a szabadentalpiának a Z statisztikus összeggel való kapcsolata⁶, amelynek a nevezőjében ott van a Gibbs-faktoriális. A szabadentalpia ismeretében termodinamikai összefüggések segítségével megkaphatók a

⁴Az oldószer kémiai potenciáljának is konstansnak kell lennie, de az oldott anyag kémiai potenciáljának van meghatározó szerepe.

⁵Ld. a Függelékét.

⁶ $G = F + PV$ és $F = -kT \ln Z$.

kémiai potenciálok. Az oldott anyag kémiai potenciáljára ugyanazt a képletet kapjuk, mint az előbbi fizikokémikus gondolatmenetben, azzal a különbséggel, hogy a logaritmikus tagról, amelyről fentebb említést tettünk, kiderül, hogy a Gibbs-faktoriális egyenes ági leszarmazottja.

Most már tényleg megállapíthatjuk: Einsteinnek igaza volt, a statisztikus termodinamikában a szuszpenziókat valóban lehet ugyanúgy kezelni, mint a molekuláris oldatokat és ez még a Gibbs-hipotézisre is vonatkozik.

De akkor a Gibbs-faktoriálisokat nem lehet a szimmetriaposztulátummal magyarázni és nem szabad a tankönyvekbe ilyen magyarázatot beleírni⁷.

Eltűnik továbbá a Gibbs-paradoxon, hiszen amit például a Kubo könyvben olvashatunk róla, tökéletesen alaptalanná válik: Nem alapozható meg az a vélekedés, hogy a halványrózsaszín molekulákat biztosan nem lehet ugyanúgy kezelni a Gibbs-faktoriálisok szempontjából, mint ha teljesen fehérek volnának.

Az ember némi szorongással mondja ezt ki tudva, milyen hatalmas a Gibbs-paradoxon irodalma. Külön könyvek léteznek róla. Az egyik, amelyet *A Gibbs-paradoxon története* címmel Sz. D. Hajtun írt és 1986-ban jelent meg a Naukánál a függelékben felsorolja, kik és mikor adtak megoldást a Gibbs-paradoxonra. Az 1876 és 1981 közötti időszakra pontosan 50 nevet sorol fel, közülük hármat megcsillagoz, mert ezek két megoldást is javasoltak. A könyv végén mégis ezt a mondatot találjuk (154. oldal): „*Most már világosabban látjuk, miért nincs ennek az egyszerű problémának immár száz éve általánosan elfogadott megoldása...*” Ebből a száz évből nyolcvan úgy telt el, hogy közben a Brownmozgást a végsőkig kivesézték, és senki sem vette észre, hogy ez a jelenség a Gibbs-paradoxont tökéletesen semmissé teszi. Ebben biztosan szerepe volt annak is, hogy a fizikai kémiában meghonosodott gondolatmenet kizárólag termodinamikai formulákon alapul, amelyek a Gibbs-faktoriálisok járulékát csak implicit formában tartalmazzák.

Ám mindennek ára is van: A statisztikus összegek számításánál megjelenik egy nyilvánvalóan szubjektív elem.

Amíg a Gibbs-faktoriálisokkal csak a valóban azonos részecskék esetében

⁷Mint látjuk, Gibbs-faktoriálisra olyankor is szükség lehet, amikor a szimmetriaposztulátum nincs érvényben. Azt gondolhatnánk, hogy viszont amikor érvényben van, akkor biztosan Gibbs-faktoriálisokat is be kell vezetni. De ez nincs így.

Az ideális gáz statisztikus összegét egyetlen molekula $Z_1 = V \cdot \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$ statisztikus összege határozza meg. Ideális gázban ugyanis az energia additív és ennek alapján azt várjuk, hogy $Z = Z_1^N$. Ez a Z azonban nem vezet extenzív entrópiára és figyelembe kell venni a Gibbs-hipotézist, amely szerint a helyes kifejezés $Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$.

