

Fluktuacje wokół nas.

Dziedzictwo Mariana Smoluchowskiego

PAWEŁ F. GÓRA

Żyjemy w świecie, w którym wszystko pozostaje w nieustannym ruchu. 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, rusza się, mimo iż objekty zbudowane z tych atomów i cząsteczek pozostają jako całość w stanie równowagi. Obserwacja ta, stanowiąca obecnie kanon wiedzy naukowej, sto lat temu uchodziła za prowokacyjną ideę.

Wszystko zaczęło się w roku 1827, kiedy szkocki botanik Robert Brown zaobserwował gwałtowne ruchy drobnych cząsteczek w zawieszynie wodnej. Odkrycie to pozostawało niewyjaśnione aż do początków XX wieku, kiedy zainteresowali się nim fizycy. Albert Einstein¹ i pracujący niezależnie od Einsteina Marian Smoluchowski² stwierdzili, iż ruchy Browna są wynikiem niezliczonych zderzeń z cząsteczkami otoczenia. Einstein i Smoluchowski sformułowali model matematyczny opisujący to zjawisko, który stał się podstawą czegoś, co z czasem rozwinęło się w teorię procesów stochastycznych. Prace Einsteina i Smoluchowskiego stanowią podwaliny nowoczesnej fizyki statystycznej, w której ciepło utożsamiane jest z przekazem energii w postaci bezładnych ruchów molekularnych, temperatura jest miarą intensywności tych ruchów, a sama obecność ruchów termicznych, w tym fluktuacji cząstek wokół położenia równowagi, stanowi powód dysypacji energii. Szumy 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 elektroniczną, a także cyfrową obróbkę obrazów i dźwięków. Ludzkość wkłada wielki wysiłek, tak w sensie prowadzonych badań naukowych, jak i projektowania specjalistycznych urządzeń, we wzmacnianie sygnałów i odfiltrowywanie wszechobecnego szumu. Szumy, 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 lokalnie stabilnych może odbywać się tylko poprzez skoki wywoływane ruchami termicznymi. Dogłębne zrozumienie procesu ucieczki jako reakcji umożliwianej przez fluktuacje przyszło, w końcu, wraz ze słynną pracą Hendrika Antoine Kramersa³, która zapoczątkowała nowoczesną teorię kinetyki chemicznej.

Innym wybitnym osiągnięciem Smoluchowskiego była analiza „mechanicznego demona Maxwella”⁴. 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 sposób szum termiczny można przekształcić w pracę użyteczną, co stanowiłoby 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. Prawdziwie gigantyczna fluktuacja byłaby w stanie obrócić kółko o zauważalny kąt, lecz czas oczekiwania na taką fluktuację w jakimkolwiek układzie makroskopowym jest większy od całego czasu życia Wszechświata: Perpetuum mobile drugiego rodzaju może być potencjalnie zrealizowane, ale prawdopodobieństwo jego realizacji jest tak niewiarygodnie małe, że proces ten jest *praktycznie* niemożliwy.



Marian Smoluchowski i Tadeusz Zakrzewski

Omówiony wyżej mechanizm został powtórnie odkryty i spopularyzowany przez Richarda Feynmana⁵. Piękny i prosty pomysł, leżący u podstaw tego systemu, znalazł zastosowania w dziedzinie bardzo odległej od fizyki statystycznej, mianowicie w biochemii molekularnej. Kluczową cechą kółka zębatego jest asymetria: może się ono obracać tylko w jedną stronę. Rozprostujmy nasze kółko zębate, a otrzymamy okresowy potencjał bez symetrii zwierciadlanej: przeciwne zbocza mają różne nachylenia, jedno jest nachylone bardziej niż drugie. Umieścimy w takim potencjale cząsteczkę, poddamy ją działaniu zewnętrznej siły okresowej oraz fluktuacjom termicznym, a otrzymamy coś, co znane jest jako „zębata brownowska”⁶. 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 natura postanowiła realizować wiele reakcji biochemicznych, ►

► niezbędnych dla samego naszego biologicznego istnienia, właśnie w oparciu o ten mechanizm⁷. Stochastyczny transport, występujący w zębatkach brownowskich, jest bardzo ważnym elementem wielu naturalnych motorów molekularnych. Bardzo zdolni eksperymenciści są dzisiaj w stanie zbudować cząsteczki wykonujące ukierunkowany ruch – za to właśnie przyznano nagrodę Nobla z chemii w 2016 roku (Jean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart i Ben Feringa – za „zaprojektowanie i syntezę maszyn molekularnych”) – ale prawdziwe sztuczne maszyny molekularne są jeszcze wciąż daleko przed nami.

