

FLUKTUACJE WOKÓŁ NAS

Dziedzictwo Mariana Smoluchowskiego

PAWEŁ F. GÓRA

Żyjemy w świecie, w którym wszystko wokół nas nieustannie zmienia się i fluktuuje. Gdybyśmy mogli zobaczyć nasze otoczenie w skali molekularnej, przekonalibyśmy się, że wszystko, począwszy od cząsteczek powietrza i wody, aż po atomy w twardym kawałku metalu, podlega bezustannemu ruchowi, mimo iż obiekty zbudowane z tych atomów i cząsteczek pozostają jako całość w stanie równowagi. Obserwacja ta, stanowiąca obecnie kanon wiedzy naukowej, niecałe sto lat temu uchodziła za ideę nową i prowokacyjną.

Wszystko zaczęło się w roku 1827, kiedy to szkocki botanik Robert Brown po raz pierwszy zaobserwował gwałtowne, zygzakowate ruchy drobnych cząsteczek (pyłków roślinnych) w zawiesinie wodnej. Odkrycie to nie spotkało się zrazu z wielkim zainteresowaniem i pozostawało niewyjaśnione aż do początków XX wieku, kiedy to zainteresowali się nim fizycy. Wówczas to Albert Einstein [1] i, pracujący niezależnie od Einsteina Marian Smoluchowski [2], stwierdzili, iż ruchy Browna są wynikiem niezliczonych zderzeń z cząsteczkami wody. Einstein i Smoluchowski sformułowali też model matematyczny opisujący to zjawisko. Badania te stały się podstawą czegoś, co z czasem miało rozwinąć się w teorię procesów stochastycznych; w tym więc sensie ilekroć używamy podejścia stochastycznego do opisu rozmaitych zjawisk, tylekroć korzystamy z dziedzictwa Mariana Smoluchowskiego. Prace Einsteina i Smoluchowskiego stanowią także podwaliny nowoczesnej fizyki statystycznej, w której ciepło utożsamiane jest z przekazem energii w postaci bezładnych ruchów molekularnych, temperatura zaś jest, mówiąc niezbyt precyzyjnie, ilościową miarą intensywności tych ruchów. Przewidywania Einsteina i Smoluchowskiego zostały później potwierdzone doświadczalnie przez Jean-Baptiste Perrin'a [3], który za swe prace otrzymał nagrodę Nobla w roku 1926; Albert Einstein otrzymał był nagrodę Nobla już w 1921. Marian Smoluchowski zmarł wcześniej, w roku 1917 w Krakowie na dyzenterię.

Stało się jasne, że na poziomie molekularnym cała materia bezustannie i gwałtownie się porusza. Nawet jeśli układ makroskopowy pozostaje w stanie równowagi, jego cząsteczki składowe fluktuują wokół swoich położenia równowagi. Einstein i Smoluchowski udowodnili, że makroskopowe tarcie jest ściśle związane z natężeniem fluktuacji mikroskopowych. Zrozumiano, iż sama obecność szumu

termicznego, czy też fluktuacji termicznych, stanowi powód dysypacji energii, krętu i innych wielkości. Szумы odpowiadają także za pogorszenie się jakości a nawet utratę sygnałów przekazywanych poprzez różne media. Ten ostatni aspekt był i nadal jest szczególnie ważny z uwagi na rosnące zapotrzebowanie na komunikację bezprzewodową i elektroniczną, kodowanie sygnałów, kryptografię i cyfrową obróbkę obrazów i dźwięków. Ludzkość wkłada wielki wysiłek, tak w sensie prowadzonych badań naukowych, jak i projektowania specjalistycznych urządzeń i programów komputerowych, we wzmacnianie sygnałów i odfiltrowywanie wszechobecnego szumu. Szумы, czyli fluktuacje termiczne, są uważane w tym kontekście za rzecz nieuniknioną i "złą".