Másrészt a szilárd anyagok fajhőjét Boltzmann annak a feltevésnek az alapján számította ki, hogy a kristály rácspontjaiban elhelyezkedő atomok egymástól függetlenül rezegnek (ω körfrekvenciával) és az energiájuk összeadódik. Egy atom statisztikus összege ebben az esetben $Z_1 = \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^3$. Az energia additivitása alapján $Z = Z_1^N$ és az adott esetben ez a helyes eredmény. Gibbs-faktoriális nem szükséges, sőt, ha beírnánk, elrontanánk az entrópia additivitását. Ugyanakkor pedig nyilvánvaló, hogy ha fel tudnánk írni a kristály hullámfüggvényét, az egyforma atomokra nézve érvényes volna a szimmetriaposztulátum.

Ez a példa megerősít abban, hogy a Gibbs-hipotézis és a szimmetriaposztulátum két különböző dolog.

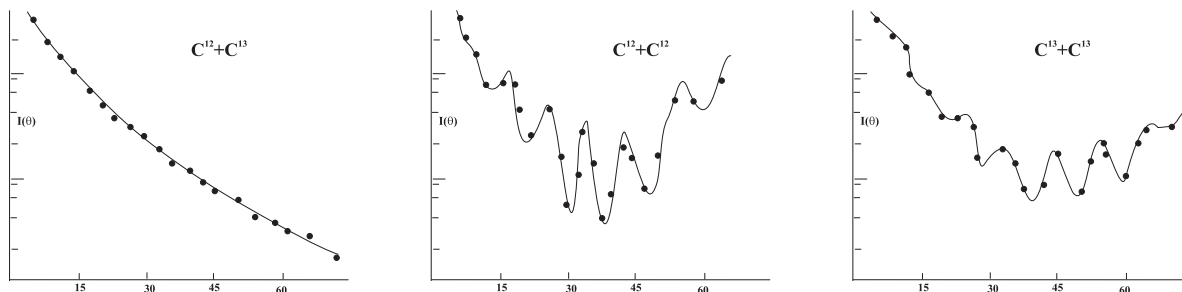
kellett osztani, nem volt bizonytalanság. De most már tudjuk, hogy ezeknek a faktoroknak akkor is ott a helyük, amikor a részecskék csak *hasonlók*, de nem igazán azonosak — vagyis amikor meg tudnánk különböztetni őket, ha akarnánk, de nem akarjuk. Egy olyan vitába csöppenünk bele, ami már régóta folyik arról, hogy „antropomorf” fogalom-e az entrópia, vagy pedig „objektív”.

Meggyőződésem, hogy nagyon nehéz lenne a szubjektív elemet kiküszöbölni. Nemcsak a Brown-mozgás utal rá, sokkal mindennapibb ügyek is. Nézzünk például egy aerodinamikai kísérletet. A jelenségek analízisében elő fog jönni az entrópia, de minek az entrópiája? A levegőé! A salétromgyártásnál azonban a „levegő” entrópiájáról beszélni teljes értelmetlenség: Az oxigén és a nitrogén elegyének az entrópiájáról lehet csak szó. És akkor még nem is vettük figyelembe, hogy mindkét elemnek vannak stabil izotópjai, ami egy harmadik entrópia-fogalomra vezet és sohasem lehetünk benne biztosak, hogy a láncnak már a végére értünk.

Az előadás eddigi részében amellet érveltünk, hogy a Gibbs-faktoriálisoknak *nincs köztük* a szimmetriaposztulátumhoz: Egy szubjektív döntést — vagy lehetőséget — fejeznek ki arról, hogy mi az, amit *mi* képesek vagyunk megkülönböztetni egymástól. A szimmetriaposztulátum ilyen szubjektív elemet nem tartalmaz. Arról szól, hogy *ők* — a részecskék — mennyire képesek megkülönböztetni önmagukat a többitől: Ez a posztulátum a részecskék *önazonosságáról* mond valami fontosat.

