

Roman S. Ingarden

GEOMETRYCZNE SFORMUŁOWANIE
STATYSTYCZNEJ TEORII PROCESÓW TERMODYNAMICZNYCH
I PERSPEKTYWY JEGO ZASTOSOWANIA W BIOLOGII

1. WSTĘP

Sformułowanie geometrii przez Euklidesa stało się dla następnych pokoleń wzorem ścisłej teorii naukowej. Jeśli zasady teorii zostały podane w formie definicji i postulatów, a twierdzenia były dowodzone w oparciu tylko o te definicje i postulaty, posługując się co najwyżej konstrukcjami geometrycznymi opartymi na dziele Euklidesa, mówiono, że teoria jest opracowana „more geometrico”. Tak opracowali swe dzieła Ptolemeusz, Kopernik i Newton zachowując nie tylko ogólną strukturę formalną, ale nawet i uderzające podobieństwo stylistyczne i terminologiczne do Elementów Euklidesa. Styl ten panował mniej więcej do czasów Gaussa, tj. do połowy XIX w., i jeśli potem zaniknął, wiąże się to głównie z wyparciem łaciny przez języki nowożytne w nauce europejskiej, a Euklidesa przez współczesnych matematyków, znacznie już przewyższających Euklidesa pod względem precyzji i abstrakcyjności ujęcia. Sama zasada jednak pozostała i dziś uchodzi za określenie matematyki jako opartej na metodzie aksjomatycznej, a także matematycznego przyrodoznawstwa, o ile doszło ono do takiej dojrzałości formalnej, że może być traktowana także jako dział matematyki. Jeśli chodzi o nauki fizyczne, to dzięki Newtonowi mechanika jako pierwsza zrównała się pod względem ścisłości z naukami matematycznymi w węższym tego słowa znaczeniu. Mechanika relatywistyczna i ogólna teoria względności Einsteina, a potem mechanika kwantowa Heisenberga, Schrödingera i von Neumana były dalszymi krokami tego procesu. Elektrodynamika Maxwella od razu powstała w eleganckiej formie matematycznej dzięki uprzedniemu przygotowaniu idei fizycznych przez Faradaya i geniuszowi Maxwella (podobnie zresztą jak w przypadku Newtona, którego poprzednikami byli Kopernik, Kap-

ler i Galileusz). Dzięki rozwojowi metod tensorowych, a potem metody form różniczkowych, elektrodynamika klasyczna nabrała dziś wysokiej doskonałości matematycznej, elektrodynamika kwantowa zaś stała się najdoskonalszą częścią kwantowej teorii pola, w całości jeszcze nie zupełnie zakończonej teorii pod względem fizycznym i matematycznym.

Jeśli chodzi o termodynamikę, zarówno fenomenologiczną jak i statystyczną, to daleko jej jeszcze od pełnej „geometryzacji” w podanym wyżej znaczeniu. Być może z tego względu termodynamika nie cieszyła się nigdy zbyt wielką popularnością wśród fizyków-teoretyków i matematyków, mimo jej wielkiego znaczenia dla teorii i praktyki. Nawet sukces Plancka, który odkrył kwanty działania dzięki pracy nad termodynamiką promieniowania, ani eleganckie sformułowanie zasad termodynamiki przy pomocy teorii form Pfaffa przez Carathéodory’ego, nie zdołały zmienić tego raczej niechętnego stosunku fizyków i matematyków do termodynamiki. Wydaje się, że przyczyna tego zjawiska leży z jednej strony w oderwaniu się mechaniki kwantowej od swoich początków termodynamicznych, a z drugiej, że praca Carathéodory’ego była raczej izolowana, nawet w jego własnej twórczości (opublikował on tylko jeszcze jedną, raczej techniczną i mało znaną pracę z tej dziedziny). Dopiero w ostatnich latach odżyło w pewnym stopniu zainteresowanie tymi sprawami. Wiąże się to też z silnym rozwojem metod jakościowych i topologicznych w mechanice pod wpływem wielkiego renesansu geometrii różniczkowej i powstania topologii różniczkowej w ostatnich dziesięcioleciach (Ehresmann, Smale, Kolmogorow, Thom, Arnold i inni). Metody te nawiązywały do idei Poincarégo i Lapunowa wypowiedzianych jeszcze w XIX w., stały się jednak w istocie wielką syntezą metod nowoczesnej matematyki, od topologii i teorii mnogości po kombinatorykę i metody algebraiczne, włączając przy tym klasyczną analizę torię form i równań różniczkowych oraz analizę funkcjonalną.

W niniejszej pracy pragnę krótko streścić wyniki uzyskane w ostatnich latach na temat geometryzacji podstaw termodynamiki, w szczególności statystycznej teorii procesów termodynamicznych. Chodzi głównie o prace wykonane przez podpisanego w czasie jego pobytu w Japonii (1977/1978), w Uniwersytecie Hokkaido w Sapporo i Tsukuba University, Ibaraki-ken, koło Tokio. Autor pragnie krótko wskazać możliwości zastosowań biofizycznych, które w dużym stopniu były motywacją podjętych badań. Bardziej szczegółowo wyniki te

będą przedstawione w serii publikacji znejdujących się w przygotowaniu. Całość dotychczas wykonanych badań, choć zamyka w pewnym sensie ich pierwszy etap, jest jednak dopiero początkiem ujęcia całości termodynamiki „more geometrico” w zakresie wystarczającym także dla biologii, a właściwe zastosowania biologiczne mają z nich wyniknąć dopiero w przyszłości.

2. TERMODYNAMIKA FENOMENOLOGICZNA

Termodynamika fenomenologiczna nie jest podatawą teoretyczną termodynamiki statystycznej, lecz raczej na odwrót. Byłoby jednak naiwnością uważać, że możemy zrezygnować z teorii fenomenologicznej gdy mamy statystyczną. Teoria statystyczna jest w rzeczywistości tylko drobnym fragmentem w stosunku do zakresu zagadnień, który stwarza doświadczenie. Teoria ta jest raczej programem niż realizacją z doświadczalnego punktu widzenia. Wydaje się, a nawet jest prawie pewne, że stan ten nie jest chwilowy, lecz że jest stanem normalnym, który będzie istniał tak długo, jak sama nauka. Wydaje się też, że jest słuszniej uważać, że doświadczenie makroskopowe jest nie tylko dodatkowym sprawdzianem, ale i pierwotnym źródłem naszej wiedzy o mikroskopowej strukturze materii (obok bezpośredniego doświadczenia „mikroskopowego”, które też istnieje, jak w spektroskopii lub mikroskopii elektronowej) niż stać na skrajnie przeciwnym stanowisku. Dlatego jestem skłonny zgodzić się (choć z pewnymi zastrzeżeniami) z poglądem T r u e s d e l l a [1], który słusznie krytykuje zbyt skrajne stanowisko niektórych statystyków, jako „imperialne” (“Reserchers in statistical or kinetic theories are inclined to claim a kind of universality for their own results and hence to presume in others like aspirations to empire” [1] s. 168). Stanowisko pośrednie, akceptujące równe prawa obu punktów widzenia jako komplementarnych względem siebie (a więc jakby dialektyczne), wydaje się najbardziej słuszne i twórcze (takie też propaguje m. in. T r u e s d e l l, choć z pewną może zbyt silną predylekcją ku teorii makroskopowej). Wobec powstawanie coraz to większej ilości przyrządów o charakterze mikroskopowym, rola doświadczenia mikroskopowego rośnie i niewątpliwie nie może być ono ignorowane. Ponieważ z drugiej strony teorie mikroskopowe nie mogą nie być w zgodzie z doświadczeniem makroskopowym, można powiedzieć, że termodynamika statyczna jest, matema-

tycznie rzecz biorąc, podzbiorem termodynamiki fenomenologicznej, opiera się bowiem na jeszcze dodatkowym doświadczaniu, które teorię specyfikuje. W końcu tylko tę część wspólną można uważać za w pełni doświadczalnie potwierdzoną, a więc najbardziej pewną na danym etapie rozwojowym nauki. Niestety, jest to jeszcze część stosunkowo bardzo mała, co wynika głównie z niedoskonałości metod matematycznych i rachunkowych nie pozwalających na pełną konfrontację teorii mikro i makro. Właśnie zadaniem omawianej serii prac jest m. in. tę konfrontację ułatwić i udoskonalić.

