

STO LAT TEORII RUCHÓW BROWNA

Rok 1905 był dla fizyki rokiem prawdziwie cudownym, *annus mirabilis*. Ukazały się wówczas cztery bardzo ważne prace Alberta Einsteina: dwie kładące podstawy pod szczególną teorię względności, praca wyjaśniająca efekt fotoelektryczny, za którą Einstein otrzymał Nagrodę Nobla w roku 1921, oraz praca tłumacząca mechanizm odpowiedzialny za ruchy Browna¹. Rok później niezależne wytłumaczenie tego ostatnie go zjawiska podał także Polak, Marian Smoluchowski². Wyjaśnienie pochodzenia i właściwości ruchów Browna stanowiło rozwiązanie pewnego starego, prawie osiemdziesięcioletniego problemu – rzecz godna uwagi, nikt jednak nie spodziewał się, że podane rozwiązanie będzie miało zupełnie przełomowe znaczenie dla całej fizyki. Tak się jednak stało, my zaś spróbujemy powiedzieć, dlaczego tak się stało.

Ruchy Browna biorą swą nazwę od nazwiska szkockiego botanika Roberta Browna. Był on w swoim czasie człowiekiem bardzo znanym i cenionym, jednak nie za to, z czego słynie dzisiaj, ale za swoje prace nad klasyfikacją roślin Nowego Świata. Otóż w trakcie tych badań Brown w 1827 roku zaobserwował, iż pyłki roślin w zawiesinie wodnej, które obserwował pod mikroskopem, wykonują gwałtowne, bardzo nieregularne, zygza-kowate ruchy. Ruchy takie obserwowano już przed Brownem, jednak ponieważ zawsze obserwowano cząsteczki materii organicznej, przyczyny tych ruchów upatrywano w jakiejś tajemniczej „sile życiowej”. Brown jednak nie zadowolił się takim wytłumaczeniem, które od biedy pasować by mogło do żywych pyłków. Stwierdził mianowicie, że zupełnie takie same ruchy wykonują nie tylko pyłki żywe, ale także pyłki obumarłe oraz drobne cząsteczki zawiesiny nieorganicznej (nawiasem mówiąc, Brown używał w tym celu sproszkowanych kawałków słynnego egipskiego sfinks, co nie miało wpływu na wynik badań, ale dobrze oddaje klimat umysłowy ówczesnej epoki), ruchy te musiały mieć zatem jakąś przyczynę fizyczną. Ale jaką? Brown stwierdził tylko – na ile jego wyposażenie laboratoryjne ku temu wystarczało – że ruchy nie są powodowane ani przez prądy (przepływy) w cieczy, ani nie są pochodzenia konwekcyjnego, ani też nie są spowodowane parowaniem rozpuszczalnika.

Przyczyna opisanych przez Roberta Browna ruchów pozostawała więc zagadką, jedną z wielu obserwacji naukowych, które nie miały swojego wytłumaczenia, ale które, w co nikt nie wątpił, kiedyś takie wytłumaczenie znajdzie, i choć problem ten nie wydawał się jakoś szczególnie ważny, wiele osób próbowało go rozwiązać. Po pierwsze zatem, potwierdzono obserwacje Browna, iż ani prądy w cieczy, ani konwekcja, ani parowanie nie były przyczyną tych ruchów. Dalej, jako możliwe przyczyny wyeliminowano skład chemiczny, kształt naczynia i wpływ warunków zewnętrznych. Wreszcie, po sformułowaniu przez Boltzmanna i Maxwella tzw. teorii kinetycznej próbowano

ruchy Browna opisać w jej języku, a więc przez podanie, jak zmienia się prędkość cząstek brownowskich w czasie. Wszystkie te próby zawiodły.

Choć z dzisiejszego punktu widzenia usiłowania te mają tylko znaczenie historyczne, fakt, iż ludzie je podejmowali, i to z mizernym skutkiem, miał w czasach Einsteina i Smoluchowskiego kolosalne znaczenie, przygotował bowiem grunt dla przyjęcia zaproponowanego przez nich isticie rewolucyjnego rozwiązania, a trzeba pamiętać, iż pozostałe osiągnięcia Einsteina z owego cudownego roku, szczególna teoria względności i pojęcie fotonu, były przez długie lata kontestowane przez czołowych fizyków tamtej epoki.