A szimmetriaposztulátumnak ezt az aspektusát jobban meg lehet érteni, ha nem korlátozódunk a statisztikus fizikában játszott szerepére. Itt ugyanis könnyű a hatását összetéveszteni a mi képességeinkkel, ami a statisztikus fizikában — mint láttuk — szintén szerepet játszik. Ráadásul egyensúlyi állapotokban, amikor az idő szerepe elhalványul, nem lehet jól vizsgálni azt a kérdést, hogy egy részecske képes-e megőrizni az önazonosságát.

Folyamatot kell tehát elemeznünk és elég, ha csak két részecske vesz részt benne. Talán a legjobb, ha azzal kezdem, hogy bemutatom egy bázeli kísérlet eredményét⁸.



⁸Plattner and Sick, *Eur. J. Phys.*, **2**, 109. 1981. A vízszintes tengelyen a laboratóriumi szórási szög van feltüntetve.

Tekintsük a mellékelt ábrát, amely a $C^{12} + C^{13}$, a $C^{12} + C^{12}$, valamint a $C^{13} + C^{13}$ rugalmas szórási folyamatok szögeloszlását mutatja. Amellett fogok érvelni, hogy a (C^{12}, C^{12}) , valamint a (C^{13}, C^{13}) rendszerben a részecskék nem őrzik az önazonosságukat.

Ahhoz, hogy ezt a következtetést levonhassuk, bizonyos alapvető dolgokat el kell fogadnunk. Ha elkezdenénk részletesen elemezni a dolgot, nyilván egyre több és több hallgatólagos feltevésre bukkannánk, ezért a bevált praxisra kell hagyatkoznunk, ami — úgy látszik — megengedi, hogy a feltevések zömét háttérfeltevésnéként hallgatólagosan fogadjuk el és csak bizonyos kiválasztott feltevésekkel foglalkozzunk explicite.

Az érvelésemhez két ilyen feltevésre van szükségem, amelyek közül az első a következő:

$$A \text{ három folyamat között a dinamika nem tesz különbséget.} \quad (F1)$$

Az indoklás így történik: Az energiát a kísérletben olyan alacsonyra választották, hogy a Coulomb-taszítás elegendően nagy távolságra tartsa egymástól az atommagokat ahhoz, hogy a magerők, amelyek a három folyamatban különbözhetnek egymástól, ne juthassanak szóhoz (Mott-szórás). Az elektromos töltések viszont egyenlők, ezért a folyamat dinamikája valóban ugyanaz mindhárom esetben.

Valaki ellene vetheti, hogy alagút-effektus is van. Valóban, de az „elegendően távol” kikötésbe ezt is belekalkuláljuk. Egyébként a kísérleti eredmény maga szolgáltatja a legnyomósabb érvet amellet, hogy a feltevésünk korrekt: A kísérleti pontok kitűnően illeszkednek ahhoz a számításhoz, amelyben kizárólag a Coulomb-erő van figyelembe véve⁹.

Megfogalmazom a második feltevést:

$$A \ C^{12} + C^{13} \text{ folyamatban a részecskék őrzik az önazonosságukat} \quad (F2)$$

Ennek a kijelentésnek természetesen külön magyarázat nélkül is van intuitív jelentése, amely a szavak mindennapos használatán alapul. Az önazonosság kérdése a filozófiai irodalomnak is visszatérő témája elsősorban Leibniz és Hume munkáiban. Természetesen célszerű megőrizni a mikrofizikában is a lehető legtöbbet az önazonosságnak abból a felfogásából, amelyik a makroszkópikus világ megfigyelésén alapul. Mivel azonban a mikrorészecskék észlelése eltérő módszereket követel, mégis célszerű magyarázatot fűzni a második hipotézisünkhöz.

Induljunk ki abból, hogy a folyamatban résztvevő két részecske laboratóriumi státusa gyökeresen különböző. Az egyik a céltárgy (target), amely az adott kísérletben egy önmagát megtartó vékony szénfólia volt. A másik a bombázó részecse (projectile), amely a gyorsítóból érkezik.

