

Il moto browniano da Einstein a oggi

La teoria dinamica del moto browniano ci offre un filo conduttore entro la scienza fisica, dalla termodinamica statistica del non equilibrio alla teoria quantistica

di Bernard H. Lavenda

Nel 1827, il botanico inglese Robert Brown fu il primo a osservare al microscopio i minuscoli e rapidi moti irregolari di piccoli granelli di polline sospesi nell'acqua, cioè quello che oggi è conosciuto come «moto browniano». Il suo scopritore fu affascinato dal «rapido moto oscillatorio» dei granelli di polline e dal fatto che «l'inaspettata apparente vitalità di queste "molecole" persiste lungamente dopo la morte della pianta». Le prime spiegazioni attribuivano la causa dei moti irregolari alle correnti termiche convettive all'interno del fluido di sospensione; tuttavia, se così fosse, ci si aspetterebbe che il comportamento di una particella sia correlato con quello delle particelle vicine. Le osservazioni però non confermavano quest'idea, anzi il comportamento di una particella appariva indipendente dal suo passato. Questo dilemma fu indubbiamente causa di grande confusione, in un periodo in cui i pilastri della scienza erano fondati sui principi della meccanica classica: l'osservazione che il moto futuro è indipendente da quello passato, e che il moto è incessante, restò inspiegata per quasi un secolo.

Verso la fine dell'Ottocento si era già messo in evidenza che il moto browniano era tanto più rapido quanto più piccole erano le particelle e quanto più bassa la viscosità del fluido. Anche gli aumenti di temperatura provocavano un aumento della frequenza delle oscillazioni, così che in qualche modo la causa del moto doveva essere imputata ai moti termici delle molecole del mezzo. A quei tempi, la teoria cinetica dei gas era già stata sviluppata grazie al lavoro monumentale di James Clerk Maxwell e Ludwig Boltzmann, durante l'ultima metà del diciannovesimo secolo. Da tale teoria era noto che la temperatura di una sostanza è proporzionale all'energia cinetica media di agitazione delle molecole costituenti il mezzo. Se tale moto di agitazione potesse essere in qualche modo trasferito a molecole sufficientemente grandi da essere osservabili con un microscopio, ciò costituirebbe la

prima evidenza diretta della validità della teoria cinetica del calore.

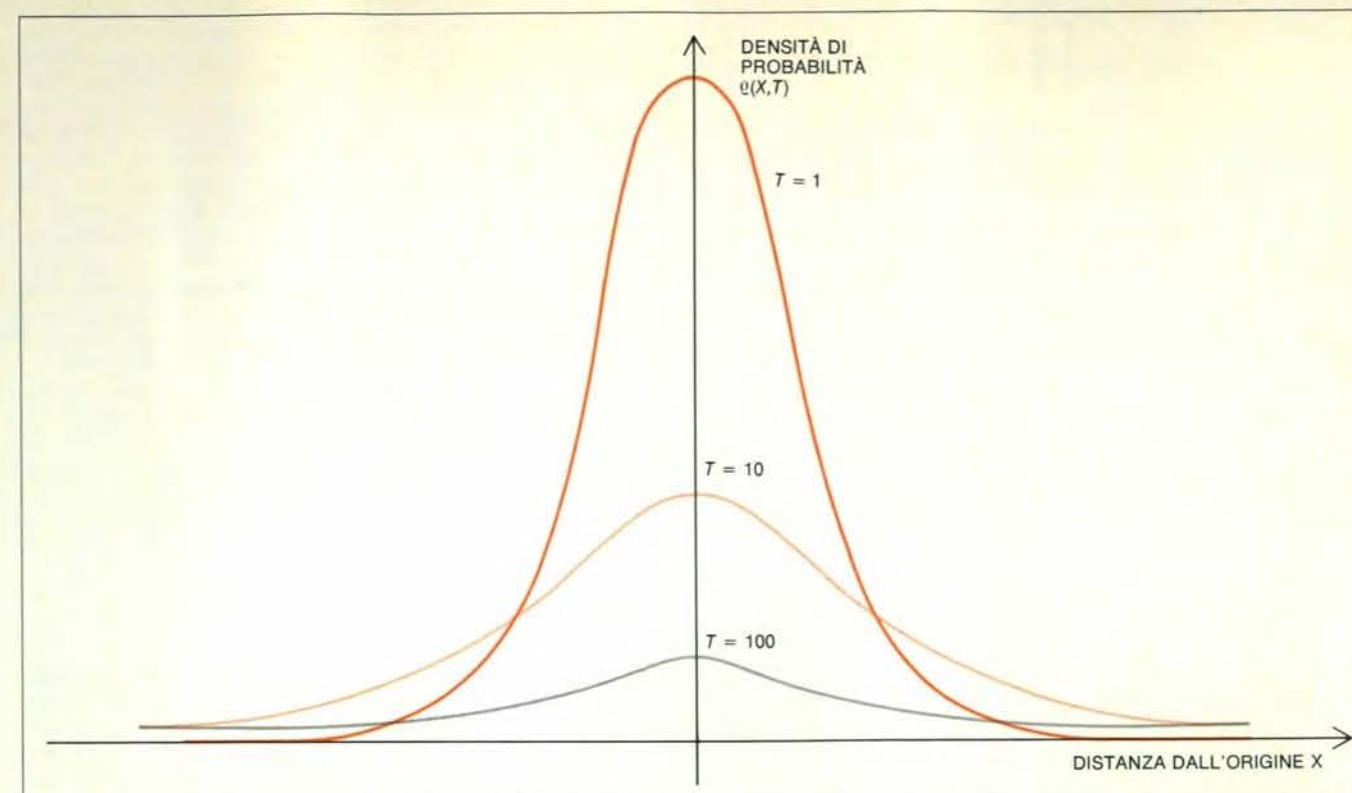
Nel periodo in cui apparve sulla scena Albert Einstein, nel 1905 (lo stesso anno in cui formulò la teoria della relatività ristretta, e in cui spiegò l'effetto fotoelettrico introducendo il concetto di «fotone»), era disponibile una notevole mole di dati sperimentali sul moto browniano. Ciononostante, Einstein era alla ricerca di fatti che comprovasse l'esistenza di atomi di dimensioni definite e non conosceva quel fenomeno; i suoi sforzi lo portarono a prevederne l'esistenza su basi puramente teoriche, e a fornirne la prima teoria quantitativa.

Consideriamo il moto di una particella libera, sulla quale, cioè, non agisce alcun campo di forze esterne: per determinare il moto della particella non basterebbe conoscere gli impulsi che essa riceve in un dato intervallo di tempo, ma occorrerebbe sapere anche la sua velocità iniziale. Per Einstein la conoscenza della velocità iniziale della particella browniana, rispetto a un qualsiasi intervallo di tempo di osservazione, rappresentava un dato insignificante in confronto al numero di urti che la particella riceve nello stesso intervallo di tempo. (In effetti la particella browniana subisce circa 10^{21} collisioni al secondo; quindi l'assunzione di Einstein è ampiamente giustificata.)

Facendo l'ulteriore assunzione di una distribuzione casuale delle posizioni molecolari e prendendo in considerazione intervalli di tempo lunghi rispetto all'intervallo di tempo medio fra due collisioni molecolari successive, Einstein giunse alla formulazione di un'equazione di diffusione, analoga a quella che descrive la conduzione termica, la cui soluzione fornisce la densità di probabilità che una particella browniana occupi una data posizione a un dato istante. Se consideriamo tale funzione nel caso di una particella che si trovi inizialmente nell'origine e si diffonda in una sola direzione, la densità di probabilità si comporta in modo simile a una

goccia di inchiostro che diffonde nel tempo in un bicchiere d'acqua. In altre parole, potremmo immaginare la densità di probabilità come la distribuzione, lungo una direzione dello spazio, di una sostanza estranea introdotta in un mezzo omogeneo, e l'evoluzione di questa densità di probabilità nel tempo come la diffusione della stessa sostanza. Per avvicinarci di più al modello reale, la posizione di un punto rappresentativo della sostanza a ogni dato istante dovrebbe essere descritta da una funzione casuale, associata al moto di ciascuna molecola della sostanza. La traiettoria deve avere necessariamente una forma estremamente complicata e discontinua, il che determina una caratteristica di vitale importanza del moto browniano: la velocità istantanea di un punto che descrive la traiettoria del processo non è definibile!

