

Boltzmann, Caos y Mecánica Estadística

Miguel A. F. Sanjuán

One hundred years ago Ludwig Boltzmann, who was one of the founding fathers of statistical mechanics, passed away. Some of the developments that have taken place during this century, with special emphasis to the role played by nonlinear dynamics, and in particular chaos theory, on the foundations of nonequilibrium statistical mechanics and the origin of irreversibility, are described in this article. There have been remarkable advances, nevertheless there are still many unsolved open problems waiting for the contributions of new generations of physicists.

1. Introducción

La mecánica estadística constituye una parte esencial de la física teórica cuya finalidad consiste en describir las propiedades macroscópicas de un sistema muy grande de partículas en términos de sus propiedades promediadas. Se trata de una disciplina que combina las leyes básicas de la dinámica para un sistema de partículas junto con las leyes de la estadística, especialmente las que conciernen a la ley de los grandes números. Entre los padres fundadores de la mecánica estadística se encuentran notables físicos como Ludwig Boltzmann (1844-1906), James Clerk Maxwell (1831-1879) y Josiah Willard Gibbs (1839-1903).

A Boltzmann y a Gibbs se les considera, dentro de la mecánica estadística, desde dos puntos de vista diferentes. A Gibbs como el fundador de la aproximación de los llamados colectivos (microcanónico, canónico y gran canónico) y a Boltzmann como precursor de la teoría dinámica basada en la hipótesis ergódica. Sin embargo, tanto la hipótesis ergódica como la idea de los colectivos se deben verdaderamente a Boltzmann. Discusiones detalladas de estos temas se pueden encontrar en el reciente libro del físico italiano Carlo Cercignani [1] sobre la vida de Boltzmann.

Boltzmann introdujo la teoría ergódica para justificar la determinación de valores promedios en la teoría cinética. Los sistemas macroscópicos contienen un número muy grande de partículas, lo que implica la necesidad práctica de una descripción estadística. Según este punto de vista, una medida experimental no es más que el resultado de una observación en un sistema simple durante el cual éste atraviesa un número muy grande de estados microscópicos. Otro punto de vista diferente que permite conectar la teoría de la probabilidad con la dinámica es el de tener en cuenta la inevitable incertidumbre en las condiciones iniciales, y esta aproximación se debe a Maxwell [2].

Por otro lado, el descubrimiento del caos determinista ha estimulado notablemente a los físicos a reconsiderar desde una nueva perspectiva los fundamentos de la mecánica estadística [3]. Eso es debido a que el caos determinista implica que no sólo los sistemas con un número enorme de partículas, sino que incluso sistemas deterministas con muy pocos grados de libertad pueden presentar comportamientos de tipo estadístico que son típicos de sistemas que vienen regidos por las leyes de la probabilidad. Son muchos los esfuerzos que se han realizado durante este último siglo a la hora de dar una correcta interpretación de los orígenes dinámicos de la irreversibilidad. Sin embargo sigue sin existir un acuerdo general sobre cuáles son los ingredientes fundamentales que se necesitan para fundamentar la mecánica estadística.

2. Boltzmann y la mecánica estadística del no equilibrio

De carácter fundamental es la contribución que realizaron Maxwell y Boltzmann a la hora de entender las leyes del crecimiento de la entropía en base a la mecánica clásica de muchas partículas. La derivación en 1872 de la llamada ecuación de transporte de Boltzmann constituyó, de hecho, uno de los principales pasos en la conexión entre los fundamentos de la dinámica molecular y la termodinámica de los procesos irreversibles.

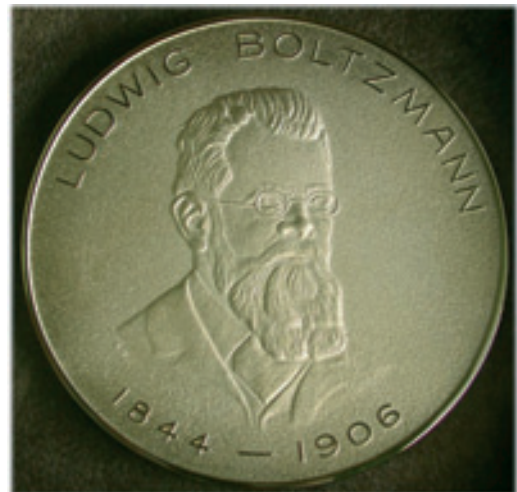


Figura 1. Ludwig Boltzmann. Medalla que la Comisión de Física Estadística de la International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP) concede cada tres años para premiar avances importantes en Física Estadística.