Jakież było więc rozwiązanie zaproponowane przez Einsteina i Smoluchowskiego? Stwierdzili oni, iż ruch cząstek brownowskich wywołany jest przez zderzenia z cząsteczkami rozpuszczalnika. Cząsteczki te wykonują bezładne ruchy, będące przejawem ich energii termicznej – temperatura jest pewną miarą intensywności tego ruchu. Cząsteczki rozpuszczalnika są zbyt małe,

aby można było je bezpośrednio obserwować, natomiast cząsteczki zawiesiny, choć maleńkie z naszego punktu widzenia, są w porównaniu z cząsteczkami rozpuszczalnika prawdziwymi olbrzymami, co pozwala na ich bezpośrednią obserwację. Wyjaśnienie to brzmi być może banalnie w dniu dzisiejszym, wcale jednak nie było banalne sto lat temu. Choć dziś może wydawać się to nam dziwne lub nawet zdumiewające, sto lat temu hipoteza atomistyczna, hipoteza, iż materia ma budowę ziarnistą, że nie da się jej dzielić w nieskończoność w sposób ciągły, nie była powszechnie akceptowana. Wręcz przeciwnie, niektórzy badacze traktowali ją tylko jako niepotwierdzoną hipotezę roboczą, inni zaś, w tym postaciach tak wybitne, jak Wilhelm Ostwald (laureat Nagrody Nobla z chemii w roku 1909) i Ernest Mach, gwałtownie ją zwalczali³. Tymczasem Albert Einstein i Marian Smoluchowski twierdzili, że ruch cząstek zawiesiny jest bezpośrednim dowodem na istnienie cząstek rozpuszczalnika i, co więcej, że badając cząstki brownowskie, można wiele wynioskować o naturze cząstek rozpuszczalnika. Einstein i Smoluchowski dostarczyli też ilościowego narzędzia do opisu ruchów Browna: stwierdzili

mianowicie, że średni kwadrat przesunięcia cząstki brownowskiej, $\langle x^2 \rangle$, powinien być proporcjonalny do czasu trwania obserwacji, współczynnik proporcjonalności zaś jest ściśle związany z tzw. współczynnikami dyfuzji. Wnioski te pozwoliły na wykonanie wielu szczegółowych pomiarów, zwłaszcza zaś na doświadczalne wyznaczenie tzw. stałej Avogadra. W kilka lat po ukazaniu się prac Einsteina i Smoluchowskiego pomiary takie przeprowadził francuski fizyk Jean Baptiste Perrin, za co w 1926 roku został uhonorowany Nagrodą Nobla.



Marian Smoluchowski (1872–1917)



Robert Brown (1773–1858)

Warto wspomnieć, iż Einstein wcale nie chciał podać wyjaśnienia ruchów Browna, nie to było jego celem. Einstein niezbyt dobrze znał fakty doświadczalne dotyczące ruchów Browna. Celem Einsteina było podanie związku pomiędzy współczynnikiem dyfuzji a temperaturą, co mu się udało, a że był człowiekiem prawdziwie genialnym, wymyślił też, jak powinny wyglądać mikroskopowe ruchy cieplne. Smoluchowski przeciwnie, doskonale znał fakty dotyczące ruchów Browna i planował ich wyjaśnienie. Jak zresztą wynika z zachowanej korespondencji pomiędzy Marianem Smoluchowskim a Albertem Einsteinem, Smoluchowski otrzymał swoje wyniki jeszcze przed Einsteinem, natomiast zdecydował się na ich publikację dopiero pod wrażeniem, jakie wywarła na nim praca Einsteina.