Comunque, in un intervallo di tempo finito, si può ottenere uno spostamento finito per il fatto che la velocità del punto rappresentativo inverte il suo segno con frequenza infinita, mentre il punto si muove in entrambe le direzioni. Così, dall'osservazione di un grande numero di processi casuali, otteniamo un gran numero di punti rappresentativi che si spostano in maniera erratica, o casuale, come in un movimento a «zig-zag», a causa delle interazioni con le particelle del mezzo. La pendenza di ogni tratto di cammino libero (lo «zig») non è necessariamente uguale a quella di un altro (lo «zag») e, con l'aumentare della frequenza delle interazioni, il «cammino libero medio» della particella diminuisce. Al limite dell'idealizzazione matematica, in cui il cammino libero medio tende a zero, possiamo dire che il vettore spostamento di una particella browniana non è differenziabile in alcun punto; non possiamo cioè definire una velocità per il processo. Conseguentemente, tutto quello che possiamo fare è parlare di una densità di probabilità, che equivale ad avere una densità di punti costituenti una sorta di gas che diffonde. Naturalmente queste particelle



La densità normale o gaussiana rappresenta la quantità $q(X, t) = [4\pi Dt]^{-1/2} \times \exp(-X^2/4Dt)$. Possiamo immaginare un gran numero di particelle simili, affollate nelle immediate vicinanze di $X = 0$ all'istante $t = 0$, che vengono lasciate a se stesse da $t = 0$ in poi. Dopo un tempo t , si stabilisce spontaneamente una distribuzione di particelle tale che il relativo numero di particelle comprese fra X e $X + dX$ è $q(X, t)dX$. Oppure, alternativamente, possiamo considerare come nostro sistema, non un gran numero di particelle simili fra loro ma, piuttosto, una particella singola. Allora $q(X, t)dX$

denota la probabilità che la particella si sia spostata, nel tempo t , in una regione compresa fra X e $X + dX$. Sulla base di questa formula, Einstein calcolò che l'allontanamento medio da $X = 0$ doveva essere $\sqrt{2Dt}$ al tempo t , in cui D è il coefficiente di diffusione. Einstein concluse così che il cammino descritto in media da una particella non è proporzionale al tempo, ma alla radice quadrata del tempo. Ciò deriva dal fatto che gli spostamenti descritti, per esempio durante due intervalli di tempo unitari, «non vanno sempre sommati fra loro, ma altrettanto frequentemente vanno sottratti».

di gas non possono essere né create né distrutte durante il loro moto e ciò equivale a dire che la probabilità si conserva; il valore della probabilità in una certa regione corrisponde al numero di punti che si trovano in quella regione oppure, equivalentemente, corrisponde al tempo che in media ogni «punto browniano» trascorre in quella regione.

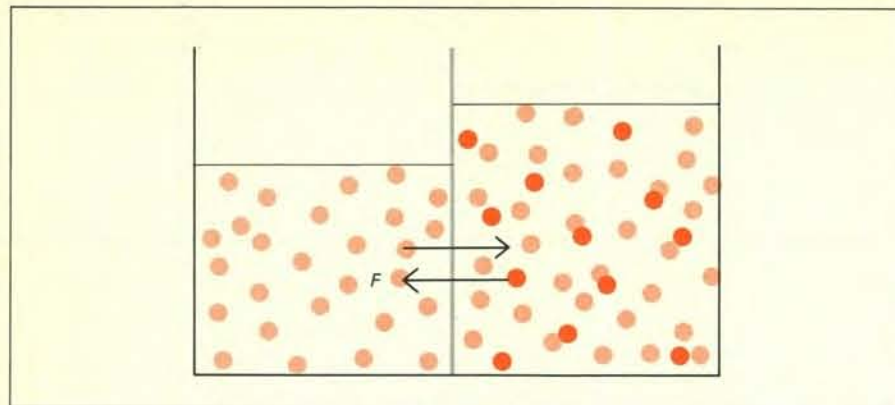
Anche se questa descrizione costituisce un'astrazione limite dei processi che avvengono realmente in natura, è la sola che rende possibile allo stesso tempo l'introduzione di concetti probabilistici e l'interazione della trasmissione di informazione tra passato e futuro. In altre parole, per descrivere il moto browniano, occorre simulare un processo senza «memoria», utilizzando quella che i matematici chiamano proprietà markoviana. Del resto, qualsiasi processo casuale, anche con memoria, può sempre essere decomposto in processi più elementari che godano della proprietà markoviana (ne troverete una prova vivente nella maggior parte delle istituzioni burocratiche esistenti).

Nella teoria di Einstein compare un solo parametro caratteristico - il coefficiente di diffusione - e Einstein derivò una formula in cui esso era espresso in termini del numero di Avogadro e di altre grandezze fisiche che potevano essere

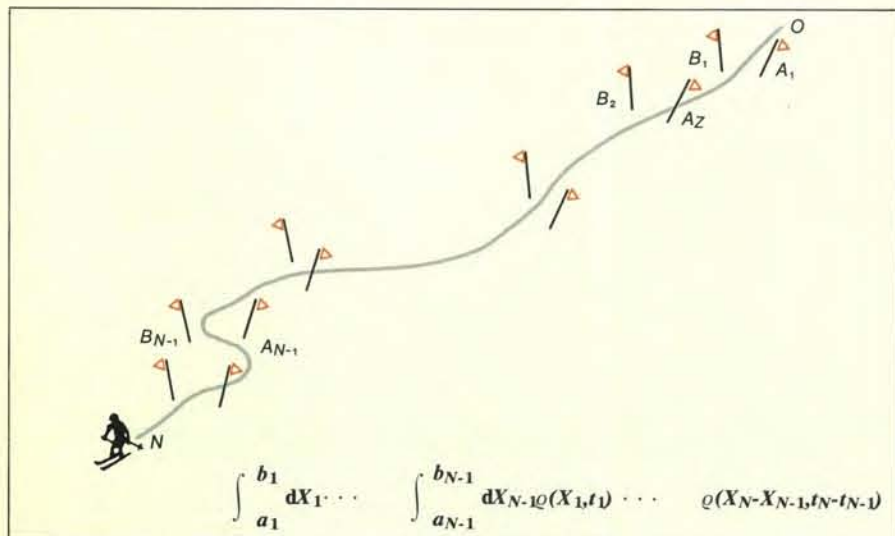
misurate in laboratorio. Einstein suppose che la diffusione delle particelle sospese nel liquido fosse governata da una condizione di «equilibrio dinamico» fra la forza osmotica che tende a spingere le particelle dalle regioni a alta concentrazione alle regioni a bassa concentrazione, e una forza viscosa che tende a ritardare il moto delle particelle. La forza viscosa è proporzionale alla velocità della particella anziché alla sua accelerazione, poiché l'accelerazione iniziale subisce un rapido smorzamento in un mezzo viscoso. Einstein voleva evitare il ricorso alla nozione di velocità ben definita della particella e la novità del suo trattamento consiste nel tentativo di descrivere il moto delle particelle con ragionamenti probabilistici. Infatti l'analisi di Einstein prelude allo sviluppo della teoria matematica dei processi stocastici e l'eleganza del suo procedimento consiste nel fatto che la velocità introdotta con la forza viscosa è puramente virtuale! La formula di Einstein per il coefficiente di diffusione si applica anche quando non è definita alcuna velocità e anche quando vi è una sola particella browniana, per cui non è possibile definire la concentrazione! Allora, semplicemente invertendo la formula di Einstein, era possibile ottenere il numero di Avogadro dalla misura del coefficiente di dif-

fusione di una sospensione colloidale di particelle sferiche di raggio approssimativamente uniforme. Considerando il numero di ipotesi introdotte nella derivazione della formula di Einstein, è veramente notevole che J. Perrin ottenesse un risultato sperimentale in accordo entro il 19 per cento col valore effettivo del numero di Avogadro, dedotto per altre vie.

Tutto ciò che abbiamo detto riguardo alla teoria di Einstein non le rende completa giustizia. Grazie agli sforzi di Einstein venne alla luce che la meccanica statistica era una teoria con implicazioni sperimentali che non potevano essere spiegate dalla termodinamica classica. La teoria delle fluttuazioni inaugurata dalla teoria di Einstein ha dato frutti che solo di recente cominciano a essere presi in considerazione dalle scienze fisiche e matematiche. Durante gli ultimi due decenni è stata sviluppata un'intensa ricerca, che nella scienza matematica va sotto il nome di «studio dei processi stocastici di diffusione». Sono state trovate immediate applicazioni nelle teorie di ottimizzazione dei controlli e del filtraggio dei segnali. Ma applicazioni ancora più ampie alle scienze fisiche e chimiche hanno portato a dimostrare che la teoria del moto browniano può sia costituire le fondamenta



Un esperimento sull'osmosi illustra la situazione di equilibrio «dinamico». Una membrana semipermeabile, permeabile alle molecole di solvente (in colore chiaro) e impermeabile alle molecole di soluto (in colore più intenso), separa due compartimenti: uno contiene molecole di solvente soltanto e l'altro contiene sia molecole di solvente che di soluto. Il gradiente di concentrazione delle molecole di soluto dà luogo a una forza osmotica che agisce nel senso di aumentare il flusso di molecole di solvente nella direzione da sinistra verso destra. Nello stato di equilibrio dinamico, la forza osmotica F_O è bilanciata da una forza uguale ed opposta F_V , che è la forza viscosa che agisce in modo da ritardare il moto delle molecole di solvente. La differenza di livello fra i due compartimenti è uguale alla pressione osmotica del solvente.



