



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
FACULTAD DE CIENCIAS

Transición de atascamiento y vecinos dinámicos

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

**LARTAUN ARAMIS DE ICAZA ASTIZ**

DIRECTOR DE TESIS:

DR. RICARDO ATAHUALPA SOLÓRZANO KRAEMER  
Facultad de Ciencias

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. VÍCTOR MANUEL ROMERO ROCHÍN  
Instituto de Física

DR. DAVID PHILLIP SANDERS  
Facultad de Ciencias

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

febrero 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



*A mis padres y hermanos*



# Índice general

---

<b>Dedicatoria</b>	<b>III</b>
<b>Índice general</b>	<b>VI</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Transiciones</b>	<b>3</b>
2.1. Transiciones de fase . . . . .	3
2.1.1. Nucleación y líquidos sobre-enfriados . . . . .	4
2.2. Transición vítrea . . . . .	6
2.2.1. La crisis de entropía . . . . .	7
2.3. Transición de atascamiento . . . . .	10
2.3.1. Diferencias y similitudes con la transición vítrea . .	11
2.4. Fluctuaciones y series de tiempo . . . . .	11
<b>3. Esferas duras y empaquetamientos</b>	<b>13</b>
3.1. Empaquetamiento de esferas . . . . .	13
3.1.1. Conjetura de Kepler . . . . .	14
3.1.2. Beso y coordinación . . . . .	18
3.1.3. Aproximación de Coxeter del número de vecinos. .	18
3.1.4. Vecinos dinámicos . . . . .	20
3.1.5. Funcion de correlación y factor de estructura . . .	21
3.1.6. Resultados previos analíticos . . . . .	25
3.1.7. Equilibrio y comportamiento de fase metaestable .	27
3.1.8. Presión en límite de atascamiento . . . . .	28
3.1.9. Parámetros de orden y estados desordenados . . .	29
3.2. Teoría de cajas . . . . .	34
3.2.1. Diagramas de fase aproximados . . . . .	35

<b>4. Algoritmo</b>	<b>37</b>
4.1. Algoritmo básico . . . . .	37
4.1.1. Algoritmo simple . . . . .	39
4.1.2. Optimización para sistemas de muchas partículas . . . . .	39
4.1.3. Retrasando la actualización . . . . .	42
4.1.4. Un evento por partícula . . . . .	43
4.2. Algoritmo optimizado . . . . .	44
4.2.1. Colisiones . . . . .	45
4.2.2. Condiciones de frontera . . . . .	47
4.2.3. Aleatoriedad en posiciones iniciales . . . . .	49
4.3. Algoritmo de Lubachevsky–Stillinger . . . . .	49
4.4. Análisis de Fourier . . . . .	51
4.5. Verificación del funcionamiento del código . . . . .	53
4.5.1. Traslapes . . . . .	53
4.5.2. Conservación de energía . . . . .	53
4.5.3. Distribuciones . . . . .	54
<b>5. Análisis de simulaciones</b>	<b>59</b>
5.1. Sistemas de pocas esferas . . . . .	59
5.1.1. Dos discos con radios iguales en 2D . . . . .	61
5.1.2. Tres discos con dos radios diferentes en 2D . . . . .	63
5.1.3. Dos esferas con radios iguales en 3D . . . . .	65
5.2. Sistemas de muchas esferas . . . . .	68
5.2.1. Simulaciones en 2D con discos monodispersos . . . . .	69
5.2.2. Simulaciones en 2D de mezclas binarias de discos . . . . .	76
5.2.3. Simulaciones en 3D con esferas monodispersas . . . . .	82
<b>6. Conclusiones</b>	<b>89</b>
6.1. Sistemas con pocas esferas . . . . .	89
6.2. Sistemas con muchas esferas . . . . .	90
6.3. Trabajo futuro . . . . .	92
<b>Bibliografía</b>	<b>93</b>

# Introducción

---

En nuestra vida diaria tenemos contacto con varias fases de la materia. El ejemplo más familiar es el agua, que en condiciones normales la vemos en su fase líquida. También la podemos conseguir su estado gaseoso al hervir el agua, realmente no podemos distinguir a simple vista el vapor de agua debido a que es transparente. Además, podemos ver el agua en su estado sólido cristalino, como el hielo, que podemos conseguir al enfriar agua.

En el párrafo anterior hemos mencionado transiciones de fase comunes en nuestras vidas, las cuales son ejemplos de transiciones de fase de líquido a gas y de líquido a sólido, que tienen cambios abruptos en sus propiedades mecánicas.

También vemos otro tipo de transiciones, por ejemplo, al salir en automóvil un viernes por la tarde, tomando una vía común que típicamente está *libre* podemos encontrarla con *tráfico lento* (o nulo). Esto es un ejemplo de transición de atascamiento donde las partículas (coches) se *detienen* debido a un incremento en su número.

