DUE PAROLE SUL MOTO BROWNIANO.

Angelo VULPIANI

To develop the skill of correct thinking is in the first place to learn what you have to **disregard**. *In order to go on, you have to know what to leave out: this is the essence of effective thinking* (K. Gödel, 15 marzo 1972)

Un po' di storia.

Nel 1827, il botanico scozzese Robert Brown osservò al microscopico che i grani di polline posti in sospensione in acqua presentavano un moto rapido ed irregolare. Dapprima, si ritenne che il fenomeno fosse legato alla natura organica dei grani di polline; ben presto, però, ci si rese conto che lo stesso fenomeno si manifestava anche per piccole particelle di vetro o pietra. Dopo una iniziale scarsa attenzione da parte dei fisici, e qualche tentativo (presto abbandonato) di interpretazione per mezzo di correnti e differenze di temperature del fluido ospite, ci si rese conto della rilevanza del problema e della sua connessione con la termodinamica. In particolare, si notò come la velocità del moto cresceva all' aumentare della temperatura ed al diminuire della grandezza dei grani, mentre diminuiva aumentando la viscosità del fluido. La dipendenza della velocità dei grani dalla temperatura suggeriva una possibile relazione del moto browniano con la teoria cinetica del calore. D'altro canto, si doveva escludere una spiegazione semplicistica del moto irregolare dei grani come effetto degli urti con una molecola del fluido; infatti anche la più piccola delle particelle osservabili è sempre di gran lunga più pesante della singola molecola e quindi il singolo urto non potrebbe dare effetti osservabili.

A questo punto è giunto il contributo rivoluzionario di Einstein e Smoluchowski, la teoria venne poi rielaborata da Langevin per mezzo di equazioni differenziali stocastiche (usando una terminologia moderna). In poche parole, seguendo l' impostazione di Langevin (e non quella originaria di Einstein e Smoluchowski che presenta maggiori difficoltà di esposizione), l'idea è la seguente. Il moto del grano di polline è determinato da due forze:

a) quella di attrito con il fluido

b) quella impulsiva, data dagli urti con le molecole.

Il contributo a) è facilmente determinabile dalla legge di Stokes e, se si assume il grano di polline sferico, vale $-6\pi\eta R\mathbf{v}$ ove η è la viscosità del fluido, R il raggio della particella e $\mathbf{v}$ la sua velocità. In presenza del solo contributo a), un grano di massa m si dovrebbe fermare in un tempo dell'ordine di $m/(6\pi\eta R)$. Utilizzando i parametri in gioco di un fluido comune (come l'acqua) a temperatura ambiente un grano di polline di un micron di raggio dovrebbe praticamente fermarsi in un tempo dell'ordine di 10^{-7} secondi, intervallo certo piccolo ma ben maggiore dei tipici tempi molecolari (dell'ordine di $10^{-12} - 10^{-11}$ secondi).

Per quanto riguarda il contributo b), si assume (in termini moderni) che esso sia descritto da un processo gaussiano, con un'opportuna varianza (ottenibile dalla teoria cinetica), e con correlazione temporale nulla. L'ipotesi di gaussianità e correlazione nulla è fisicamente giustificabile con il fatto che il rapporto tra il tempo tipico del contributo del termine di Stokes e quello microscipico è molto grande (ordine $10^4 - 10^5$).

Una volta formalizzato il fenomeno in questo modo, il gioco è fatto: si riesce ad ottenere la legge di Einstein-Smoluchowski sulla diffusione

$$< \mathbf{x}(t)^2 > \simeq 6Dt \tag{1}$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \tag{2}$$

ove $\mathbf{x}(t)$ è lo spostamento subito dalla particella al tempo t, k_B è la costante di Boltzmann legata al numero di Avogadro N_A ed alla costante $\mathcal{R}$ dei gas: $k_B = \mathcal{R}/N_A$. Il fattore 6 nella definizione di D nella (1) è convenzionale (perchè siamo in 3 dimensioni, in una dimensione ci sarebbe 2).

L'importanza della legge di Einstein-Smoluchowski è nel fatto di legare la grandezza D, connessa con quantità macroscopiche, osservabili con esperimenti relativamente semplici (la quantità $< \mathbf{x}(t)^2 >$), con il numero di Avogadro. La determinazione di N_A dalla misura di D e l'accordo numerico con il valore ottenuto in modo indipendente chiuse definitivamente l'accesa polemica sulla reale esistenza degli atomi tra Boltzmann da una parte, e la scuola energetista (capeggiata da Ostwald e Mach) dall'altra.

Dov' è il punto geniale? Nello studio dei grani di polline è stato ipotizzato che per la forza ci siano due contributi uno di tipo macroscopico ed uno di origine microscopica. Inoltre il termine macroscopico è a sua volta dato dalla legge di Stokes nella quale interviene la viscosità. Insomma, al povero granello di polline è stato chiesto qualcosa di apparentemente contraddittorio (l'idea geniale di Einstein e Smoluchowski): comportarsi in modo tale da essere in accordo, allo stesso tempo, sia con la teoria cinetica che con l'idrodinamica, e da questo ardito "bootstrap" nasce la certezza definitiva sulla correttezza dell'ipotesi atomica.