Lo slalom (ottenuto con una simulazione al computer) illustra il modo di Wiener di trattare il moto browniano come «somma su tutti i cammini». Sapendo che lo sciatore parte da O e arriva a N , la probabilità che esso passi attraverso ciascuna delle porte, negli istanti di tempo associati, è data dall'integrale multiplo riportato in basso a destra nell'illustrazione, in cui Q è la densità di probabilità visualizzata nell'illustrazione della pagina precedente (cioè la distribuzione trovata da Einstein). È piuttosto intuitivo che, se aumentassimo il numero di ostacoli e se avvicinassimo sempre più i paletti delle porte fra loro, potremmo tracciare il cammino dello sciatore sempre con maggior precisione. Andando al limite, otterremo una misura nello «spazio dei cammini» nota come misura condizionale di Wiener, condizionata dalla nostra conoscenza del fatto che lo sciatore è partito da O ed è arrivato a N .

della termodinamica statistica dei processi di non equilibrio sia (anche se meno rigorosamente, dal punto di vista matematico) fornire un completamento alla formulazione della meccanica quantistica introdotta da Richard P. Feynman mediante i cosiddetti «integrali di cammino». Nel seguito, vogliamo presentare alcune delle nuove e eccitanti prospettive di ricerca chimico-fisica che la teoria del moto browniano ha recentemente aperto.

Sebbene molti studi sulla natura fisico-matematica del moto browniano fos-

sero stati effettuati prima del 1923, in particolare da Einstein, M. Smoluchowski, P. Langevin, J. Perrin e altri, la formulazione matematica completa di quella che è oggi nota come teoria del moto browniano fu presentata da N. Wiener, nel suo ormai famoso lavoro sugli spazi differenziali. Per questo nella letteratura matematica spesso ci si riferisce al moto browniano col nome di «processo Wiener». In quegli anni, Wiener sviluppò un'interpretazione del moto browniano come «somma su tutti i cammini», che

descriviamo qualitativamente. Consideriamo una particella che subisca una serie di spostamenti, tali che l'entità e la direzione di ciascuno di essi sia indipendente dagli spostamenti precedenti. Ora, la probabilità che lo spostamento della particella browniana avvenga fra i due punti a_1 e b_1 è determinata da una funzione di distribuzione che, se la particella ha un moto simile al cammino di un ubriaco, risulta essere proprio la soluzione dell'equazione di diffusione derivata da Einstein. Il problema è determinare qual è la probabilità che, dopo n spostamenti, la particella venga a trovarsi nella zona fra a_n e b_n . Così, la probabilità dipende da un gran numero di altre grandezze aventi distribuzioni preassegnate entro un intervallo di valori. Il problema che ci troviamo di fronte è analogo a quello di uno sciatore che debba affrontare un percorso di slalom (si veda l'illustrazione in questa pagina in basso). La probabilità che l'atleta passi attraverso una porta-ostacolo è data dal prodotto della larghezza della porta per la densità di probabilità, fattore peso che tiene conto sia della mobilità dello sciatore, sia ancora del tempo impiegato dallo sciatore per passare da una porta alla successiva. Se ora osserviamo l'atleta passare attraverso una data porta in un certo istante, potremmo desiderare di conoscere qual è la probabilità che egli passi attraverso un successivo ostacolo dopo un certo lasso di tempo. Se tale intervallo è grande, il fatto che lo sciatore passi o meno attraverso la porta non dovrebbe dipendere dal fatto che noi lo abbiamo visto passare per un'altra porta in un istante precedente. La probabilità totale sarà allora il prodotto delle probabilità individuali e possiamo immaginare che, aumentando il numero di osservazioni sullo sciatore (cioè aumentando il numero degli ostacoli sul suo percorso) e rendendo sempre più piccola la larghezza di ciascuna porta, saremmo capaci di localizzare la traiettoria dello sciatore con sempre maggiore precisione.

La difficoltà risiede nell'andare al limite di osservazioni infinitamente frequenti, e tale è appunto il problema risolto da Wiener. L'indipendenza statistica tra gli eventi può essere rigorosamente mantenuta anche nel caso limite di piccoli intervalli di tempo?

Al limite di intervalli infinitamente piccoli e di ostacoli infinitamente stretti, otteniamo quella che i matematici conoscono come «misura» di Wiener. La misura è proprio il numero che otteniamo facendo il prodotto delle varie probabilità individuali per ogni singolo evento. In più, quando non è richiesta la conoscenza del passaggio dello sciatore attraverso una qualsiasi particolare porta-ostacolo, dobbiamo sommare le probabilità su tutti i punti attraverso i quali lo sciatore potrebbe essere passato. Possiamo ora collegare il problema degli ostacoli dello slalom alla teoria delle misure, sia nella teoria classica, sia in quella quantistica.

In entrambe queste teorie il concetto di probabilità di ottenere un dato risultato in

un esperimento è fondamentale. Le nozioni probabilistiche entrano nella fisica classica a causa della impossibilità di conoscere posizione e velocità di particelle in un sistema macroscopico nel quale la popolazione sia dello stesso ordine di grandezza del numero di Avogadro (circa 10^{23}). Anche se potessimo seguire ciascuna particella singolarmente, le nostre misure eseguite con strumenti macroscopici, pur non introducendo perturbazioni nel moto, potrebbero non rispecchiare il comportamento medio delle singole particelle. In meccanica quantistica, le considerazioni probabilistiche entrano per un'altra ragione: in questo caso abbiamo a che fare con particelle di dimensioni estremamente ridotte (per esempio elettroni), così che qualunque apparecchio di misura usato per rilevarne la posizione introduce una perturbazione inevitabile; le particelle che interagiscono durante la misura, per esempio i fotoni, hanno dimensioni dello stesso ordine di grandezza degli oggetti che vogliamo misurare! Classicamente potremmo chiederci qual è la probabilità P_{ab} che la misura A dia il risultato a e che, nello stesso tempo, la misura B dia il risultato b . In maniera simile, poniamo che P_{bc} sia la probabilità che la misura B dia il risultato b mentre la misura C dia il risultato c ; supponiamo inoltre che P_{abc} sia la probabilità relativa al verificarsi di tutti e tre i risultati: cioè A dà a , B dà b e C dà c .

Allora, se gli eventi fra b e c sono indipendenti da quelli fra a e b (assumendo che le misure A , B , C vengano eseguite in successione temporale con lo stesso ordine), la probabilità è semplicemente il prodotto:

$$P_{abc} = P_{ab} \times P_{bc}.$$

Supponiamo ora di non eseguire la misura B ; la probabilità che A dia a e che C dia c è proprio:

$$P_{ac} = \text{somma su tutti } b (P_{abc}),$$

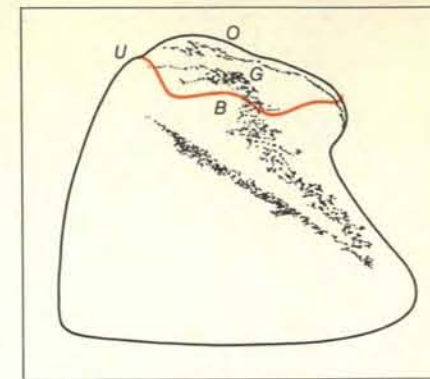
questo poiché la grandezza b deve necessariamente assumere qualche valore fra le misure A e C .

Classicamente questa seconda equazione è corretta, mentre è stato dimostrato che in meccanica quantistica essa è in generale errata. Perché? Abbiamo dovuto ipotizzare che, passando da a a c , B abbia assunto qualche valore definito b . Ora, qualsiasi tentativo di misura disturberebbe il sistema in modo tale da rendere l'equazione errata per la meccanica quantistica. La perturbazione introdotta dall'apparecchio di misura sull'oggetto che deve essere misurato sarebbe sufficiente per trasformare il nostro oggetto in un sistema completamente nuovo dopo la misura! Che la seconda equazione non possa essere vera in meccanica quantistica fu affermato chiaramente per la prima volta da Werner Heisenberg col suo famoso principio di indeterminazione.

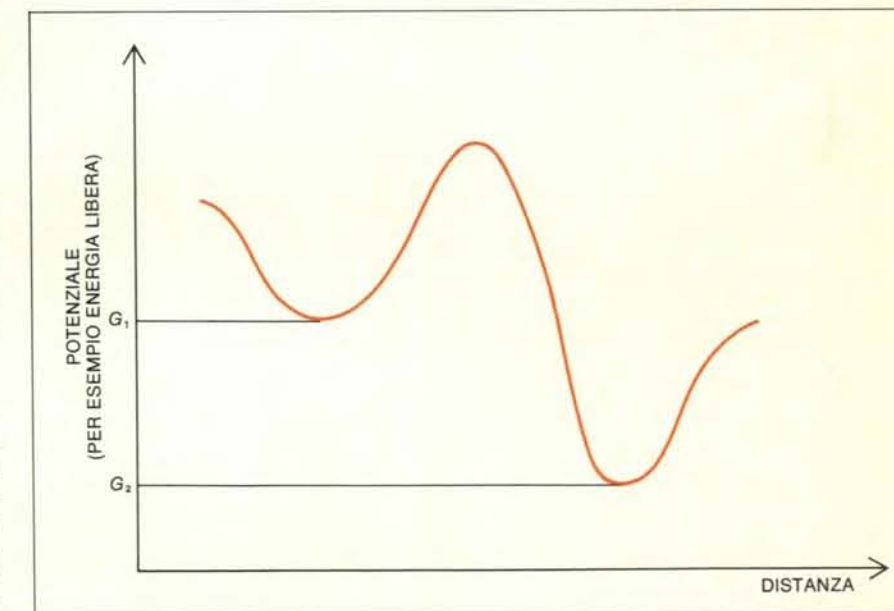
Classicamente è possibile caratterizzare un cammino con una successione di misure a istanti successivi che ci forniscano una successione di punti. Se eseguiamo un numero sufficientemente alto di misure, possiamo collegare i punti e definire una traiettoria. Sia $P_{r_1, r_2, r_3, \dots}$

la probabilità per tale cammino. Qui r_1, r_2, \dots sostituiscono i risultati sperimentali a, b, c, \dots . Se desideriamo conoscere la probabilità che r_i sia fra a_i e b_i , ecc., dobbiamo sommare (più correttamente integrare) su tutti i possibili valori intermedi. Se usassimo la soluzione dell'equazione di diffusione di Einstein come densità di probabilità, il risultato ottenuto sarebbe la misura di Wiener.