La idea básica estriba en que Boltzmann considera un gas diluido de partículas con fuerzas centrales de corto alcance y obtiene la ecuación de la función de distribución de las partículas en una región pequeña. Esta ecuación tiene la importancia de que permite definir la función H en términos de la función de distribución. Ésta, además, decrece en el tiempo y llega a tener un valor constante para la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann. Por otro lado, cuando se evalúa para un sistema con esta distribución de equilibrio, la función H es exactamente $-S/k_b$, donde S es la entropía de un gas ideal y k_b es la constante de Boltzmann. Como consecuencia importante, Boltzmann casi logró relacionar la termodinámica y la mecánica, al menos en el caso de los gases ideales, identificando la función H como la función negativa de la entropía.

En lo que concierne a la termodinámica de los procesos irreversibles, concretamente al crecimiento de la entropía en dichos procesos, el problema fundamental consiste en reconciliar el aparente comportamiento irreversible de los sistemas macroscópicos con el comportamiento reversible y las leyes microscópicas de la mecánica que subyacen en este comportamiento macroscópico.

La primera objeción que se puso a dicha teoría fue la llamada paradoja de Loschmidt, y la segunda de ellas el teorema de recurrencia de Poincaré. De acuerdo con la ley de recurrencia de Poincaré, al cabo de un cierto tiempo el sistema alcanza casi todas las condiciones iniciales. Esto constituye asimismo la llamada paradoja de Zermelo, la cual nos lleva a que de facto la derivación de Boltzmann debe de contener algunos elementos puramente no mecánicos. De hecho se hace uso de argumentos estocásticos en la llamada hipótesis del caos molecular. A pesar de todas estas dificultades la derivación de la ecuación de Boltzmann constituye una parte especial de la mecánica estadística del no equilibrio.

El hecho de que la entropía de un sistema aumente es debido a algo más que las leyes de Newton. Esto hace que tengamos que hacer uso de las leyes de la teoría de la probabilidad para poder describir nuestro sistema. La ecuación de Boltzmann predice resultados correctos experimentalmente, aunque no sea estrictamente correcta, al menos siguiendo las leyes de la mecánica. En esencia: las paradojas relacionadas con la reversibilidad de los sistemas mecánicos y con la ley de recurrencia de Poincaré se basan en principios mecánicos, y los fenómenos correspondientes deben de ser tan raros que serían altamente improbables.

A la hora de afrontar el estudio de la mecánica estadística de los procesos irreversibles, hay que tener en cuenta que por un lado se promedian comportamientos de colectivos de sistemas mecánicos idénticos, y para ello se construye un espacio de fases, formado por las coordenadas de las posiciones y los momentos, de modo que un punto en el espacio de fases constituye un estado físico completo del sistema. El colectivo se describe en términos de la distribución del espacio de fases dando la densidad de puntos en dicho espacio y posteriormente se calculan las propiedades promediadas de este colectivo en términos de la distribución del espacio de fases y su evolución temporal.

Sin duda a la hora de una buena comprensión de las propiedades de no equilibrio de los sistemas formados por un gran número de partículas, se requiere tanto un conocimiento de las propiedades mecánicas de las partículas que configuran el sistema como la consideración de los aspectos estadísticos. Desde luego, tanto Maxwell como Boltzmann sabían que era necesario suministrar unos fundamentos mecánicos más sólidos que sirvieran de base a la formulación del segundo principio de la termodinámica. Esto dio lugar a la formulación de la hipótesis ergódica que sirvió de punto de arranque para la mecánica estadística del equilibrio. La idea fundamental de Boltzmann era que para sistemas con un gran número de grados de libertad la mayor parte del espacio de fases está ocupado por regiones en donde las correspondientes propiedades macroscópicas tienen valores muy cercanos al equilibrio termodinámico. Esta hipótesis la formuló afirmando que la trayectoria de un sistema mecánico en el espacio de fases emplea tiempos iguales en zonas iguales del espacio. Esto viene a decir que las magnitudes

macroscópicas permanecen constantes en grandes regiones del espacio de fases.