A reális kísérletben a C^{13} volt a target, a C^{12} pedig a projectile. A folyamat bármely pillanatában elvben módunk van észlelni a részecskéket — ezt még a

⁹A Coulomb-kölcsönhatás független a spintől, a spin-pálya kölcsönhatás pedig ezen az energián elhanyagolható. Az érvelésből ezért kihagyhatjuk a spint. Ezt azért kell mégis megjegyezni, mert a C^{12} nulla spinű, a C^{13} 1/2 spinű és a három kísérletben ennek következtében a spinviszonyok nem azonosak. A $C^{13} + C^{13}$ szórás elméleti görbáját természetesen a spin figyelembevételével számították ki, mert az antiszimetrizálásban a spinnek van szerepe.

kvantumelmélet is megengedi. Mivel a két részecske között fizikai különbségek vannak, meg tudjuk mondani, hogy a két észlelt részecske közül melyik a target és melyik a projectile. Ezek *nevek*, amit akár nagybetűvel is írhatnánk: Target és Projectile. Mint a neveket általában, ezeket is valamikor hozzárendelték a részecskékhez és a hasznuk azon a kimondatlan feltevésen alapul, hogy Target később is ugyanaz az objektum, mint ami akkor volt, amikor ezt a nevet elnyerte, és természetesen ugyanez Projectile-ról is elmondható. Az adott esetben Target és Projectile észlelhető fizikai különbözősége elegendő alapnak látszik arra, hogy önazonosságukat feltételezzük, és ezt célszerű meg is tenni mindaddig, amíg valamilyen nagyon erős indok nem kényszerít az ellenkezőjére. Ebben áll a második feltevés.

Az *Okkám borotvája* módszertani elv azt kívánja, hogy az önazonosság elvét terjesszük ki a másik két folyamatra is, hacsak nem kényszerít valami az ellenkezőjére.

Először is megállapíthatjuk, hogy az eredetük különbözősége miatt most is jogunk van az egyik részecskét Targetnek, a másikat Projectile-nak nevezni: Target az, aki a laboratóriumban várta, hogy a gyorsítóból megérkezzen Projectile. Ha azonban a folyamat valamelyik későbbi fázisában ugyanúgy észleljük a részecskéket, mint előbb, akkor már nincs módunk eldönteni, hogy melyikük Target és melyikük Projectile, mert nincs közöttük fizikai különbség. Ettől még természetesen őrizhetik az önazonosságukat és — mint mondtuk, — ha nincs az ellenkezőjére kényszerítő ok, ezt célszerű is fenntartani, hiszen a három folyamat között eleve nincs ok különbséget tenni. Ez az első feltevésünk egyik következménye, amely szerint a folyamatok dinamikai szempontból tökéletesen egyformák.

A tapasztalat azonban egymástól különböző szórási szögeloszlásra vezet, ezért a két feltevésünk közül az egyik nem lehet igaz. A dinamika azonossága melletti érvek mindhárom esetre érvényesek, az önazonosság megőrzését azonban a $C^{12} + C^{12}$ és a $C^{13} + C^{13}$ folyamatokra csak az Okkám-borotvája elv miatt tartottuk fenn. Nyilván ez utóbbi az, amit ennél a két folyamatnál fel kell adnunk.

A második, (F2) feltevésünket ezért átfogalmazzuk olyan alakba, amely mindhárom esetre érvényes:

A név nem elegendő az önazonossághoz, de fizikai különbségek elegendők hozzá.
(F2')

Ezt a kijelentést a makrovilágban is érvényesnek tekinthetjük, csak ott üres, mert nincs két olyan makroszkopikus test, amelyek között ne lennének fizikai eltérések és csak a nevükben különböznenek. A klasszikus filozófiában ezért az abszolút azonos testek megkülönböztethetőségének a kérdése tisztán spekulatív marad. A mikrofizikában azonban ebből a szempontból tartalmassá válik, mert a kvantumfizika szerint a mikrorészecskék csak véges számú attribútumban különbözhetnek egymástól, amelyek ráadásul általában diszkrét értékekkel jellemezhetők.