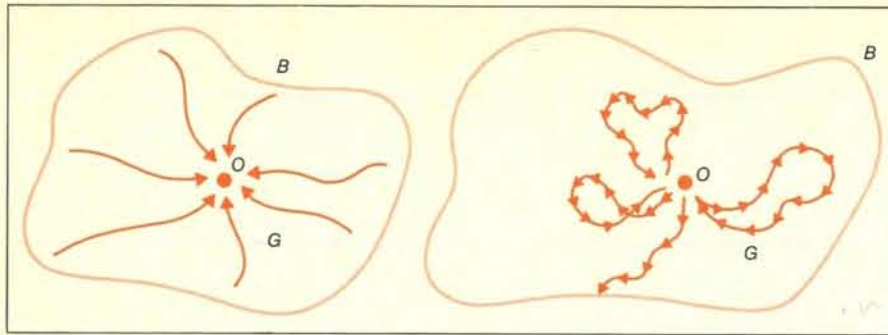
Ora, in meccanica quantistica non è possibile seguire un cammino di una particella, perché ogni volta che misuriamo la sua posizione ne disturbiamo il percorso tanto da convertirlo in un altro processo. Feynman fu il primo a capire che se si fossero sostituite le probabilità con le «ampiezze di probabilità», allora tutte le regole della probabilità classica sarebbero state valide per la meccanica quantistica. Secondo l'interpretazione ortodossa della meccanica quantistica, le ampiezze di probabilità sono grandezze complesse i cui moduli quadrati forniscono le densità di probabilità. Poiché le ampiezze di probabilità stesse non costituiscono grandezze fisicamente osservabili, è lecito intendere quale strumento probabilistico per la descrizione dei cammini delle particelle. Tutto ciò che cambia, passando dalla visione classica di Wiener di una somma su tutti i cammini all'interpretazione di Feynman, sta nell'introduzione di una misura «complessa». Non abbiamo alcun motivo per opporci a tale assunzione perché i cammini non sono in alcun modo



Una riproduzione della superficie entropica che venne presentata a Gibbs da Maxwell nel 1875. La funzione entropia può essere rappresentata graficamente con una superficie in un sistema multidimensionale di coordinate generalizzate, con assi che indicano i valori della differenza fra le variabili termodinamiche estensive generalizzate e quelle rispettivamente corrispondenti ai valori di equilibrio. Lo stato di massima entropia O corrisponde allo stato di equilibrio. Considerando qualunque dominio arbitrario G , con frontiera B , il sistema, quasi certamente, farà la sua uscita allo stato U , che ha la massima entropia rispetto a tutti gli altri stati della frontiera, a causa delle fluttuazioni termiche che guideranno il sistema al di fuori di qualsiasi dominio circoscritto, contenente lo stato di equilibrio, nel limite in cui l'intensità del rumore termico tende a zero. Nella stessa condizione, il sistema non visiterà quegli stati le cui entropie siano minori di quella massima sulla frontiera B , a patto che esista uno stato di massima entropia in B .



Il diagramma raffigura una buca di potenziale bistabile: un campo di forze con due punti di stabilità locale. Se prendiamo in considerazione le fluttuazioni, una particella ha qualche possibilità di superare la barriera di potenziale, e così le stabilità relative delle due buche possono essere messe a confronto fra loro. Questa descrizione viene spesso usata come un modello per le reazioni chimiche, e in tal caso la distanza denota una coordinata di reazione. Le collisioni molecolari possono eccitare una molecola tanto da superare la barriera, così che si verifichino la rottura del legame molecolare e la dissociazione della molecola. Le collisioni casuali sono descritte da un «rumore bianco» la cui intensità determina la temperatura dei reagenti. Una volta superata la barriera di potenziale, c'è la possibilità che si vengano a formare nuovi e diversi legami molecolari, e che di conseguenza il sistema vada a cadere nello stato di equilibrio più stabile, restandovi in quiete (a meno delle fluttuazioni termiche). Il tasso con cui le collisioni molecolari spingono le molecole al di là della soglia della buca di potenziale è determinato dalla cinetica della reazione.



A sinistra le linee di flusso per il caso in cui lo stato stazionario O , nel dominio G , è stabile. Le fluttuazioni termiche casuali possono essere immaginate come causa di una lenta diffusione del sistema in un campo di flusso deterministico. Poiché lo stato stazionario è stabile, il sistema deve diffondere «contro il flusso» per raggiungere il contorno B . A causa delle fluttuazioni termiche casuali, il sistema può passare da uno stato stazionario stabile ad un altro, ma esso deve necessariamente andare contro il flusso, almeno per una parte della traiettoria. A destra, il moto del sistema, precedente alla sua uscita dal contorno B , a partire da un intorno dello stato stazionario stabile O appartenente a un dominio limitato G , ha la seguente natura: il sistema è attratto dallo stato stazionario, qualunque sia lo stato in G in cui esso si trovi, e il moto verso lo stato stazionario è descritto da un'equazione deterministica cinetica. Giunto nelle vicinanze di O , il sistema può effettuare escursioni in quegli stati che sono più distanti, per poi tornare indietro attratto dallo stato stazionario. Se accade che il sistema raggiunge il contorno, allora il suo moto, in precedenza, non sarà lento e continuo, ma piuttosto avrà l'aspetto di un moto a balzi in cui percorre una distanza definita in un tempo definito: altrimenti verrebbe risucchiato verso lo stato stazionario.

osservabili. Il rigore matematico di tale formulazione è ancora in fase di perfezionamento poiché insorgono problemi di convergenza, e in più non è stata individuata la provenienza del rumore che impedisce una trattazione deterministica della meccanica quantistica.

Wiener mise in relazione la densità di probabilità con il processo di diffusione di una particella «libera», mentre Feynman diede, in forma assiomatica, regole per il calcolo della densità di ampiezza di probabilità, dimostrando a posteriori che essa soddisfa l'equazione di diffusione più notevole della meccanica quantistica: l'equazione di Schrödinger. Ha senso allora chiedersi a quale processo fisico queste regole formali corrisponda-

no. Per rispondere a questa domanda dobbiamo introdurre una linea di ricerca parallela allo studio delle equazioni di diffusione: la teoria delle equazioni differenziali stocastiche. P. Langevin può essere considerato il fondatore di tale formalismo che consente una rappresentazione semplice (sebbene matematicamente complessa) del processo fisico chiamato moto browniano.

Caratteristica di questa interpretazione è il fatto che le equazioni del moto utilizzate nell'analisi dei sistemi fisici sono una riformulazione della legge del moto di Newton: $F = ma$, cioè forza = massa \times accelerazione, con l'eventuale inclusione delle forze di attrito, o dissipative. Sebbene l'applicazione diretta di $F = ma$ conduca a equazioni differenziali del secondo

ordine, è sempre possibile, mediante l'introduzione di variabili aggiuntive, trasformare queste equazioni in un sistema di equazioni differenziali accoppiate del primo ordine (ma sovente non lineari), aventi la forma:

$$\frac{dx(t)}{dt} = b[x(t)]$$

dove $x(t)$ è in generale un vettore di dimensione $n > 1$, detto «stato del sistema» al tempo t . Se si vogliono prendere in considerazione anche fluttuazioni del sistema simili al moto perpetuo delle particelle browniane, mantenute in tale stato dalle collisioni casuali con le molecole più leggere del fluido circostante, occorre aggiungere, come di consueto, una forza casuale o fluttuante al membro di destra di quest'ultima equazione; ciò provoca la conversione dell'equazione differenziale deterministica in un'altra, nota come equazione differenziale stocastica (o equazione di Langevin), avente la forma:

$$\frac{dx(t)}{dt} = b[x(t)] + f(t).$$

Le equazioni differenziali del tipo dell'equazione di Langevin connettono due mondi separati: il mondo macroscopico rappresentato dal «vettore di deriva» b , e il mondo microscopico, rappresentato dalla forza fluttuante f . Nella formulazione originale di Langevin, $x(t)$ rappresentava la quantità di moto della particella browniana e $b[x(t)]$ l'attrito dinamico agente sulla particella; la parte fluttuante $f(t)$ caratterizzava il moto browniano. Langevin arguì che tale decomposizione doveva essere valida in quanto il moto ha luogo su due scale di tempo largamente separate fra loro: una corta, secondo la quale varia rapidamente la forza fluttuante $f(t)$ (ricordiamo che una particella subisce normalmente circa 10^{21} collisioni al secondo) e una lunga, rispetto alla quale si manifestano gli effetti dell'attrito dinamico.