Idąc za C a r a t h é o d o r y m [2] i ostatnimi pracami na ten temat (np. [3 - 7]) termodynamika fenomenologiczna może być sformułowana matematycznie w ramach teorii tzw. przestrzeni kontaktowych. Przestrzeń kontaktowa jest to rozmaitość różniczkowalna $M = M^{n+1}$ o nieparzystej ilości wymiarów $2n+1$ ($n = 0, 1, 2, \dots$, w przypadku termodynamiki liczbę n nazwiemy ilością termodynamicznych stopni swobody układu) wraz z tzw. strukturą kontaktową czyli formą różniczkową pierwszego rzędu (1-formą lub formą Pfaffa) taką, że:

$$\omega = \omega(\theta) = \theta \wedge (d\theta)^n \neq 0, \quad (1)$$

(mówimy, że ω jest formą lub elementem objętości, a M jest orientowalna [8] s. 132). Przestrzeń kontaktową nazwiemy termodynamiczną przestrzenią fazową lub przestrzenią termodynamiczną, jeśli jest zwana specjalną przestrzenią kontaktową, tzn. że w całej M (globalnie a nie tylko lokalnie) można wprowadzić takie współrzędne (zwane współrzędnymi kanonicznymi) (x, x^i, y_i) , $i = 1, \dots, n$, że (stosujemy konwencję Einsteina o sumowaniu po powtarzających się wskaźnikach):

$$\theta = dx - y_i dx^i. \quad (2)$$

Gdy forma (2) znika, poruszamy się po pewnej hyperpowierzchni całkowitej

$$x = \varphi(x^i) \quad (3)$$

¹Warunek ten oznacza geometrycznie, że M posiada strukturę $\mathbb{R}_1 \times N$ gdzie N jest $2n$ -wymiarową rozmaitością różniczkowalną.

w przestrzeni (x, x^i) , którą nazwiemy przestrzenią Gibbsa G , przy czym współrzędne y_i rozpinają przestrzeń wektorową T_x styczną do hyperpowierzchni (3) (lub do przestrzeni $X = \{(x^i)\}$) w punkcie (x^i) . Otrzymamy wówczas tzw. twierdzenie C a r e t h é o d o r y ' e g o o nieosiągalności [3], przy czym x posiada interpretację entropii x^i parametrów ekstensywnych, a y_i sprzężonych z nimi parametrów intensywnych (jeśli układ jest dostatecznie duży, ogólnie będziemy mówić o termodynamicznych współrzędnych konfiguracyjnych x^i i termodynamicznych współrzędnych pędowych y_i). Lokalne równanie (3) nosi nazwę równania fundamentalnego (nazwa ta pochodzi od Gibbsa), a równanie

$$y_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x^i}(x^j), (i = 1, \dots, n) \quad (4)$$

nazywają się w termodynamice równaniami stenu [8]. Każdy punkt przestrzeni termodynamicznej M opisuje pewien stan równowagi, a krzywe procesy termodynamiczne quasiestatyczne, tj. dostatecznie powolne, aby przechodziły przez stany równowagi. Jeśli krzywe te leżą na powierzchni $\varphi(3)$, mówimy o procesach adiabatycznych lub izoentropowych, gdy zaś leżą na powierzchniach $x^i = \text{const}$ lub $y_i = \text{const}$, nazywamy je odpowiednio procesami iso- x^i -owymi lub iso- y_i -owymi (typu x^i lub typu y_i).

Własności termodynamiczne (geometryczne) są niezmiennicze wobec transformacji współrzędnych kontaktowych tworzących grupę specjalnych transformacji kontaktowych (stycznościowych). Są to także dyfeomorfizmy (transformacje różniczkowalne):

$$z' = \mathcal{Z}(x, x^i, y_i), \quad x^i = X^i(x, x^i, y_i), \quad y_i = Y_i(x, x^i, y_i), \quad (5)$$

które zachowują tzw. nowiasty Lagrange'a-Cartana, tj. $\forall A, B \in C^\infty(M)$

$$[A, B] = \frac{\partial A}{\partial y_i} \left(\frac{\partial B}{\partial x^i} + y_i \frac{\partial B}{\partial z} \right) - \frac{\partial B}{\partial y_i} \left(\frac{\partial A}{\partial x^i} + y_i \frac{\partial A}{\partial z} \right). \quad (6)$$

Na to, by dyfeomorfizm (5) był kontaktowy (specjalny) potrzeba i wystarczy by

$$[\mathcal{Z}, X^i] = 0, \quad [X^i, X^j] = 0, \quad [Y_i, Y_j] = 0, \quad [Y_i, \mathcal{Z}] = y_i, \quad [Y_i, X^j] = \delta_i^j. \quad (7)$$

Dyfeomorfizmy kontaktowe (7) i tylko one zachowują strukturę kontaktową (2)

$$\theta = dx - y_i dx^i = dx' - y' dx'^i. \quad (8)$$

Analogiczną strukturę geometryczną posiada niekonserwatywna mechanika zależna od czasu (time dependent mechanics, tj. z hamiltonianem zależnym od czasu [9] s. 132). Współrzędna x^i posiada wówczas interpretację czasu, x^i współrzędnych konfiguracyjnych (położeń), a y_i pędów. W termodynamice jednak czas jakby nie płynie (procesy są nieskończenie powolne), nie ma on więc znaczenia geometrycznego (jest co najwyżej dodatkowym parametrem, jak w mechanice konserwatywnej, i wówczas trzeba go zdefiniować przez dodatkowe pole wektorowe – pole wektorowe hamiltonianu). Geometria kontaktowa, podobnie jak geometria symplektyczna w mechanice konserwatywnej, nie jest geometrią metryczną, nie posiada też na ogół krzywizny czy torsji, nie ma więc też na ogół tzw. koneksji. Jest to więc geometria bardzo „słaba”, nie pozwalająca np. na stosowanie twierdzenia Pitagorasa, albo nierówności trójkąta nawet w nieskończenie małych obszarach. Powstaje jednak pytanie czy jeśli przyjąć, że termodynamika da się uzyskać z mechaniki statystycznej, klasycznej lub kwantowej, a więc, że jesteśmy w owym specjalnym obszarze termodynamiki fenomenologicznej, który pokrywa się zakresowo (przynajmniej potencjalnie) z termodynamiką statystyczną, własności geometryczne nie ulegają „wzmocnieniu”, np. czy geometria nie staje się wówczas metryczna (np. riemannowska)? Okazuje się, że tak, i omówimy to w następnym rozdziale. (Fakt ten posiada swoją analogię w mechanice hamiltonowskiej mianowicie gdy energia kinetyczna jest formą kwadratową, jest to tzw. geometria S y n g e'e [10, 11] s. 477).

3. TERMODYNAMIKA STATYSTYCZNA

Aby uzyskać termodynamikę z mechaniki statystycznej trzeba przejść od przestrzeni stanów mechaniki statystycznej do przestrzeni stanów termodynamicznych, które jest pewnym podzbiorem (podprzestrzenią) pierwszej. Należy podkreślić, że (pełne) przestrzeń fazowa mechaniki klasycznej lub przestrzeń Hilberta mechaniki kwantowej. Te ostatnie bowiem zawierają jedynie stany czyste,

podczas gdy przestrzeń stanów mechaniki statystycznej zawiera także stany mieszane (i tylko te ostatnie wchodzi następnie do przestrzeni termodynamicznej).

Przestrzeń termodynamiczna składa się tylko ze stanów pewnego typu równowagi, ale nie musi to być koniecznie „zwykła” równowaga określona przez jedną temperaturę T (nazwiemy ją temperaturą energetyczną pierwszego rzędu). Aby to lepiej zrozumieć rozważmy prosty przykład. Wyobraźmy sobie, że znajdujemy się w sali nowoczesnych komputerów, w której działa urządzenie klimatyzacyjne. Temperatura powietrza jest wtedy mniej więcej stała, ale oczywiście nie absolutnie stała. Nie chodzi w tym przypadku o lokalne odstępstwa od równowagi spowodowane obecnością ludzi, których temperatura ciała jest wyższa niż otoczenia, lub działaniem komputerów, które mają własne źródła energii i również powodują lokalne nagrzewanie. Załóżmy więc dla prostoty, że komputery są wyłączone i ludzi wewnątrz nie ma. Chodzi nam wyłącznie o działanie klimatyzatora. Nie ma na świecie klimatyzatora, który by mógł zapewnić idealnie stałą temperaturę, bez żadnych wahań. Każdy ma pewną charakterystykę techniczną, która gwarantuje określoną tolerancję (dokładność średniej temperatury powietrza). Najwygodniej podać tę tolerancję za pomocą standardowego odchylenia (fluktuacji) od przepisanej średniej temperatury. Jeszcze dokładniej może to być podane za pomocą wyższych momentów statystycznych temperatury, a raczej momentów energii wewnętrznej powietrza. Otóż dopiero zespół tych warunków technicznych dla urządzenia zwanego ogólnie termostatem określa rodzaj równowagi panującej w jego wnętrzu. Szczególnie ważne jest to dla biologii, bo układy biologiczne mają na ogół swoje własne termostaty (przeważnie u zwierząt ciepłokrwistych, ale także i u innych, a nawet u roślin, pierwotnymi grzejnikami są mitochondria wydzielające ATP). Termostaty te mają zapewnić najlepsze warunki do przebiegu reakcji chemicznych wewnątrz nich. Każda reakcja chemiczna wymaga tzw. energii aktywacji dla swego zajścia i pewnych optymalnych reżimów termicznych. Nie zawsze jest konieczne, aby temperatura była ściśle określona, wystarczy na ogół by była w określonym przedziale, lub występowała z określonym rozkładem prawdopodobieństwa wyznaczonym przez odpowiednie momenty statystyczne (np. rozkładem Gaussa określonym przez σ i μ - wartość średnią, jak to widzieliśmy wyżej dla termostatu, jakim jest klimatyzator).

