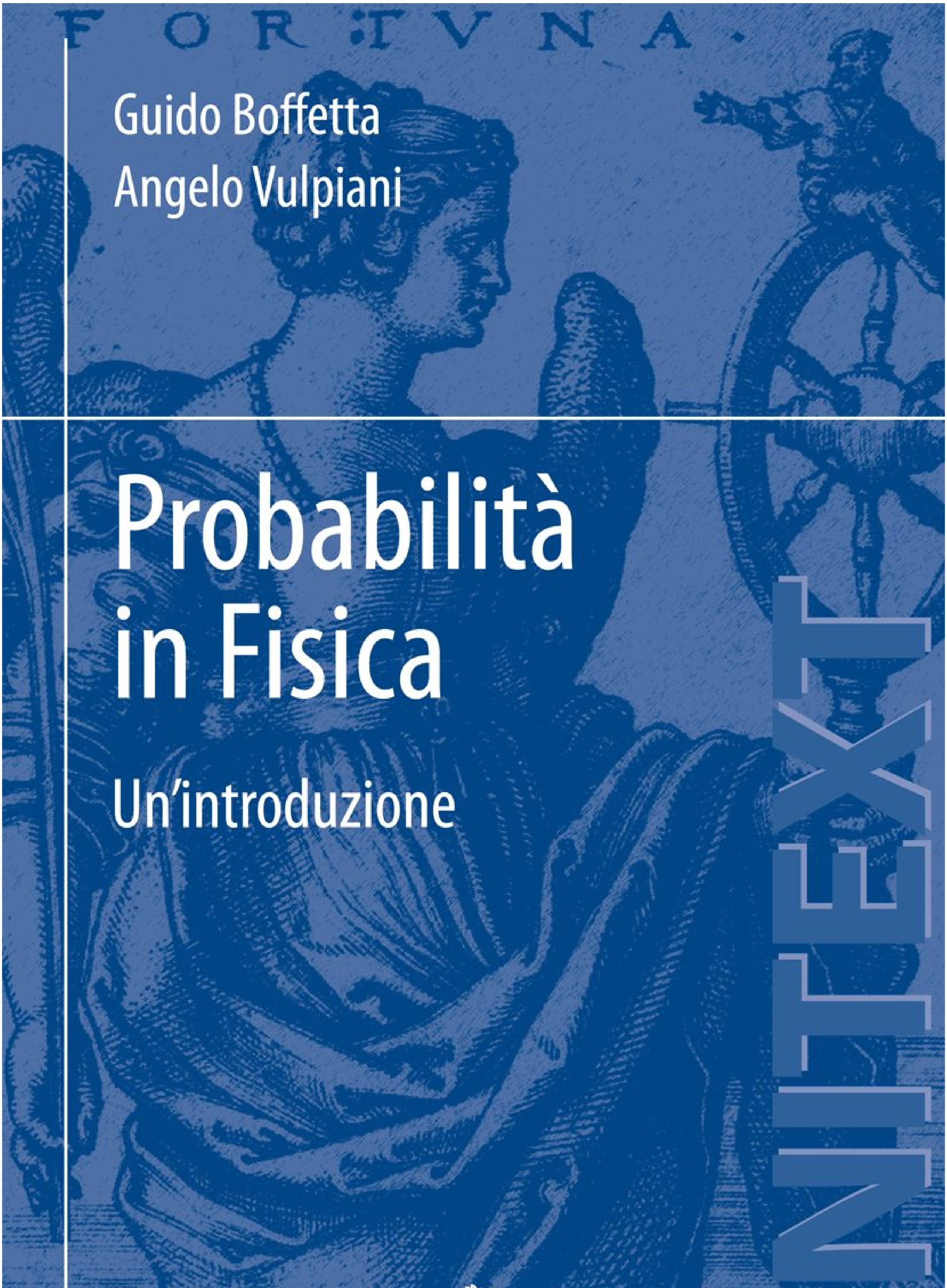

Guido Boffetta
Angelo Vulpiani

Probabilità in Fisica

Un'introduzione

UNITEXT

Springer

Probabilità in Fisica

Guido Boffetta
Angelo Vulpiani

Probabilità in Fisica

Un'introduzione

Springer

Guido Boffetta
Dipartimento di Fisica
Università di Torino

Angelo Vulpiani
Dipartimento di Fisica
Università La Sapienza, Roma

UNITEXT- Collana di Fisica e Astronomia
ISSN versione cartacea: 2038-5730 ISSN elettronico: 2038-5765

ISBN 978-88-470-2429-8 e-ISBN 978-88-470-2430-4
DOI 10.1007/978-88-470-2430-4

Springer Milan Dordrecht Heidelberg London New York

Copertina: Simona Colombo, Milano
Impaginazione: CompoMat S.r.l., Configni (RI)
Stampa: GECA Industrie Grafiche, Cesano Boscone (Mi)

Stampato in Italia

Springer-Verlag Italia S.r.l., Via Decembrio 28, I-20137 Milano
Springer fa parte di Springer Science + Business Media (www.springer.com)

Prefazione

La prima reazione a questo libro potrebbe essere:

Perché un altro libro di probabilità? Perché questo titolo?

Una risposta, non particolarmente originale, è che la probabilità costituisce un linguaggio ed uno strumento tecnico e concettuale ormai ben consolidato la cui importanza difficilmente può essere sopravvalutata. Tanto per non tirarla troppo per le lunghe si può citare il grande J. Clerk Maxwell:

The true logic for this world is the calculus of Probabilities.

Nonostante il calcolo delle probabilità sia presente in quasi tutti i campi della fisica, per nostra esperienza sappiamo che molto spesso gli studenti di fisica presentano gravi lacune (sia tecniche che concettuali) anche su aspetti di base della probabilità. Paradossalmente anche chi si occupa di meccanica statistica a volte non è immune da questi difetti di preparazione. Queste carenze sono dovute, a nostro avviso, all'organizzazione didattica che tipicamente relega la presentazione, spesso frammentaria e che utilizza solo matematica elementare, dei concetti e tecniche di base del calcolo delle probabilità ai primi anni nei corsi di laboratori e qualche cenno nel corso di meccanica statistica. Mentre una trattazione sistematica e più rigorosa è disponibile solo in corsi avanzati (non obbligatori) della laurea specialistica, in genere con un taglio matematico o fisico-matematico.