Un ejemplo simple es la arena seca, la cual puede deformarse fácilmente pero también atascarse abruptamente. Por ejemplo en la interrupción repentina de un reloj de arena (como por ejemplo, en la pimienta). Típicamente las estructuras alcanzadas mediante el atascamiento son amorfas, es decir, no tienen periodicidad en sus componentes.

Otro material con la misma característica son los vidrios, los cuales se consiguen al sobreenfriar un líquido, alcanzando viscosidades tan altas que



para todo tiempo práctico nunca fluyen. Frecuentemente se piensa que la transición de atascamiento y la transición vítrea se tratan de la misma [8] ya que resultan en un estado de la materia con propiedades similares.

El estudio de los sistemas atascados suelen ser complicados por que es difícil extraer información de estos sistemas; para entenderlos, necesitamos mucha información sobre el proceso de atascamiento y su historia, por esto muchas veces se abordan computacionalmente.

El alcance de estudios de sistemas físicos se multiplicaron ante la aparición de las computadoras, cuyo poder de procesamiento de cálculo supera ampliamente la de cualquier humano (o grupo de humanos). La capacidad de realizar varios millones de cálculos por segundo ha impulsado al estudio de innumerables sistemas, desde soluciones numéricas de ecuaciones hasta el mismo estudio de simulaciones de sistemas complicados modelados matemáticamente en donde la computadora nos proporciona una herramienta de análisis de información.

La definición de Shanon [36] de las simulaciones es: “La simulación es el proceso de diseñar un modelo de un sistema real y llevar a término experiencias con él, con la finalidad de comprender el comportamiento del sistema o evaluar nuevas estrategias -dentro de los límites impuestos por un cierto criterio o un conjunto de ellos - para el funcionamiento del sistema”.

De esta manera nuestra capacidad de abordar problemas *difíciles* muchas veces está limitada, no por la necesidad de la cantidad de cálculos, si no por la habilidad y creatividad de reducir los sistemas a procesos algorítmicos.

La simulaciones presentadas aquí fueron realizadas en el lenguaje de programación Julia [6] que fue diseñado para ser un lenguaje de programación de alto rendimiento.

# Transiciones

---

## 2.1. Transiciones de fase

Una *transición de fase* es un cambio abrupto en las propiedades del sistema [40]. Por ejemplo, en la transición líquido sólido, la densidad cambia abruptamente al variar la temperatura, que es el parámetro de control.

Ehrenfest definió las transiciones de fase de orden  $n$  [16] [22] como aquellas donde el sistema presenta la primera discontinuidad en la  $n$ -ésima derivada de la energía libre de Gibbs con respecto a sus variables intensivas en el límite termodinámico<sup>1</sup> (ver Figura 2.1). Sin embargo, esta definición ha cambiado en los últimos años, debido a que sólo se han encontrado dos tipos de transiciones de fase. Las que presentan una discontinuidad en la primera derivada, y por lo tanto, durante la transición se genera un calor latente. Además, se ha mostrado que algunos sistemas lo que presentan no es una discontinuidad en la segunda derivada, sino que alguna cantidad diverge [30].

Es posible encontrar variables locales cuyos valores discriminan entre varias fases, a dichas observables se les llaman *parámetros de orden*. Por ejemplo la magnetización es un parámetro de orden para transiciones ferromagnéticas [49].

El *espacio de configuraciones* es todo el conjunto de posibles microesta-

---

<sup>1</sup>Si se desea derivar con respecto a la densidad, se puede usar la energía de Gibbs por unidad de volumen.

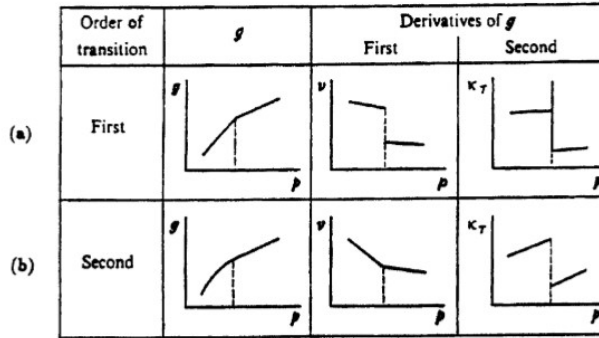


Figura 2.1: Clasificación de Ehrenfest para las transiciones de fase. Comportamiento de la energía libre de Gibbs  $G$  y sus derivadas durante (a) transiciones de fase de primer orden, y (b) transiciones de fase de segundo orden. (Figura tomada de [22])

dos del sistema. Decimos que un sistema ergódico si este converge hacia un estado de equilibrio termodinámico, es decir, a una distribución de probabilidad invariante bajo la dinámica del sistema. Si esto no se cumple, entonces decimos que hay un rompimiento de la ergodicidad, en este caso, el espacio de fase se separa en subconjuntos disjuntos de microestados posibles. En el límite termodinámico (volumen tendiendo a infinito, a densidad constante), el sistema puede ser ergódico o presentar un rompimiento de ergodicidad. Por ejemplo, en el modelo de Ising a campo magnético 0, arriba de la temperatura crítica, se llega a un estado de equilibrio, con una distribución de probabilidad homogénea para cada estado, es decir, donde la magnetización es 0. Debajo de la temperatura crítica, aparecen dos subconjuntos del espacio de configuraciones que corresponde a los 2 valores contrarios de la magnetización espontánea [49].