Gdy pewne momenty statystyczne są zadane, inne są obojętne, lub jak możemy powiedzieć, są maksymalnie chaotyczne. Tak właśnie dochodzimy w naturalny sposób do idei tzw. termodynamiki informacyjnej [12-15, 38]. Idea ta polega na maksymalizacji informacji (entropii) przy zadanych wartościach określonych momentów jednej lub więcej wielkości fizycznych. Jeśli ograniczymy się tylko do stanów o skończonej wartości informacji (są to tzw. stany termodynamicznie regularne, dla innych termodynamika jest w ogóle niemożliwa), to warunek maksymalizacji wyznacza stan w sposób jednoznaczny. Zauważmy, że gdy warunków na momenty jest n , to otrzymujemy z tego zadanie $2n + 1$ parametrów będących funkcjami momentów: n swobodnych momentów, n sprzężonych z nimi współczynników Lagrange (nazywamy je uogólnionymi odwrotnymi temperaturami) i wartość entropii. Niekiedy mogą być w zadaniu i inne parametry makroskopowe, jak objętość lub ilość cząstek, które uważamy za stałe (tj. wszystkie ich wyższe momenty począwszy od drugiego automatycznie równają się 0). Wówczas też można obliczyć sprzężone z nimi parametry termodynamiczne (termodynamiczne pędy) jako pochodne z entropii po tych stałych, tak że w końcu otrzymamy również nieparzystą ilość $2n + 1$ parametrów termodynamicznych (obecnie $X + n =$ = ilość zadanych momentów + ilość zadanych stałych). Pędy termodynamiczne drugiego rodzaju nazwiemy uogólnionymi ujemnymi ciśnieniami (bo, gdy $x^i = V$, $y_i = -P$). Tek więc w zadaniu ze stałą ilością cząstek potencjał chemiczny jest uogólnionym ujemnym ciśnieniem, a w zadaniu ze zmienną ilością cząstek (prowadzącym np. do tzw. wielkiego rozkładu kanonicznego) potencjał chemiczny jest uogólnioną odwrotną temperaturą. Oczywiście oba zadania są fizycznie zupełnie odmienne, co uzasadnia odmienną terminologię.

Widzimy, że metoda termodynamiki informacyjnej pozwala uzyskać cały formalizm termodynamiki fenomenologicznej, jako specjalnej geometrii kontaktowej, przedstawiony w poprzednim rozdziale. W szczególności uzyskujemy równanie fundamentalne (3) i równania stanu (4) i oczywiście formę różniczkową (2). Równocześnie jednak uzyskujemy znacznie więcej. Poniżej podamy równoległe wzory dla przypadku klasycznego i kwantowego. Symbol dm będzie oznaczał element całkowania po bezwymiarowej mierze Lebesgue'a w klasycznej przestrzeni fazowej układu (np. gdy układ składa się z k nierozróżnialnych cząstek, $dm = h^{-3k} (k!)^{-1} d^{3k} q d^{3k} p$, gdzie h jest stałą Plancka), a Tr operację branie śladu dla operatora śladowego (np. operatora

gęstości) w przestrzeni Hilberta układu. Wówczas możemy zdefiniować entropię stenu ϱ i entropię pary stanów ϱ, δ (entropię względną lub zysk entropii czy zysk informacji (entropy gain, information between states)):

$$S(\varrho) = - \int \varrho \ln \varrho \, dm, \quad S(\varrho) = - \text{Tr}(\varrho \ln \varrho), \quad (9)$$

$$S(\delta|\varrho) = \int \varrho (\ln \varrho - \ln \delta) \, dm, \quad S(\delta|\varrho) = \text{Tr}[\varrho (\ln \varrho - \ln \delta)]. \quad (10)$$

We wzorach po lewej stronie (wzory klasyczne) stany są rozkładami prawdopodobieństwa w przestrzeni fazowej, a we wzorach po prawej stronie (wzory kwantowe) stany są operatorami gęstości w przestrzeni Hilberta. Entropia stenu (entropia absolutna) występuje przy maksymalizacji, o której była mowa wyżej, natomiast entropia względna odgrywa zasadniczą rolę w procesach termodynamicznych, gdyż jak wiadomo wówczas należy ją minimalizować. Historycznie pierwszą zasadę (maksymalizacji entropii absolutnej) można nazwać zasadą Clausiuse-Boltzmann'a (wynika bowiem z niej tzw. druga zasada termodynamiki wyrażona wyżej w postaci założenia (1)), drugą zaś zasadą Glansdorffa-Prigogine'a (ta ostatnia jest bowiem równoważna z minimalizacją entropii względnej i często jest też tak formułowana). Od razu nasuwa się myśl, aby zasadę minimalizacji entropii względnej powiązać z zasadą najkrótszej drogi w przestrzeni termodynamicznej. Istotnie, ze pomocą entropii (10) można zdefiniować metrykę riemannowską w najniższym przybliżeniu, w dalszych metrykę quasi-riemannowską (patrz niżej) w przestrzeni stanów, posługując się ideami znanymi ze statystyki matematycznej ([16] s. 26), jak dotychczas znanymi jednak tylko w zakresie klasycznym. Odpowiednik kwantowy nie jest trywialny i wymaga nieco innego podejścia (patrz także poniższe wzory, które wykazują podobieństwo i różnice). Wzór kwantowy publikowany jest tu po raz pierwszy, będzie szerzej przedstawiony wraz z dowodem w innej publikacji, która znajduje się w przygotowaniu.

Metrykę wprowadzamy tylko w przestrzeni współrzędnych konfiguracyjnych $X = \{(x^i)\}$ traktując przestrzeń $Y = \{(y_i)\}$ jako styczną do X w punkcie (x^i) , a z jako funkcję parametrów konfiguracyjnych dla dwóch „sąsiednich” stanów (x^k) i $(x^k + dx^k)$ można pokazać, że w najniższym przybliżeniu (uogólnienie: patrz niżej) sumując po einsteinowsku po i, k

$$S(x^k, x^k + dx^k) = g_{ij}(x^k) dx^i dx^j \geq 0, \quad (11)$$

gdzie:

$$g_{ij}(x^k) = \int_M \rho(x^k) \frac{\partial \ln \rho}{\partial x^i} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x^j} dm, \quad g_{ij}(x^k) = -Tr\left(\rho \frac{\partial^2 \ln \rho}{\partial x^i \partial x^j}\right). \quad (12)$$

Wyrażenie (11) jest zawsze nieujemne (wynika to stąd, że entropia względna jest zawsze nieujemna), a wyrażenia (12) są symetryczne we wskaźnikach i i j , otrzymujemy więc prawidłowy „element odległości” ds między punktami (x^i) i $(x^i + dx^i)$:

$$ds = (g_{ij} dx^i dx^j)^{1/2}, \quad (13)$$

czyli spełnienie twierdzenia Pitagorasa w małych obszarach. Ponieważ tensor g_{ij} może zależeć od x^i , nie zawsze będzie to przestrzeń euklidesowa (choć często nią jest w najprostszych przypadkach, np. dla gazu idealnego). Ogólnie jest to zakrzywiona przestrzeń riemannowska. W wielu prostych przypadkach krzywiznę tę obliczono i przeprowadzono dyskusję fizyczną tych przypadków [17, 18] (patrz także niżej, inne przypadki są w trakcie dalszych badań lub przygotowane do publikacji).

4. PERSPEKTYWY ZASTOSOWANIA W BIOLOGII

Możliwość zastosowanie geometrycznego sformułowania statystycznej teorii procesów termodynamicznych w biologii wynika bezpośrednio z powyższego przedstawienia, w szczególności z niektórych uwag w tekście, w których biologia została wspomniana. Zastosowania te można podzielić na trzy etapy.

W pierwszym etapie należy rozstrzygnąć jakiego rodzaju termodynamika ma miejsce w konkretnym przypadku biologicznym. Chodzi mianowicie o to ile warunków „termostatowych” powinno się uwzględnić dla prawidłowego opisu zjawisk. Każdy proces biologiczny odbywa się w pewnym otoczeniu makroskopowym, czy to będzie otoczenie zewnętrzne w stosunku do organizmu, czy też wewnętrzne otoczenie jakiegoś orgenu, komórki, fragmentu komórki czy innej części organizmu. Otoczenie to warunkuje w sensie termodynamicznym charakter

zachodzących procesów. Chodzi o temperaturę, fluktuacje temperatury, ciśnienie osmotyczne, warunki dopływu czy odpływu, takich czy innych substancji, a więc potencjał chemiczny, elektrochemiczny, elektryczny, magnetyczny itd. wszelkie przegrody nieprzepuszczalne czy półprzepuszczalne (membreny, które warunkują „objętość” lub stosunki przestrzenne), a także wewnętrzne pompowanie substancji (błony czynne), wreszcie oczywiście o to, jakie są same uczestniczące cząstki, bo ich jonizacja i wzbudzenie oraz ich reakcje mają wpływ na rodzaj oddziaływania z otoczeniem, które też może wystąpić jako pole elektryczne lub magnetyczne. Na ogół w biologii mamy równowagę dynamiczną, tj. stały przebieg różnych procesów wewnątrz i z otoczeniem. Procesy te winny się dać opisać w odpowiednio dobieranej przestrzeni termodynamicznej (ustalonej w pierwszym etapie badań).

W drugim etapie należy zbadać, jak krzywizna i inne własności przestrzeni riemannowskiej wybranej termodynamiki determinują same procesy, lub na nie wpływają. Można przypuścić, że wpływ ten jest istotny, w niektórych przynajmniej przypadkach. Ważna może być nie tylko lokalna krzywizna rozważanej przestrzeni, ale i globalne własności przestrzeni (łączy się to z zakresem zmienności parametrów i charakteru zależności od parametrów własności geometrycznych).

W trzecim etapie wreszcie należy rozważyć rolę mechanizmów pamięci (pamięć genetyczna zawarta w DNA i pamięć osobnicza zlokalizowana w systemie nerwowym) dla przebiegu procesów biologicznych. Ponieważ badania te znajdują się dopiero we wstępnej fazie zaawansowania, możemy je przedstawić tylko w dosyć szkicowy sposób.