Okazuje się jednak, że w innych sytuacjach szum nie jest aż tak zły.

Szybko zdano sobie sprawę, że fluktuacje termiczne grają pozytywną rolę w co najmniej jednym ważnym procesie: ucieczka ze stanów metastabilnych lub lokalnie stabilnych może odbywać się tylko poprzez skoki wywoływane przez szum. Dzieło, zapoczątkowane pionierskimi pracami Einsteina i Smoluchowskiego, podjęło wielu następców, matematyków i fizyków, zbyt licznych, aby ich tutaj wymieniać. Dogłębne zrozumienie procesu ucieczki jako reakcji umożliwianej przez fluktuacje przyszło w końcu wraz ze słynną pracą Hendrika Antoine Kramers'a [4], która zapoczątkowała nowoczesną teorię szybkości reakcji. Współczesne zastosowania tej teorii w kinetyce chemicznej, teorii dyfuzji w ciałach stałych, jednorodnej nukleacji, transporcie w układach elektrycznych i teorii przekraczania bariery potencjału dzięki fluktuacjom, także wywodzą się z prac Einsteina i Smoluchowskiego. Pierwsze pięćdziesiąt lat teorii szybkości reakcji zostało podsumowane w znakomitym artykule przeglądowym przez Hänggi'ego, Talkner'a i Borkovec'a [5].

Innym wybitnym osiągnięciem Smoluchowskiego była analiza drugiej zasady termodynamiki, w szczególności zaś "mechanicznego demona Maxwella" [6]. Wyobraźmy sobie kółko zębate z zapadką blokującą kółko w ten sposób, że może się ono obracać tylko w jedną stronę. Teraz do kółka zębatego doczepmy skrzydła wiatraka, zanurzone w gazie w stanie równowagi termicznej. Od czasu do czasu sekwencja zderzeń cząsteczek gazu ze skrzydłami wiatraka spowoduje, iż kółko obróci się o jeden ząb w dozwolonym kierunku, spodziewamy się jednak, że nigdy nie obróci się w stronę przeciwną. Może się wydawać, że w ten oto sposób szum termiczny można przekształcić w pracę użyteczną, co stanowiłoby jaskrawe naruszenie drugiej zasady termodynamiki. Smoluchowski uświadomił sobie, że aby kółko zębate i zapadka w ogóle odczuły fluktuacje termiczne gazu, same muszą być rozmiarów mikroskopowych, a zatem same muszą podlegać fluktuacjom termicznym, umożliwiając kółku obrót w "zabronioną" stronę. Dokładna analiza tego zjawiska pokazuje, że o ile prawdziwie gigantyczna fluktuacja byłaby w stanie obrócić kółko o zauważalny kąt, czas oczekiwania na taką fluktuację w jakimkolwiek układzie makroskopowym jest większy od całego czasu życia Wszechświata. Smoluchowski udowodnił, że druga zasada

termodynamiki, zastosowana do jakiegokolwiek układu makroskopowego lecz *skończonego*, ma jedynie charakter statystyczny, nie zaś absolutny. Perpetuum mobile drugiego rodzaju *może* być potencjalnie zrealizowane, ale prawdopodobieństwo jego realizacji jest tak niewiarygodnie małe, że proces ten jest *praktycznie* niemożliwy.