Anche sui punti fondamentali, come la legge dei grandi numeri ed il teorema del limite centrale, è facile imbattersi con idee vaghe (se non errate) sulla reale validità dei risultati. Tra le tante possiamo citare la ridicola affermazione (attribuita a Poincaré[1]) che circola sulla diffusa presenza della funzione gaussiana in molti fenomeni, ammantata di una non necessaria aura di mistero:

Gli sperimentali pensano sia un teorema matematico, mentre i matematici lo credono un fatto sperimentale.

[1] Ci rifiutiamo di credere che il grande scienziato possa aver detto, se non con intento scherzoso, una tale stupidaggine.

Questo diffuso disinteresse per la probabilità tra i fisici è per certi aspetti inspiegabile e suona quasi paradossale in quanto i moderni sviluppi della teoria della probabilità sono stati chiaramente ispirati dalla fisica. Anche senza essere esperti di storia delle scienze si può tranquillamente sostenere che nella seconda metà dell'Ottocento il vecchio approccio classico alla probabilità non aveva possibilità di sviluppo, sia per problemi interni, ma soprattutto per mancanza di applicazioni serie. Sono stati proprio gli stimoli provenienti dalla fisica, a cominciare con lo sviluppo della meccanica statistica da parte di J.C. Maxwell e L. Boltzmann, ed il moto browniano (con A. Einstein, M. Smoluchowski e P. Langevin) che hanno permesso lo sviluppo moderno del calcolo della probabilità e la teoria dei processi stocastici.

In fisica il calcolo delle probabilità ha un ruolo centrale e questo per diversi motivi. Oltre a quelli ovvi (analisi dei dati) possiamo elencare:

- chiarire alcuni aspetti fondamentali della meccanica statistica, ad esempio: il significato matematico degli insiemi statistici, l'importanza dei tanti gradi di libertà coinvolti negli oggetti macroscopici, il principio di massima entropia (tanto spesso citato a sproposito);
- districarsi nell'apparente dicotomia tra la descrizione deterministica (in termini di equazioni differenziali) della fisica classica e l'uso di approcci probabilistici;
- orientarsi nei problemi di modellizzazione di fenomeni "complessi", ad esempio quelli che coinvolgono gradi di libertà con tempi caratteristici molto diversi.

Lo schema del libro è il seguente:

- La Prima Parte (Capitoli 1, 2 e 3) è costituita da un'*Introduzione generale alla probabilità*. Particolare enfasi è dedicata alla probabilità condizionata, alle densità marginali ed ai teoremi limite (legge dei grandi numeri, teorema del limite centrale e teoria delle grandi deviazioni). Alcuni esempi sono introdotti con lo scopo esplicito di evidenziare come molti risultati della meccanica statistica non sono altro che applicazioni di aspetti generali del calcolo delle probabilità.
- Nella Seconda Parte (Capitoli 4, 5 e 6) presentiamo i *Concetti fondamentali dei processi stocastici*. Dopo una discussione del moto Browniano, introduciamo le catene di Markov ed i processi stocastici la cui densità di probabilità è regolata dall'equazioni di Fokker- Planck. Due brevi parentesi, sul metodo Montecarlo e l'uso delle equazioni differenziali stocastiche per i modelli climatici, danno un'idea dell'importanza applicativa dei processi stocastici in fisica.
- La Terza Parte (Capitoli 7, 8 e 9) è una *Selezione di argomenti avanzati*: analisi dei sistemi deterministici caotici in termini probabilistici; generalizzazione del teorema del limite centrale per variabili con varianza infinita (funzioni stabili di Lévy); rilevanza delle distribuzioni non gaussiane nei processi di diffusione. Discutiamo infine alcuni dei molti aspetti dell'entropia, dalla meccanica statistica, alla teoria dell'informazione, al caos deterministico. Inutile dire che la scelta degli argomenti di questa terza parte è dettata in gran parte dagli interessi degli autori.

Per completezza in ogni capitolo abbiamo incluso alcuni esercizi e proposto semplici esperimenti numerici.

L'Appendice è divisa in due parti: la prima metà è un sillabo che contiene definizioni e concetti di base, ed è stata inserita alla fine del libro per non appesantire il testo con materiale che per qualche lettore è sicuramente superfluo. Nella seconda parte discutiamo tre argomenti interessanti, anche se in parte un po' a margine della fisica: un'applicazione (tecnicamente elementare ma con conseguenze non banali) della probabilità alla genetica; la statistica degli eventi estremi ed un'applicazione (al limite del lecito) del calcolo delle probabilità alla distribuzione dei numeri primi.

Infine, sono riportate le soluzioni degli esercizi.

I prerequisiti richiesti al lettore sono solo la matematica di base a livello universitario, per intendersi derivate, integrali, serie, calcolo combinatorio elementare e trasformate di Fourier.

Il primo ringraziamento è per Luca Peliti che ci ha incoraggiato in questo progetto con suggerimenti e consigli che hanno migliorato il libro. Stefano Berti, Massimo Cencini, Fabio Cecconi, Filippo De Lillo, Massimo Falcioni, Giacomo Gradenigo, Miguel Onorato, Davide Vergni e Dario Villamaina hanno letto parti del testo suggerendo miglioramenti, a loro tutti il nostro grazie. Un ringraziamento particolare ad Alessandro Sarracino ed Umberto Marini Bettolo Marconi che hanno scovato molti punti poco chiari, refusi ed errori.