5. TERMODYNAMIKA INFORMACYJNA RÓŻNYCH RZĘDÓW

Ogólne pojęcie stanu w termodynamice statystycznej jest bardzo szerokie: jest to dowolny rozkład prawdopodobieństwa określony na algebrze zdarzeń danego układu dynamicznego, klasycznego lub kwantowego. W przyrodzie realizują się na ogół tylko bardzo nieliczne spośród tego bogactwa stanów, te mianowicie, które wynikają z pewnego stabilnego zespołu warunków zewnętrznych i wewnętrznych układu. Inne, niestabilne zespoły warunków prowadzą albo do stanów przejściowych tak szybko zmiennych, że nie są makroskopowo obserwowalne, albo też do stanów typu turbulencji, które choć też szybko zmienne są tak powtarzalne, że dadzą się makroskopowo obserwować

i opisywać całymi zespołami za pomocą statystyki wyższego rzędu (tzn., że wprowadza się do tego celu nową makroskopową algebrę zdarzeń i na niej dopiero buduje się „hyperstany” makroskopowe wyższego rzędu). W biologii stany turbulentne raczej nie występują, jak się wydaje, chyba w jakichś warunkach wyjątkowych lub patologicznych. Dlatego możemy ograniczyć się do stanów stabilnych, tzw. regularnych o skończonych wartościach entropii absolutnej (9) (dla pojedynczego stanu) i entropii względnej (10) (dla pary stanów). Ta ostatnia wielkość – entropie względna, czyli zysk informacji – gra rolę tzw. funkcji Lapunowa przy przejściu od jednego stanu do drugiego, gwarantując stabilność tego procesu, gdyż jej wartość jest stale dodatnia dla różnych stanów [19–21].

W klasie stanów regularnych (zwenych także termodynamicznie regularnymi [22]) można konstruować termodynamikę informacyjną, o której była już mowa wyżej. Jak mówiliśmy konstrukcja ta polega na tym, że stabilne warunki wewnętrzne i zewnętrzne wyrażane są za pomocą „więzów statystycznych” polegających na ustalonych wartościach średnich pewnych wielkości fizycznych. Średnie te są makroskopowo mierzalne i można je potraktować albo jako dane fenomenologicznie, albo też jako wynikające z jakiejś obszerniejszej teorii (np. określonego oddziaływania z otoczeniem, specjalnej wewnętrznej struktury i „ukrytych mechanizmów” np. autometów itp.) Zadając pewne średnie, inne „chaotyzujemy” przez maksymalizację entropii (9) przy tych warunkach i w ten sposób otrzymujemy „stan reprezentacyjny” dla danego zagadnienia, będący jekby środkiem klasy stanów realizujących dane średnie (klasa ta ma na ogół nieskończenie wiele elementów). Jeśli liniowo niezależne wielkości fizyczne, których średnie $U_a, U_b, U_c, \dots$, są zadane, oznaczmy je w przypadku klasycznym przez funkcje $a(q,p), b(q,p), c(q,p), \dots$, a w przypadku kwantowym przez operatory $A, B, C, \dots$, to możemy napisać:

$$U_a = \int_{\Omega} \varrho a \, dm, \quad U_b = \int_{\Omega} \varrho b \, dm, \quad U_c = \int_{\Omega} \varrho c \, dm, \dots, \quad (14)$$

albo

$$U_a = \text{Tr}(\varrho A), \quad U_b = \text{Tr}(\varrho B), \quad U_c = \text{Tr}(\varrho C), \dots, \quad (15)$$

jako warunki zadane, natomiast stan reprezentacyjny w postaci:

$$\rho = \mathcal{Z}^{-1}(\alpha, \beta, \mathcal{J}, \dots) \exp(-\alpha a - \beta b - \mathcal{J}c - \dots), \quad (16)$$

$$\rho = \mathcal{Z}^{-1}(\alpha, \beta, \mathcal{J}, \dots) \exp(-\alpha A - \beta B - \mathcal{J}C \dots), \quad (17)$$

gdzie

$$\mathcal{Z}(\alpha, \beta, \mathcal{J}, \dots) = \int_{\Omega} dm \exp(-\alpha a - \beta b - \mathcal{J}c - \dots) \text{ lub } = \text{Tr}[\exp(-\alpha A - \beta B - \mathcal{J}C \dots)]. \quad (18)$$

Związek między parametrami $U_a, U_b, U_c, \dots$ a parametrami $\alpha, \beta, \mathcal{J}, \dots$ dany jest przez równania:

$$U_a = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \alpha}, \quad U_b = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta}, \quad U_c = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mathcal{J}}, \quad (19)$$

a entropia przez wyrażenie:

$$\begin{aligned} S(\rho) = S(\alpha, \beta, \mathcal{J}, \dots) &= -\ln \mathcal{Z} + \alpha U_a + \beta U_b + \mathcal{J} U_c + \dots = \\ &= -\ln \mathcal{Z} - \frac{\alpha}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \alpha} - \frac{\beta}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} - \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mathcal{J}} + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

Zauważmy dalej z (18), że wyższe momenty statystyczne αA mają postać:

$$U_{ak} = \int_{\Omega} \alpha^k \rho dm \text{ (albo } = \text{Tr}(\alpha^k \rho)) = \frac{(-1)^k}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^k \mathcal{Z}}{\partial \alpha^k}, \quad k = (2, 3, \dots). \quad (21)$$

I analogicznie dla $U_{bk}, U_{ck}, \dots$. Tak więc znajomość funkcji $\mathcal{Z}$ (tzw. sumy stanów) pozwala na obliczenie bardzo wielu wielkości makroskopowych, praktycznie wszystkiego, co ma znaczenie w termodynamice. Znejąc $\mathcal{Z}$ możemy też na ogół jednoznacznie rozwiązać układ równań (19) względem $\alpha, \beta, \mathcal{J}, \dots$, wyrażając te wielkości jako funkcje $U_a, U_b, U_c, \dots$. Otrzymujemy związki z (20):

$$\alpha = \frac{\partial S}{\partial U_a}, \quad \beta = \frac{\partial S}{\partial U_b}, \quad \mathcal{J} = \frac{\partial S}{\partial U_c}, \quad (22)$$

które wyjaśniają znaczenie fizyczne parametrów wariacyjnych (mnożników Lagrange'a) $\alpha, \beta, \mathcal{J}, \dots$. Ze względu na analogię z odwrotnoś-

cią temperatury w tradycyjnej termodynamice ($\beta = T^{-1}$, gdy $b = E =$ energia i $U_b = U =$ energia wewnętrzna, przy $k_B =$ stała Boltzman-
na $= 1$, jak zakładamy dla prostoty), wszelkie współczynniki $\alpha, \beta, f, \dots$ nazywamy uogólnionymi (odwrotnymi) temperaturami. Możemy
w końcu też zauważyć, że również korelacje statystyczne między
wielkościami $\alpha, b, c, \dots (A, B, C, \dots)$ dedzą się obliczyć z funk-
cji $\mathcal{Z}$:

$$U_{akblcn} = \int_{\Omega} \alpha^k b^l c^n \varphi dm \text{ (albo } = \text{Tr}(A^k B^l C^n \varphi)) = \frac{(-1)^{k+l+n}}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^{k+l+n} \mathcal{Z}}{\partial \alpha^k \partial \beta^l \partial f^n}, \quad (23)$$

$k, l, n, = 1, 2, 3, \dots$ (dla przypadku kwantowego zakładamy komuto-
walność operatorów A, B, C). Porównując równanie wyrażające zależ-
ność entropii od $U_a, U_b, U_c, \dots$

$$S = S(U_a, U_b, U_c, \dots) \quad (24)$$

(stosujemy obecnie „notację fizyczną” wg której wyróżnia się tymi
semymi literami te same wielkości fizyczne a nie funkcje; te ostat-
nie wynikają z wyróżnienia argumentów) z równaniem (3), a (22) z (4)
widzimy, że (24) jest równaniem fundamentalnym, a (22) równaniami
stanu.

Ograniczając się na razie do przypadku klasycznego rozważmy
przykład jednego stopnia swobody (V - jednowymiarowe „objętość”)

$$a = p^n, \quad b = p^{2n}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (25)$$

w którym funkcja $\mathcal{Z}$ da się ściśle wyliczyć za pomocą znanych funkcji
specjalnych. Otrzymujemy (23) ($-\infty < \alpha < +\infty, \beta > 0$)