### 2.1.1. Nucleación y líquidos sobre-enfriados

Se llama nucleación a la formación espontánea de una *nueva* fase termodinámica a partir de un estado de metaestable. Para que una nueva fase aparezca debe formarse una interfaz. Esto ocurre por la formación de pequeñas *semillas* que conforman la nueva fase, dentro del estado metaestable. Para esto escribimos la diferencia de la energía libre Gibbs entre

las fases, la cual esta dada por

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3}r^3\Delta g + 4\pi r^2\sigma. \quad (2.1)$$

El primer término es la contribución negativa a la energía libre que favorece la formación de amontonamientos de partículas que forman la semilla, la cual se supone esférica, multiplicado por el cambio a la energía libre de Gibbs por unidad de volumen entre la fase termodinámica producida por la nucleación y la fase que está nucleando. El segundo término es la contribución positiva a la energía libre de la formación de la interfaz de la superficie de la semilla, el cual es proporcional a la superficie de la semilla multiplicado por la tensión superficial en la interfaz  $\sigma$  [1] [12].

En general, la energía libre de Gibbs por unidad de volumen entre las fases fluida y solida esta dada por

$$\Delta g = \Delta h_{\text{fusión}} - T\Delta s_{\text{fusión}} \quad (2.2)$$

donde  $\Delta h_{\text{fusión}}$  y  $\Delta s_{\text{fusión}}$  es el cambio de entalpia y entropia en el punto de fusión. Cuando las fases están en equilibrio, es decir,  $\Delta g = 0$  el sistema estará en la temperatura de fusión  $T_m$  (a presión  $p$  constante), entonces

$$\Delta s_{\text{fusión}} = \frac{\Delta h_{\text{fusión}}}{T_m}. \quad (2.3)$$

Sustituyendo la ecuación (2.3) en la ecuación (2.2) obtenemos

$$\Delta g = \Delta h_{\text{fusión}} \left( \frac{\Delta T}{T_m} \right), \quad (2.4)$$

donde  $\Delta T = T_m - T$ .

Las tasas de cambio de las contribuciones a la energía libre de Gibbs de la ecuación (2.1) se balancean para un radio crítico dado por

$$\frac{dG}{dr} = -4\pi r^2\Delta g + 8r\pi\sigma = 0, \quad (2.5)$$

subtituyendo la ecuación (2.4) y resolviendo para el radio crítico de la nucleación  $r_c$  obtenemos

$$r_c = \frac{2\sigma T_m}{\Delta h_{\text{fusión}}\Delta T}. \quad (2.6)$$

Además hagamos dos observaciones: (i) cuando el radio es más grande que el radio crítico la energía libre de Gibbs disminuye, lo cual favorece el cambio a la nueva fase; (ii) Si reducimos la temperatura del líquido lo suficiente, el radio crítico decrece hasta llegar a ser más pequeño que una molécula. Por lo tanto no deberían existir estados metaestables.

## 2.2. Transición vítrea

Los sólidos amorfos (entre ellos, los vídrios) son materiales desordenados mecánicamente rígidos, que carecen de la periodicidad de los cristales. Por otro lado, también comparten similitudes con los líquidos puesto que ambos tienen estructuras desordenadas a nivel molecular [9] [13].

La manera típica de conseguir un vidrio es enfriando suficientemente rápido un líquido viscoso para evitar la transición de fase estándar de primer orden hacia la fase cristalina. Al enfriar por debajo del punto de congelación  $T_m$ , los movimientos moleculares se ralentizan. Eventualmente, las moléculas se reorganizarán tan lentamente que no pueden muestrear adecuadamente el espacio de configuraciones. Por lo tanto, la estructura del líquido aparece *congelada* [9] [13].

Los materiales de este tipo tienen dos propiedades principales que los caracterizan: (i) su viscosidad es tan alta que dejan de fluir para cualquier escala de tiempo razonable, por lo que para propósitos prácticos son rígidos, y (ii) no muestran *orden de largo alcance*<sup>2</sup> cristalino, examinándose por difracción de rayos X o de neutrones. Por otro lado, algo más que los vidrios tienen en común con los cristales es un *alto grado de orden de corto alcance* [28] [13] [10] [32] [47] [37].