Torino e Roma, ottobre 2011

Guido Boffetta
Angelo Vulpiani

Indice

1 Introduzione 1

1.1 Un po' di storia: gli albori 1

1.1.1 La probabilità come frequenza 2

1.1.2 La probabilità classica 2

1.1.3 Il paradosso di Bertrand 5

1.2 La teoria della probabilità diventa una scienza matura 7

1.2.1 Il concetto di indipendenza 9

1.2.2 Un altro assioma 10

1.3 Probabilità e mondo reale 11

Esercizi 15

Letture consigliate 15

2 Qualche risultato con un po' di formalismo 17

2.1 Probabilità condizionata 17

2.1.1 Finti paradossi: basta saper usare la probabilità condizionata 19

2.2 Funzioni generatrici: come contare senza sbagliare 23

2.2.1 Funzioni generatrici e processi di ramificazione 24

2.3 Qualche risultato facile ma utile 27

2.3.1 Come cambiare variabile 27

2.3.2 Cosa fare se alcune variabili non interessano 29

2.4 Applicazioni in Meccanica Statistica 30

2.4.1 Dall'insieme microcanonico a quello canonico 30

2.4.2 Densità di probabilità marginali meccanica statistica 31

Esercizi 34

Letture consigliate 36

3 Teoremi Limite: il comportamento statistico di sistemi con tante variabili 37

3.1 La legge dei grandi numeri 37

3.1.1 Qualcosa meglio di Chebyshev: la disuguaglianza di Chernoff 38

3.2 Teorema del limite centrale 40
3.2.1 Cosa succede se le variabili non sono indipendenti? 45
3.3 Grandi Deviazioni 46
3.3.1 Oltre il limite centrale: la funzione di Cramer 48
3.4 Grandi e piccole fluttuazioni in meccanica statistica 50
3.4.1 Teoria di Einstein delle fluttuazioni 51
3.5 Qualche applicazione dei teoremi limite oltre la fisica 54
3.5.1 Legge dei grandi numeri e finanza 54
3.5.2 Non sempre tante cause indipendenti portano alla gaussiana: la distribuzione lognormale 56
Esercizi 58
Letture consigliate 61

4 Il moto Browniano: primo incontro con i processi stocastici 63
4.1 Le osservazioni 63
4.2 La teoria: Einstein e Smoluchowski 64
4.3 La derivazione di Langevin ed il Nobel a Perrin 66
4.4 Un semplice modello stocastico per il moto browniano 69
4.5 Un modello ancora più semplice: il random walk 71
Esercizi 73
Letture consigliate 73

5 Processi stocastici discreti: le catene di Markov 75
5.1 Le catene di Markov 76
5.1.1 La distribuzione di probabilità stazionaria 78
5.1.2 Il ruolo delle barriere: il giocatore in rovina 80
5.2 Proprietà delle catene di Markov 82
5.2.1 Catene di Markov ergodiche 84
5.2.2 Catene di Markov reversibili 86
5.2.3 Il modello di Ehrenfest per la diffusione 87
5.3 Come usare le catene di Markov per scopi pratici: il metodo Monte Carlo 91
5.4 Processi a tempo continuo: la master equation 94
5.4.1 Un esempio: processi di nascita e morte 95
Esercizi 96
Letture consigliate 98

6 Processi stocastici con stati e tempo continui 99
6.1 Equazione di Chapman-Kolmogorov per processi continui 99
6.2 L'equazione di Fokker-Planck 101
6.2.1 Alcuni casi particolari 104
6.2.2 Soluzioni col metodo delle trasformate di Fourier 105
6.3 L'equazione di Fokker-Planck con barriere 107
6.3.1 Soluzioni stazionarie dell'equazione di Fokker-Planck 108
6.3.2 Tempi di uscita per processi omogenei 110

6.4 Equazioni differenziali stocastiche 114
6.4.1 La formula di Ito 115
6.4.2 Dalla EDS all'equazione di Fokker-Planck 117
6.4.3 Il processo di Ornstein-Uhlenbeck 118
6.4.4 Il moto browniano geometrico 119
6.5 Sulla struttura matematica dei processi Markoviani 119
6.6 Un'applicazione delle equazioni differenziali stocastiche allo studio del clima 120
6.6.1 Le EDS come modelli efficaci 120
6.6.2 Un semplice modello stocastico per il clima 122
6.6.3 Il meccanismo della risonanza stocastica 124
Esercizi 127
Letture consigliate 128

7 Probabilità e sistemi deterministici caotici 129
7.1 La scoperta del caos deterministico 129
7.2 L'approccio probabilistico ai sistemi dinamici caotici 134
7.2.1 Ergodicità 137
7.3 Sistemi caotici e catene di Markov 140
7.4 Trasporto e diffusione nei fluidi 141
7.5 Ergodicità, meccanica statistica e probabilità 144
7.5.1 Ipotesi ergodica e fondamenti della meccanica statistica 144
7.5.2 Il problema ergodico e la meccanica analitica 146
7.5.3 Un risultato inaspettato 147
7.5.4 Teoremi e simulazioni 149
7.5.5 L'ergodicità è veramente necessaria? 150
7.6 Osservazioni finali su caos, ergodicità ed insiemi statistici 151
Esercizi 152
Letture consigliate 153

8 Oltre la distribuzione Gaussiana 155
8.1 Qualche osservazione 155
8.2 Distribuzioni di probabilità infinitamente divisibili e distribuzioni stabili 157
8.2.1 Un esempio dalla fisica 160
8.3 Non sempre i processi di diffusione hanno distribuzione gaussiana . 160
8.3.1 Dispersione relativa in turbolenza 161
8.3.2 Diffusione anomala in presenza di correlazioni temporali lunghe 165
8.3.3 Diffusione anomala in una schiera di vortici 166
8.4 Appendice: la trasformata di Laplace nel calcolo delle probabilità . . 168
Esercizi 170
Letture consigliate 171

9 Entropia, informazione e caos 173
9.1 Entropia in termodinamica e meccanica statistica 173
9.2 Principio di massima entropia: cornucopia o vaso di Pandora? 175
9.3 Entropia ed Informazione 177
9.3.1 Entropia di Shannon 178
9.3.2 Teorema di Shannon-McMillan 179
9.3.3 Entropia e caos 181
9.4 Osservazioni conclusive 183
Esercizi 183
Letture consigliate 184

Appendice. Qualche risultato utile e complementi 187
A.1 Densità di probabilità marginali e condizionate 187
A.1.1 Densità di probabilità condizionata 188
A.1.2 Tre o più variabili 189
A.2 Valori medi 190
A.2.1 Una disuguaglianza spesso utile 190
A.2.2 Valori medi condizionati 191
A.2.3 Dai momenti alla densità di probabilità 191
A.2.4 Cumulanti 192
A.3 Qualche distribuzione notevole 192
A.3.1 Distribuzione binomiale 192
A.3.2 Distribuzione di Poisson 193
A.3.3 Distribuzione χ^2 di Pearson 194
A.3.4 Ancora sulla distribuzione di Poisson 195
A.3.5 Distribuzione multidimensionale di variabili gaussiane 196
A.4 Funzione gamma di Eulero ed approssimazione di Stirling 197
A.4.1 Il metodo di Laplace 198
A.5 Il contributo di un grande matematico alla probabilità in genetica: un calcolo elementare 199
A.6 Statistica degli eventi estremi 200
A.7 Distribuzione dei numeri primi: un'applicazione (al limite del consentito) della teoria della probabilità 203
Letture consigliate 205

Soluzioni 207

Indice analitico 229

4

Il moto Browniano: primo incontro con i processi stocastici

Il moto Browniano è il primo e più studiato esempio di *processo stocastico*. Con questo termine si intende l'evoluzione temporale di un sistema che non obbedisce a leggi puramente deterministiche. La caratteristica principale di un processo stocastico, a differenza dei sistemi deterministici, è che la traiettoria del sistema non è determinata solamente dalle condizioni iniziali[1]. Nel caso dei processi stocastici dalla stessa condizione iniziale evolvono diverse traiettorie caratterizzate da una distribuzione di probabilità.