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\alpha, \beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha p^n - \beta p^{2n}) dp = \frac{\Gamma(\frac{1}{n}) V}{h \beta^{1/2n}} \left[H_{-1/n}\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\beta}}\right) + \right. \\ \left. + H_{-1/n}\left(\frac{(-1)^n \alpha}{2\sqrt{\beta}}\right) \right], \end{aligned} \quad (26)$$

gdzie $H_\nu(x)$ jest funkcją Hermite'a (Hermite - Webersa lub walca pa-

rabolicznego [24] s. 274) wyrażającą się dla $\operatorname{Re} V < 0$ następującym znanym przedstawieniem całkowym:

$$H_V(z) = \frac{1}{\Gamma(-V)} \int_0^\infty \exp(-t^2 - 2tz) t^{-V-1} dt, \quad (27)$$

loc. cit., p. 281, z którego przez prostą zmianę zmiennych otrzymujemy (26). W ten sposób uzyskujemy rozkład:

$$\varphi_n(q, p) = \frac{nh^{1/2n} \exp(-\alpha p^n - \beta p^{2n})}{V \Gamma(1/n) \left[H_{-1/n} \left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\beta}} \right) + H_{-1/n} \left(\frac{(-1)^n \alpha}{2\sqrt{\beta}} \right) \right]}, \quad (28)$$

który dla $n = 1$ daje rozkład Gaussa:

$$\varphi_1(q, p) = \frac{h}{V} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \exp \left[-\beta \left(p + \frac{\alpha}{2\beta} \right)^2 \right] \quad (29)$$

a dla $n = 2$ rozkład:

$$\varphi_2(q, p) = \frac{h(2\beta)^{1/4} \exp \left[-\beta \left(p^2 + \frac{\alpha^2}{2\beta} \right) + \frac{\alpha^2}{8\beta} \right]}{V \sqrt{\pi} D_{-1/2} \left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\beta}} \right)} = \begin{cases} \frac{2h\sqrt{\beta}}{V\sqrt{\alpha}} \frac{\exp \left[-\beta \left(p^2 + \frac{\alpha}{2\beta} \right)^2 + \frac{\alpha^2}{8\beta} \right]}{K_{1/4} \left(\frac{\alpha^2}{8\beta} \right)}, & \alpha > 0 \\ \frac{2h\beta^{1/4}}{V\sqrt{\left(\frac{1}{4} \right)}} \exp(-\beta p^4), & \text{dla } \alpha = 0 \\ \frac{4h\sqrt{\beta}}{V\pi\sqrt{\alpha}} \frac{\exp \left[-\beta \left(p^2 + \frac{\alpha}{2\beta} \right)^2 + \frac{\alpha^2}{8\beta} \right]}{I_{1/4} \left(\frac{\alpha^2}{8\beta} \right)}, & \alpha < 0 \end{cases} \quad (30)$$

gdzie $D_\nu(z)$ jest funkcją Webera (też nazywaną funkcją parabolicznego cylindra), a $K_\nu(z)$ funkcją MacDonalda (Kelwina, zmodyfikowana Bessela drugiego rodzaju), która wraz z funkcją $\mathcal{V}(z)$ wyraża się przez zmodyfikowane funkcje Bessela pierwszego rodzaju $I_\nu(z)$ wzorami [24-27]

$$K_\nu(z) = \frac{\pi}{2} \frac{I_{-\nu}(z) - I_\nu(z)}{\sin(\nu\pi)} \quad \text{dla } |\arg z| < \pi, \quad \nu \neq 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad i = \lim_{\mu \rightarrow \nu} K_\mu(z) \\ \nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (31)$$

$$\mathcal{V}(z) = \frac{I_{-\nu}(z) - I_\nu(z)}{\cos(\nu\pi)} \quad \nu \neq \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots \quad i = \lim_{\mu \rightarrow \nu} \mathcal{V}(z) \\ \nu = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots \quad (32)$$

Funkcja $\rho_1(p)$ ma jedno maksimum w punkcie

$$p = -\frac{\alpha}{2\beta}, \quad (33)$$

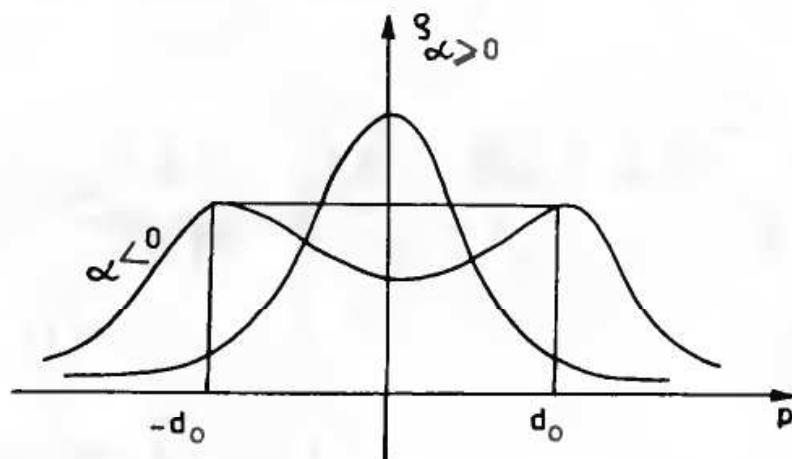
natomiast funkcje $\rho_n(p)$ dla $n = 2, 3, \dots$ mają dwa maksima w punktach

$$p = \pm \sqrt[n]{\frac{-\alpha}{2\beta}} = \pm d_0 \quad \text{gdy } \alpha < 0, \quad (34)$$

albo jedno maksimum w punkcie

$$p = 0 \quad \text{gdy } \alpha \geq 0, \quad (35)$$

patrz rys. 1



Rys. 1. Jakościowa postać funkcji $\rho_n(p)$ dla $n \geq 2$ przy ujemnym i nieujemnym α

Analogicznie dla rozkładów typu $(-\infty < \alpha, \beta < \infty, f > 0)$

$$\rho(p) = \frac{\exp(-\alpha p^n - \beta p^{2n} - f p^{3n})}{\mathcal{Z}(\alpha, \beta, f)}, \quad (36)$$

dla których nie potrafimy jeszcze obliczyć ściśle sumy stanów $\mathcal{Z}$, dla $n = 1$ otrzymujemy tylko jedno maksimum (i punkt przegięcia, gdy $f < \beta^2(3\alpha)$), dla $n = 2, 3, \dots$ trzy maksima, gdy:

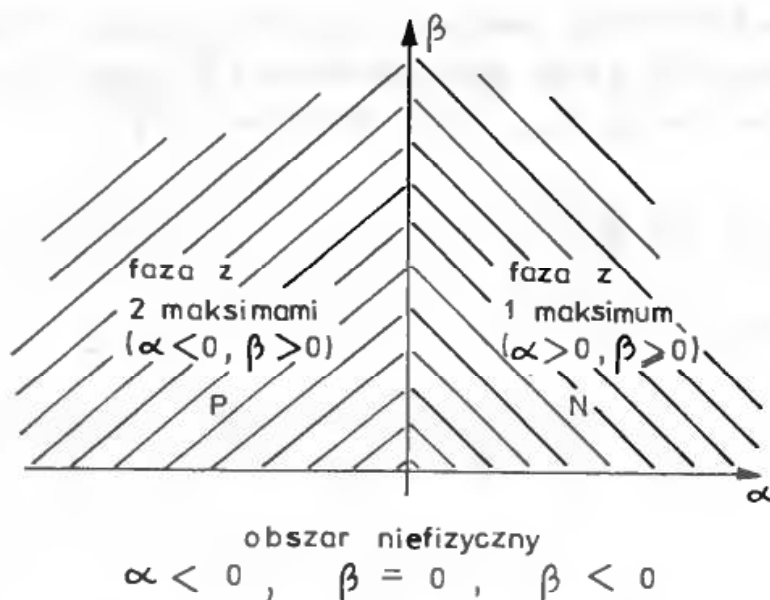
$$\alpha > 0, \beta < 0, f < \frac{\beta^2}{3\alpha}, \quad (37)$$

dwa maksima, gdy:

$$1) \alpha < 0, \beta > 0, f > \frac{\beta^2}{3\alpha} \quad 2) \alpha > 0, \beta < 0, f = \frac{\beta^2}{3\alpha} \quad 3) \alpha < 0, \beta = 0, \quad (38)$$

oraz jedno maksimum we wszystkich innych przypadkach. Rozkłady o większej ilości parametrów mogą mieć większą ilość maksimów w odpowiednich obszarach wartości parametrów. Każdy z tych obszarów wartości parametrów o pewnym typie jakościowym charakterze globalnym wyrażającym się różną ilością maksimów, punktów przegięcia itp., można nazwać fazą termodynamiczną naszej uogólnionej termodynamiki. Tak więc, np. w termodynamice jednego mechanicznego, ale 3 termodynamicznych stopni swobody (stopnie te opisują działanie otoczenia na nasz układ i jego reakcję na to działanie) opisanym przez rozkład (28) mamy obszary faz termodynamicznych przedstawione na rys. 2. Parametry termodynamiczne są w tym przypadku: $U_a \gg 0, U_b > 0, V > 0, -\infty < \alpha < +\infty, \beta \gg 0, p > 0$ (faktycznie obszar ujemnych entropii jest niefizyczny, ale jest to wada mechaniki klasycznej, w mechanice kwantowej nie występuje; dla prostoty zapisu przyjęliśmy, że masa układu $\mu = \frac{1}{2}$). Łącznie mamy więc 7 parametrów termodynamicznych, z których 3 są niezależne co odpowiada 3 termodynamicznym stopniom swobody, jak wyjaśnialiśmy to w rozdziale 2 o termodynamice fenomenologicznej. Wszystkie te wielkości dadzą się łatwo obliczyć na podstawie podanych wzorów (jako funkcje wybranych parametrów niezależnych), pomijamy tu te wzory z braku miejsca. Pomijamy też opis i dysku-

sję bardziej realistycznych przykładów (istotnie makroskopowych, z dużą ilością cząstek), jak: gaz idealny, układ niezależnych oscylatorów harmoniczych (idealne ciało stałe), proste modele polimerów itp. (patrz [28]).



