

Fluktuujący świat Mariana Smoluchowskiego

Andrzej Fuliński

Uniwersytet Jagielloński, Instytut Fizyki

Polska Akademia Umiejętności

Fluctuating world of Marian Smoluchowski

Abstract

The main goal of this paper is to present the Marian Smoluchowski's work on thermal and primordial fluctuations which are the main cause of Brownian motion and one of the first empirical evidences for molecular structure of matter.

Keywords

atomic theory, fluctuations, Brownian motion, stochastic process, non-markovian process, Marian Smoluchowski

Marian Smoluchowski na początku swojej działalności naukowej zajmował się wieloma różnymi zagadnieniami współczesnej sobie fizyki. Jednym z badanych i dyskutowanych

wówczas problemów była opalescencja krytyczna¹. To chyba od niej zaczęło się zainteresowanie Smoluchowskiego fluktuacjami gęstości (Smoluchowski, 1904; 1906), co z kolei było bezpośrednio związane z ówczesnymi sporami o teorię atomistyczną (molekularną) materii: jeśli materia składa się z bardzo wielu cząstek (atomów, molekuł), które są w ciągłym ruchu względem siebie, to w bardzo małej objętości liczba tych cząstek powinna być zauważalnie zmienna, powinna fluktuować wokół średniej – makroskopowej – wartości. Innymi słowy, gęstość każdego płynu nie jest stała, lecz fluktuuje na obszarach porównywalnych – jak wyliczył Smoluchowski – z długością światła widzialnego. Wynika stąd m.in. opalescencja krytyczna i niebieski kolor nieba.

Fluktuacje gęstości oraz – przede wszystkim – fluktuacje temperatury są główną przyczyną powstawania ruchów Browna: drugiego wielkiego i najbardziej znanego dzieła Smoluchowskiego (Smoluchowski, 1915; 1916). To właśnie ruchy Browna i fluktuacje gęstości atmosfery i płynów w obszarze krytycznym były wówczas, na początku XX wieku, jednym z najistotniejszych empirycznych dowodów na molekularną budowę materii. Za prace o ruchach Browna Nagrody Nobla otrzymali: Zsigmondy (1925, chemia), Svedberg (1926, chemia) i Perrin (1926,

¹ To zjawisko jest widoczne gołym okiem i często demonstrowane na wykładach: w miarę podwyższania temperatury i ciśnienia cieczy w pobliżu punktu krytycznego przezroczysty początkowo układ ciecz-gaz z widocznym meniskiem staje się coraz bardziej mętny, pojawiają się widoczne gołym okiem ciemniejsze, poruszające się pasma (fluktuacje o makroskopowym zasięgu!), w końcu menisk znika i pojawia się gaz, już znowu przezroczysty.

fizyka). Smoluchowski, niestety, nie doczekał takiego uznania dla swoich badań, zmarł kilka lat wcześniej, w sile wieku.

To jednak dziś już tylko ponad stuletnia historia, natomiast w fizyce teoretycznej jego idee są żywe do dziś. Jak pisał Mark Kac (Kac, 1986), „Smoluchowski zapewne nie zdawał sobie sprawy, iż zaczął pisać nowy rozdział fizyki statystycznej, dziś znany jako *procesy stochastyczne*. [...] Nowość i oryginalność podejścia Smoluchowskiego leży w jego odważnym zastąpieniu niemożliwie trudnego [...] problemu dynamicznego [...] względnie prostym *procesem stochastycznym*”².

Do dziś ważnymi i szeroko badanymi w fizyce zagadnieniami są fluktuacje i ruchy Browna. Co więcej, obecnie okazało się, że z równań Smoluchowskiego wynikała kolejna ważna dziś, mająca znaczenie dla zjawisk w skali mikro- i nanometrowej oraz w zjawiskach kwantowych, idea „pamięci” zawartej w dynamice tych procesów. Na to jednak potrzebne było pojawienie się nowych technik doświadczalnych wraz z równoległym rozwojem aparatu matematycznego.