4.1 Le osservazioni

Lo studio del moto Browniano inizia con le osservazioni del botanico scozzese Robert Brown del 1827. Brown ha dato contributi fondamentali alla biologia, tra i quali la scoperta del nucleo cellulare, ma paradossalmente il suo nome è divenuto famoso per il riconoscimento dell'origine prettamente fisica del fenomeno che porta il suo nome.

Durante l'estate del 1827, Brown studiando il ruolo del polline nel processo di fecondazione delle piante, osserva che i grani di polline (di pochi micron di diametro) visti al microscopio mostrano un moto irregolare e incessante. Sicuramente Brown non è stato il primo ad osservare questo fenomeno ma è stato il primo a porsi seriamente la domanda sulla sua origine.

Nel 1828 Brown pubblica un libretto dal titolo "A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies" sulle sue osservazioni dell'estate precedente, nel quale mostra che l'origine del moto non "è dovuta a correnti nel fluido o alla

[1] Vero è che anche un sistema deterministico, per esempio certe equazioni differenziali ordinarie possono avere una soluzione non unica data la condizione iniziale. Ad esempio l'equazione differenziale $dx/dt = x^{1/3}$ con la condizione iniziale $x(0) = 0$ ha due soluzioni: $x(t) = 0$ e $x(t) = (2t/3)^{3/2}$. La non unicità è dovuta alla non validità della condizione di Lipschitz in $x = 0$.

Boffetta G., Vulpiani A.: Probabilità in Fisica. Un'introduzione.
DOI 10.1007/978-88-470-2430-4_4,

sua evaporazione, ma è proprio delle particelle stesse". Brown considera quindi altre particelle, sia di polline che altre di origine organica e quindi anche di origine inorganica (ad esempio polvere ottenuta dal vetro) e per tutte trova lo stesso tipo di comportamento. Il grande merito di Brown è infatti non tanto quello di aver osservato il moto browniano, ma quello di averlo fatto uscire dall'ambito puramente biologico e di inquadrarlo correttamente come fenomeno fisico.

Il lavoro di Brown suscitò interesse ed una serie di possibili ipotesi sull'origine del moto osservato, in parte generate dall'uso della terminologia ambigua "active molecules" nel suo libretto. Per rispondere a queste ipotesi e per chiarire l'origine non biologica del fenomeno, Brown scrive una seconda memoria l'anno successivo. Passato l'interesse iniziale, il lavoro di Brown fu a lungo trascurato, anche se suscità comunque l'interesse di M. Faraday che ripetè l'esperimento confermando le osservazioni di Brown. Nella seconda metà del XIX secolo si iniziò a pensare correttamente che all'origine del moto Browniano vi fossero gli urti con le molecole del fluido. In particolare il padovano Giovanni Cantoni suggeriva nelle conclusioni di un suo articolo che:

> ... il moto browniano ci fornisce una delle più belle e dirette dimostrazioni sperimentali dei fondamentali principi della teoria meccanica del calore, manifestando quell'assiduo stato vibratorio che esser deve e nei liquidi e nei solidi ancor quando non si muta in essi la temperatura.

Verso la fine del secolo il fisico francese Louis-Georges Gouy fece una serie di esperimenti molto precisi e sistematici sul moto browniano, variando temperatura e viscosità del fluido e le dimensioni dei grani. Da questi esperimenti ricavò, tra l'altro, che il moto è più attivo a temperature maggiori, viscosità minori e per particelle più piccole, mentre la natura chimica delle particelle non ha importanza. Gouy si rende anche conto che il moto browniano è in apparente contraddizione col secondo principio della termodinamica secondo il quale non si può estrarre lavoro da una sola sorgente di calore. Il moto del grano di polline mostra infatti che le molecole del fluido possono compiere del lavoro, anche se solo in modo erratico. Queste difficoltà vengono anche riconosciute da Poincaré, il quale nel 1904 commenta che il moto browniano:

> ... è l'opposto del principio di Carnot: per vedere il mondo andare all'indietro non è necessaria la vista estremamente fine del diavoletto di Maxwell, ma è sufficiente un microscopio.

4.2 La teoria: Einstein e Smoluchowski

La svolta fondamentale nello studio del moto browniano avviene all'inizio del XX secolo con i contributi teorici di Einstein e di Smoluchowski e con la riformulazione seguente di Langevin. Questi lavori segnano la nascita della teoria dei processi stocastici.

Nell'*annus mirabilis* 1905 il 26-enne Einstein, ancora dipendente del famoso ufficio brevetti di Berna, pubblica 5 lavori tutti di fondamentale importanza per lo sviluppo della fisica. Due articoli segnano la nascita della relatività ristretta; l'articolo sull'effetto fotoelettrico, per il quale Einstein otterrà il premio Nobel nel 1921, pone le basi della meccanica quantistica; un articolo riguarda le dimensioni delle molecole e infine il primo articolo sul moto browniano.

Al confronto dei pilastri della fisica moderna della relatività e meccanica quantistica, gli articoli sulle dimensioni molecolari e sul moto browniano possono sembrare minori. In realtà l'interesse di Einstein in questo campo era altrettanto nobile e fondamentale, in quanto motivato dalla volontà di dimostrare l'esistenza degli atomi. Bisogna infatti ricordare che all'inizio del XX secolo la realtà degli atomi non è ancora completamente accettata e trova ancora molti oppositori. Tra i più famosi ricordiamo Mach ed il premio Nobel della chimica Ostwald (che paradossalmente ha introdotto il termine di mole accreditandosi tra i fondatori della chimica fisica moderna). Come scrive nella sua autobiografia scientifica, Einstein voleva *trovare fatti che potessero garantire il più possibile l'esistenza degli atomi*. Lo scopo del suo lavoro è enunciato chiaramente all'inizio dell'articolo del 1905:

> In questo articolo sarà mostrato che, in accordo con la teorica cinetica molecolare del calore, corpi di dimensioni visibili al microscopio sospesi in un liquido sono dotati di movimenti di tale ampiezza da poter essere facilmente osservati.