Rys. 2. Fazy termodynamiczne dla $g_z(p)$

Na rys. 2 półprosta $\alpha = 0, \beta > 0$ jest krzywą przejścia między fazami. Można pokazać, że dla ustalonego β entropia $S(\alpha, \beta)$ przyjmuje maksymalną wartość dla punktu przejścia fazowego $\alpha = 0$. Po lewej stronie tej wartości na wykresie rys. 2 mamy obszar z dwoma maksimumami, czyli odpowiadający oscylacjom makroskopowym między dwoma kierunkami ruchu, dodatnim i ujemnym w danym układzie odniesienia. Znaczący to, że największe prawdopodobieństwa, i równe sobie, posiadają zdarzenia, że układ porusza się z określoną prędkością, np. w lewo i w prawo, pęd więc może dokonywać przeskoków „flip-flap”, jak spin ferromagnetyka. Po prawej stronie wykresu dla $\alpha > 0$ natomiast takie przeskoki są niemożliwe i mamy tylko jedno maksimum pędu dla $p = 0$. Fizycznie można to interpretować w następujący sposób. W fazie z jednym maksimum (nazwijmy ją fazą normalną albo fazą N) ruchy makroskopowe w układzie mają charakter jedynie ruchów dyfuzyjnych czyli ruchów Browna, makroskopowo trudno dostrzegalnych w normalnych warunkach (tylko za pomocą specjalnej techniki). Natomiast w fazie z dwoma maksimumami (nazwijmy ją fazą pompowaną albo fazą P) mamy obok ruchów Browna także makroskopowe ruchy o charakterze postępowym (np. w gazie idealnym można sobie wyobrazić jakby dwa gazy przenikające się wzajemnie i poruszające się w przeciwnych kierun-

kach). W fazie normalnej temperatura energistyczna pierwszego rzędu ($T = 1/\alpha$) jest dodatnia i wszystkie zjawiska termodynamiczne przebiegają w „normalny”, dobrze znany sposób. Natomiast w fazie pompowanej $T_1 < 0$ mamy do czynienia z tzw. „odwróceniem populacji”, jakie występuje np. w laserach i w układach spinowych odpowiednio pompowanych, i to prowadzi też jakby do „odwróconej termodynamiki”, która charakteryzuje się np. możliwością czerpania energii z układu (oczywiście kosztem pompowania), a nawet spadku entropii przy pewnych procesach. Te ostatnie zjawiska znane są dobrze z fizyki laserów i maserów, echa spinowego itp. Tezą obecnej pracy jest, że właśnie w zjawiskach życiowych mamy tego typu sytuacje termodynamiczne, te uogólnione, „pompowane” równowagi z „ujemnymi temperaturami”. W osobnej pracy [29] podaliśmy próbę wyjaśnienia pierwotnych ruchów cytoplazmy w komórkach eukariotycznych roślin i zwierząt (tzw. cyklozy u roślin lub ruchów oscylacyjnych cytoplazmy u zwierząt) właśnie tego typu mechanizmami termodynamicznymi.

Temperaturę T_1 można nazwać temperaturą termiczną, a temperaturę $T_2 = 1/\beta > 0$ temperaturą sterowania lub temperaturą pompowania. W ten sposób dochodzimy do pojęcia termodynamiki sterowania (control thermodynamics) albo termodynamiki cybernetycznej, jako szczególnego działu termodynamiki informacyjnej (czyli termodynamiki opartej na pojęciu entropii informacji). Podkreślamy, że odnosi się ona do klasy stanów statystycznych, mianowicie stanów reprezentacyjnych typu (16), (17), tworzącą ogólnie n -wymiarową (np. z parametrami $\alpha_1, \dots, \alpha_n$) mnogość różniczkowalną M^n , na której można w podany sposób zbudować termodynamiczną przestrzeń fazową M^{2n+1} przedstawioną w rozdziale 2 i posiadającą n termodynamicznych stopni swobody. W tym opisie termodynamicznym układ posiada tylko n liniowo niezależnych obserwacji makroskopowych, a więc wzory typu (21) i (23) wyczerpują wszystkie interesujące nas momenty i korelacje statystyczne.

6. KRZYWIZNA PRZESTRZENI STANÓW STATYSTYCZNYCH

Powiedzieliśmy w rozdziale 3, że przestrzeń stanów statystycznych charakteryzuje się lokalnie (w pierwszym nieznikającym przybliżeniu rozwinięcia Taylora dla entropii względnej) przez pewną metrykę riemannowską (12)–(13). Dla układów fizycznych o ciągłych stopniach swobody (tzw. zmienne orbitalne), zarówno klasycznych

jak kwantowych, pełna przestrzeń stanów statystycznych jest nie-skończenie wymiarowa, trudno więc na ogół mówić o krzywiznie tej przestrzeni. Jednakże w przypadku dyskretnych stopni swobody, jak klasyczne i kwantowe (oczywiście skończone) układy spinowe (w klasycznym przypadku chodzi o tzw. model Isinga spinu), otrzymujemy skończenie wymiarową przestrzeń stanów. Okazuje się, że w klasycznym przypadku przestrzeń ta ma stałą krzywiznę dodatnią (chodzi o krzywiznę skalarną Riemanna R obliczoną dla tensora metrycznego (12)), można więc powiedzieć, że tworzy wielowymiarową kulę o pewnym promieniu (23). W przypadku kwantowym krzywizna R okazała się ujemna i zmienna (30).

Najbardziej interesującym zagadnieniem jest, jak wygląda krzywizna riemannowska dla przestrzeni stanów reprezentacyjnych w termodynamice informacyjnej, o której była mowa w rozdziałach 3 i 5. Zagadnienie to było badane w pracach [17, 18, 23]. Nie wchodząc w szczegóły tego dosyć obszernego tematu streszczę tylko krótko zasadnicze wyniki tych prac. Dla klasycznego gazu idealnego r identycznych cząstek w zwyczajnej równowadze termodynamicznej (bez sterowania) otrzymujemy po wyrugowaniu z warunku jednorodności termodynamicznej zmiennej r i sprzężonego z nią potencjału chemicznego (r można traktować jako czynnik przeskalowania) zagadnienia z dwoma termodynamicznymi stopniami swobody, a więc dwuwymiarową przestrzeń stanów reprezentatywnych (np. parametrów T i V). Okazuje się, że krzywizna riemannowska tej przestrzeni znika, a więc że można traktować tę przestrzeń jako przestrzeń płaską (lub prostokrotną), oczywiście w rozważanym przybliżeniu [17, 18]. Podobny wynik otrzymuje się rozważając zespół klasycznych nieoddziaływujących oscylatorów liniowych lub uogólnionych (tj. o potencjale typu $-\alpha|q|^b$, $\alpha > 0$, $b > 0$), a więc „idealne ciało stałe”. Także zewnętrzne pole magnetyczne (w przypadku cząstek naładowanych) nie ma wpływu na rozważaną krzywiznę riemannowską [18].

Powstała obecnie zagadnienie jak temperatura sterowania β [28] wpływa na krzywiznę R . Okazuje się, że krzywizna ta nie jest stała, zależy od parametrów termodynamicznych, może też zmieniać znak, przynajmniej w przybliżeniu w jakim wykonaliśmy na razie rachunki. Ze względu na skomplikowany charakter funkcji walca parabolicznego, wykonaliśmy tylko obliczenia dla małych wartości temperatury sterowania β , dokładniej bezwymiarowego stosunku

$$\frac{\beta}{\alpha^2} \ll 1. \quad (39)$$

Otrzymaliśmy następujący wynik (chodzi o krzywiznę riemannowską przy parametrach V, α, β , albo tylko α, β , bo parametr V nie ma wpływu na krzywiznę) [23]:

$$R = 6 - 2181.3 \frac{\beta}{\alpha^2}. \quad (40)$$

Podkreślamy, że krzywizna R podana jest w jednostkach bezwymiarowych, gdyż startowaliśmy z entropii względnej w jednostkach bezwymiarowych (tzw. nitach, tj. odpowiadających logarytmowi naturalnemu we wzorze (10)). Widzimy, że krzywizna zeruje się w tym przybliżeniu przy

$$\frac{\beta}{\alpha^2} = \frac{6}{2181.3} = 0.0027506 \ll 1, \quad (41)$$

co mieści się w granicach przybliżenia (39) (o ile współczynnik przy następnym wyrazie rozwinięcia z β^2 , nie jest bardzo duży), a przy większych wartościach β/α^2 krzywizna staje się ujemna. Tak więc okazuje się, że temperatura sterowania β może w bardzo istotny sposób wpływać na krzywiznę przestrzeni stanów termodynamicznych. Wydaje się, że termodynamika sterowania może mieć poważne znaczenie dla teorii procesów biologicznych, bo krzywizna przestrzeni stanów może wpływać na charakter zachodzących procesów termodynamicznych czyli przejść z jednych do drugich stanów w tej uogólnionej termodynamice (patrz rozdział 4 i [19-21, 31]).

Trzeba jednak zaznaczyć, że krzywizna riemannowska nie jest jeszcze wszystkim, co mogłoby mieć wpływ na geometrię trajektorii w przestrzeni stanów, chyba że procesy ograniczają się do tak małych obszarów, że przybliżenie riemannowskie w zupełności wystarczy. Chodzi mianowicie o to, że dotychczas rozważaliśmy wyłącznie pierwszy niszczący wyraz (tzn. drugi po znikających pierwszych pochodnych) w rozwinięciu Taylora (11). Jeśli uwzględnimy następny wyraz, to otrzymamy:

$$S(x^k + dx^k, x^k) = g_{ij}(x^k) dx^i dx^j + g_{ijl}(x^k) dx^i dx^j dx^l + \dots, \quad (42)$$

gdzie w przypadku klasycznym (32):

$$g_{ikl}(x^k) = \frac{1}{3!} \langle 3 \frac{\partial \ln \rho}{\partial x^i} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x^j} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x^l} + \sum_{\text{cykl}} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x^i} \frac{\partial \ln \rho}{\partial x^j \partial x^l} \rangle \rho. \quad (43)$$

gdzie znak $\langle \dots \rangle_\rho$ oznacza wartość średnią w stanie ρ . Wzór (42) nie odpowiada już metryce riemannowskiej, ani żadnej innej geometrii różniczkowej. Jest to nowego typu geometria globalna o niesymetrycznej odległości. Nie jest ona metryczna w zwykłym znaczeniu (Fréchet), ma jednak pewne uogólnione własności metryczne, zachowuje bowiem w pewnym znaczeniu twierdzenie Pitagorasa (33) (C z e n c o w nazywa ją dlatego niesymetryczną geometrią pitagorejską [33]). Wydaje się, że właśnie ze względu na niesymetryczny charakter odległości (42) (dopiero przy uwzględnieniu co najmniej wyrazu z $g_{ikl}(x^k)$ (43)) otrzymujemy dobrą interpretację fizyczną, mianowicie nieodwracalność procesów termodynamicznych w tym przybliżeniu. Uwzględnienie jednak tych przyczynków wymaga jeszcze dalszych badań.