La transición vítrea sucede a la temperatura  $T_g$  donde se alcanza la viscosidad de corte de  $10^{13}$  poise. Sin embargo, mientras más rápido se hace el enfriamiento  $T_g$  disminuye. Es decir, en realidad se trata de un rango de temperaturas  $T_g$  de transición, entonces las propiedades del vidrio dependen del proceso por el cual se forma [28] [13].

La viscosidad  $\eta$  de los líquidos sobreenfriados tienen dos tipos de com-

---

<sup>2</sup>En un sólido cristalino, la ubicación de cada partícula está altamente correlacionada con la ubicación de todas las demás, y estas correlaciones no decaen a cero para largas distancias entre las partículas; a esto se le llama orden de largo alcance.

portamiento; los *fuertes*, como  $SiO_2$ , que siguen la ley de Arrhenius

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{E}{k_B T} \right] \quad (2.7)$$

donde  $E$  es la energía de activación,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura. Los vidrios *fuertes* típicamente tienen una estructura tetraédrica que persiste tanto arriba como debajo de la transición vítrea. Y los *frágiles*, como muchos vidrios iónicos (como por ejemplo los vidrios de  $Ca(NO_3)_2$ ), que tienen un comportamiento de tipo “super-Arrhenius”, en los cuales la ley de Vogel-Fulcher-Tamman

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{E}{k_B (T - T_0)} \right] \quad (2.8)$$

resulta un buen ajuste de la viscosidad; esto sugiere una divergencia de la viscosidad, y por lo tanto, posiblemente alguna transición de fase de algún tipo para temperatura finita  $T_0$ , donde  $T_0$  es una temperatura característica por debajo de  $T_g$ . Sin embargo, para viscosidades muy altas cerca de  $T_g$ , a menudo se observa que la dependencia vuelve a ser tipo Arrhenius [28] [5] [17] [13].

La terminología de *fuerte* y *frágil* no está relacionada con las propiedades mecánicas del vidrio, pero se introdujo en relación con la evolución del orden de corto alcance cerca de  $T_g$  [5].

Las esferas duras resultan ser un buen modelo para los vidrios frágiles mientras que las esferas *suaves* (y modelos de redes aleatorias) para los vidrios fuertes [29].

La transición vítrea no es una transición de fase termodinámica, ya que la  $T_g$  solo se define empíricamente como la temperatura por debajo de la cual el material se ha vuelto demasiado viscoso para fluir en una escala de tiempo razonable. Por lo tanto,  $T_g$  no juega un papel fundamental, como lo haría una temperatura de transición de fase [5]

### 2.2.1. La crisis de entropía

Esta subsección está basada sobre todo en la referencia [13].

La definición de entropía de Boltzmann establece el enlace entre el mundo microscópico de átomos y moléculas con el mundo macroscópico

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E), \quad (2.9)$$

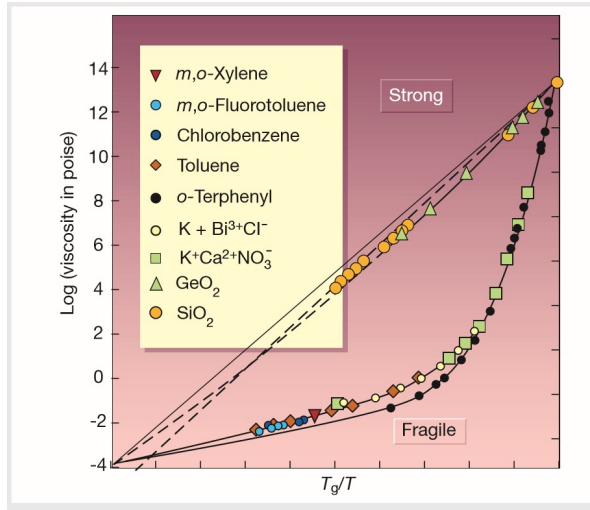


Figura 2.2: Los líquidos fuertes exhiben un comportamiento aproximadamente lineal (comportamiento de tipo Arrhenius). Los líquidos frágiles exhiben un comportamiento de tipo súper-Arrhenius. (Figura tomada de [13])

donde  $S$  es la entropía,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $\Omega(E)$  el número de estados cuánticos accesibles para  $N$  partículas con energía fija  $E$  contenidas en un volumen  $V$ . Debido a que para cualquier sistema dado tenemos al menos una configuración con una energía  $E$  accesible para el sistema, i.e.  $\Omega(E) \geq 1$ , entonces la entropía no puede ser negativa. Cuando enfriamos un cristal suficientemente lento, este se aproxima a un estado único de energía mínima, en donde su entropía se aproxima a cero a medida que  $T \rightarrow 0$ . Si la entropía del líquido sobreenfriado fuera igual que la de del cristal en la *temperatura de Kauzmann*, su entropía podría ser eventualmente negativa al enfriar más. Este escenario imposible constituye la *crisis de entropía* [24].