In altre parole, il moto browniano diventa per Einstein un "microscopio naturale" per osservare direttamente il mondo atomico.

Il risultato fondamentale del lavoro di Einstein del 1905 è l'espressione, nota come relazione di Einstein-Smoluchowski, del coefficiente di diffusione del grano di polline in termini di quantità del mondo microscopico, in particolare il numero di Avogadro N_A. Abbiamo quindi, come detto, una relazione matematica che lega il mondo macroscopico (il grano di polline) al mondo microscopico non osservabile (le molecole). Negli anni successivi Einstein pubblica ancora un paio di lavori sul moto browniano in cui richiama esplicitamente l'attenzione del lettore sulle quantità giuste da misurare. In particolare Einstein osserva che la velocità media del grano in un intervallo di tempo τ non è una buona osservabile in quanto il valore è inversamente proporzionale a $\sqrt{\tau}$ e ciò spiega le difficoltà sperimentali di ottenere una stima della velocità del grano da confrontare con la teoria. L'osservabile "giusta" da misurare, suggerisce Einstein, è lo spostamento quadratico medio della particella che risulta proporzionale al tempo tramite il coefficiente di diffusione.

Smoluchowski pubblica il suo primo lavoro sul moto browniano nel 1906, citando il lavoro di Einstein che è:

> ...in perfetto accordo con quanto ho ottenuto qualche anno fa con un ragionamento completamente diverso, più semplice, diretto e forse più convincente di quello di Einstein.

Il ragionamento di Smoluchowski è basato su un approccio al problema in termini di teoria cinetica (opportunamente semplificata) in cui il processo microscopico di urto del grano con le molecole viene spogliato dai dettagli fisici e viene rimpiazzato con un processo random semplice. L'urto viene cioè considerato un evento casuale, simile al lancio di una moneta. In questo modo Smoluchowski ottiene un'espressione del coefficiente di diffusione identica a quella di Einstein (a parte una piccola imprecisione nel fattore numerico).

Concludiamo questa breve introduzione storica ricordando che la legge di Einstein-Smoluchowski era stata anche ricavata dal fisico australiano William Sutherland che pubblicò un lavoro sempre nel 1905, qualche mese prima di Einstein. Il motivo per il quale il contributo di Sutherland è tuttora poco noto non è completamente chiaro, ma probabilmente tra le cause gioca un ruolo non trascurabile il fatto che all'inizio del '900 la fisica teorica era essenzialmente tedesca mentre il mondo anglosassone, cui Sutherland apparteneva, era più avanzato nella fisica sperimentale. Sicuramente va anche tenuto conto che, tra gli altri possibili fattori, non deve essere stato facile per un bravo fisico "qualsiasi" competere per una scoperta simultanea con un gigante della scienza quale Einstein.

4.3 La derivazione di Langevin ed il Nobel a Perrin

Nel 1908 Paul Langevin propone una derivazione indipendente del risultato di Einstein e Smoluchowski con un metodo che fornisce il primo esempio di *equazione differenziale stocastica*. La derivazione di Langevin è semplice ed illuminante pertanto la riportiamo qui di seguito.

Il ragionamento di Langevin parte da un modello dinamico in cui le forze che agiscono sul grano di polline sono di due tipi: una forza macroscopica e sistematica (deterministica) dovuta all'attrito col fluido e una forza stocastica microscopica dovuta all'urto con le molecole. La legge di Newton per il grano si scrive quindi (per semplicità scriviamo qui solo la componente in una direzione)

$$m\frac{dv}{dt} = -6\pi a\mu v + \xi \tag{4.1}$$

dove m ed a sono la massa ed il raggio del grano (assunto di forma sferica), $v = dx/dt$ la sua velocità istantanea e μ è la viscosità del fluido. Il primo termine a destra nella (4.1) è la forza (detta di Stokes) di attrito di un corpo sferico che si muove in un fluido, mentre ξ rappresenta la forza dovuta agli urti delle molecole.

Se trascuriamo ξ possiamo integrare la (4.1) e otteniamo che la velocità tende a zero, a causa dell'attrito, con un tempo caratteristico di rilassamento che vale $\tau = m/(6\pi\mu a)$. Per un grano di un micron posto in acqua a temperatura ambiente questo tempo di Stokes è molto breve, $\tau = O(10^{-7})$ secondi, ma è comunque molto grande rispetto ai tempi tipici di urti con le molecole che sono $O(10^{-11})$ secondi. Pertanto possiamo assumere che sui tempi caratteristici del grano la forza ξ sia un rumore scorrelato nel tempo ed indipendente dalla posizione del grano. Moltiplicando la

(4.1) per x e mediando su molti urti si ottiene

$$\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2\rangle - \langle v^2\rangle = -\frac{1}{2\tau}\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle + \frac{1}{m}\langle x\xi\rangle. \tag{4.2}$$

L'ultimo termine rappresenta la correlazione tra la posizione del grano x e la forza dovuta all'impatto delle molecole. Per i motivi spiegati in precedenza, possiamo ragionevolmente supporre che gli urti delle molecole non dipendano dalla posizione del grano e quindi, siccome abbiamo urti in tutte le direzioni, in media avremo $\langle x\xi\rangle = 0$.

A questo punto, il passo cruciale della derivazione è di supporre che il grano sia in equilibrio termodinamico con le molecole. Notiamo che questa è una assunzione molto forte, vista la grande differenza di dimensioni tra il grano e le molecole, ma è proprio grazie a questa ipotesi ardita di Einstein che si riesce a risolvere il problema. Formalmente, questa ipotesi implica che possiamo applicare il principio di equipartizione dell'energia al grano e e scrivere $\langle v^2\rangle = k_BT/m$. In questo modo l'equazione (4.2) diventa un'equazione differenziale elementare per la variabile $\langle x^2\rangle$ che integrata dà (assumendo che la posizione iniziale sia $x(0) = 0$):

$$\langle x^2(t)\rangle = \frac{2k_BT}{m}\tau^2\left[\frac{t}{\tau} - (1 - e^{-t/\tau})\right]. \tag{4.3}$$

Nel limite di tempi lunghi rispetto al tempo di rilassamento, $t \gg \tau$, nella soluzione (4.3) sopravvive solo il primo termine e si ottiene

$$\langle x^2(t)\rangle = \frac{2k_BT}{m}\tau t = 2Dt. \tag{4.4}$$

Questa è la *legge diffusiva* per il moto browniano: la particella in media non si sposta, $\langle x\rangle = 0$, perché riceve tanti urti da destra come da sinistra. Viceversa lo spostamento *quadratico* medio (che essendo un quadrato non risente del segno) non è nullo e cresce linearmente col tempo[2].