Fluktuacje termiczne w zębatkach brownowskich odgrywają konstruktywną rolę. Zjawisko to jest blisko związane z tak zwanym rezonansem stochastycznym, po raz pierwszy zaproponowanym do wyjaśnienia okresowego występowania epok lodowcowych na Ziemi. Rezonans stochastyczny to przykład zjawiska, w którym odpowiedź układu dynamicznego na zewnętrzny sygnał osiąga optimum w obecności szumu o pewnym konkretnym natężeniu. Obecnie uważa się, że poza reakcjami aktywowanymi termicznie, motorami molekularnymi i rezonansem stochastycznym, jest wiele innych sytuacji, w których fluktuacje termiczne odgrywają konstruktywną rolę. Wspomnijmy, że fluktuacje są odpowiedzialne za



Marian Smoluchowski w swoim gabinecie we Lwowie

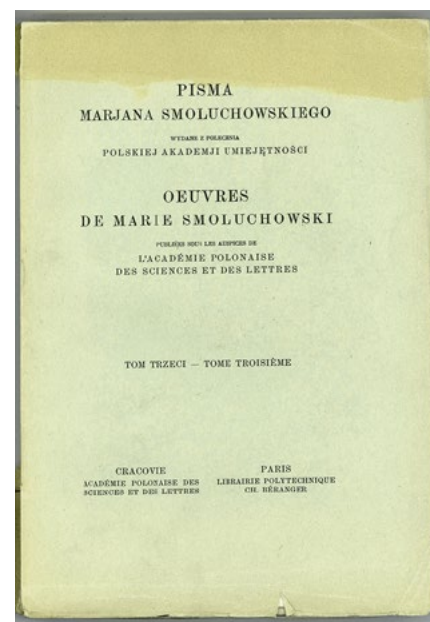
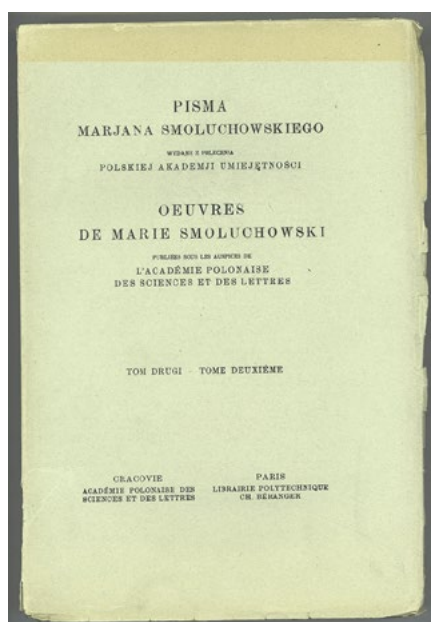
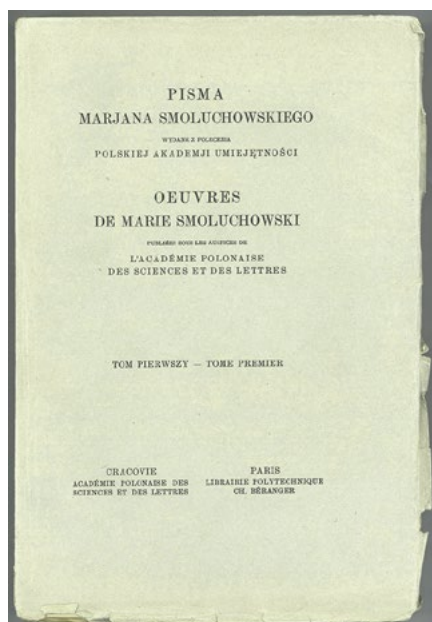
pracę „przełączników genetycznych”⁸, zapewniając tym samym lokalną stabilność gatunków biologicznych, jednocześnie umożliwiając ich ewolucję w dłuższej perspektywie. A zatem fluktuacje były także niezbędnym elementem procesu, który z czasem doprowadził do pojawienia się człowieka na tym najlepszym z możliwych światów.

PAWEŁ F. GÓRA

Uniwersytet Jagielloński

Referencje:

- 1 A. Einstein, *Ann. Phys. (Leipzig)* 17, 549 (1905).
- 2 M. Smoluchowski, *Ann. Phys. (Leipzig)* 21, 756 (1906).
- 3 H. A. Kramers, *Physica* 7, 284 (1940).
- 4 M. Smoluchowski, *Phys. Z.* 13, 1069 (1912).
- 5 R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1966), tom I, rozdział 46.
- 6 M. O. Magnasco, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1477 (1993).
- 7 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).
- 8 R. Metzler, *Phys. Rev. Lett.* 87, 068103 (2001).



Pisma Marjanna Smoluchowskiego, wydane z polecenia Polskiej Akademii Umiejętności (tom I 1924, tom II 1927, tom III 1928)