Omawiane tu prace Einsteina i – zwłaszcza – Smoluchowskiego odpowiedziały też na wiele innych pytań. Po pierwsze, podały mikroskopowe wytłumaczenie zjawiska dyfuzji (cząstki substancji dyfundującej są „przepychane” na skutek zderzeń z cząsteczkami rozpuszczalnika); po drugie, zawierały wyprowadzenie równania różniczkowego opisującego ten proces, zwanego dziś równaniem dyfuzji⁴; po trzecie wreszcie, tłumaczyły, dlaczego poprzednie próby opisu ruchów Browna w języku prędkości zawiodły. Smoluchowski zauważył, że obserwowane pod mikroskopem przemieszczenia cząstek brownowskich są wynikiem bardzo wielu zderzeń z cząsteczkami rozpuszczalnika, że są uśrednionym efektem bardzo wielu takich zderzeń. Dziś wiemy, że zderzeń tych jest tak dużo, że średni czas pomiędzy dwoma kolejnymi zderzeniami jest o wiele krótszy od najmniejszych odcinków czasu, jakie obecnie (na początku XXI wieku!) potrafimy mierzyć, a skoro tak, to ani w czasach Browna, ani w czasach Einsteina i Smoluchowskiego, ani nawet obecnie nie możemy dwu kolejnych zderzeń zaobserwować – każde dwa kolejno zaobserwowane zygaki trajektorii cząstki brownowskiej będą rozdzielone mnóstwem innych zygaków, które umknęły naszej uwadze. Skoro tak, to można założyć, iż jakieś zderzenie zachodzi w każdej chwili, a zatem że trajektoria cząstki brownowskiej ma załamania, zygak, w każdym punkcie i że jest całkowicie przypadkowa. Prędkość cząstki jest nieokreślona w momencie, w którym wykonuje ona gwałtowny zakręt – można oczywiście podawać prędkość średnią, ta jednak ma niewielkie znaczenie z punktu widzenia fundamentalnego opisu ruchu.

Punkt ten wymaga szczególnej uwagi. Używana powszechnie w czasach Smoluchowskiego – i stosowana z powodzeniem do dzisiaj w opisie bardzo wielu zagadnień – mechanika newtonowska przewiduje, iż trajektoria każdej cząsteczki, każdego „punktu materialnego”, daje się opisać za pomocą pewnego równania różniczkowego, do sformułowania którego potrzeba i wystarcza wskazać siły działające na cząsteczkę w każdej chwili. Jest to, w gruncie rzeczy, esencja tzw. II zasady dynamiki Newtona. Siły te mogą być zmienne, mogą zależeć zarówno od czasu, jak i od aktualnego położenia cząsteczki; jeśli jednak zmiany te będą ciągłe, otrzymana trajektoria będzie gładka – być może bardzo skomplikowana, ale gładka, przy czym „gładkość” oznacza tu dobrze zdefiniowane pojęcie matematyczne. Jest to absolutny kanon fizyki, przez wielu traktowany jako nienaruszalna świętość. Tymczasem według Smoluchowskiego trajektoria cząsteczki

brownowskiej nie była gładka, miała mnóstwo zygaków, ba, miała zygak w każdym punkcie, co w języku matematycznym oznacza, iż nie była nigdzie różniczkowalna. To była prawdziwa rewolucja, odejście od ustalonego i uznanego paradygmatu – rzecz w tym, iż to podejście dawało wyniki zgodne z eksperymentem, podczas gdy wszystkie inne nie. Wspomniane wcześniej równanie dyfuzji nie opisuje trajektorii pojedynczej cząsteczki, ale zbiorowe, uśrednione zachowanie całego mrowia cząsteczek, na przykład kropli atramentu wpuszczonej do naczynia z wodą lub cukru, którym słodzimy herbatę⁵. Z punktu widzenia obserwatora zewnętrznego to nie losy pojedynczej cząsteczki, ale zbiorowe losy całego zespołu rozpuszczanych cząsteczek są ważne. Choć trajektoria pojedynczej cząsteczki, składająca się z samych zygaków, może być dziwaczna, to zbiorowe zachowanie bardzo wielu cząsteczek daje się opisywać w sposób całkiem „przyzwyczajony”, jeśli tylko zgodzimy się nie zwracać uwagi na bardzo drobne szczegóły. W tym właśnie tkwi istota podejścia probabilistycznego.



Albert Einstein (1879–1955)

Tak więc przemieszczenia cząsteczek brownowskich opisujemy jako proces losowy. Prace Einsteina i Smoluchowskiego stały się jednym z kamieni węgielnych, na których oparty jest dziś tak ważny dział matematyki, jak rachunek prawdopodobieństwa i teoria procesów stochastycznych. Modelowanie stochastyczne stało się dziś bardzo ważnym narzędziem w wielu dziedzinach nauki i techniki, od fizyki, poprzez projektowanie konstrukcji, aż do biologii, ekologii i nauk społecznych. Bez prac Einsteina i Smoluchowskiego nawet i to nie byłoby możliwe.