Na przełomie wieku XIX i XX podstawowe założenie, przyjmowane intuicyjnie przez wszystkich parających się teorią molekularną od Maxwella (chaos molekularny) i Boltzmanna (*Stosszahlansatz*), po Einsteina, Smoluchowskiego i Langevina³,

² Tłum. A.F.

³ Paul Langevin (Langevin, 1908) sformułował opis ruchów Browna jako równanie Newtona z deterministyczną siłą tarcia (opisującą lepkość płynu) i losową siłą (opisującą pozostałe oddziaływania). Równanie to jest używane do dziś jako równanie Langevina. Uogólnione

a także przez np. matematyka Bacheliera (ruchy cen na giełdzie – Bachelier, 1900) można sformułować tak: ruchy Browna (ogólniej – procesy losowe) w *nieprzekrywających się odcinkach czasowych* (np. od t_0 do $t_1 > t_0$ i od t_1 do $t_2 > t_1$) są od siebie niezależne. Dokładniej mówiąc, prawdopodobieństwa warunkowe $W(x_1, t_1 | x_0, t_0)$ i $W(x_2, t_2 | x_1, t_1)$ są niezależne. Obecnie to założenie jest znane jako definicja procesu Markowa (lub markowowskiego). Mniej ściśle mówiąc, przyjmuje się, że takie procesy nie mają wbudowanej „pamięci” swoich poprzednich stanów⁴.

Trochę ściślej mówiąc, założenie powyższe dotyczy samego procesu i wynika z ukrytego założenia, że kolejne wartości fluktuacji – siły losowej⁵ – działającej na cząstkę Browna są od siebie niezależne. W dzisiejszym języku mówimy, że są niezależne i mają taki sam rozkład prawdopodobieństwa, czyli

równanie Langevina uwzględnia „pamięć” stanów przeszłych procesu i w ten sposób opisuje również procesy niemarkowowskie.

⁴ W deterministycznych procesach mechanicznych, np. opisywanych równaniami Newtona, znajomość wszystkich sił mechanicznych działających na układ i zadanych warunków brzegowych wyznacza jednoznacznie cały przebieg procesu (np. rzutu kamieniem), czyli ze znajomości stanu procesu (miejsca i prędkości kamienia) w dowolnej chwili t_1 można dokładnie obliczyć stan procesu w dowolnej (zarówno późniejszej jak i wcześniejszej) chwili t_2 . Można więc obrazowo powiedzieć, że taki proces „pamięta” swoje stany przeszłe i „przewiduje” swoje stany przyszłe. Procesy markowowskie takiej własności („pamięci”) nie mają.

⁵ Proporcjonalnej do wartości średniego pędu przekazanego cząstce od otoczenia w danym odcinku czasu.

są nieskorelowane, ich kolejne wartości nie są związane z wartościami wcześniejszymi (ani późniejszymi). To warunek silniejszy, niż markowowskość. Kolejne wartości samego procesu markowowskiego generowanego tą siłą (np. ruchu Browna) są już skorelowane, ale zależą tylko od poprzedniej wartości, nie zaś od kolejnych wcześniejszych.

Założenie to sprawdza się dobrze w prostych układach i w długich skalach czasowych. O pierwszych obserwacjach zjawisk typu ruch Browna (ruch błędny pyłków w powietrzu widoczny w rozproszonym bocznym świetle⁶) wspominał już w I w. p.n.e. Lukrecjusz. Dwa tysiące lat później, na przełomie XIX i XX wieku, tę samą metodę zastosował Zsigmondy w skonstruowanym przez siebie ultramikroskopie do obserwacji analogicznego ruchu w zawiesinie nanometrowych cząstek (ok. 100 atomów) koloidalnego złota w cieczach – technika ta bardzo pomogła w pierwszych ilościowych pomiarach własności ruchów Browna. Z kolei ponad sto lat temu obserwowano i mierzono ruchy Browna w czasach rzędu sekundy lub więcej (np. Svedberg zliczał co ustalony odstęp czasu liczbę nanocząstek złota w polu widzenia ultramikroskopu). Dziś, dzięki rozwojowi technik pomiarowych, przeprowadza się takie pomiary z dokładnością ok. 1000 razy większą. W ten sposób można było stwierdzić, że w bardzo małych i gęsto upakowanych układach,