La temperatura de Kauzmann  $T_K$  definida como la temperatura a la cual la diferencia en entropías entre la fase líquida y la sólida es cero, esta dada por

$$\Delta S_m = \int_{T_K}^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT = 0, \quad (2.10)$$

donde  $\Delta S_m$  es la entropía de fusión (la diferencia de entropías entre el líquido y el cristal en la temperatura de fusión),  $T_m$  es la temperatura de

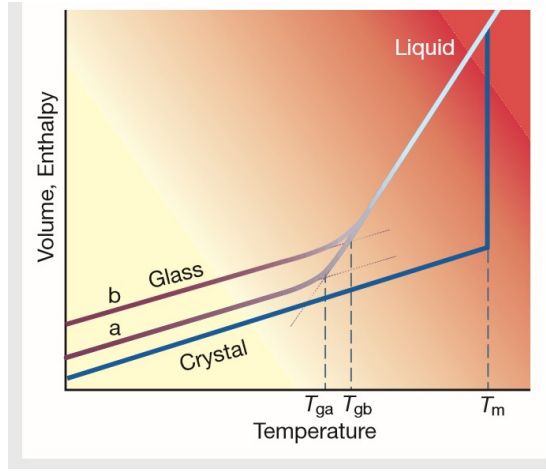


Figura 2.3: Volumen del líquido a presión constante dependiente de la temperatura. Un enfriamiento lento produce una transición vítrea en  $T_{ga}$ ; un enfriamiento rápido lleva a una transición vítrea en  $T_{gb}$ .

fusión a una presión  $p$  dada, y  $\Delta C_p$  es la diferencia de capacidad calorífica a presión constante dependiente de la temperatura entre el líquido y el cristal. La tasa de cambio de entropía respecto a la temperatura a presión constante esta dada por

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}. \quad (2.11)$$

La crisis de entropía surge debido a que la capacidad calorífica de un líquido es mayor a la de un cristal. La diferencia de entropía de fusión se consume al sobreenfriar y desaparece para  $T_K$ . La crisis de entropía no implica ningún conflicto con la segunda ley de la termodinámica debido a que la diferencia de potencial químico  $\Delta\mu$  entre el líquido sobreenfriado y el cristal a  $T_K$  es una cantidad positiva. Como el potencial químico es la energía libre de Gibbs por unidad de masa, esto significa que el sistema puede reducir su energía libre de Gibbs al cristalizar, congelarse. La diferencia de potencial químico a  $T_K$  esta dada por

$$\Delta\mu(T_K) = \int_{T_K}^{T_m} \Delta C_p \left(\frac{T_m}{T} - 1\right) dT \quad (2.12)$$



Una forma de evitar la crisis de entropía es que el líquido forme un vidrio ideal de configuración única a  $T_K$ . Este es el punto de vista termodinámico de la transición vítrea, de acuerdo con la cual la transición vítrea observable es una manifestación, enmascarada por cinética, de una subyacente transición de segundo orden ocurriendo a la temperatura  $T_K$ .

Debido a que la transición vítrea interviene antes de que ocurra la crisis de entropía ( $T_g > T_K$ ), las estimaciones de la temperatura de Kauzmann implican una extrapolación de las propiedades de la fase líquida por debajo de  $T_g$ .

Experimentalmente hay sustancias con temperaturas de Kauzmann conocidas [13].

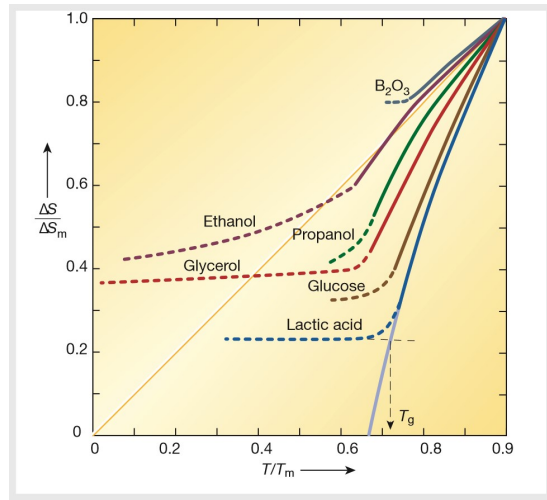


Figura 2.4: Diferencia de entropía dependiente de la temperatura para varios líquidos sobreenfriados y sus respectivos cristales estables a presión atmosférica.  $\Delta S_m$  es la entropía de fusión y  $T_m$  es la temperatura de fusión. (Figura tomada de [13])

### 2.3. Transición de atascamiento

Hay una amplia variedad de sistemas, incluidos los medios granulares, las suspensiones coloidales y los sistemas moleculares, que exhiben transiciones fuera de equilibrio de un estado fluido a un estado sólido, caracte-

rizado únicamente por la detención repentina de su dinámica, a lo cual llamamos atascamiento. El atascamiento de las partículas constituyentes impide una mayor exploración del espacio de fases. La estructura desordenada fluida permanece esencialmente sin cambios en la transición [43].