A probléma spekulatív jellege ezzel mégsem szűnik meg teljesen, mert ezek az objektumok az érzékszerveink számára hozzáférhetetlenek és az önazonosság

kérdése tetemesen veszt abból az érzelmi töltéséből, amellyel a makrovilág objektumai esetében rendelkezik — nem utolsó sorban az önzonosság pszichológiai vonatkozásai miatt.

Az (F2') hipotézis a szimmetriaposztulátum kvalitatív formája. Úgy gondolom, hogy a gondolatmenet, amit bemutattam, (F2')-t valóban bizonyítja. Nem is lenne logikus a bizonyítását az állapotvektorok permutációs szimmetriájára alapozni. Ez a szimmetria ugyanis az (F2') matematikai megjelenési formája, nem oka, hanem egy másik — részletezőbb — megfogalmazása annak az *empirikus következtetésnek*, hogy az azonos részecskék nem őrizhetik az önzonosságukat.

A további konkretizálás úgy történik, hogy először az azonos részecskéknek is nevet adunk (megszámozzuk őket), majd feltételezzük, hogy két ilyen részecske felcserélése nem vezet új fizikai állapotra (új sugárra a Hilbert-térben), hanem csupán egységnyi abszolút értékű faktorialis szorzást jelent. Az már egy még további kikötés, hogy azonos bozonoknál ez a faktor +1, azonos fermionoknál -1. A bozonoknak és a fermionoknak ezt a tulajdonságát a relativisztikus kvantumtérelméletben be lehet bizonyítani.

Függelék

On the Interrelation between Gibbs Hypothesis and Symmetry Postulate¹

In this note I propose to consider a problem of interpretation with no immediate practical consequence. It seems, nevertheless, worth of clarification.

In classical mechanics of pointlike particles dynamical states are associated with points of the phase-space. Though in general different points in phase-space correspond to different dynamical states of the system, Gibbs proposed[1] to make an important exception to this rule: phase points which differ only by *permutations* of identical particles are to be taken to represent the same dynamical state and, therefore, must be counted only once in probability distributions over phase-space. At the same time Gibbs suggests that since integrals over these distributions are much easier to handle without the above restriction, an equivalent but simpler procedure would consist in dividing the unconstrained integrals by the number of equivalent phase-space points. This last quantity is easy to compute: it is given by a simple product each term of which is equal to the factorial of the number of particles of a given type. The factorials in this product are the *Gibbs-factorials* and the whole procedure will be called below *Gibbs hypothesis*.

¹arXiv:physics/9801009v1

The necessity of this strange statistics was recognized by Gibbs in connection with the mixing of gases and liquids. It follows from thermodynamics that mixing of different substances is accompanied by an entropy increase related to the work extractable from the mixing process. However, the statistical description of the process reproduces this increase of the entropy only if Gibbs-factorials are properly taken into account; otherwise the theory would make no distinction between mixing of different or identical gases and would give no entropy change in either case. This argument of Gibbs may also be expressed in a somewhat more general form by saying that methods of statistical thermodynamics lead to an additive (extensive) entropy only if Gibbs-factorials are introduced[2].

Though the necessity of using Gibbs-factorials in calculations had been quickly accepted, sharp controversy as to the deeper sense of this procedure arose in the first quarter of the century². However, with the birth of modern quantum mechanics this debate came to a sudden end, since the *symmetry postulate* of quantum theory seemed to settle the problem once for all. This fundamental principle states that under permutation of identical particles the state vector changes at most by a phase factor which leads to no change at all in the physical state of the system. Therefore, whenever symmetry postulate is applicable it provides firm and transparent basis for Gibbs' procedure indeed. This conclusion is corroborated by the quantum theories of ideal Bose and Fermi gases which in high temperature limit go over to the classical statistical description of ideal gases with the Gibbs-factorial automatically included[4].