⁶ Ścisłej, obserwowany ruch jest nałożeniem się dwu procesów: powolnego i gładkiego (laminarnego) unoszenia pyłku przez lokalne prądy konwekcyjne powietrza, oraz szybkich, chaotycznych „drgań” pyłku: ruchów Browna.

takich jak np. żywe komórki, ruch cząstek Browna nie zawsze jest dokładnie taki, jak to przewidywała teoria Einsteina i Smoluchowskiego – z tego powodu mówimy o *anomalnej dyfuzji* (Metzler, 2000).

Ponadto w takich układach na ruch cząstki Browna wpływa nie tylko średni przekaz pędu od będących w równowadze termicznej molekuł wody lub powietrza. W żywej komórce obok siebie biegą tysiące bardzo różnych procesów, tylko względnie niezależnych od siebie. Ich wzajemny wpływ na siebie jest znowu praktycznie niemożliwy do względnie ścisłego opisu, ale jednocześnie jest nie do pominięcia, a jedyna efektywna metoda uwzględnienia tych wzajemnych „nieistotnych” oddziaływań polega na zastąpieniu ich przez jakiś „szum”. Wszystkie takie dodatkowe postronne siły działające na cząstkę Browna – a także na inne molekuly biorące udział w innych procesach i wpływające na ich przebieg – sumują się do jakiejś efektywnej siły losowej⁷.

Innymi słowy, metoda Smoluchowskiego i Langevina zastąpienia opisu mechanicznego przez proces losowy sprawdza się dobrze, pod warunkiem, że ów proces losowy jest *odpowiednio dobrany*. Dziś duża część wysiłku polega na znalezieniu od-

⁷ Dla każdego procesu na ogół innej – zależy to od skal czasowych tych wszystkich zjawisk. Często okazuje się, że taka siła losowa nie jest już nieskorelowanym szumem termicznym, „białym”, jak często się mówi. Wpływ innych, sąsiednich procesów może spowodować pojawienie się korelacji pomiędzy zaburzeniami w różnych chwilach czasu. Mówi się wtedy, że szum jest kolorowy.

powiednich modeli matematycznych takich procesów oraz na dopasowaniu ich do obserwacji doświadczalnych.

Warto tu dodać jeszcze jedno wyjaśnienie. Procesem losowym jest zarówno zjawisko badane – np. ruch Browna – ale także wypadkowa siła losowa działająca na to zjawisko. Przyjęło się dziś nazywanie tej siły (procesu) „szumem”. Wzięło się to zapewne z doświadczeń codziennych: w telefonach, w pierwszych audycjach radiowych, do dziś w aparatach analogowych, bardzo często przekaz sygnału jest zaburzany przez wyraźnie słyszalny szum akustyczny (dużo później w przekazach telewizyjnych przez „śnieżenie” – szum optyczny). To szum termiczny⁸ (ongis w lampach radiowych, do dziś w tranzystorach i przede wszystkim w przewodach elektrycznych i przekazywnych) – to samo zjawisko, które powoduje ruch cząstki Browna, powoduje fluktuacje gęstości gazu (nie tylko), a także powoduje, jak dziś wiemy, bardzo wiele innych zjawisk. Ze względu na owe pierwsze wyraźne dla każdego objawy – trudności ze zrozumieniem przekazu telefonicznego czy radiowego – uważa się potocznie, że szum to coś szkodliwego. Obecnie tworzy się nawet wiele urządzeń tłumiących ów szkodliwy szum. Ale czy komuś szkodzi błękitny kolor nieba?