### **2.3.1. Diferencias y similitudes con la transición vítrea**

Tanto en la transición vítrea como en la transición de atascamiento sucede que la dinámica se ralentiza dramáticamente hasta el punto en que el sistema ya no puede relajarse y se vuelve un sólido amorfo, por lo que se confunden continuamente. Para llegar a este estado (sólido amorfo) podemos disminuir la temperatura o incrementar la densidad, para el primer caso se trata de la transición vítrea, y el segundo es la transición de atascamiento [8].

Por otro lado, la descripción de las propiedades de la transición vítrea es *termodinámica*, mientras que la transición de atascamiento es *dinámica*.

## **2.4. Fluctuaciones y series de tiempo**

En física estadística nos ocupamos principalmente de la evaluación de promedios estadísticos de diversas cantidades físicas; estos promedios representan, con un alto grado de precisión, los resultados esperados de las mediciones relevantes en el sistema en equilibrio. Sin embargo, ocurren desviaciones o fluctuaciones sobre estos valores medios. A pesar de que son generalmente pequeños, su estudio es de gran interés físico por varias razones [32].

Primero, el estudio de las fluctuaciones nos permite desarrollar un esquema matemático con la ayuda del cual se puede estimar la magnitud de las fluctuaciones relevantes, bajo una variedad de situaciones físicas. No es sorprendente que encontremos que mientras que en un sistema monofásico las fluctuaciones son termodinámicamente despreciables, en sistemas multifásicos pueden suponer una importancia considerable, especialmente en la vecindad de un punto crítico. En este último caso, obtenemos un grado bastante alto de correlación espacial entre las moléculas del sistema que, a su vez, da lugar a fenómenos como la opalescencia crítica [32].

También, el estudio de las fluctuaciones en función del tiempo, conduce al concepto de ciertas funciones de correlación que desempeñan un papel

vital en la relación de las propiedades disipativas de un sistema, como la viscosidad de un fluido o la resistencia eléctrica de un conductor, con las propiedades microscópicas del sistema en un estado de equilibrio [32].

En física estadística, la invariancia de escala es una característica típica<sup>3</sup> de las transiciones de fase críticas. La observación clave es que cerca de una transición de fase o punto crítico, las fluctuaciones ocurren en todas las escalas de longitud, y por lo tanto, se debe buscar una teoría invariante de escala para describir las transiciones.

Por otro lado, también sabemos que la densidad espectral de potencias de las series invariantes de escala obedecen una ley de potencias [31] [26] [2].

---

<sup>3</sup>No siempre se cumple esto, por ejemplo en el modelo XY no se cumple.

# Esferas duras y empaquetamientos

---

Como ya se mencionó, un modelo adecuado para estudiar algunos tipos de vídrios es el que incluye potenciales duros, el más sencillo de estos es el de *esferas duras*, en el cual el potencial de pares es

$$u(r) = \begin{cases} 0, & r > D \\ \infty, & r < D. \end{cases} \quad (3.1)$$

con  $D$  el diámetro de la esfera. Es decir, ningún par de partículas en el sistema puede estar más cerca de  $D$  debido a la repulsión infinita.

## 3.1. Empaquetamiento de esferas

El hecho de que no se puedan encimar las esferas y que estas no cambien de tamaño ni forma, implica que existe una densidad (o empaquetamiento) máximo posible.

Un empaquetamiento es una colección de sólidos infinitos o partículas de cualquier forma no superpuestas en un espacio  $d$ -dimensional euclidiano  $\mathbb{R}^d$  [41].

Como estudiaremos sistemas donde la densidad es alta, necesitamos primero definir cuándo un sistema está saturado. Un empaquetamiento *sa-*

*turado* es uno donde ya no hay espacio disponible para agregar otra partícula del mismo tipo estando fijo.

Para establecer una medida de la densidad, puesto que no nos interesa la masa de las esferas, utilizaremos la *fracción de empaquetamiento*  $\phi$  que es la fracción del espacio  $\mathbb{R}^d$  cubierto por las partículas [41].

Por simplicidad consideraremos un empaquetamiento de  $N$  esferas  $d$ -dimensionales idénticas de diámetro  $D$  centradas en las posiciones  $\mathbf{r}^N \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  en una región de volumen  $V$  en un espacio  $d$ -dimensional euclidiano  $\mathbb{R}^d$ . Finalmente, pasaremos al *límite termodinámico*, es decir,  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  tal que la *densidad numérica*  $n = N/V$  es una constante fija positiva y su correspondiente fracción de empaquetamiento está dada por

$$\phi = nv_1(R), \quad (3.2)$$

donde

$$v_1(R) = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(1 + d/2)} R^d \quad (3.3)$$

es el volumen de una esfera  $d$ -dimensional de radio  $R$ , y  $\Gamma(x)$  es la función gamma [41].