7. WPŁYW EWOLUCJI GATUNKÓW I PAMIĘCI OSOBNICZEJ

W rozdziale 5 widzieliśmy, że są możliwe stany uogólnionej (sterowanej) równowagi, w których występują ruchy makroskopowe różne od dyfuzji, umożliwiające opis ruchów cyrkularnych i pulsujących w cytoplazmie. Powstają jednak pytania skąd bierze się sterowanie w układzie biologicznym, a po drugie, czy można w biologii poprzestać na takich stanach, to jest uznać, że życie jest pewnym stanem uogólnionej równowagi.

Źródło sterowania w układach biologicznych jest podwójne: wyniki z pamięci genetycznej, a więc wpływu ewolucji gatunków na rozwój i życie danego osobnika, oraz z pamięci osobniczej, tj. wpływu bezpośredniej i dalszej przeszłości osobnika na jego zachowanie w danej chwili. Mechanizmem fizycznym pierwszej pamięci jest, jak dziś wiadomo, cykl reprodukcyjny DNA w komórkach, który najpierw prowadzi do cyklicznej produkcji białek i enzymów komórki rozkładanych w procesach komórkowych, a potem wywołuje podział komórki w procesie mitozy (z wyjątkiem komórek nerwowych gdzie ostatni proces jest zahamowany, dzięki czemu unika się periodycznych zaburzeń w funkcjonowaniu systemu nerwowego). Mechanizm pa-

mięci osobniczej jest mniej zbadany, ale w każdym razie polega na regulacji procesów biologicznych przez układ nerwowy i hormonalny, na który wpływa sytuacja zewnętrzna i wewnętrzna osobnika i podlega „zanotowaniu” w odpowiednich miejscach układu nerwowego, który w tym przypadku działa podobnie jak układ pamięciowy komputera. Chociaż nie wiemy jeszcze dokładnie jak to się wszystko dzieje, to jednak nie ulega wątpliwości, że funkcjonowanie układu biologicznego, a nawet samo jego istnienie, są nie do pomyślenia bez obu wspomnianych pamięci. Gdyby nastąpiło przerwanie działania obu pamięci (oczywiście mam na myśli wyższe organizmy zwierzęce) w krótkim czasie nastąpiłaby śmierć organizmu z powodu braku czynników sterujących i powrotu układu do naturalnego stanu równowagi termicznej, który jest stanem śmierci. W niższych organizmach czynnikami sterującymi jest DNA i otoczenie za pośrednictwem prostszych mechanizmów sprzężenia zwrotnego niż układ nerwowy i hormonalny. Tak więc bilans entropii w układzie musi uwzględniać całą ewolucję gatunków i osobniczą historię życia danego organizmu. Nie wystarczy powiedzieć, jak się to często mówi, np. [34] s. 12, że „żywe organizmy tworzą i podtrzymują właściwe im uporządkowanie kosztem otoczenia, któremu stopień uporządkowania dzięki temu zmniejsza się”. Oczywiście i to jest prawda, ale dzieje się to za pośrednictwem układu pamięciowego, który jest zasadniczym źródłem informacji. Informacja ta jest rozpraszana w otoczeniu, ale jest wciąż kopiowana i zeszpiczana przed zniszczeniem w skali gatunku. Jednostka ginie, ale powstaje potomstwo. Dobór naturalny daje wciąż odnowienie informacji genetycznej dla jednostek, które przetrwały, gdy większość zginęła. Tak więc dla zrozumienia fizyki tych zjawisk nie wystarczy zwykła chemia fizyczna czy biochemia, potrzebna jest cała biologia ewolucji, bilans entropii w skali kilku miliardów lat. Pamiętamy zawsze o aktualnych komórkach i organizmach, a często zapominamy o tych, które zginęły jako już niezdolne do życia, ale bez których obecnie żyjące powstać by nie mogły i nie mogłyby żyć.

Z tej krótkiej dyskusji widać też, że odpowiedź na drugie pytanie, czy życie polega na jednym stanie równowagi uogólnionej, jest negatywna. Nie może to być jeden stan, jeśli mamy wyraźne cykle czasowe, a raczej procesy spiralne z nieustannymi rozgałęzieniami (podział komórek, reprodukcja organizmów) i z silnym oddziaływaniem jednych indywiduów z drugimi i jednych gatunków z drugimi w ramach środowiska ekologicznego, w ogromnej skali czasowej i przestrzennej.

Gdyby życie na ziemi uległo przerwaniu, wszystko musiałoby być powtórzone na nowo w tej samej mniej więcej skali, aby znowu mogło być takie jak dziś. A więc jeden kolosalny proces z wieloma powtórzeniami (indywidualnymi), ale nie powtarzalny tak łatwo, jak inne procesy fizyczne badane przez fizyków. Tak więc trzeba mówić nie tylko o sterowaniu w ramach jednego stanu termodynamicznego, ale o sterowaniu przejść z jednych stanów (sterowanych) do innych. Jest to więc sterowana wędrówka w przestrzeni termodynamicznej po pewnym torze, mniej lub więcej cyklicznym, a potem... rozdzielenie tego toru lub zniknięcie (np. podział komórki lub jej śmierć)? Tu stajemy przed pytaniem o jakiej właściwie przestrzeni termodynamicznej mówimy, czy organizmu, czy komórki, czy gatunku, czy też atomów i molekuł tworzących organizm. Okazuje się, że musimy zdecydować się na opis cząstkowy, w którym wydzielimy układ badany (np. komórkę) i jego system pamięciowy oraz otoczenie. Cała pamięć musi być zakodowana w formie odpowiedniego sterowania, także równania ruchu (przejścia od stanu do stanu) muszą tę pamięć i sterowanie zewnętrzną zawierać. Układ wykonuje pewien cykl pracy, jak cykl pracy maszyny matematycznej, po którym następuje zatrzymanie: rozpad układu (podział, śmierć). Chodzi oczywiście o układ jako strukturę, a nie o konkretne atomy i molekuły, które ze względu na szybkości metabolizmu nieustannie wymieniają się z otoczeniem. Dochodzimy zatem do wniosku, że teoria układów żywych musi przypominać raczej teorię automatów [35] niż zwykłą termodynamikę znanych układów fizycznych czy chemicznych. Zwykła, tradycyjna termodynamika do takiego opisu nie nadaje się zupełnie, natomiast można przypuścić, że właśnie naszkicowana wyżej uogólniona termodynamika, termodynamika sterowania, mogłaby spełnić takie zadanie, oczywiście po odpowiednim rozwinięciu i dostosowaniu. Byłaby więc to teoria dla skończonego czasu, od pewnej chwili początkowej do końcowej, z zadaną pamięcią i zadanym zachowaniem się otoczenia, włącznie z warunkami początkowymi. Układ działa tak długo jak długo nie wyczerpie swej pamięci (zapasu negentropii), wtedy następuje jego śmierć (przejście do stanu termicznego), albo gdy nastąpi „bifurkacja” na dwa układy, rozdzielenie, rodzaj eksplozji, która już się nie mieści w ramach tego opisu, chyba, że zastosujemy rodzaj przestrzeni Focka dla osobników, „biologiczną teorię pola”.

Nie wchodząc w dalsze rozwinięcie tych myśli, które wkracza już znacznie poza ramy tej pracy, chciałbym tylko zauważyć, że procesy

stochastyczne w biologii nie mogą być wobec powyższego procesami Markowa, bez pamięci. Jest to rzecz oczywista i od dawna próbowano stworzyć odpowiedni eperat metemstyczny do tego celu, jak np. „dziedziczna dynamika” (hereditary dynamics) Volterry, polegająca na równaniach całkowych i różniczkowo-całkowych [36] s. 188 (książka ta wyszła po raz pierwszy w 1927 r. po hiszpańsku, a w 1929 r. po angielsku), albo równania z wyższymi pochodnymi i równanie różniczkowo-różnicowe [37], a także wiele typów niemarkowskich równań stochastycznych rozwiniętych w badaniach fizycznych i matematycznych, a także technicznych (literatura w tej dziedzinie jest bardzo obszerna, ale są to przeważnie badania ad hoc). Jest to przedmiot zbyt obszerny, aby omawiać go tutaj. Podam tylko bardzo prosty schemat ideowy procesu z pamięcią, znacznie upraszczający realne zagadnienie występujące w biologii. Założymy mianowicie dla uproszczenia, że chodzi o dyskretny skończony rozkład prawdopodobieństwa zależny od dyskretnego czasu o skoku 1, czasu zaczynającego się w chwili $t = 0$

$$(i = 1, \dots, N), \quad p_i(n) \geq 0, \quad \sum_{i=1}^N p_i(n) = 1, \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (44)$$