Wypada zatem opowiedzieć o korzystnych efektach szumu. W wielu reakcjach chemicznych pomiędzy trochę bardziej złożonymi cząsteczkami – reagentami – na to, by mógł się utworzyć

⁸ Zaburzenia przekazu spowodowane fluktuacjami w ruchu cząstek układu, tym większymi, im wyższa jest temperatura.

pożądany produkt, cząsteczki (reagenty) muszą się spotkać w odpowiedniej konfiguracji. Fluktuacje pomagają wypróbować kolejne wzajemne położenia, aż dojdzie do reakcji. To tak, jak piłka, która ugrzęzła w dołku – żeby ją ruszyć, potrzebne jest kopnięcie. W bardziej technicznym języku mówimy, że fluktuacje umożliwiają wyjście ze stanu metastabilnego lub lokalnie stabilnego. W bardziej złożonych układach, zwłaszcza w żywych komórkach, bez fluktuacji nic by się nie działo – nie byłoby życia.

Podajmy kilka przykładów:

Białka transportujące (kroczące, powodujące m.in. pracę mięśni) poruszają się po asymetrycznych „szynach” (jak po alpejskiej kolejce zębatej), zbudowanych z innego białka. Siłę fluktuacji termicznych zakłócających ten ruch można porównać do huraganu, w którym idzie człowiek. Jednocześnie, jak wykazują modele matematyczne tego procesu, to właśnie fluktuacje wraz z asymetrią „szyn” powodują, że białko kroczące porusza się w pożądanym kierunku, a nie błądzi przypadkowo (Łuczka, 1977; Kula, 1998).

Żywe komórki „porozumiewają się” z innymi komórkami i z przestrzenią zewnętrzną poprzez białkowe kanały o średnicy rzędu kilku nanometrów, umieszczone w błonie komórkowej. Przepływ materii – cząsteczek, jonów – ma charakter losowy: kanały otwierają się i zamykają nieregularnie w czasie. Proces ten ma charakter niemarkowowski – ma bowiem „pamięć” (Siwy, 2002). Z kolei proces otwierania i zamykania się kanałów produkuje pewien rodzaj szumu kolorowego, który powoduje fluktuacje potencjału elektrycznego błony komórkowej,

a to wpływa bezpośrednio – znowu jako siła losowa – na inne białka powierzchniowe (Fuliński, 1997).

Nie wiadomo, czy te własności mają jakieś znaczenie przystosowawcze, są przecież produktem ewolucji, ale równie dobrze mogą być po prostu epifenomenami.

Z drugiej strony, niedawno okazało się, że procesy kwantowe w układach otwartych, oddziałujących z otoczeniem („kąpielą ciepłą”) są też niemarkowskie, oraz że ma to istotne znaczenie dla takich zjawisk, jak tzw. chłodzenie laserowe, dekoherencja, splątanie, komputery kwantowe, itp. (Rivas, 2014), co świadczy, iż niemarkowskość jest wbudowana w strukturę fizyczną świata. Warto jeszcze dodać, że najbardziej podstawowym sprawdzianem, czy proces jest niemarkowski, jest równanie (funkcyjne), sformułowane po raz pierwszy przez Bacheliera i niezależnie przez Smoluchowskiego, wiążące wspomniane na początku prawdopodobieństwa warunkowe: jeśli równość ta jest złamana dla procesu $X(t)$, to ten proces jest na pewno niemarkowski.

Warto także zapytać, czy fluktuacje to siły, procesy wykraczające poza mechanistyczną fizykę – skoro przecież równania mechaniki (każdej) nie są losowe? Musimy odpowiedzieć przecząco: nie, to tylko wygodny i bardzo skuteczny opis rzeczywistości fizycznej. Pokazano (Beck, 1990; Hilgers, 1999), że zamiast szumu termicznego, do opisu ruchu Browna można użyć proces chaotyczny (deterministyczny) i wyniki są prawie identyczne. Przypuszcza się, że właśnie dlatego metoda Smoluchowskiego daje tak dobre wyniki: szum jest powierzchniową

strukturą struktury głębokiej – chaosu deterministycznego, czyli chaotycznych rozwiązań równań mechaniki. Niemniej na razie nie znaleziono ścisłych dowodów tej tezy.