La costante di proporzionalità D in (4.4) si chiama il *coefficiente di diffusione* ed è espresso dalla relazione di Einstein-Smoluchowski come

$$D = \frac{k_BT}{6\pi a\mu}. \tag{4.5}$$

L'importanza della relazione (4.5) è che collega la quantità macroscopica D, determinabile da osservabili sperimentali come spiegato sopra, con quantità microscopiche quali la costante di Boltzmann k_B ed il numero di Avogadro $N_A = R/k_B$ (R è la costante dei gas). In altre parole la (4.5) lega in modo non ambiguo il mondo microscopico (le molecole) col mondo macroscopico (il grano) e permette di deter-

[2] Un modo semplice di comprendere la fenomenologia del moto browniano è quello di versare una goccia di colorante in un bicchiere d'acqua. Facendo attenzione a non agitare l'acqua ed aspettando abbastanza a lungo osserveremo che la posizione del centro della macchia non cambia (cioè $\langle x\rangle = 0$) ma l'area della macchia cresce nel tempo. Se la misurassimo scopriremmo che l'area cresce in modo proporzionale a t, come previsto dalla (4.4).

minare una quantità del primo (il numero di Avogadro) con una misura del secondo (il coefficiente di diffusione). Il punto cruciale della derivazione è che al granello di polline viene chiesto di obbedire, simultaneamente, sia all'idrodinamica macroscopica (legge di Stokes) che alla teoria cinetica (equipartizione) e pertanto fornisce un ponte con il mondo delle molecole. Da questa apparente contraddizione, ardita e geniale idea di Einstein e Smoluchowski, nasce la certezza definitiva della correttezza dell'ipotesi atomica.

Nel 1908 il fisica francese Jean Baptiste Perrin realizzò una serie di esperimenti quantitativi sul moto browniano allo scopo di verificare l'esattezza delle ipotesi molecolari della derivazione di Einstein e misurare il valore del numero di Avogadro. Per i suoi esperimenti Perrin utilizza delle emulsioni di gommagutta trattata con alcool e centrifugata per ottenere dei granuli di diametro noto. Questi vengono osservati per mezzo di un microscopio ad immersione che aumenta la risoluzione e permette un migliore controllo della temperatura. Utilizzando grani di diametro molto diverso, come indicato nella Tabella 4.1 e anche di altri materiali, Perrin ottiene una serie di valori per il numero di Avogadro vicini tra loro e compatibili con il valore determinato con altri metodi. Conclude Perrin che:

> Questa notevole concordanza prova l'accuratezza rigorosa della formula di Einstein e conferma in modo clamoroso la teoria molecolare.

La verifica sperimentale della teoria di Einstein convinse anche gli ultimi scettici sulla realtà degli atomi. Per le sue ricerche sulla natura molecolare della materia Perrin riceve il premio Nobel per la fisica nel 1926. La storia delle sue ricerche sul moto Browniano è raccontata nel libro *Gli Atomi* la cui lettura è fonte preziosa di idee e conoscenze per ogni studente di fisica.

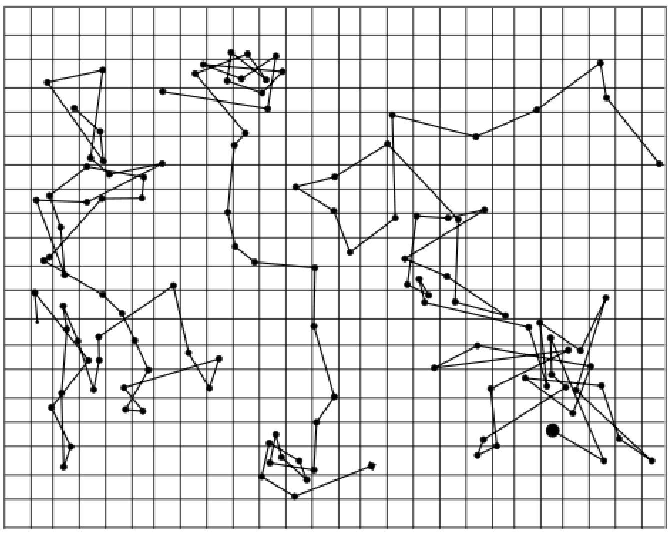

Fig. 4.1 Tracce di tre particelle colloidali di raggio 0.52 μm come viste al microscopio da Perrin. La spaziatura della griglia vale 3.2 μm e le posizioni sono mostrate ogni 30 secondi

Tab. 4.1 Lista della determinazione del numero di Avogadro N_A da parte di Perrin a partire da esperimenti di moto browniano con diverse classi di grani

Natura dell'emulsione	*raggio dei grani* (μm)	*massa dei grani* ($g/10^{15}$)	$N_A/10^{22}$
gommagutta	0.212	48	69.5
gommagutta	0.367	246	68.8
gommagutta	0.50	600	80
mastice	0.52	650	72.5
mastice	5.50	750000	78

4.4 Un semplice modello stocastico per il moto browniano

La derivazione di Langevin ha il pregio della semplicità e spiega l'origine fisica della legge diffusiva (4.4). Questa può essere ottenuta in modo formale usando la teoria dei processi stocastici a tempo continuo. È possibile farsi un'idea dell'approccio con la teoria dei processi stocastici per mezzo di un semplice modello a tempi discreti.