Uogólniony dyskretny proces Markowa rzędu $k = 1, 2, \dots$ (k-proces) możemy obecnie zdefiniować w następujący sposób: zadajemy k początkowych rozkładów prawdopodobieństwa $p_i(0) \dots, p_i(k-1)$ i określamy:

$$p_i(k) = \sum_{\alpha=1}^k \lambda_{\alpha} \sum_{i_1, \dots, i_{\alpha}}^N L_i^{i_1 \dots i_{\alpha}} p_{i_1}(k-1) p_{i_2}(k-2) \dots p_{i_{\alpha}}(k-\alpha), \quad (45)$$

gdzie:

$$\lambda_{\alpha} > 0, \quad \sum_{\alpha=1}^k \lambda_{\alpha} = 1, \quad L_i^{i_1 \dots i_{\alpha}} \geq 0, \quad \sum_{i=1}^N L_i^{i_1 \dots i_{\alpha}} = 1. \quad (46)$$

Wielkość λ_{α} możemy nazwać wagami statystycznymi α -tej składowej procesu, a macierz $L_i^{i_1 \dots i_{\alpha}}$ prawdopodobieństwem przejścia od stanów $p_{i_1}(k-1) \dots p_{i_{\alpha}}(k-\alpha)$ do stanu $p_i(k)$ (jej składowe są odpowiednimi prawdopodobieństwami warunkowymi). Następnie określamy kolejno dla $m = 1, 2, \dots$

$$p_i(k+m) = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \sum_{i_1 \dots i_{\alpha}} L_i^{i_1 \dots i_{\alpha}} p_{i_1}(k+m-1) \dots p_{i_{\alpha}}(k+m-\alpha). \quad (47)$$

Kombinując pojęcie dyskretnego k -procesu Markowe z ideami Volterry [36] możemy napisać dla ciągłego k -procesu stochastycznego (z pamięcią rzędu k (dla ciągłej zmiennej x) może to być punkt, skończenie wymiarowej rozmierności różniczkowej

$$\begin{aligned} \varphi(x, t) = \sum_{\alpha=1}^k \lambda_{\alpha} \int_{\Omega} dy_1 \dots \int_{\Omega} dy_{\alpha} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^t d\tau_{\alpha} L(x, y_1, \dots, y_{\alpha}, \tau_1, \dots, \tau_{\alpha}) \\ \varphi(y_1, t-\tau_1) \varphi(y_2, t-\tau_2) \dots \varphi(y_{\alpha}, t-\tau_{\alpha}). \end{aligned} \quad (48)$$

gdzie:

$$\int_{\Omega} L(x, y_1, \dots, y_{\alpha}, \tau_1, \dots, \tau_{\alpha}) dx = 1, L(\dots) \geq 0. \quad (49)$$

Równanie (48) daje nieliniowe równanie całkowe dla ewolucji układu, istotnie zależne od historii. W tym przypadku nawet dla $\alpha=1$ otrzymujemy zależność ewolucji od historii, liniowego typu, podobnie jak równanie badane głównie przez Volterę [36]. Dla biologii jednak nieliniowość wydaje się istotna (ze względu na rozliczne sprzężenie zwrotne, tj. na semoregulację układu). Poza tym napisaliśmy równanie w tak ogólnej formie, aby pokazać pewne podobieństwo formalne do „metryki informacji” (42). Tę ostatnią bowiem możemy napisać w postaci:

$$S(x+dx, x) = (g_{ij}(x) + g_{ijk}(x)dx^k + g_{ijkl}(x)dx^k dx^l + \dots) dx^i dx^j \quad (50)$$

i potraktować wyrażenie w nawiasie jako uogólniony tensor metryczny zależny od kierunku w sposób niejednorodny tzn. nielokalny (zależny istotnie od odległości od x , tj. dx). Możemy to sobie wyobrazić poglądowo w ten sposób, że poruszając się od punktu x po geodezyjnej, najpierw mamy metrykę riemannowską $g_{ij}(x)$, a potem coraz silniej anizotropowe metryki finslerowskie (które możemy lokalnie ujednorodnić). Być może na tej drodze dałoby się z jednej strony nawiązać do teorii geodezyjnych C z e n c o w a [33], a z drugiej do wspomnianych wyżej nieliniowych i „pamiętliwych” równań ruchu. Rozstrzygnięcie tych spraw wymaga dalszych badań.

Na tym kończymy rozważania, które w tytule pracy nie obiecywały niczego więcej jak perspektywy zastosowania w biologii. Perspektywy to jeszcze deale, ale dają one przynajmniej pewien kierunek do dalszej pracy, a także nadzieję na dyskusję ze specjalistami różnych dziedzin, od matematyki po biologię, których pomoc wydaje się istotna dla dalszego postępu.

Meszynopis wpłynął do Redakcji 7 X 1980

LITERATURA

- [1] Truesdell C., Rational thermodynamics, McGraw-Hill, New York 1969.
- [2] Carethéodory C., Math. Ann., 67, 355 (1909).
- [3] Boyling J. B., Comm. Math. Phys., 10, 52 (1969).
- [4] Boyling J. B., Proc. Roy. Soc. London A, 329, 35 (1972).
- [5] Hermann R., Geometry, Physics and Systems, Dekker, New York 1975.
- [6] Mrugała R., Rep. Math. Phys., 14, 414 (1978).
- [7] Ingarden R. S., Rep. Math. Phys., w druku.
- [8] Callen H. B., Thermodynamics, Wiley, New York 1960.
- [9] Abraham R., Marsden J. E., Foundations of Mechanics, 2nd ed., Benjamin-Cummings, Reading, Mass., 1978.
- [10] Synge J. L., Phil. Trans. Roy. Soc., A 226, 31 (1926).
- [11] Whittaker E. T., Dynamika analityczna, PWN, Warszawa 1959.
- [12] Jaynes E. T., Phys. Rev., 106, 602 (1957).
- [13] Ingarden R. S., Bull. Acad. Polon. Sci. MPh, 11, 541 (1963).
- [14] Ingarden R. S., Fortschr. Phys., 13, 755 (1963).
- [15] Ingarden R. S., Kossakowski A., Ann. Phys. N.Y., 89, 451 (1975).
- [16] Kullback S., Information Theory and Statistics, Wiley, New York 1959.
- [17] Ingarden R. S., Mem. Sagami Inst. Tech., 12, 83 (1978).
- [18] Ingarden R. S., Kawaguchi M., Sato Y., Rep. Math. Phys., w druku.
- [19] Pfaffenhuber E., Statist. J., Phys., 16, 69 (1977).
- [20] Schögl F., Ann. Phys. (N.Y.), 45, 155 (1967).
- [21] Schögl F., J. Phys. Soc. Japan, 26 Suppl., 215 (1969).
- [22] Ingarden R. S., Urbanik K., Acta Phys. Polon., 21, 281 (1962).
- [23] Ingarden R. S., Janyšek H., Rep. Math. Phys., w druku.
- [24] Lebediew N. N., Funkcje specjalne i ich zastosowanie, PWN, Warszawa 1957.
- [25] Abramowitz M., Stegun I. A., Handbook of Mathematical Functions, NBS, Washington 1964.
- [26] Miller J. C. P., Tables of Weber Parabolic Cylinder Functions, H. M. Stationary Office, London 1955, tłum. rosyj., Wyczytelnij Centr A.N., SSSR, Moskwa 1968.
- [27] Karpow K. A., Czistowa E. A., Tablice funkcji Webersa, t. III, Wyczytelnij Centr A.N., SSSR, Moskwa 1968.

- [28] Ingarden R. S., Jaworski W., Bull. Acad. Polon. Sci. Ph., w druku.
- [29] Ingarden R. S., Bull. Acad. Polon. Sci. Ph., w druku.
- [30] Ingarden R. S., Kawaguchi T., Koszakowski A., Janysek H., Tensor, w druku.
- [31] Nikolis G., Prigogine I., Selforganisation in Nonequilibrium Systems, Wiley 1977, tłum. ros. Mir, Moskwa 1979.
- [32] Ingarden R. S., Proc. Symp. Diff. Geom., Budapest 1979.
- [33] Czencow N. N., Statisticheskiye reshenia i optymalnyje wywody, Nauka, Moskwa 1972.
- [34] Lehninger A. L., Biochemistry, Worth, New York 1972, tłum. ros. Mir, Moskwa 1976.
- [35] von Neumann J., Theory of Selfreproducing Automata, Univ. of Illinois press, Urbana 1966, tłum. ros. Mir, Moskwa 1971.
- [36] Volterra V., Theory of Functionals and the Integral and Integrodifferential Equations, Dover, New York 1959.
- [37] Bellman R., Cooke K. L., Differential-Difference Equations, Academic press, New York 1963, tłum. ros. Mir, Moskwa 1967.
- [38] Ingarden R. S., Termodynamika statystyczna, UMK, Toruń 1979.

Roman S. Ingarden

GEOMETRICAL FORMULATION
OF STATISTICAL THEORY OF THERMODYNAMICAL PROCESSES
AND ITS APPLICATIONS IN BIOLOGY

S u m m a r y

Recent results on the geometrization of basic thermodynamics are summarized. Special attention is given to the statistical theory of thermodynamical processes. The possible biophysical applications of the theory are discussed.

prof. dr ROMAN S. INGARDEN
Zakład Fizyki Teoretycznej
Instytut Fizyki
Uniwersytetu M. Kopernika
ul. Grudziądzka 6
87-100 Toruń