Einstein i Smoluchowski sformułowali też prawo, znane dzisiaj jako twierdzenie fluktuacyjno-dysypacyjne, głoszące, iż opory ruchu (lepkość) na poziomie molekularnym wynikają z cieplnego ruchu cząsteczek. Nieco później Marian Smoluchowski wykazał, że parametry opisujące każdy dostatecznie duży (makroskopowy), ale skończony, układ fizyczny w równowadze termodynamicznej muszą się zmieniać w czasie w sposób, który dziś nazywamy „białym szumem gaussowskim” – ruchy Browna są zatem konieczną cechą każdego fizycznego układu makroskopowego w stanie równowagi.

Skoro ruchy Browna, a raczej wywołujące je fluktuacje termodynamiczne, są powszechne, musimy nauczyć się z nimi żyć. Szumy termiczne na ogół przeszkadzają – to one są odpowiedzialne za zakłócenia na liniach telekomunikacyjnych, za błędy pomiarowe, za straty przy przesyłaniu energii itd. – są jednak sytuacje, w których bez szumów cały znany nam świat by się zawałił. Okazuje się bowiem, że szumy mogą niekiedy wywierać wpływ konstruktywny: mogą podtrzymywać sygnały, które pod nieobecność szumów wygasłyby, mogą wzmacniać, nie osłabiać, sygnały (jest to tzw. rezonans stochastyczny), wreszcie szumy są ważne dla zrozumienia przebiegu wielu bardzo ważnych reakcji biochemicznych, bez których życie organiczne w postaci, jaką dziś znamy, nie byłoby możliwe. Obecność szumów termicznych należy brać także pod uwagę przy projektowaniu nanorobotów i motorów molekularnych, które od lat są przedmiotem marzeń fantastów, a od pewnego czasu także przedmiotem prac poważnych naukowców. Nanoroboty miałyby na przykład być wstrzykiwane do krwi człowieka, podróżować po całym ciele i naprawiać napotkane mikrouszkodzenia. Trzeba jednak pamięć-

tać, iż w środowisku, w którym nanoroboty miałyby pracować, przez cały czas odbywa się bezustanny, termiczny ruch cząstek. Jeśliby nanorobota powiększyć do rozmiarów ludzkich, siłę fluktuacji także należałoby wzmocnić; proste wyliczenia pokazują, że fluktuacje termiczne osiągnęłyby wówczas prędkość huraganu. Projektowanie nanorobotów i motorów molekularnych jest zatem zadaniem tak trudnym jak projektowanie urządzenia, które miałyby bezbłędnie działać w czasie huraganu Katrina⁶; ba, które energię Katriny umiałyby obrócić na swoją korzyść! A jednak natura sobie z tym radzi, zaprojektowała bowiem wiele naturalnych motorów molekularnych, na przykład kinezyne czyli białka poruszające się po błonach wewnątrzkomórkowych. I tak oto po raz kolejny okazuje się, że nauka jest jedna, niepodzielna: zrozumienie działania wielu mechanizmów biochemicznych byłoby niemożliwe, gdyby nie rozwój tego działu fizyki teoretycznej, który zapoczątkowany został pracami Einsteina i Smoluchowskiego sprzed stu lat.

Marian Smoluchowski uważany jest za najwybitniejszego polskiego fizyka, jego prace są po dziś dzień często cytowane, a pewne ważne równanie używane w fizyce nazywa się dziś równaniem Smoluchowskiego. Jego imię nosi Instytut Fizyki UJ, najwyższe zaś wyróżnienie przyznawane przez Polskie Towarzystwo Fizyczne nosi miano Medalu Smoluchowskiego.

Jak pisaliśmy wyżej, Jean Baptiste Perrin, który do wyznaczenia liczby Avogadra używał teorii opracowanej przez Einsteina i Smoluchowskiego, otrzymał Nagrodę Nobla w roku 1926. Albert Einstein otrzymał Nagrodę Nobla w roku 1921. Ba, nawet wielki oponent hipotezy atomistycznej, Wilhelm Ostwald, otrzymał Nagrodę Nobla. Szkoda, że w gronie noblistów brakuje Smoluchowskiego. Niestety, Marian Smoluchowski, profesor Uniwersytetów Lwowskiego i Jagiellońskiego, zmarł na dyzenterię w roku 1917 w wieku zaledwie 45 lat, gdy na świecie szalała Wielka Wojna i zanim znaczenie jego prac w pełni dotarło do świadomości fizyków.