Consideriamo un modello in una dimensione in cui il grano di polline può muoversi lungo l'asse x. Ad ogni tempo discreto $t = n\Delta t$, la posizione e la velocità del grano saranno date dalle quantità x_n e v_n che evolvono secondo le regole stocastiche

$$x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t \tag{4.6}$$

$$v_{n+1} = a v_n + b w_n \tag{4.7}$$

dove a e b sono costanti che verranno determinate in modo consistente. La (4.7) è la versione discreta della (4.1) in cui il primo termine rappresenta l'evoluzione deterministica e il secondo la forza stocastica dovuta alle molecole. Le variabili casuali w_n vengono assunte indipendenti ad ogni passo e distribuite secondo una gaussiana normalizzata, $N(0,1)$ usando la notazione del Capitolo 3.

Assumiamo che la velocità iniziale sia distribuita normalmente, cioè la sua densità di probabilità è gaussiana con media $\langle v_0 \rangle$ e varianza σ_0^2 e indichiamo questa distribuzione con $N(\langle v_0 \rangle, \sigma_0)$, avremo che dopo un passo v_1 sarà ancora distribuita normalmente (la combinazione lineare di variabili gaussiane è infatti gaussiana) con $N(\langle v_1 \rangle, \sigma_1)$. Usando la (4.7) abbiamo

$$\langle v_1 \rangle = a \langle v_0 \rangle$$

mentre

$$\langle v_1^2 \rangle = a^2 \langle v_0^2 \rangle + b^2 \langle w_0^2 \rangle + 2ab \langle v_0 w_0 \rangle = a^2 \langle v_0^2 \rangle + b^2.$$

Ripetendo il calcolo ad n generico otteniamo

$$\langle v_n \rangle = a^n \langle v_0 \rangle \tag{4.8}$$

mentre per $\sigma_n^2 = \langle v_n^2 \rangle - \langle v_n \rangle^2$ abbiamo

$$\sigma_{n+1}^2 = a^2 \sigma_n^2 + b^2. \tag{4.9}$$

Assumiamo ora che $0 < a < 1$ pertanto per $n \to \infty$ abbiamo $\langle v_n \rangle \to 0$ mentre dalla (4.9) si ottiene

$$\lim_{n\to\infty} \sigma_n^2 = \frac{b^2}{1-a^2} \equiv \langle v^2 \rangle. \tag{4.10}$$

Pertanto la velocità v_n del grano al tempo n è distribuita gaussianamente e tende velocemente alla distribuzione asintotica $N(0, \langle v^2 \rangle)$. Infatti possiamo riscrivere la (4.9) per la distanza dal valore asintotico $\delta_n = \sigma_n^2 - b^2/(1-a^2)$ come $\delta_{n+1} = a^2 \delta_n$.

In termini fisici, il valore di a definisce un tempo caratteristico oltre il quale la distribuzione della velocità diventa praticamente stazionaria. Pertanto, essendo interessati al moto del grano su tempi "lunghi", è ragionevole assumere la distribuzione di velocità data da quella asintotica $N(0, \langle v^2 \rangle)$ e studiare solo il cammino casuale, o *random walk*, descritto dalla (4.6). Dopo n passi lo spostamento del grano sarà dato da

$$\Delta_n = x_n - x_0 = \Delta t \sum_{j=0}^{n-1} v_j$$

con ovviamente $\langle \Delta_n \rangle = 0$ mentre per lo spostamento quadratico

$$\langle \Delta_n^2 \rangle = (\Delta t)^2 \sum_{j=0}^{n-1} \langle v_j^2 \rangle + 2(\Delta t)^2 \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-j-1} \langle v_j v_{j+k} \rangle.$$

Per il secondo termine, osserviamo che vale $\langle v_j v_{j+k} \rangle = a^k \langle v^2 \rangle$ (infatti moltiplicando la (4.7) per v_n e mediando si ha $\langle v_n v_{n+1} \rangle = a \langle v^2 \rangle$; moltiplicando invece per v_{n-1} mediando e usando il risultato precedente si ottiene invece $\langle v_{n-1} v_{n+1} \rangle = a^2 \langle v^2 \rangle$ e così via). Ricordando che vale $\sum_{k=1}^{N} a^k = a(1-a^N)/(1-a)$, otteniamo

$$\langle \Delta_n^2 \rangle = (\Delta t)^2 n \langle v^2 \rangle + 2(\Delta t)^2 \langle v^2 \rangle \frac{a}{1-a} \left[n - \frac{1-a^n}{1-a} \right].$$

Ora fissiamo i valori dei coefficienti a e b in base a considerazioni di consistenza. Per $b = 0$, la (4.7) deve essere la versione discreta della (4.1) con $f = 0$, cioè $dv/dt = -v/\tau$. Al primo ordine in Δt deve essere quindi $v(t + \Delta t) - v(t) = -v(t)\Delta t/\tau = v_{n+1} - v_n = a v_n$ e pertanto

$$a = 1 - \frac{\Delta t}{\tau}$$

mentre dalla (4.10) avremo

$$b = \sqrt{\frac{2\Delta t \langle v^2 \rangle}{\tau}}.$$

Possiamo ora calcolare il coefficiente di diffusione definito dalla (4.4). Nel nostro caso si ottiene

$$D = \lim_{n\to\infty} \frac{\langle \Delta_n^2 \rangle}{2n\Delta t} = \tau \langle v^2 \rangle \,. \tag{4.11}$$

Il tempo caratteristico τ è dato dalla formula di Stokes $\tau = m/(6\pi\mu R)$ (R è il raggio della particella e μ la viscosità del fluido), mentre il valore di $\langle v^2 \rangle$ è determinato dall'equipartizione dell'energia $\langle v^2 \rangle = k_B T/m$, come descritto nel capitolo precedente. Sostituendo nella (4.11) ritroviamo la formula di Einstein-Smoluchowski

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu R} \,. \tag{4.12}$$

Questa derivazione, seppure molto semplificata, mantiene comunque le importanti proprietà del moto diffusivo e permette di comprendere alcuni aspetti fondamentali. In particolare impariamo che siccome la distribuzione delle velocità v_n converge rapidamente alla distribuzione asintotica, possiamo riottenere lo stesso risultato (4.12) considerando direttamente solo l'equazione per il random walk (4.6) con una distribuzione delle velocità v_n data (Gaussiana).