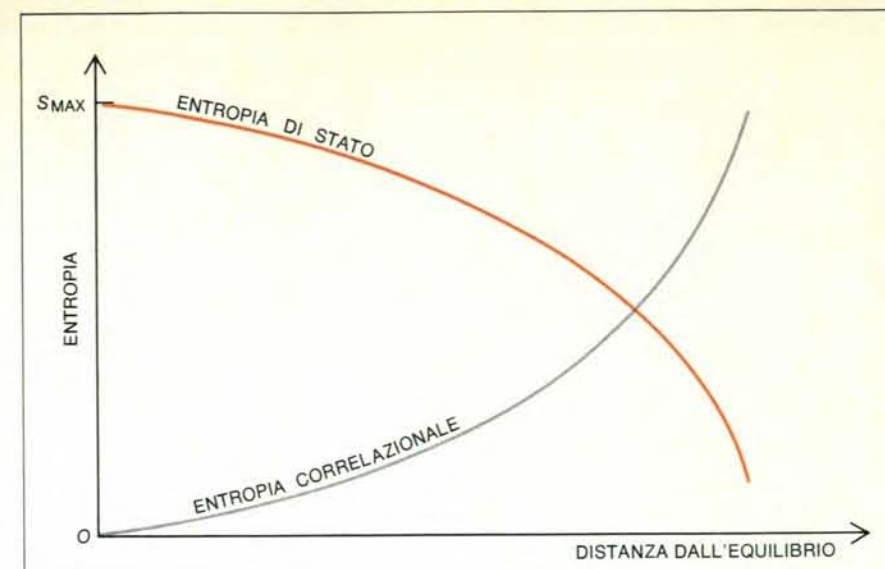
Risolvere un'equazione differenziale stocastica del tipo di quella di Langevin non è come risolvere un'equazione diffe-

renziale ordinaria: infatti l'equazione di Langevin mette in gioco una forza fluttuante $f(t)$ che ha proprietà definite solo statisticamente. In assenza di una conoscenza specifica delle forze casuali, si assume comunemente che $f(t)$ sia un cosiddetto processo casuale gaussiano di «rumore bianco»: il termine «rumore bianco» è usato per analogia con la luce «bianca», poiché in entrambi i casi lo spettro è costante, ovvero di ampiezza indipendente dalla frequenza. Si deve tuttavia considerare che un vero rumore bianco non può esistere nel mondo reale: qualsiasi rumore osservabile, infatti, indipendentemente da quanto risulti «piatto» il suo spettro alle basse frequenze, si annulla regolarmente alle alte frequenze. Il modello del rumore bianco, quindi, porta inevitabilmente alla cosiddetta «catastrofe ultravioletta», conseguenza questa che vanificò i tentativi di trattare lo spettro del «corpo nero» sulla base del principio di equipartizione dell'energia. Perciò si tratta di una idealizzazione matematica che può soltanto approssimare la realtà.

In effetti esistono altre forme di rumore; per esempio il rumore granulare creato per emissione spontanea dal catodo di un elettrode che, raggiungendo l'anodo, produce una corrente. Analogamente l'emissione di altri elettroni è descritta da una distribuzione casuale di tempi di emissione che statisticamente ha l'aspetto di una distribuzione di Poisson. Comunque, se applichiamo la legge dei grandi numeri, sappiamo che al limite di molti eventi indipendenti le distribuzioni statistiche tendono sempre a una distribuzione gaussiana, e ciò ci riconduce al rumore bianco che è sempre stazionario nel tempo e ha uno spettro uniforme.

A questo punto viene da chiedersi: quale delle due descrizioni, deterministica (equazioni differenziali del primo ordine) o statistica (equazioni differenziali stocastiche di Langevin), si avvicina di più a una descrizione realistica di ciò che accade nei sistemi dinamici? Prendiamo in considerazione, per esempio, la termodinamica classica: essa prevede che le fluttuazioni relative di una variabile termodinamica estensiva siano proporzionali all'inverso della radice quadrata del numero delle particelle. Al limite termodinamico, in cui il numero delle particelle e il volume tendono all'infinito in modo tale che il loro rapporto rimanga costante, le fluttuazioni relative tendono a zero, e la distribuzione si raccoglie sempre più attorno al valore atteso, che è quello che la termodinamica prevede essere il valore sperimentale. Ma noi sappiamo che si verificano sempre piccole deviazioni dalle equazioni di stato termodinamiche: se due sistemi sono preparati in modo identico, non è detto che successivamente si comporteranno esattamente allo stesso modo.

È questo che intendiamo quando sosteniamo la necessità di prendere in considerazione le fluttuazioni. Inoltre, in piccole regioni di spazio, oppure in pros-

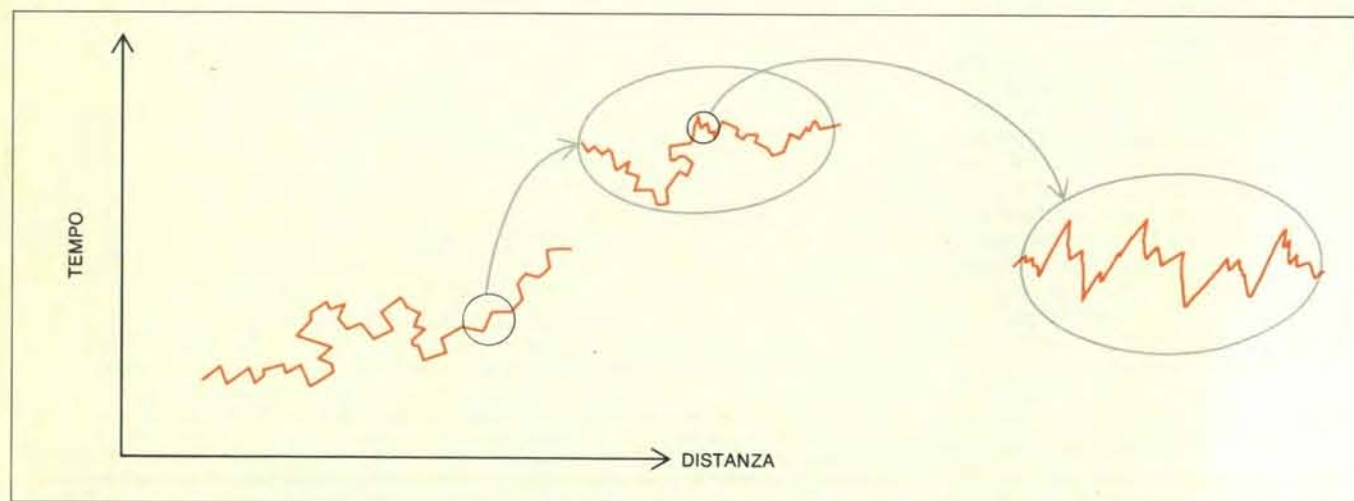


Mentre l'entropia del sistema tende ad aumentare fino a raggiungere il valore massimo all'equilibrio, l'entropia generata dalle correlazioni statistiche fra stati di non equilibrio tende, in media, a diminuire col trascorrere del tempo. L'entropia addizionale, prodotta dalle correlazioni statistiche, distrugge la proprietà termodinamica di additività, che torna a valere solo per tempi lunghi, ove le correlazioni statistiche abbiano avuto abbastanza tempo per esaurirsi.

simità di un punto critico, le proprietà di un sistema fluttuano largamente intorno ai valori previsti dalle equazioni di stato deterministiche, e il comportamento macroscopico futuro è determinato dalle fluttuazioni iniziali. Consideriamo inoltre il caso di una buca di potenziale bistabile, del tipo di quelle comunemente usate per descrivere le reazioni chimiche (si veda l'illustrazione a pagina 000). La termodinamica classica prevede che il sistema tenderà a trovarsi sempre in corrispondenza del minimo più basso

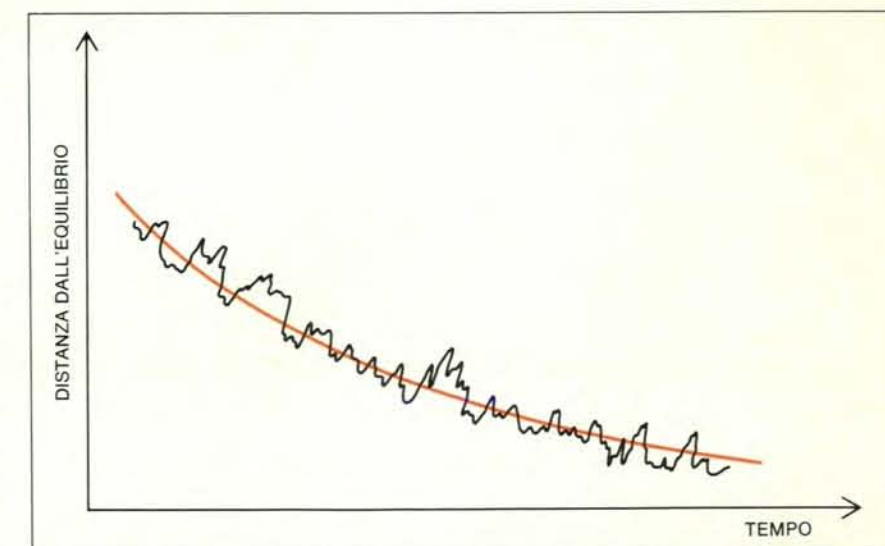
(G_2) perché esso corrisponde all'energia libera più bassa; un sistema che si trovasse però nel minimo più alto (G_1) sarebbe destinato a rimanervi, in assenza di fluttuazioni: quindi la previsione della termodinamica classica non può essere del tutto legittima. In altri termini non esiste per il sistema alcun modo per accorgersi della presenza di un minimo dell'energia libera termodinamicamente più stabile.