Omówiony wyżej mechanizm został powtórnie odkryty i spopularyzowany przez Richarda Feynmana [7]. Co ciekawe, piękny i prosty pomysł leżący u podstaw tego systemu wciąż budzi zainteresowanie fizyków [8]. Co jeszcze ciekawsze, pomysł ten znalazł zastosowania w dziedzinie bardzo odległej, zdawałoby się, od fizyki statystycznej, a mianowicie w biochemii molekularnej. Kluczową cechą kółka zębatego w tym mechanizmie jest asymetria: może się ono obracać tylko w jedną stronę. Rozprostujmy nasze koło zębate, a otrzymamy okresowy potencjał piłokształtny bez symetrii zwierciadlanej: zbocza zębów piły mają różne nachylenia, jedno jest nachylone bardziej niż drugie. Umieśćmy w takim potencjale cząsteczkę, poddamy ją działaniu zewnętrznej, okresowej siły wymuszającej *oraz* fluktuacjom termicznym, a otrzymamy coś, co znane jest jako "zębatka brownowska" [9]. Zdumiewającą cechą tego układu jest to, że choć średnia siła działająca na cząsteczkę równa się zero, przy pewnych warunkach w układzie tym może wystąpić makroskopowy transport. Jeszcze bardziej zdumiewające jest to, że jak się wydaje, natura postanowiła realizować wiele reakcji biochemicznych niezbędnych dla samego naszego biologicznego istnienia właśnie w oparciu o mechanizm zębatego brownowskiego [10]. Stochastyczny transport występujący w zębatkach brownowskich jest bardzo ważnym elementem wielu naturalnych motorów molekularnych [11].

Sztuczne motory molekularne, czyli urządzenia pracujące na prawdziwie molekularnym poziomie – powiedzmy usuwające skrzep grożący zablokowaniem naczynia krwionośnego, co może prowadzić do udaru mózgu lub zawału serca — wciąż pozostają jedynie marzeniem naukowców i tematem pisarzy *science fiction*. Jednak bardzo niewiele osób, a już na pewno nie owi pisarze, zdaje sobie sprawę, iż motory rozmiarów molekularnych podlegać będą wpływom pochodzącym od fluktuacji termicznych innych cząsteczek, głównie wody. Aby sprowadzić rzecz do proporcji znanych z życia codziennego, uświadommy sobie, iż projektowanie motorów molekularnych będzie podobne do projektowania urządzeń rozmiarów "ludzkich", mających pracować w trakcie najstraszliwszego huraganu. Specjaliści są już dzisiaj zgodni, że sztuczne motory molekularne będą działać w oparciu o zasadę zębatego brownowskiego, wyciągać co dobre z ruchów Browna, jakim podlegają cząsteczki otoczenia. Jak ujął to Dean Astumian w swoim artykule przeglądowym [12], *Jeśli nie można pokonać chaosu, dlaczego go nie wykorzystać?*.

Bardzo zdolni eksperymenciści są dzisiaj w stanie "zbudować" cząsteczki wykonujące ukierunkowany ruch, ale prawdziwe maszyny molekularne są jeszcze wciąż daleko przed nami. Uczni potrafią jednak konstruować sztuczne zębatego

brownowskie operujące na dużych cząsteczkach biologicznych w warunkach laboratoryjnych. Urządzenia takie są dziś rutynowo wykorzystywane na przykład do segregacji DNA w procesie elektroforezy.

Stwierdziliśmy zatem, iż fluktuacje termiczne w zębatkach brownowskich odgrywają konstruktywną rolę. Zjawisko to jest blisko związane z tak zwanym rezonansem stochastycznym, po raz pierwszy zaproponowanym w pracy [13] dla wyjaśnienia okresowego występowania epok lodowcowych na Ziemi (zobacz także artykuł przeglądowy [14].)

Rezonans stochastyczny to przykład zjawiska, w którym odpowiedź układu dynamicznego na zewnętrzny sygnał osiąga optimum w obecności szumu o pewnym konkretnym natężeniu. Szum może niekiedy poprawić, nie zaś wyłącznie pogorszyć własności niektórych urządzeń. Obecnie powszechnie uważa się, że poza reakcjami aktywowanymi termicznie (teoria Kramersa), motorami molekularnymi i rezonansem stochastycznym, jest wiele innych sytuacji, zbyt licznych aby je tutaj wymieniać, w których fluktuacje termiczne odgrywają konstruktywną rolę.