Alcuni dettagli del modello usato (ad esempio la gaussianità della w_n) sono inessenziali. Il lettore può controllare con facili calcoli (vedi gli Esercizi) che assumendo la (4.6) ove v_n abbia una distribuzione di probabilità $p_n(v)$ e correlazioni che decadono velocemente, allora

$$\frac{\langle (x_n - x_0)^2 \rangle}{2n} \to_{n\to\infty} \frac{\langle v^2 \rangle}{2} \Delta t^2 + \sum_{j=1}^{\infty} \langle v_j v_0 \rangle \Delta t^2 \,.$$

Inoltre, assumendo la (4.7) con $\{w_n\}$ variabili indipendenti distribuite secondo una distribuzione di probabilità $g(w)$, le (4.8) ed (4.9) sono ancora valide e per $n \to \infty$, $p_n(v) \to p(v)$, non gaussiana, soluzione dell'equazione

$$p(v) = \int p(v') g(w) \delta(v - av' - bw) dv' dw \,.$$

4.5 Un modello ancora più semplice: il random walk

Come detto in precedenza, nel modello (4.6-4.7) le velocità raggiungono velocemente la distribuzione asintotica ed il problema si *disaccoppia*, nel senso che si può considerare l'evoluzione della posizione (4.6) in una distribuzione di velocità assegnata.

Per illustrare meglio questo concetto, consideriamo una versione ulteriormente semplificata nel quale la velocità può assumere solo 2 valori discreti: $v_n = +v$ e $v_n = -v$. Chiaramente la posizione del grano x_n che evolve secondo la (4.6) si muoverà su una serie discreta di punti distanziati da $\Delta x = v\Delta t$. Se prendiamo come origine il punto di partenza del grano (cioè $X(0) = 0$), la sua posizione dopo un tempo $t = n\Delta t$

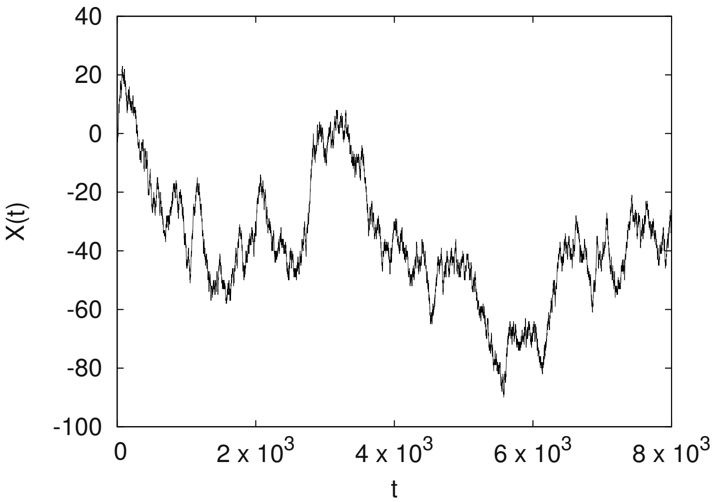

Fig. 4.2 Una realizzazione di $n = 8000$ passi di un random walk con $\Delta x = \Delta t = 1$ con $X(0) = 0$

sarà

$$X(t) = \Delta t \sum_{i=1}^{n} V_i .$$

La probabilità $p_t(X = x)$ di trovare il grano nella posizione $x = k\Delta X$ al tempo $t = n\Delta t$ sarà data dalla probabilità $p_n(k)$ di fare $(n+k)/2$ salti con $V_i = +v$ e $(n-k)/2$ salti con $V_i = -v$ sul totale di n salti. Ovviamente l'ordine con cui vengono fatti i salti positivi e negativi non importa e quindi abbiamo

$$p_t(x) = \frac{1}{2^n} \binom{n}{\frac{n+k}{2}} .$$

Per grandi valori di n e k, cioè dopo un gran numero di passi possiamo utilizzare l'approssimazione di Stirling $\log n! \simeq n \log(n) - n$ ed ottenere, ritornando alle variabili fisiche:

$$p_t(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{4.13}$$

pertanto la posizione del grano avrà una distribuzione Gaussiana con valor medio nullo e varianza data $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$ con

$$D = \frac{1}{2} v^2 \Delta t \,.$$

Il coefficiente di diffusione D è ancora nella forma (4.11) cioè il prodotto della varianza della velocità per un tempo di decorrelazione (che in questo caso vale $\Delta t/2$).

Osserviamo ancora che i risultati di questo capitolo confermano quanto discusso nel Capitolo 3 a proposito del TLC per cui la distribuzione Gaussiana (4.13) appare in modo molto generale.

Esercizi

4.1. Consideriamo una variante del modello di moto Browniano a tempo discreto discusso nella Sezione 4.4

$$v_{n+1} = av_n + z_n \ , \ x_{n+1} = x_n + v_n$$

ove $|a| < 1$ e le $\{z_n\}$ sono i.i.d. a media nulla con densità di probabilità $p_Z(z)$ nota e non gaussiana:

a) assumendo che per $n \to \infty$ la densità di probabilità di v_n non cambi, mostrare che v_n non è gaussiana;
b) mostrare che nel limite $n \gg 1$ la densità di probabilità di x_n è gaussiana e $< x_n^2 >\simeq 2Dn$, calcolare D.

4.2. Si consideri il processo stocastico a tempo discreto

$$x_{n+1} = ax_n + z_n$$

ove $|a| < 1$ e le $\{z_j\}$ sono i.i.d. con densità di probabilità $p_Z(z)$ nota, che per $|z| \to \infty$ decada a zero rapidamente in modo tale che esistano tutti i momenti.

Mostrare che nel limite $n \to \infty$ la densità di probabilità di x_n tende ad una funzione limite, discutere il rate di convergenza.
Suggerimento: utilizzare le funzioni caratteristiche ed i cumulanti.

Letture consigliate

I lavori di Einstein sul moto browniano sono stati tradotti in inglese e raccolti nel volume:

A. Einstein, *Investigation on the Theory of the Brownian Motion* (Dover Publications, 1956).

Un classico sul moto browniano (e non solo) purtroppo quasi introvabile in italiano:

J. Perrin, *Les Atomes* (Alcan, 1913); traduzione italiana *Gli Atomi* (Editori Riuniti, 1981).

L'articolo originale di Langevin:

P. Langevin, "Sur la theorie du mouvement brownien", C. R. Acad. Sci. (Paris) **146**, 530 (1908); tradotto in inglese su Am. J. Phys. **65**, 1079 (1997).

Per una rassegna, in parte anche storica, sul moto browniano con una dettagliata analisi dei lavori di Einstein, Smoluchowski e Perrin si veda:

S. Chandrasekhar, "Stochastic problems in physics and astronomy", Rev. Mod. Phys. **15**, 1 (1943).