È a questo complicato intreccio che si deve il fatto che il moto browniano, uno dei capitoli fondamentali della fisica moderna, sia stato poco capito, ed addirittura frainteso come incompatibile con la seconda legge della termodinamica, da importanti filosofi della scienza:

Hence the second law of thermoynamics is continually violated, and that to a considerable extent, in any sufficiently small group of molecules belonging to a real body. (Popper)

Feyrabend nel suo famoso libro *Contro il Metodo* arriva ad inventare un moto perpetuo usando una singola molecola e sostenere che il secondo pricipio della termodinamica è pertanto errato. Ovviamente era ben noto sia a Maxwell che a Boltzmann il fatto che la seconda legge della termodinamica vale per oggetti macroscopici e non per sistemi con pochi gradi di libertà. Ad onor del vero, Feyrabend si riscatta (almeno parzialmente) dopo poche pagine intuendo (anche se in modo confuso) il sottile intreccio tra macroscopico e microscopico presente nel moto browniano

Nel corso di questo procedimento, la teoria fenomenologica fu incorporata nel contesto più ampio della fisica statistica in modo tale che la condizione di coerenza fu violata: soltanto allora fu possibile allestire un esperimento cruciale (investigazione di Svedberg e Perrin).

Il fatto essenziale da sottolineare è la "fortunata" separazione tra le scale in gioco nei due livelli, cioè il fatto che la massa del grano di polline è molto più grande delle singole molecole e il tempo di rilassamento tipico dato dalla legge di Stokes è molto più grande dei tempi di collisione molecolari. Senza questa separazione di scale, il moto browniano semplicemente non esisterebbe, perchè non sarebbe altro che il moto di una molecola tra le tante; inoltre non sarebbe facile (forse impossibile?) formulare un teoria statistica come quella dell'equazione differenziale stocastica di Langevin.

Una trattazione (semplificata) seguendo Langevin

Le equazioni differenziali stocastiche richiedono la conoscenza di un po' di tecnica matematica non elementare, comunque è possibile discutere l'approccio di Langevin con una variante a tempo discreto che non richiede nessun particolare strumento tecnico. Per semplicità di notazione consideriamo il caso unidimensionale ed indichiamo con x_n e v_n la posizione e la velocità della particella browniana al tempo $n\Delta t$, la regola stocastica è la seguente:

$$x_{n+1} = x_n + cv_n \tag{3}$$

$$v_{n+1} = av_n + bw_n \tag{4}$$

ove a, b e c sono costanti, vedremo dopo come sceglierle in modo consistente, per ora diciamo che $0 < a < 1$.

Assumiamo che le variabili $\{w_n\}$ siano indipendenti e distribuite $N(0, 1)$ cioè la loro densità di probabilità è una gaussiana a media nulla e varianza 1, inoltre v_0 è $N(< v_0 >, \sigma_0^2)$ ed è indipendente da $\{w_n\}$. Ricordando il noto risultato che la combinazione lineare di variabili gaussiane è ancora una variabile gaussiana abbiamo che v_1 è $N(< v_1 >, \sigma_1^2)$, $< v_1 >$ e σ_1^2 si ottengono facilmente dalla (4), ricordando che $< w_0 >= 0$ e $< w_0^2 >= 1$:

$$< v_1 >= a < v_0 > \ , \tag{5}$$

$$< v_1^2 >= a^2 < v_0^2 > +b^2 < w_0^2 > +2ab < v_0 w_0 >= a^2 < v_0^2 > +b^2 \tag{6}$$

è facile ripetere il calcolo ad ogni n:

$$< v_{n+1} >= a < v_n > \ \rightarrow \ < v_n >= a^n < v_0 > \ ; \tag{7}$$

$$< v_{n+1}^2 >= a^2 < v_n^2 > +b^2 \ ; \tag{8}$$

$$\sigma_{n+1}^2 = a^2 \sigma_n^2 + b^2 \ \ , \tag{9}$$

ove $\sigma_n^2 =< v_n^2 > - < v_n >^2$.

È facile mostrare che per $n \to \infty$ si ha

$$\sigma_n^2 \to \sigma_\infty^2 = \frac{b^2}{(1-a^2)} =< v^2 > \tag{10}$$

introducendo la variabile $\delta_n = \sigma_n^2 - \sigma_\infty^2$, la (9) può essere riscritta nella forma

$$\delta_{n+1} = a^2 \delta_n \quad \to \quad \delta_n = a^{2n} \delta_0 \tag{11}$$

$$\sigma_n^2 = \sigma_\infty^2 + a^{2n}\delta_0 = \sigma_\infty^2 + a^{2n}(\sigma_0^2 - \sigma_\infty^2) \ . \tag{12}$$

Quindi la v_n è distributa $N(< v_n >, \sigma_n^2)$ con $< v_n >$ e σ_n^2 date dalla (7) e (12), notare che quando $n \to \infty$, $< v_n > \to 0$ e $\sigma_n^2 \to \sigma_\infty^2 =< v^2 >$; detto a parole la densità di probabilità della variabile v_n diventa praticamente stazionaria dopo un tempo 4, 5 volte un tempo caratteristico $\tau_c = 1/|\ln a|$.