According to the general opinion, the symmetry postulate of quantum mechanics fully elucidates the origin of Gibbs hypothesis and, therefore, serves as the *general explanation* of it. In order to illustrate this point of view I quote two examples. The first one is from the Part 6.6 of[5]: "It is not possible to understand classically why we must divide $\sum(E)$ by $N!$ to obtain the correct counting of states. The reason is inherently quantum mechanical..." The second is from the Chapter 16 of the standard text by T.L.Terrel referred to above: "The new factor $1/N! \dots$ has arisen from our consideration of the symmetry of wave functions. In turn, the quantum mechanical postulate on symmetry of wave functions has its origin in the experimental indistinguishability of identical particles. Gibbs had the intuitive foresight, before the advent of quantum mechanics, to insert this factor $1/N!$."

A closer reflection, however, reveals that derivability of the Gibbs-factorials from the symmetry postulate is in itself insufficient to provide an explanation of Gibbs hypothesis in the general case. It certainly ensures that quantum mechanics of *identical particles* automatically obey this hypothesis but tells nothing of systems, consisting of *similar* (i.e. practically indistinguishable but not truly identical) *particles* as e.g. colloid particles in a suspension. Systems, consisting of such constituents, fall outside the scope of the symmetry postulate but, nevertheless, require Gibbs-factorials for their correct description in the framework of statistical thermodynamics.

²Interesting details on the history of the Gibbs-factorial are described by M.J.Klein in a paper devoted to Ehrenfest[3].

Gibbs-factorials enter into the working formulae of colloid physics somewhat implicitly. They are hidden within the relations taken over from the theory of dilute molecular solution whose properties are closely related to those of dilute suspensions. In order to expound the significance of Gibbs-factorials for colloids as systems, consisting of similar but certainly not identical particles, let us consider the widely known example of the equilibrium of Brownian-particles in the gravitational field of the Earth which was the object of J.Perrin's famous experiments. The treatment of this phenomenon in colloid physics[6] is based on the formula

$$RT d \ln a' + gv'(\rho' - \rho) dh = 0, \quad (1)$$

in which a' , v' and ρ' are the activity, molar volume and weight-volume density of the dissolved substance, ρ is the density of the solvent and h is the height above some reference plane. For ideal solutions of constant density this equation may be integrated to obtain the barometric formula for the particle density C'

$$C' = C'_0 \exp \left[-\frac{gv'(\rho' - \rho)}{RT} \cdot h \right], \quad (2)$$

which was used by Perrin to calculate the Avogadro's number.

Where does formula (1) come from? It comes from the formula for the chemical potential of the solute in a *molecular* solution applied to colloid particles in a suspension. Such a borrowing conforms with the basic hypothesis of Einstein's famous 1905 paper[7] to the effect that Brownian-particles are nothing but molecules of visible size.

The second term in (1) is the change in the gravitational potential energy of the dissolved matter corrected for the hydrostatic lifting force. As concerns the logarithmic term, in textbooks on physical chemistry[8] it is related through equilibrium condition $\mu'(l) = \mu'(g)$ to the logarithmic term in the chemical potential of an ideal gas.

Though these considerations constitute a true explanation of (1), an alternative approach[9] reveals that the logarithmic term has in fact its origin in the Gibbs-factorial $n'!$ of the solute particles. The starting point of this latter approach is the general expression of the free enthalpy G of a dilute solution (in the limit $n' \rightarrow 0$) which obeys all the basic physical requirements known to be satisfied by free enthalpy.