È ben noto che le fluttuazioni giocano un ruolo cruciale nel caso di sistemi fisici che diventano instabili (in modo appros-



I cammini tipici di una particella browniana sono fortemente irregolari se osservati su scala molto fine, come mostrato qui. Così, è possibile

definire una velocità media, ma non esiste una velocità istantanea. Questo significa che i cammini del moto browniano non sono differenziabili.



Schematizzazione delle fluttuazioni intorno al cammino medio per la regressione del sistema fino all'equilibrio. Poiché le medie e i valori più probabili di una distribuzione gaussiana sono identici, il cammino medio coinciderà con il cammino più probabile per la regressione di una fluttuazione solo nel caso che le fluttuazioni siano gaussiane. Per fluttuazioni non-gaussiane, solo nel limite di intensità di rumore termico molto piccola, le distribuzioni delle variabili termodinamiche fluttuanti diverranno così nette che il comportamento medio e quello più probabile torneranno a coincidere.

simativo possiamo dire che un sistema dinamico è stabile se è insensibile a piccole perturbazioni. Comunque le nostre equazioni, sia quella deterministica, sia quella di Langevin, prevedono un comportamento qualitativamente differente. Assumiamo che esista uno stato deterministicamente stabile, isolato e stazionario, determinato dalla scomparsa della derivata: $b(O) = 0$ in cui con O si simboleggia lo stato stazionario. Questo significa che il sistema non sta «evolvendo». Allora ambedue le equazioni saranno concordi nel prevedere che il sistema tenderà inizialmente ad agire in modo da eliminare ogni eventuale variazione del suo stato causata da perturbazioni, ristabilendo così lo stato stazionario, O .

Ambedue le equazioni sono concordi nel dire che il sistema «scivolerà» lungo una curva che sia soluzione del sistema deterministico. Ora l'equazione differenziale del primo ordine prevede che il sistema si avvicinerà asintoticamente allo stato stazionario, e null'altro. Al contra-

rio l'equazione di Langevin prevede che il sistema si avvicinerà a un piccolo intorno di O , nel quale trascorrerà la maggior parte del suo tempo. Ma, tenendo conto della forza casuale, il sistema avrà sempre una probabilità di saltare in un altro stato in G . Il moto non è continuo; consiste invece di salti discontinui, poiché il sistema avverte sempre l'attrazione dello stato stazionario. Presto o tardi, il sistema raggiungerà la frontiera B con una probabilità prossima a 1. Certamente il tempo che impiegherà per raggiungere tale frontiera sarà più lungo di quello impiegato in tentativi infruttuosi di raggiungere B . Comunque l'equazione di Langevin dice che il sistema abbandonerà quasi certamente qualsiasi dominio circoscritto in un tempo finito. Il sistema è sempre instabile, indipendente dalla grandezza della forza fluttuante, posto che tale forza agisca anche nello stato stazionario che dall'equazione differenziale ordinaria del primo ordine risulta essere globalmente stabile (la forza fluttuante è in media zero).

Il problema che abbiamo descritto è quello di una particella che diffonde in direzione contraria al flusso. Questo problema diviene fisicamente più interessante se sono presenti più stati stazionari del moto. In tal caso esso può rappresentare la fuga di una particella da una buca di potenziale divenendo così un modello per le reazioni chimiche, per la diffusione nei cristalli, per le transizioni nelle giunzioni Josephson, così come per l'attraversamento delle barriere di potenziale da parte di particelle quantomeccaniche (effetto «tunnel»).

La presenza di fluttuazioni termiche casuali introduce un limite superiore alla precisione con la quale è possibile specificare un dato stato macroscopico di un sistema. Agli inizi degli anni cinquanta cominciarono intense ricerche per lo studio delle equazioni differenziali stocastiche del tipo di quella di Langevin; ne è risultato un nuovo tipo di calcolo, che prende il nome dal suo ideatore: Itô. Il calcolo stocastico di K. Itô è basato sull'osservazione che il cammino di una particella browniana è molto irregolare, se osservato con sufficiente dettaglio. (Abbiamo trascurato questo particolare nel formulare l'equazione di Langevin, che rimane comunque formale.) Ne consegue che, nel moto browniano non lo spostamento Δx , ma il suo quadrato è proporzionale a Δt , il coefficiente di proporzionalità essendo proprio due volte la costante di diffusione, D . In più è noto, fino dal 1933, che il moto browniano dà luogo alla relazione di indeterminazione:

$$\Delta x^2 \geq 2D\Delta t$$

in diretta analogia con la relazione di indeterminazione vigente nella meccanica quantistica:

$$\Delta x^2 \geq \frac{h}{m} \Delta t$$

in cui h è la costante di Planck e m è la massa della particella. Si può quindi osservare che in meccanica quantistica il rapporto $h/2m$ svolge lo stesso ruolo del coefficiente D nella teoria dei processi stocastici, e il calcolo stocastico può essere applicato in modo formale alla meccanica quantistica, sebbene non vi sia alcun processo di diffusione reale. La relazione di indeterminazione del moto browniano sta a significare che dobbiamo modificare le usuali regole di differenziazione (o di integrazione). Per ottenere il differenziale di una funzione è ora necessario prendere due termini nello sviluppo in serie di Taylor e sostituire il termine quadratico Δx^2 con il suo valor medio $2D\Delta t$.

La relazione di indeterminazione del moto browniano è una manifestazione delle correlazioni statistiche fra stati di non equilibrio attraverso i quali il sistema passa a istanti di tempo successivi.

La presenza di fluttuazioni termiche rende necessaria la transizione verso un'interpretazione probabilistica. La termodinamica statistica offre una connessione naturale fra la probabilità di uno stato e la sua entropia. Perciò l'entropia, anziché l'energia libera, ha un ruolo privilegiato quando vengono introdotti concetti probabilistici in termodinamica.

Boltzmann fu il primo a riconoscere la connessione fra probabilità e entropia. Sfortunatamente visse in un'epoca in cui il determinismo della meccanica classica pervadeva le scienze naturali e soltanto dopo la sua morte Einstein riprese le sue idee e le applicò con tanto successo al moto browniano. Questo avvenimento, insieme alla spiegazione di Max Planck della radiazione del corpo nero, annunciò la nascita dell'era atomica.

Einstein mise in relazione la densità di probabilità $P(x)$, per una fluttuazione spontanea in uno stato di non equilibrio, con la diminuzione dell'entropia ΔS secondo la relazione:

$$P(x) \propto \exp [\Delta S(x)]$$

Questo implica che la probabilità, per differenti stati di non equilibrio, è proprio il prodotto delle probabilità individuali, confermando la proprietà di additività dell'entropia. Possiamo apprezzare la formula di Einstein per una fluttuazione spontanea dall'equilibrio come una forma limite, valida per tempi lunghi, qualora, cioè, le correlazioni statistiche abbiano avuto il tempo di attenuarsi, o al limite di piccole fluttuazioni termiche. In generale vi sarà un'entropia addizionale generata dalle correlazioni statistiche fra stati di non equilibrio. Gli andamenti medi delle entropie di stato, opposti a quelli delle entropie correlazionali per stati di non equilibrio, sono schematizzati nella figura a pagina 29 in alto. Si può vedere che la presenza di correlazioni statistiche distrugge le proprietà termodinamiche di additività che caratterizzano l'equilibrio e che alla formula di Einstein per la densità di probabilità bisogna aggiungere una densità supplementare che tenga conto delle probabilità di transizione fra stati di non equilibrio.

Noi abbiamo derivato un'espressione generale per la densità di probabilità di transizione $P(x \rightarrow y)$, relativa a due stati di non equilibrio x e y ; essa è data dall'analogo cinetico della formula di Einstein: $P(x \rightarrow y) \propto \exp [\frac{1}{2} (\Sigma + \Delta S)]$ in cui Σ è l'entropia congiunta e ΔS è la differenza di entropia fra i due stati di non equilibrio. L'entropia congiunta ha la proprietà di ridursi, dopo lungo tempo, alla somma delle entropie, e quest'ultima formula si riduce alla formula di Einstein.

Il principio generale della termodinamica del non equilibrio che governa l'evoluzione dei processi irreversibili verso l'equilibrio è:

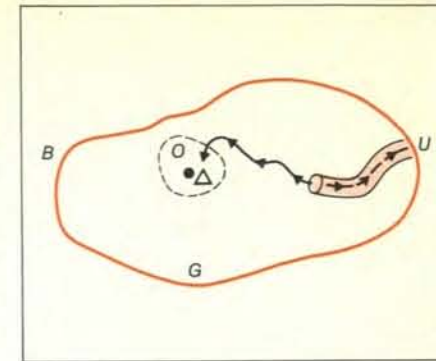
$$\frac{d\Sigma}{dt} \leq 0$$

in cui la sopra-lineatura denota l'operazione di media. La disuguaglianza afferma che le correlazioni statistiche fra stati di non equilibrio sono, in media, una funzione decrescente del tempo. Usando le parole di Lars Onsager, essa esprime il fatto che tutti i sistemi fisici tendono a dimenticare il loro passato. Infine, la disuguaglianza può essere considerata come l'analogo stocastico del celebre teorema H di Boltzmann. Essa fornisce un meccanismo fisico per la conversione del nostro analogo cinetico nella formula di Einstein, al limite dei tempi lunghi.