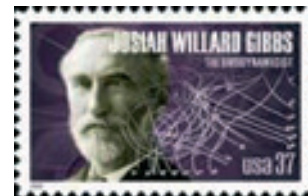


Figura 2. James Clerk Maxwell y Josiah Willard Gibbs

3. Mecánica estadística y teoría del caos

Tras el trabajo de Maxwell y Boltzmann, Gibbs introdujo el concepto de sistema *mixing*; usando el símil de una gota de aceite en un fluido inmiscible y considerando una pequeña región en el espacio de fases que simule la gota de aceite, la evolución dinámica contribuiría a llenar todo el espacio de fases. Esta idea lleva consigo que para un sistema dinámico dado, dos puntos suficientemente próximos se separarían de modo exponencial al cabo de un cierto lapso de tiempo. Este concepto viene ligado a la noción de *dependencia sensible a las condiciones iniciales*, que está en la base de la dinámica caótica en dinámica no lineal y que lleva a definir los llamados exponentes de Lyapunov [4,5,6]. El concepto de exponente de Lyapunov lleva consigo que si un sistema dinámico posee algún exponente de Lyapunov positivo entonces estos puntos o condiciones iniciales se separarían de modo exponencial, y a este tipo de sistemas se les llama *sistemas caóticos*, ya que la predicción de la evolución del sistema a largo plazo se antoja imposible [7]. Además se da el caso de que un sistema *mixing* es también ergódico, y si consideramos, para este tipo de sistemas, el comportamiento de un conjunto de trayectorias en el espacio de fases como una función de distribución, ésta se comporta como una función de distribución microcanónica del equilibrio. De modo que si puede probarse que un sistema dado es *mixing*, éste suministra un fundamento mecánico para la mecánica estadística tanto del equilibrio como del no equilibrio.

Otro trabajo importante a destacar en este sentido es el trabajo de Poincaré en mecánica celeste sobre el famoso problema de los tres cuerpos donde se mostró que la dinámica en este sistema puede ser muy complicada. Ese tipo de comportamiento dinámico está relacionado con el comportamiento esperado para un sistema que presente comportamiento ergódico.

Podemos decir que desde comienzos del siglo XX ha habido dos grandes líneas de pensamiento que han realzado el papel de la ciencia no lineal. Por un lado la mecánica celeste y por otro lado la mecánica estadística. Como se ha comentado en otros trabajos [4], la hipótesis cuántica y la relatividad hicieron que el campo fuera abandonado por los físicos y fuera fundamentalmente trabajado por matemáticos, hasta mediados de siglo. En este sentido destacan cien-

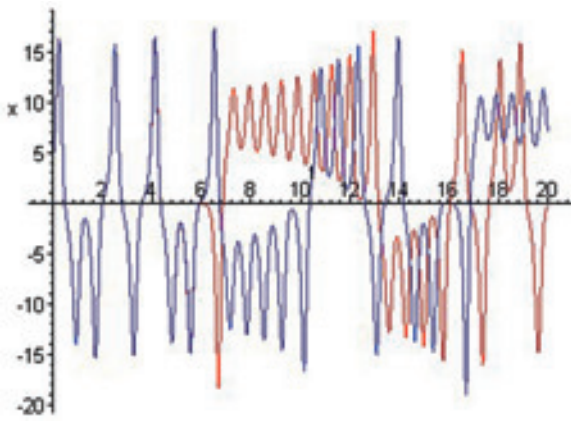


Figura 3. La imagen muestra la idea de la dependencia sensible a las condiciones iniciales en el sistema caótico de Lorenz. La diferencia que existe entre las curvas azul y roja, que representa la evolución temporal de la variable x , viene dada por una diferencia de una centésima en la coordenada x de las respectivas coordenadas iniciales. Obsérvese que para tiempos cortos las dos trayectorias son iguales y comienzan a separarse al cabo de 6 unidades de tiempo.