### 3.1.1. Conjetura de Kepler

Los problemas de empaquetamiento son matemáticamente fáciles de plantear, pero son notablemente difíciles de resolver rigurosamente. Su estudio empezó hace cuatro siglos cuando le preguntaron a Johannes Kepler en 1611 ¿Cuál es la forma más densa de amontonar bolas de cañón de tamaños iguales? [41] Su solución, conocida como la *conjetura de Kepler*, fue el arreglo cúbico centrado en las caras (face-centered-cubic o fcc en inglés) en el cual  $\phi = \pi/\sqrt{18} \approx 0.74$  [45].

En 1998 Hales propuso una prueba [20] de la conjetura de Kepler. Sin embargo, no fue aceptada hasta 2017 [19]. La prueba se basa en métodos de optimización global, programación lineal y aritmética de intervalos.

El análogo de la conjetura de Kepler en 2D (empaquetamiento de círculos), conocida como el Teorema de Thue (1892), da por resultado la red triangular (o hexagonal) [41] [45].

La dificultad para tres dimensiones surge de que no es suficiente con ver el empaquetamiento de una celda, sino que es necesario considerar varias

celdas de Voronoi a la vez. Por esto, el empaquetamiento que minimiza el volumen localmente (dodecaedro) no lo minimiza para el sistema global. Esta situación no surge para 2D, donde el empaquetamiento hexagonal minimiza el volumen local y global [45].

### 3.1.1.1. Demostración al Teorema de Thue

El teorema de Thue establece que la red triangular (ver Figura 3.1) es la configuración con mayor fracción de empaquetamiento en el plano,

$$\phi = \frac{\pi}{\sqrt{12}} \approx 0.90690. \quad (3.4)$$

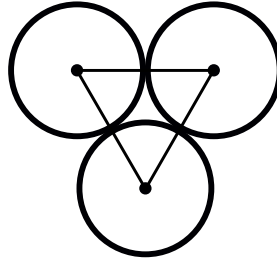


Figura 3.1: Componente básica de la red triangular con  $\phi = \pi/\sqrt{12}$ .

Para hacer la demostración a este teorema nos basaremos en el artículo de Hai-Chau Chang y Lih-Chung Wang [? ], que es una versión sencilla de entente pero tan formal como la demostración de Thue.

Primero establezcamos algunas definiciones útiles para esta demostración:

**Definición 1.** *La triangulación  $T(\mathcal{C})$  de un conjunto discreto de puntos  $\mathcal{C}$  en el plano es una subdivisión de la envolvente convexa de los puntos en triángulos, de modo que dos triángulos se crucen en una arista común o no en absoluto, y el conjunto de puntos que son vértices de los triángulos coinciden con  $\mathcal{C}$ .*

**Definición 2.** *La triangulación de Delaunay de un conjunto  $\mathcal{C}$  de puntos en el plano es una triangulación  $DT(\mathcal{C})$  de tal manera que ningún punto en el conjunto  $\mathcal{C}$  está en la circunferencia circunscrita de ningún triángulo en  $DT(\mathcal{C})$ . La existencia y unicidad de las triangulaciones de Delaunay son inciertas. Sin embargo, siempre existe una triangulación de Delaunay para un empaquetamiento saturado de círculos.*

**Lema 1.** *Sea  $\theta$  el ángulo interior más grande del triángulo  $\triangle ABC$  en una triangulación de Delaunay de una configuración saturada de círculos  $\mathcal{C}$ . Entonces (ver Figura 3.2a)*

$$\frac{\pi}{3} \leq \theta < \frac{2\pi}{3}. \quad (3.5)$$

*Demostración.* La primera desigualdad siempre se cumple pues el ángulo interno más grande de un triángulo siempre es mayor o igual a  $\pi/3$ . La igualdad solamente se cumple para triángulos equiláteros.

Supongamos que  $\theta \geq 2\pi/3$ . Digamos que  $\angle A$  es el ángulo interno más pequeño por lo que  $A \geq \pi/3$ . Entonces tenemos que  $\sin \angle A \leq 1/2$  y  $\overline{BC} \geq 2$  pues el radio de los círculos es 1 y ningún disco se traslapa. Denotemos la circunferencia circunscrita de  $\triangle ABC$  por  $R$ . Por la ley de senos tenemos,

$$2R = \frac{\overline{BC}}{\sin A} \geq \frac{2}{\sin A} \geq 4. \quad (3.6)$$

Entonces el circuncentro del triángulo  $\triangle ABC$  puede agregarse al conjunto  $\mathcal{C}$ , esto contradice la suposición de que la configuración  $\mathcal{C}$  está saturada (ver Figura 3.2b). Entonces, obtenemos

$$\theta < \frac{2\pi}{3}. \quad (3.7)$$

□

El siguiente paso es notar que la fracción de empaquetamiento del triángulo  $\triangle ABC$  es igual a

$$\frac{\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B + \frac{1}{2}C}{\text{área de } \triangle ABC} = \frac{\pi}{\text{área de } \triangle ABC}. \quad (3.8)$$