Veniamo ora all'equazione (3) per lo spostamento ed assumiamo che all'istante iniziale la variabile velocità sia $N(0, < v^2 >)$, questo è molto sensato perchè come abbiamo visto il rilassamento è rapido.

$$\Delta_n = x_n - x_0 = c \sum_{j=0}^{n-1} v_j \tag{13}$$

ovviamente $< \Delta_n >= 0$ e

$$< \Delta_n^2 >= c^2 < \left[\sum_{j=0}^{n-1} v_j \right]^2 >= c^2 \sum_{j=0}^{n-1} < v_j^2 > +2c^2 \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-j-1} < v_j v_{j+k} > \tag{14}$$

notiamo ora che $< v_j v_{j+k} >= a^k < v^2 >$ (basta moltiplicare per v_n la (4) e poi mediare, si ottiene cosi $< v_n v_{n+1} >= a < v^2 >$, analogamente moltiplicando per v_{n-1} la (4) , mediando ed utilizzando il risultato precedente si ha $< v_{n+1} v_{n-1} >= a^2 < v^2 >$ e cosi via). Ricordando che

$$\sum_{k=1}^{N} a^k = \sum_{k=0}^{N} a^k - 1 = \frac{1 - a^{N+1}}{1-a} - 1 = \frac{a}{1-a}(1 - a^N) \tag{15}$$

la (14) diventa

$$< \Delta_n^2 >= c^2 n < v^2 > +2c^2 < v^2 > \frac{a}{1-a}\Big[n - \sum_{j=0}^{n-1} a^{n-j-1}\Big] \tag{16}$$

notiamo che $R_n = \sum_{j=0}^{n-1} a^{n-j-1}$ è una quantità finita al crescere di n.

Ora dobbiammo aggiustare le costanti a , b e c, ovviamente

$$c = \Delta t \ . \tag{17}$$

Consideriamo la (4) con $b = 0$: può essere vista come la versione discreta di un'equazione differenziale

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{\tau} v \tag{18.a}$$

quindi poichè per Δt piccolo si ha $v(t + \Delta t) \simeq v(t) - v(t)\Delta t/\tau$, segue che

$$a \simeq 1 - \frac{\Delta t}{\tau} \tag{18.b}$$

Se vogliamo che $< v^2 >$ sia una quantità finita allora dalla (10) e la (18) segue che b deve essere

$$b \simeq \alpha\sqrt{\Delta t} \ . \tag{19}$$

Ora siamo pronti a calcolare il coefficiente di diffusione

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{< [x(n\Delta t) - x(0)]^2 >}{2n\Delta t} \tag{20}$$

ove ovviamente $t = n\Delta t$. Dalla (16) abbiamo

$$\frac{< \Delta_n^2 >}{n} = c^2 < v^2 > +2c^2 < v^2 > \frac{a}{1-a}(1 - \frac{R_n}{n}) \tag{21}$$

Utilizzando (17,18.b,19,20,21) si ottiene

$$D = \tau < v^2 > \tag{22}$$

Ed ora la fisica!! $< v^2 >$ è determinato dall'equipartizione dell'energia

$$< v^2 >= \frac{k_B T}{m} \tag{23}$$

ove k_B è la costante di Boltzmann ($= \mathcal{R}/N_A$), ove $\mathcal{R}$ è la costante dei gas N_A il numero di Avogrado, T la temperatura del fluido ed m la massa della particella browniana. Il tempo caratteristico τ è dato dalla formula di Stokes per la forza d'attrito su una sferetta che si muove in un fluido viscoso, cioè la (18.a) con

$$\tau = \frac{m}{6\pi\eta R} \tag{24}$$

ove R è il raggio della particella. Abbiamo finalmente la formula di Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad . \tag{24}$$

È opportuno insistere sul fatto che la (23) è solo apparentemente innocua: infatti è stato assunto che la particella browniana (macroscopica) sia soggetta (per la parte "sistematica" del suo moto) alla legge di Stokes ed alla stesso tempo sia in equilibrio statistico con le molecole del fluido.

Note e Bibliografia

- I lavori di A. Einstein sul moto browniano sono stati tradotti in inglese e raccolti nel volume *Investigation on the Theory of the Brownian Motion* (Dover Publ., 1956).

- J. Perrin *Les Atomes* (Alcan, Paris 1913), traduzione italiana *Gli Atomi* (Editori Riuniti, Roma 1981); un classico ingiustamente poco noto e purtroppo quasi introvabile.

- Per un'ottima 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)

- K. Popper *Irreversibility; or Entropy since 1905* British Journ. Phil. of Science **8**, 151 (1958)

- P.K. Feyerabend *Contro il Metodo* (Feltrinelli, Milano 1979) pagine 33 e 34