tíficos como George David Birkhoff (1884-1944) quien propuso el teorema ergódico, y que posteriormente fue probado por el matemático alemán Eberhard Hopf (1902-1983) utilizando el hecho de la ergodicidad de las trayectorias en superficies de curvatura constante negativa. Sin embargo estos resultados no tuvieron apenas impacto en la fundamentación de la mecánica estadística del no equilibrio. Fundamentalmente se caminó en la aplicación de teorías estocásticas usando básicamente las teorías de Langevin y de Fokker-Planck. Por otro lado, Bogoliuov, Green y Cohen usaron la ecuación de Liouville para derivar las llamadas ecuaciones jerárquicas de BBGKY (Born, Bogoliuov, Green, Kirwood, Yvon). Se pudo así obtener una generalización formal de la ecuación de Boltzmann para densidades más altas que las que había considerado el propio Boltzmann.

Otro avance en la mecánica estadística del no equilibrio fue debido a M. S. Green y R. Kubo, quienes desarrollaron un método para expresar los coeficientes de transporte de los fluidos en términos de integrales. Las fórmulas de Green-Kubo juegan un papel similar al de la función de partición en la mecánica estadística del equilibrio.

A partir de los años 40 se desarrollan dos nuevas líneas. En una de ellas hay que tener en cuenta la aparición de los ordenadores y su uso extensivo en todas las áreas de la física y la ingeniería. El experimento (numérico) de Fermi-Pasta-Ulam constituye uno de los primeros experimentos de simulación computacional con idea de verificar la hipótesis ergódica en una cadena de osciladores no lineales acoplados. Suministrando energía en uno de los modos de la cadena se pretendió verificar el principio de equipartición de la energía. Y para su sorpresa no se encontró comportamiento ergódico. La situación fue esclarecida posteriormente a través de la teoría de Kolmogorov-Arnold-Moser (teoría KAM), que constituyó un hito en la teoría de sistemas dinámicos hamiltonianos [4].

El uso de los ordenadores también tuvo como efecto la aplicación de técnicas computacionales a problemas de mecánica celeste y fruto de ello fue la aparición de todo lo que se refiere a la teoría del caos en sistemas dinámicos no lineales. La idea principal en este contexto es la idea de la

dependencia sensible a las condiciones iniciales, que supone un ingrediente básico de la teoría del caos. Los desarrollos históricos y futuro de estas ideas pueden verse en [4].

Dentro de la teoría de sistemas dinámicos caben destacar, entre otros, los llamados sistemas hiperbólicos. Estos son aquellos que tienen la propiedad de la dependencia sensible a las condiciones iniciales. Además, los científicos Sinai, Ruelle y Bowen (SRB) fueron capaces de encontrar una analogía entre la mecánica estadística del equilibrio y los métodos usados en la teoría de los sistemas dinámicos hiperbólicos. Es lo que ahora se llama el formalismo termodinámico de los sistemas dinámicos. Un buen candidato a jugar el papel de los colectivos de Gibbs en la mecánica estadística del no equilibrio lo constituyen precisamente las llamadas medidas SRB.

Por otro lado, los estudios del físico ruso N.S. Krylov llevaron al análisis de Jacob Sinai y colaboradores de sistemas de billares que son ergódicos, *mixing* y con comportamientos de tipo estocástico a pesar de tener una dinámica determinista y ser reversibles en el tiempo. Asimismo, estas analogías llevan al estudio de sistemas dinámicos de baja dimensionalidad que permiten dar argumentos acerca de la validez de la ecuación de Boltzmann. Los billares son sistemas dinámicos caóticos que consisten básicamente en el movimiento de una partícula sobre una superficie de curvatura constante negativa. Se trata de hecho de un modelo introducido en 1898 por el matemático francés Jacques Hadamard y es uno de los primeros ejemplos que muestran comportamiento caótico. El billar de Sinai [8] sirve para estudiar el comportamiento de dos discos que interaccionan entre sí mediante choques elásticos y que se mueven sufriendo constantes reflexiones en sus contornos.