Paweł F. Góra

A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Ann. Phys. 17, 549-560 (1905).

M. von Smoluchowski, *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*, Ann. Phys. 21, 756-780 (1906).

Nic też dziwnego, że Einstein, który Macha wysoce cenił, zaraz przesłał mu odbitkę swojej pracy.

Równanie to, wynikające z heurystycznych praw sformułowanych pierwotnie przez niemieckiego fizjologa A. Ficka, było już wówczas znane, ale nieznanie było jego wyprowadzenie na podstawie praw bardziej fundamentalnych.

Jest to standardowy przykład i tylko dlatego go używam, osobiście uważam bowiem, iż herbata bez cukru jest o wiele lepsza.

Tak nazwano huragan, który zatopił Nowy Orlean w sierpniu 2005.



KARTA POCZTOWA WYSLANA PRZEZ MARIANA SMOLUCHOWSKIEGO W 1916 ROKU

Szczęśliwym zbiegiem okoliczności stałem się posiadaczem karty pocztowej wysłanej przez Mariana Smoluchowskiego 21 grudnia 1916 roku do niejakiego Jana Prüffera, studenta Uniwersytetu Jagiellońskiego, zamieszkałego w Częstochowie.

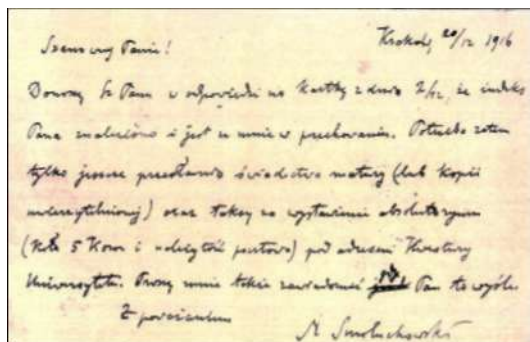
Niesie ona ze sobą następującą treść:

Szanowny Panie!

Donoszę Sz. Panu w odpowiedzi na kartkę z dnia 2/12, że indeks Pana znaleziono i jest u mnie w przechowaniu. Potrzeba zatem jeszcze przesłania świadectwa matury (lub kopii uwierzytelnionej) oraz taksy za wystawienie absolutorium (około 5 Koron i należyłość pocztowa) pod adresem Kwestury Uniwersytetu. Proszę mnie także zawiadomić gdy Pan to wysła.

Z poważaniem

M. Smoluchowski



Karta ta ilustruje ówczesne relacje między profesorami i studentami. Obecnie podobną korespondencją zajęłyby się panie z dziekanatu

i zapewne wyglądałyby ona trochę inaczej...

Karta jest interesująca także z filatelistycznego punktu widzenia. Smoluchowski użył popularnej karty-całostki wydania 1908 roku z wdrukowanym znaczkiem o nominalne

5 halerzy, przedstawiającym cesarza Franciszka Józefa i doklejonym znaczkiem za 3 halerze. Od 1 października 1916 roku taryfa pocztowa na kartki-całostki wzrosła bowiem do 8 halerzy i urzędy pocztowe posiadające zapasy dawnych kartek sprzedawały je już z takim doklejonym znaczkiem. Karta została nadana w dworcowym urzędzie pocztowym KRAKÓW-2. Profesor Smoluchowski zaadresował ją do Częstochowy, do „Królestwa Polskiego”, które w istocie rzeczy już dawno nie istniało, a Częstochowa znajdowała się pod okupacją niemiecką (jedynie na Jasnej Górze stacjonował garnizon austriacki). Karta przeszła przez cenzurę niemiecką, co potwierdza mała prostokątna pieczętka „geprüft” i została doręczona adresatowi prawdopodobnie w styczniu 1917 roku (dokładna data nieczytelna), za pośrednictwem działającej wówczas w Częstochowie poczty miejskiej (duża okrągła pieczętka).



Jerzy Bartke