If at $n' = 0$ G were a smooth function of n' it could be expanded in powers of n' and to lowest nontrivial order the simple expression

$$G = G^* + n' \cdot \alpha \quad (3)$$

would be obtained in which G^* is the free enthalpy of the pure solvent and α is independent of n' . But G is in fact a singular function of n' at $n' = 0$ and cannot be expanded in a Taylor-series around this point. The origin of the singularity is the Gibbs-factorial $n'!$ in the denominator of the statistical sum Z . Since $G = -kT \ln Z$ the free enthalpy does contain a term $+kT \cdot \ln n'!$ which can be written also in the form $kT \cdot n'(\ln n' - 1)$. It is this term which cannot

be expanded around $n' = 0$ and so must be explicitly included into (3). Hence, we have at $n' \rightarrow 0$ the expression

$$G = G^* + n' \cdot \alpha + kT \cdot n'(\ln n' - 1). \quad (4)$$

However, this formula is still flawed. G must be a first order homogeneous function of n and n' , the number of molecules in the solvent and the solute respectively. Since the term $\ln n'$ spoils homogeneity, G necessarily contains another logarithmic term too which combine with $\ln n'$ into $\ln(n'/n)$. The general lowest order form of the free enthalpy is, therefore,

$$G = G^* + n' \cdot \alpha + kT \cdot n' \left[\ln \left(\frac{n'}{n} \right) - 1 \right]. \quad (5)$$

From this formula one can calculate the chemical potentials per mole of both the solvent and the solute:

$$\begin{aligned} \mu &= N_A \frac{\partial G}{\partial n} = \mu^* - RT \frac{n'}{n} \\ \mu' &= N_A \frac{\partial G}{\partial n'} = N_A \alpha + RT \ln \left(\frac{n'}{n} \right). \end{aligned}$$

In calculating μ we put $\frac{\partial \alpha}{\partial n} = 0$ since, owing to homogeneity, the independence of α on n' implies its independence on n too.

In the gravitational field of the Earth these equations are modified to

$$\mu = \mu^* - RT \frac{n'}{n} + gv\rho h \quad (6)$$

$$\mu' = N_A \alpha + RT \ln \left(\frac{n'}{n} \right) + gv'\rho' h. \quad (7)$$

The constancy of the chemical potentials along the vertical direction leads to the equations

$$\frac{\partial \mu^*}{\partial P} \frac{dP}{dh} - RT \frac{d}{dh} \left(\frac{n'}{n} \right) + gv\rho = 0 \quad (8)$$

$$N_A \frac{\partial \alpha}{\partial P} \frac{dP}{dh} + RT \frac{d}{dh} \ln \left(\frac{n'}{n} \right) + gv'\rho' = 0. \quad (9)$$

For the pure solvent $\mu^* = N_A G^*/n$, hence

$$\frac{\partial \mu^*}{\partial P} = \frac{N_A}{n} \frac{\partial G^*}{\partial P} = \frac{N_A}{n} V = v.$$

On the other hand, from (5) we have

$$N_A \frac{\partial \alpha}{\partial P} = \frac{N_A}{n'} \left(\frac{\partial G}{\partial P} - \frac{\partial G^*}{\partial P} \right) = \frac{N_A}{n'} V' = v'.$$

Substituting these expressions into (8) and (9) we have (after replacing n'/n with the ratio of the particle densities)

$$v \frac{dP}{dh} - RT \frac{d}{dh} \left(\frac{C'}{C} \right) + gv\rho = 0 \quad (10)$$

$$v' \frac{dP}{dh} + RT \frac{d}{dh} \ln \left(\frac{C'}{C} \right) + gv'\rho' = 0. \quad (11)$$

Now, C is practically independent of h , hence

$$\frac{d}{dh} \left(\frac{C'}{C} \right) = \frac{1}{C} \frac{dC'}{dh} \quad \text{and} \quad \frac{d}{dh} \ln \left(\frac{C'}{C} \right) = \frac{1}{C'} \frac{dC'}{dh}.$$

The first of these expressions is C'/C -times smaller than the second and can be neglected. Then from (10) we have $\frac{dP}{dh} = -g\rho$. Substituting this into (11) we obtain the equation

$$RT \frac{d}{dh} \ln \left(\frac{C'}{C} \right) + g(\rho' - \rho)v' = 0, \quad (12)$$

which when solved leads again to the barometric formula (2).