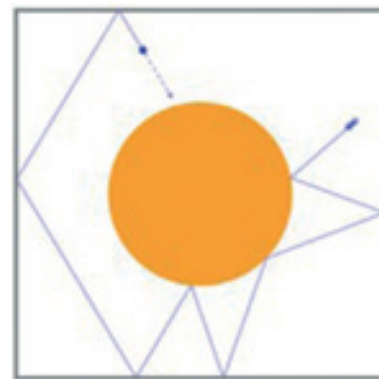


Figura 4. Billar de Sinai.

La importancia de este sistema es que muestra propiedades físicas termodinámicas, es ergódico y posee un exponente de Lyapunov positivo. Además, se usa como modelo de un gas clásico y es conocido como el gas de Lorentz [9]. El gran logro de Sinai fue haber mostrado la conexión existente entre el conjunto clásico de Boltzmann-Gibbs para un gas ideal y un billar de Hadamard caótico.

4. Resultados recientes

En los últimos años ha existido un gran desarrollo en las aplicaciones de ideas provenientes de la teoría del caos a la fundamentación de la mecánica estadística. Recientes resultados han llevado a encontrar conexiones profundas entre las

propiedades dinámicas de un sistema, tales como sus exponentes de Lyapunov y sus propiedades de transporte. De modo que hoy día se requieren conocimientos tanto de la mecánica estadística del no equilibrio como de la dinámica no lineal para poder comprender trabajos sobre estados de no equilibrio.

Existen dos aproximaciones básicas a la teoría del transporte que se han desarrollado en los últimos años y que están basadas en la teoría del caos. La primera de ellas es la del formalismo de la teoría de la dispersión caótica para el cálculo de los coeficientes de transporte. Esta ha sido desarrollada por Robert Dorfman de la Universidad de Maryland [3] y Pierre Gaspard, Gregoire Nicolis y otros colaboradores de la Universidad Libre de Bruselas [6]. Por otro lado hay que citar también el método del termostato gaussiano desarrollado por Nose, Hoover, Evans, Morís, Posch, Cohen y colaboradores.

Estos métodos permiten relacionar cantidades de transporte macroscópicas, como los coeficientes de transporte, con cantidades microscópicas dinámicas tales como los exponentes de Lyapunov y la entropía de Kolmogorov-Sinai. Finalmente, la ecuación de Boltzmann se convierte en un método básico para calcular exponentes de Lyapunov y éstos aparecen de modo natural en la aproximación a través de los sistemas dinámicos a los sistemas estocásticos. Precisamente uno de los resultados alentadores es ver que las características presentadas por los sistemas dinámicos hiperbólicos, incluso los de baja dimensionalidad, ofrecen las características necesarias para entender el origen del comportamiento estocástico de los sistemas mecánicos que se suponían puramente deterministas.

Existe una hipótesis de trabajo que ha sido propuesta por Eddie G. D. Cohen y Giovanni Gallavotti y que consiste en tratar a los sistemas fluidos como si fueren sistemas hiperbólicos y explorar las consecuencias de ello. Ello constituye la hipótesis caótica [10], que sería para los sistemas fuera de equilibrio el equivalente a la hipótesis ergódica en la mecánica estadística del equilibrio.

Uno de los resultados más sorprendentes relacionados con la formulación en la que se usan sistemas dinámicos hamiltonianos para el análisis de las propiedades de transporte fuera del equilibrio, es que los coeficientes de transporte deterministas son típicamente funciones fractales dependientes de los parámetros de control. [2,3,5,6]

En este mismo contexto se sitúa el trabajo de Pierre Gaspard y colaboradores en Nature [11], en el que intentan probar de modo experimental el llamado caos microscópico de átomos y moléculas en fluidos, que podría ser responsable de sus propiedades de no equilibrio. En particular observando el movimiento browniano de una partícula coloidal suspendida en agua, prueban que su dinámica microscópica es sensible a las condiciones iniciales, es decir, es caótica, lo que justificaría el papel de la inestabilidad dinámica en las propiedades de los fluidos fuera del equilibrio. Este trabajo recibió fuertes críticas posteriormente a su publicación, de modo que dejó abiertos muchos de los problemas que pretendía resolver acerca de la fundamentación dinámica de la

mecánica estadística pero, como siempre ocurre, abrió nuevos caminos que sirvieron de estímulo a otros investigadores.