Si può comprendere la differenza fra il modello deterministico (equazione differenziale del primo ordine) e quello stocastico (equazione di Langevin) dei sistemi dinamici considerando che l'entropia è una funzione della variabile x che è lo scarto dall'equilibrio di una variabile di stato. Utilizzando l'equazione differenziale deterministica si scopre che l'entropia tenderebbe a zero per tempi lunghi, poiché per definizione x si annulla all'equilibrio (tempi lunghi). Se viene invece usata l'equazione di Langevin per calcolare l'entropia, troviamo che essa tende alla sua corretta forma d'equilibrio, al limite per tempi lunghi; questo dimostra che la presenza di fluttuazioni termiche casuali è fondamentale per lo stabilirsi della distribuzione d'equilibrio. In altre parole, l'equilibrio macroscopico corrisponde a uno stato medio attorno al quale il sistema fluttua a causa delle fluttuazioni termiche casuali. Infatti, mediando l'equazione di Langevin otteniamo l'equazione macroscopica fenomenologica della termodinamica dei processi irreversibili. Questa affermazione è stata enunciata per la prima volta da Onsager nella sua ipotesi della regressione delle fluttuazioni: la regressione delle fluttuazioni di non equilibrio obbedisce, in media, alle leggi fenomenologiche della termodinamica dei processi irreversibili. Il cammino che coincide con la soluzione deterministica della equazione cinetica (equazione differenziale del primo ordine) è chiamato «cammino termodinamico»; le fluttuazioni intorno al cammino termodinamico sono illustrate a pagina 29 in basso.

Il sistema progredisce verso un piccolo intorno dello stato di equilibrio caratterizzato dalla distribuzione statistica data dalla formula di Einstein; qui il sistema trascorre la maggior parte del suo tempo. Ora spostiamo il nostro asse del tempo a qualche istante lontano nel passato, affermando che il sistema invecchiato deve pur essere stato all'equilibrio molto tempo fa. A causa delle fluttuazioni termiche, il sistema avrà pure compiuto escursioni in stati a entropia inferiore di quella dello stato di equilibrio ma, con la diminuzione dell'intensità del rumore termico, il sistema evita gli stati nel dominio G con un'entropia inferiore di quello stato della frontiera B che possiede l'entropia massima, e attraverso il quale dovrebbe aver luogo l'uscita dal dominio G . In altre parole, con la diminuzione dell'intensità del rumore, il sistema non avrà energia sufficiente per visitare quella parte del dominio in cui l'entropia è inferiore a questo massimo sulla frontiera.

Nel caso di piccole fluttuazioni termiche, la prima uscita dalla frontiera avrà luogo, quasi certamente, in prossimità di quello stato U su B che rende massima l'entropia congiunta, Σ , soggetta alla condizione che il sistema sia stato nella vicinanza dello stato di equilibrio molto tempo fa. La fuga sarà avvenuta entro una piccola zona cilindrica, come un tubicino, attorno a un percorso che rende massima l'entropia congiunta. Sotto le stesse condizioni, questo cammino è l'immagine speculare nel tempo del percor-

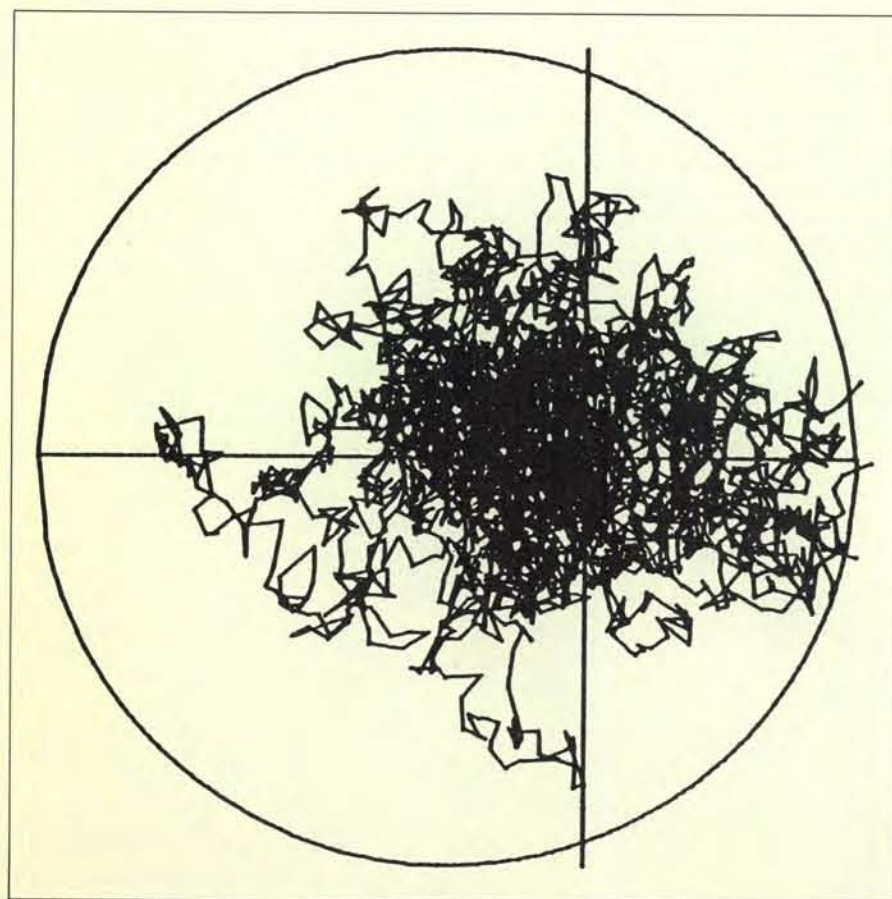


La linea piena mostra l'avvicinamento, entro un intorno Δ dello stato di equilibrio O , lungo il percorso più probabile o cammino termodinamico. Δ è una misura della grandezza delle fluttuazioni termiche attorno allo stato di equilibrio. Il cammino più probabile per l'uscita dalla regione G sarà entro un piccolo tubicino attorno al cammino che sia l'immagine speculare nel tempo del cammino più probabile per la regressione di una fluttuazione (linea tratteggiata), al limite per l'intensità del rumore termico tendente a zero.

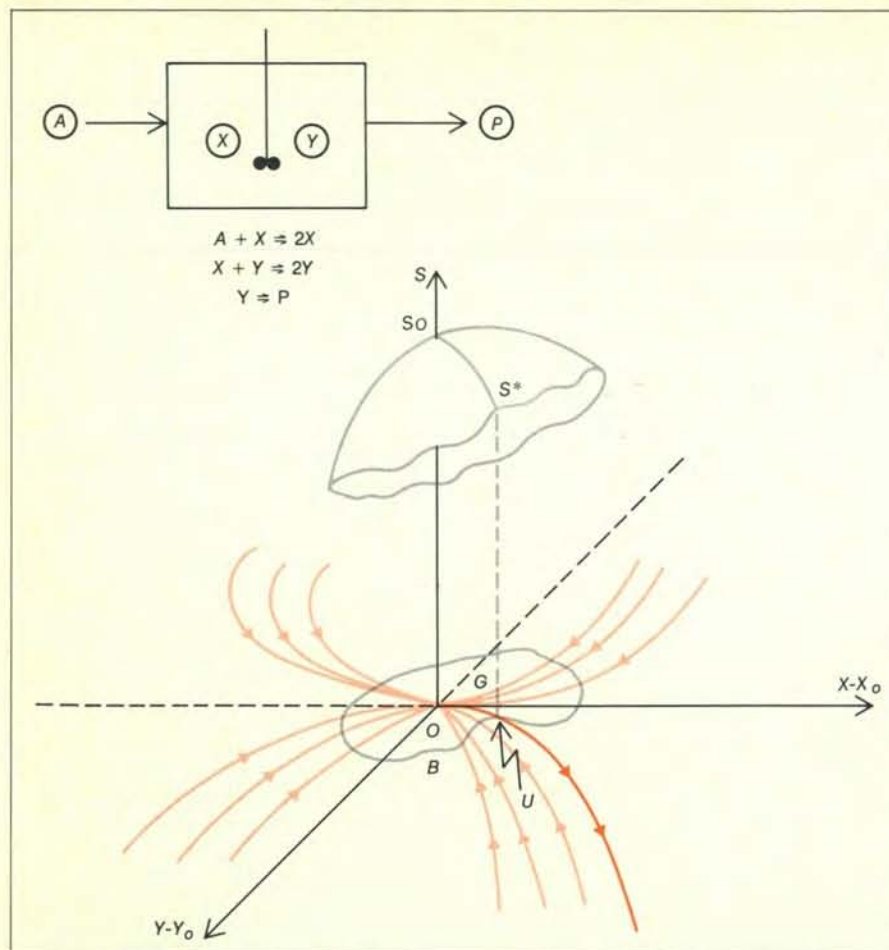
so termodinamico, o deterministico, per la regressione delle fluttuazioni. Pertanto, il processo manifesta «una simmetria tra passato e futuro».