Marian Smoluchowski poświęcił się także badaniu fluktuacji pewnego innego, bardzo specyficznego typu: fluktuacji krytycznych. Smoluchowski w pracy [15] pokazał, iż gęstość każdej cieczy rzeczywistej nie jest stała, lecz fluktuuje na obszarach porównywalnych z długością fali światła widzialnego. Prowadzi to do znacznego rozpraszania światła nawet przez najlepiej oczyszczone płyny. (Nawiasem mówiąc, obserwacja ta tłumaczy obserwowany błękitny kolor nieba.) Rozpraszanie staje się tym silniejsze, im bardziej zbliżamy się do punktu krytycznego ciecz–gaz. W obszarze krytycznym rozpraszanie światła jest tak spektakularne, iż otrzymało nazwę "opalescencji krytycznej". Zainspirowani wynikami osiągniętymi przez Smoluchowskiego Einstein [16], Ornstein i Zernike [17] i wielu innych podążyło jego śladem, doprowadzając z czasem do powstania teorii zjawisk krytycznych i grupy renormalizacji (książka Binney'a i innych [18] przedstawia nowoczesny wstęp do tych zagadnień). W punkcie krytycznym fluktuacje są tak wielkie, że obejmują cały układ. Idea, że wszystkie części składowe systemu mogą w punkcie krytycznym wpływać wzajemnie na siebie, doprowadziła także do koncepcji samoorganizujących się układów krytycznych [19], [20], używanych obecnie do modelowania szerokiej gamy zjawisk fizycznych, biologicznych i społecznych. Jak zatem widzimy, spuścizna Smoluchowskiego i pojęcie fluktuacji są użyteczne w zrozumieniu działania tak bardzo rozmaitych systemów.

Fluktuacje są wszędzie czy też, innymi słowy, prawie wszystko fluktuuje. Niekiedy szum (fluktuacje) działa destrukcyjnie – co znamy aż nadto dobrze z naszego codziennego doświadczenia, niekiedy jednak jego działanie jest konstruktywne: szum destabilizuje lokalne położenia równowagi umożliwiając zajście procesom w przeciwnym wypadku wykluczonym, wzmacnia sygnały podprogowe, powoduje

transport w zębatkach brownowskich i wywołuje wiele innych pożądaných zjawisk. Zaznaczyć trzeba, iż mówiliśmy tylko o fluktuacjach termicznych, a więc zachodzących w pobliżu położenia równowagi. Fluktuacje w systemach dalekich od równowagi mają swoje bardzo specyficzne własności, omówienie których wykracza poza zakres tego artykułu. Tytułem ciekawostki wspomnijmy, że fluktuacje są odpowiedzialne za pracę "przełączników genetycznych" [21], zapewniając tym samym lokalną stabilność gatunków biologicznych, jednocześnie umożliwiając ich ewolucję w dłuższej perspektywie. A zatem fluktuacje były także niezbędnym elementem procesu, który z czasem doprowadził do pojawienia się człowieka na tym najlepszym z możliwych światów.

Paweł F. Góra jest doktorem nauk fizycznych, pracownikiem naukowym w Zakładzie Fizyki Statystycznej Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Referencje:

1. A. Einstein, *Ann. Phys.* (Leipzig) **17**, 549 (1905). ([powrót](#))
2. M. Smoluchowski, *Ann. Phys.* (Leipzig) **21**, 756 (1906);
M. Smoluchowski, *Bull. Acad. Cracovie*, Classe des sciences mathématiques et naturelles, Serie **A**, 418 (1914);
M. Smoluchowski, *Ann. Phys.* (Leipzig) **48**, 1103 (1915);
M. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* (Leipzig) **92**, 129 (1917).
Zobacz także pozycje [6] i [14]. ([powrót](#))
3. J. B. Perrin, *Ann. Phys.* (Leipzig), (1909). ([powrót](#))
4. H. A. Kramers, *Physica* **7**, 284 (1940). ([powrót](#))
5. P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990). ([powrót](#))
6. M. Smoluchowski, *Phys. Z.* **13**, 1069 (1912). ([powrót](#))
7. R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1966), vol. I, ch. 46. ([powrót](#))
8. C. Jarzynski and O. Mazonka, *Phys. Rev. E* **59**, 6448 (1999). ([powrót](#))
9. Zobacz na przykład:
M.O. Magnasco, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1477 (1993);
A. Ajdari, D. Mukamel, L. Peliti, and J. Prost, *J. Phys.* **I 4**, 1551 (1994);
J. Łuczka, R. Bartussek, and P. Hänggi, *Europhys. Lett.* **31**, 431 (1995);
J. Łuczka, T. Czernik, and P. Hänggi, *Phys. Rev. E* **56**, 3968 (1997);
M. Kostur, and J. Łuczka, *Phys. Rev. E* **63**, 021101 (2001);
Jing-hui Li, J. Łuczka, and P. Hänggi, *Phys. Rev. E* **64**, 011113 (2001). ([powrót](#))
10. D.-S. Liu, R.D. Astumian, and T.Y. Tsong, *J. Biol. Chem.* **265**, 7260 (1990);
T.D. Xie, P. Marszalek, Yi-der Chen, and T.Y. Tsong, *Biophys. J.* **67**, 1247 (1994);
R.D. Astumian and M. Bier, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1766 (1994);
T.D. Xie, Yi-der Chen, P. Marszalek, and T.Y. Tsong, *Biophys. J.* **72**, 2496 (1997);
A. Fuliński, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4926 (1997). ([powrót](#))
11. F. Jülicher, A. Ajdari, and J. Prost, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 1269 (1997) i zamieszczone tam odnośniki. ([powrót](#))
12. R.D. Astumian, *Sci. Am.* July 2001, 57. ([powrót](#))
13. R. Benzi, A. Sutern, and A. Vulpiani, *J. Phys.* **A 14**, L453 (1981). ([powrót](#))
14. L. Gammaitoni, P. Hänggi, P. Jung, and F. Marchesoni, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 223 (1998). ([powrót](#))
15. M. Smoluchowski, *Ann. Phys.* (Leipzig) **25**, 205 (1908). ([powrót](#))
16. A. Einstein, *Ann. Phys.* (Leipzig) **38**, 1275 (1910). ([powrót](#))

17. L. F. Ornstein and F. Zernike, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **17**, 793 (1913–1914). ([powrót](#))
18. J.J. Binney, N.J. Dowrick, A.J. Fisher, and M.E.J. Newman, *The Theory of Critical Phenomena* (Oxford University Press, Oxford, 1992). ([powrót](#))
19. P. Bak, C. Tang, and K. Wiesenfeld, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 381 (1987); *Phys. Rev. A* **38**, 364 (1988). ([powrót](#))
20. H. J. Jensen, *Self-Organized Criticality* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998). ([powrót](#))
21. R. Metzler, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 068103 (2001) i zamieszczone tam odnośniki. ([powrót](#))

Teksty o Marianie Smoluchowskim zamieszczone w Zwojach:

- Adam Strzałkowski: *Naukowe dziedzictwo Mariana Smoluchowskiego*, [Zwoje 2/35, 2003](#)
- Paweł F. Góra: *Fluktuacje wokół nas: Dziedzictwo Mariana Smoluchowskiego*, [Zwoje 2/35, 2003](#)
- Ewa Wyka: *Marian Smoluchowski we wspomnieniach bliskich i przyjaciół*, [Zwoje 2/35, 2003](#)
- Kazimierz Grotowski: *Marian Smoluchowski - taternik i narciarz*, [Zwoje 2/35, 2003](#)
- Zofia Gołąb-Meyer: *Marian Smoluchowski o kobietach w naukach ścisłych*, [Zwoje 2/35, 2003](#)