Precisamente, muy recientemente Jerry Gollub y colaboradores publicaron un artículo en Nature [12] sobre una investigación tanto numérica como experimental en el que mostraban que la irreversibilidad del mundo macroscópico puede provenir de las interacciones microscópicas reversibles o fuerzas entre sus constituyentes [13]. La irreversibilidad se piensa que es consecuencia del aumento de la entropía, sin embargo en este trabajo se muestra que también podría ser de hecho una manifestación del comportamiento caótico a nivel microscópico.

Finalmente podríamos decir que, a pesar de todos los esfuerzos, el problema de derivar la ecuación de Boltzmann desde primeros principios usando la naturaleza caótica de la dinámica y el límite termodinámico, esto es, teniendo en cuenta que tratamos con un sistema de muchas partículas, está lejos de estar completamente resuelto. En cualquier caso, es de reconocer la incansable actividad que ha existido a lo largo de todo este último siglo por comprender uno de los problemas fundamentales de la física.

Referencias

- [1] CARLO CERCIGNANI. Ludwig Boltzmann: The Man Who Trusted Atoms. Oxford U. Press, New York, 2006
- [2] MIGUEL A. F. SANJUÁN. La Mecánica Estadística del No Equilibrio y la Teoría del Caos. Del Caos Dinámico al Caos Molecular. *Revista Española de Física*, 9:24-27, 1995.
- [3] J. ROBERT DORFMAN. An Introduction to Chaos in Non-Equilibrium Statistical Mechanics. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [4] MIGUEL A. F. SANJUÁN Y JOSÉ M. CASADO. Dinámica No Lineal: Orígenes y Futuro. *Revista de la Unión Iberoamericana de Sociedades de Física*, 1(1):23-31, 2005.
- [5] RAINER KLAGES. Microscopic Chaos, Fractals and Transport in Nonequilibrium Statistical Mechanics, World Scientific Publishing Company, 2007.
- [6] PIERRE GASPARD. Chaos, Scattering, and Statistical Mechanics Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [7] JACOBO AGUIRRE Y MIGUEL A. F. SANJUÁN. Incertidumbre Clásica, Dispersión Caótica y Estructuras Fractales en Física. *Revista Española de Física*, 18(3):23-27, 2004.
- [8] Un java applet del billar de Sinai puede verse en <http://www.dynamical-systems.org/sinai/index.html>
- [9] Un interesante artículo en el que se describe el uso de los billares para introducir conceptos básicos de mecánica estadística puede verse en: Boltzmann's Dream. Statistical Physics in the Introductory Course <http://homepage.univie.ac.at/franz.vesely/gre2000/bx/>
- [10] G. GALLAVOTTI. Chaotic dynamics, fluctuations, nonequilibrium ensembles. *Chaos* 8, 384-392, 1998.
- [11] P. GASPARD, M.E. BRIGGS, M.K. FRANCIS, J.V. SENGERS, R.W. GAMMONS, J.R. DORFMAN, AND R.V. CALABRESE. Experimental evidence for microscopic chaos. *Nature*, 394, 865-868, 1998.
- [12] D. J. PINE, J. P. GOLLUB, J. F. BRADY AND A. M. LESHANSKY. Chaos and threshold for irreversibility in sheared suspensions. *Nature* 438, 997-1000, 2005.
- [13] JERRY P. GOLLUB AND DAVID J. PINE. Microscopic Irreversibility and Chaos. *Physics Today* 59, 8-9, 2006.

Miguel A. F. Sanjuán

está en el Grupo de Dinámica No Lineal y Teoría del Caos. Universidad Rey Juan Carlos