Questo comportamento è stato verificato con esperimenti di simulazione al calcolatore col metodo di Monte Carlo. Al diminuire dell'intensità del rumore termico, gli ultimi segmenti dei cammini che conducono al contorno si concentrano, quasi certamente, intorno a quella traiettoria che è l'immagine speculare del cammino più probabile per la regressione di una fluttuazione. Nella illustrazione a pagina 32 viene mostrato il processo chimico di Lotka, nel quale la rappresentazione delle curve integrali nel piano di fase indica che qualunque perturbazione del sistema «dinamico» causerà una reazione diretta alla restaurazione dell'equilibrio, che avrà luogo asintoticamente nel tempo, per piccole perturbazioni. A causa delle fluttuazioni termiche, è certo che il processo potrà sfuggire da qualunque dominio limitato contenente lo stato di equilibrio stabile. Per intensità molto piccole del rumore termico, la traiettoria di fuga convergerà con l'immagine speculare della traiettoria per il cammino più probabile della regressione di una fluttuazione.

Abbiamo chiamato l'immagine speculare del percorso termodinamico nel tempo col nome di «cammino antitermodinamico». Sebbene, a partire da un intorno dello stato di equilibrio, l'uscita dalla frontiera lungo il cammino antitermodinamico sia improbabile, anche l'uscita lungo qualsiasi altro percorso sarà improbabile, e in misura maggiore. Poiché, però, il tempo che il sistema trascorre nelle vicinanze dello stato di equilibrio è illimitato, l'uscita meno improbabile fino alla frontiera avrà luogo, prima o poi, e naturalmente nel modo più probabile. Ovviamente, il sistema avrebbe potuto raggiungere la frontiera lungo un'infinità



Una simulazione col metodo di Monte Carlo di un sistema dinamico bidimensionale lineare, soggetta a piccole eccitazioni del tipo del rumore bianco, descrittive le fluttuazioni termiche, è stata eseguita da R. G. Williams, che ne ha riferito sul «SIAM Journal on Applied Mathematics» nel 1981. Lo stato stazionario è posto all'origine, e la figura mostra i risultati per cinque traiettorie di fuga. Sebbene il sistema trascorra la maggior parte del tempo nelle immediate vicinanze dello stato stazionario, effettua anche deviazioni erratiche, allontanandosene. Il moto di diffusione contrario al flusso non è un processo lento; copre distanze finite in intervalli di tempo relativamente corti. Se il sistema non raggiunge la frontiera circolare, viene attratto dalle vicinanze dello stato stazionario, dove inizierà un'altra escursione a un tempo successivo. Il risultato conferma la previsione teorica che le traiettorie si stringono attorno alla traiettoria a tempo rovesciato del sistema deterministico, che collega lo stato stazionario con lo stato della frontiera più vicino avente massima entropia, se diminuisce sufficientemente l'intensità del rumore.



Lo schema della reazione chimica di Lotka viene usato anche come modello per fenomeni oscillatori che possono verificarsi negli ecosistemi. Il substrato iniziale A e il prodotto finale P sono mantenuti in quantità costanti dai flussi esterni. Gli intermedi X e Y variano nel tempo, in un modo descritto da equazioni deterministiche. Oscillazioni di queste concentrazioni nel tempo si verificano in situazioni lontane dall'equilibrio chimico, dove le reazioni inverse sono trascurabili in confronto alle reazioni dirette. In questo caso lo stato stazionario non è più stabile, nel senso che il sistema non agisce contro le perturbazioni che spostano il sistema dallo stato stazionario. Un fatto assai interessante è che anche quando ci troviamo nelle vicinanze dello stato di equilibrio, in cui si applica la legge dell'azione di massa, lo stato di equilibrio (situato all'origine del piano $[X-X_0, Y-Y_0]$) è instabile in presenza delle fluttuazioni termiche. Le equazioni cinetiche impiegate nella descrizione della reazione chimica sono ora del tipo dell'equazione di Langevin e, diversamente dal caso deterministico, il sistema compirà la sua uscita fuori da qualunque regione limitata contenente lo stato di equilibrio. Per piccole deviazioni dallo stato di equilibrio, la superficie entropica è convessa e ha il massimo di entropia S_0 in corrispondenza dello stato di equilibrio. Le curve integrali, che sono ovunque tangenti al moto del sistema, sono mostrate in colore chiaro. Esse descrivono il moto del sistema nel suo avvicinarsi allo stato di equilibrio. In presenza di fluttuazioni termiche, il sistema farà la sua uscita da qualsiasi regione G , con contorno B , racchiudente lo stato di equilibrio. Nel limite di disturbi di intensità molto piccole, il cammino più probabile che il sistema seguirà nell'effettuare la sua uscita da G è la traiettoria del sistema deterministico, con il tempo rovesciato, che collega lo stato di equilibrio O con lo stato di massima entropia S^* sul contorno B , a patto che esista uno stato di massima entropia in B . Questa curva integrale col tempo invertito è rappresentata in colore più intenso e l'uscita si verificherà, quasi certamente, dallo stato U della frontiera che ha la massima entropia, al limite per il rumore termico tendente a zero. La traiettoria più probabile per l'uscita può essere trovata dalla condizione di stazionarietà dell'entropia congiunta, soggetta alla condizione che il sistema si sia trovato nello stato di equilibrio molto tempo prima.

di altri cammini, diversi da quello antitermodinamico. La probabilità del passaggio attraverso un tubicino, contenente uno di questi cammini qualsiasi, è infinitamente piccola se paragonata alla probabilità che il cammino avvenga all'interno di un tubicino contenente il percorso antitermodinamico. Occorre tuttavia notare che la somma delle probabilità di passaggio lungo gli infiniti tubicini possibili può anche essere più grande di quest'ultima.

Non è un caso che la meccanica quantistica ci dia una relazione di indeterminazione formalmente identica alla relazione di indeterminazione del moto browniano. Sin dalle prime formulazioni, si era intuito che la meccanica quantistica era incompleta: se fosse stato possibile specificare ulteriori variabili per descrivere qualche meccanismo interno fondamentale, ciò che ora è soltanto probabile sarebbe divenuto «certezza», rivelando

così un determinismo soggiacente. Sebbene vi sia molta letteratura sulle teorie delle «variabili nascoste», nessuna di queste ha avuto successo nel dare un'interpretazione completamente soddisfacente di tutta la meccanica quantistica. Le formulazioni stocastiche della meccanica quantistica sono una via di mezzo fra la meccanica quantistica tradizionale e la teoria delle variabili nascoste, ipotizzando interazioni casuali fra le particelle quantistiche e il mezzo ipotetico nel quale esse si muovono. L'idea che una particella quantistica possa essere soggetta a un moto browniano classico è molto suggestiva, anche se prima sarà necessario riconciliare quest'idea col fatto che le traiettorie delle particelle quantistiche non sono osservabili, poiché qualsiasi tentativo di osservare la particella quantistica richiede un'interazione che perturba il sistema osservato. A questo punto ci piacerebbe credere che le probabilità siano reali, positive e normalizzabili, e che prevedano la frequenza con cui si verificano gli eventi reali. Per esempio, potremmo assegnare una distribuzione di probabilità a tutte le traiettorie possibili di una particella browniana. In meccanica quantistica, però, non vi è motivo per supporre l'esistenza di una distribuzione positiva e reale di probabilità per una data traiettoria, non potendosi eseguire più di una misura sullo stesso processo. (Una singola misura sulla particella causa la realizzazione di un evento osservabile, per il quale otteniamo una densità di probabilità reale che è sia positiva sia normalizzata.)

A differenza della meccanica classica, la meccanica quantistica è selettiva, nel senso che fa distinzione fra ciò che è fisicamente osservabile e ciò che è matematicamente «misurabile». Così la meccanica quantistica stocastica associa un processo, descritto da un'equazione del tipo di quella di Langevin, a ogni stato quantistico dinamico, e tutte le medie sono eseguite con una misura complessa della probabilità. La teoria è di per sé selettiva poiché risultano fisicamente osservabili solo quantità medie che siano reali. L'influenza dei campi esterni sul sistema entra attraverso la definizione del moto di deriva, e la formulazione usuale della meccanica quantistica mette in relazione il campo esterno con la funzione d'onda. In questo senso si può dire che la funzione d'onda determina lo stato del sistema, poiché specifica il moto tramite la deriva. Quindi non v'è alcuna differenza fisica fra il moto classico browniano e la meccanica quantistica; la sola differenza è di ordine matematico: l'uso di misure di probabilità complesse separa le osservazioni che hanno probabilità reali e positive di verificarsi da quelle non osservabili, che risultano poi essere quantità complesse. È un merito e un vantaggio dell'impostazione stocastica, che tutti i concetti probabilistici vengano introdotti in modo completamente classico. Se non altro il moto browniano ha fornito un modo per interpretare e capire da un punto di vista fisico cose note da tempo, ma astratte.