Na koniec jeszcze jedna uwaga: napisałem wyżej, że fluktuacje to dobry opis rzeczywistości *fizycznej* – ale czy tylko fizycznej? Fluktuacje nie dotyczą jedynie zjawisk fizycznych. Zachowania zbiorowisk ludzkich podlegają podobnym prawom. Najprostszym przykładem są ruchy cen na giełdzie, o czym pisał (*implicite*) już Bachelier w 1900 roku (publikacja ta napotkała wówczas silną krytykę). Dziś znajomy matematyk na pytanie, „czy można zarobić na giełdzie”, odpowiada: „oczywiście, pisząc programy dla graczy”. Dodajmy, że programy te są oparte na współczesnej teorii ruchów Browna⁹.

Dziś zatem postrzegamy świat fizyczny, a także świat naszych zachowań społecznych poprzez opis zapoczątkowany przez – między innymi i przede wszystkim – Mariana Smoluchowskiego.

Jakie to wszystko ma znaczenie dla naszego postrzegania świata fizycznego, dla problemów filozoficznych powiązanych z fizyką: determinizmu itp., pozostawiam innym autorom tego zeszytu.

⁹ Ceny akcji są wypadkową reakcji grających na giełdzie. Ci ostatni na ogół pamiętają, co działo się wcześniej, zatem ruchy cen powinny mieć charakter niemarkowskiego.

Bibliografia

- Bachelier, L., 1900. Théorie de la speculation. *Ann. Sci. Ecol. Norm. Sup.*, 17, s. 21–86.
- Beck, C., 1990. Brownian motion from deterministic dynamics. *Physica A*, 169, s. 324–336.
- Einstein, A., 1905. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierter Teilchen. *Annalen der Physik*, 322, s. 549–560,
- Fuliński, A., 1997. Active transport in biological membranes and stochastic resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 79, s. 4926–4929.
- Fuliński, A., 2017. Fractional Brownian motions: Memory, diffusion velocity, and correlation functions. *J. Phys. A: Math. Theor.*, 50, 054002.
- Hilgers, A., Beck, C., 1999. Approach to Gaussian stochastic behavior for systems driven by deterministic chaotic forces. *Phys. Rev. E*, 60, s. 5385–5393.
- Kac, M., 1986. Marian Smoluchowski and the evolution of statistical physics. W: R.S. Ingarden (red.), *Polish men of science: Marian Smoluchowski, his life and scientific work*. Warszawa: PWN, s. 15–19.
- Langevin, P., 1908. Sur la theorie du mouvement brownien. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 146, s. 530–533.
- Kula, J., Czernik, T., Łuczka, J., 1998. Brownian ratchets: Transport controlled by thermal noise. *Phys. Rev. Lett.*, 80, s. 1377–1380.
- Łuczka, J., Czernik, T., 1977. Symmetric white noise can induce directed current in ratchets. *Phys. Rev. E*, 56, s. 2968–2975.
- Metzler, R., Klafter, J., 2000. The random walk's guide to anomalous diffusion: A fractional dynamics approach. *Phys. Repts.*, 339, s. 1–77.
- Rivas, A., Huelga, S.F., Plenio, M.B., 2014. Quantum non-markovianity: Characterization, quantification and detection. *Rep. Prog. Phys.*, 77, 094001.
- Siwy, Z., Fuliński, A., 2002. Origin of $1/f^{\beta}$ noise in membrane channel currents. *Phys. Rev. Lett.*, 89, 158101.

- Smoluchowski, M., 1904. Über Unregelmässigkeiten in der Verteilung von Gasmolekülen und deren Einfluss auf Entropie und Zustandsgleichung. *Boltzmann-Festschrift*, s. 626–641.
- Smoluchowski, M., 1906. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Bewegung und der Suspensionen. *Ann. Physik*, 31, s. 755–780.
- Smoluchowski, M., 1915. Über Brownsche Molekularbewegung unter Einwirkung Äusserer Kräfte und deren Zusammenhang mit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung. *Ann. Physik*, 48, 1103.
- Smoluchowski, M., 1916. Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation der Kolloidteilchen. *Phys. Zeitschr.*, 17, s. 551–571, 585–599.