In the second approach which has been now completed it is formula (12) which corresponds to (1). Since in the limit $n' \rightarrow 0$ this last formula becomes identical to (12) it is plainly obvious that the logarithmic terms correspond to each other and both originate from the last term of (4) which in turn stems from the Gibbs-factorial $n'!$. If, therefore, one admits that the application of formulae of molecular physics to suspensions — the common practice in colloid physics — is justified, then one thereby accepts also that Gibbs-factorials must be applied to systems of both identical and similar particles. Since the latter are outside the domain of the symmetry postulate, quantum mechanics can not be claimed to provide the general basis for the explanation of Gibbs hypothesis in spite of the common belief.

The notion of similar particles involves obviously an element of subjectivity not shared by the concept of identity of particles. However, Gibbs-factorials appear always as ingredients of the entropy (or related thermodynamic functions), and the ambiguity in the distinction between similar particles and distinguishable ones leads to the same kind of uncertainty in it that has already been thoroughly discussed earlier in connection with the anthropocentric notion of the entropy³.

This latter concept is based on the information theoretic interpretation which identifies entropy with the measure of the lack of information about the system[14]. But information can be quantified only with respect to some set of a

³The anthropocentric notion of entropy has been most fully elucidated by H.Grad[10](see also [11]). In a paper under the title "The Many Faces of Entropy" he worked out in detail the mathematical theory of the sequence of comparable entropies which arise when the system is described with various degrees of precision. The opposite point of view has been defended by K.G. and J.S.Denbigh[12]. For a critical review of this book see H.Price[13].

priori expectations and it is these expectations through which an unavoidable anthropocentric element comes into play. A good example is provided by the existence of isotopes. So far as the differences in their properties are beyond the capacity of experiments (as is the case in classical chemistry) no inconsistency is introduced by calculating the entropy of elements as if isotopes were indistinguishable, though from the point of view of the theory of isotope separation this would be a crude error.

The author is deeply indebted to prof. A.Shimony for calling his attention to the important paper of Grad and encouragement.

References

- [1]J.W.Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, (Yale University Press, New Haven, 1902), Chapter 15.
- [2]C.Kittel, *Elementary Statistical Physics*, (New York, John Wiley& Sons), Chapter 9.
- [3]M.J.Klein, Proc. Koninkl. Ned. akad. Wetensch. (Amsterdam), **62**, 41 (1958).
- [4]T.L.Terrel, *Statistical Mechanics*, (New York, McGraw-Hill, 1956).
- [5]K.Huang, *Statistical Mechanics*, (New York, John Wiley& Sons, 1987)
- [6]G.Scatchard, *Equilibrium in Solutions. Surface and Colloid Chemistry*, (Harvard University Press, Cambridge, 1976) p. 256.
- [7]A.Einstein, *Investigations on the Theory of Brownian Movement*, (New-York, Dover, 1956)
- [8]P.W.Atkins, *Physical Chemistry*, (Oxford University Press, Oxford, 1990)
- [9]L.D.Landau and E.M.Lifshitz, *Statistical Mechanics*, (Pergamon Press, London, 1981), Chapters 87 - 90.
- [10]H.Grad, Comm. Pure Appl. Math., **14**, 323 (1961)
- [11]E.T.Jaynes, Am. J. Phys., **33**, 391 (1965)
- [12]K.G.Denbigh and J.S.Denbigh, *Entropy in Relation to Incomplete Knowledge*, (Cambridge University Press, 1985).
- [13]H.Price, Brit. J. Phil. Sci. **42**, 111 (1991).
- [14]L.Brillouin, *Science and Information Theory*, (Academic Press, New York, 1956) Part 12.