En general, si tenemos la triangulación de Delaunay de una configuración saturada de círculos, cada triángulo tendrá esa misma fracción de empaquetamiento. Si demostramos que la máxima fracción de empaquetamiento de un triángulo en una triangulación de Delaunay de una configuración saturada de discos es menor o igual a  $\pi/\sqrt{12}$  habremos terminado, pues el arreglo triangular tiene esa fracción de empaquetamiento.

**Lema 2.** *La fracción de empaquetamiento de un triángulo  $\triangle ABC$  en una triangulación de Delaunay de una configuración saturada de círculos  $\mathcal{C}$  es menor o igual a  $\pi/\sqrt{12}$ . La igualdad solamente se cumple para triángulos equiláteros con longitud de lado 2.*

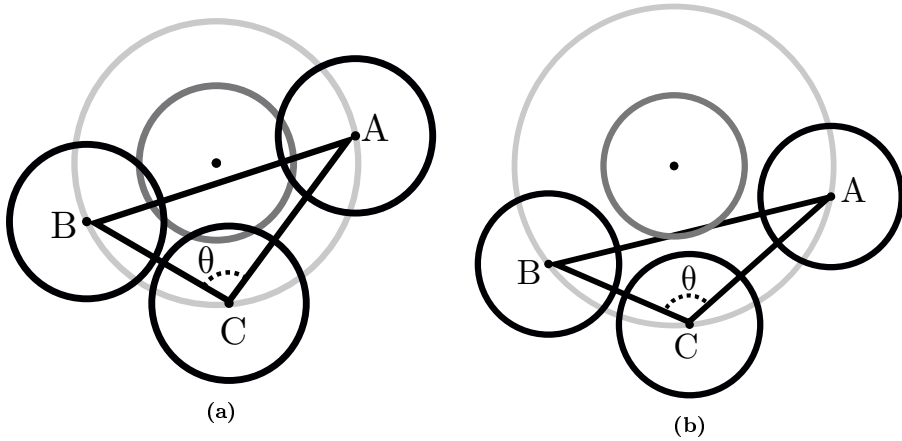


Figura 3.2: Triángulo  $\triangle ABC$  y construcción del circuncentro con disco de radio 1 para configuración (a) saturada con  $\pi/3 \leq \theta < 2\pi/3$ ; y (b) no saturada con  $\theta \geq 2\pi/3$ .

*Demostración.* Sin pérdida de generalidad supongamos que  $\angle B$  es ángulo interior más grande de  $\triangle ABC$ . Entonces por el lema 1

$$\text{área de } \triangle ABC = \frac{1}{2} \overline{AB} \cdot \overline{BC} \cdot \sin \angle B \geq \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot 2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = \sqrt{3}. \quad (3.9)$$

Entonces, tenemos

$$\phi(\triangle ABC) = \frac{\pi/2}{\text{área de } \triangle ABC} \leq \frac{\pi}{\sqrt{12}}. \quad (3.10)$$

La igualdad solamente se satisface cuando  $\triangle ABC$  es un triángulo equilátero de longitud del lado 2.  $\square$

La fracción de empaquetamiento de la unión de cualquier triangulado de Delaunay de configuraciones saturados de círculos es el promedio pesado de las fracciones de empaquetamiento de los triangulados de Delaunay, es decir,

$$\phi = \frac{\sum_{\Delta_i \in DT(C)} (\text{área de } \triangle ABC) \times \phi(\Delta_i)}{\sum_{\Delta_i \in DT(C)} \text{área de } \triangle ABC}. \quad (3.11)$$

Como hemos mostrado que la fracción de empaquetamiento del triangulado de Delaunay es menor o igual a  $\pi/\sqrt{12}$ , la fracción de empaquetamiento de la unión de cualquier triangulado de Delaunay finito en una



configuración saturada de círculos también es menor o igual a  $\pi/\sqrt{12}$ . Con esto concluimos la demostración al Teorema de Thue.

**Teorema 1** (Thue). *La red triangular (o hexagonal) es la de mayor fracción de empaquetamiento de todos los posibles empaquetamientos de círculos.*

### 3.1.2. Beso y coordinación

Para una esfera individual, el *beso* (o *contacto*)  $Z$  es el número de esferas que tocan simultáneamente esta esfera. En un empaquetamiento de esferas el beso (o contacto) medio por partícula  $\bar{Z}$  es el promedio de  $Z$  sobre todas las partículas [41].

La coordinación, es el número de vecinos promedio que tiene cada partícula; sin embargo, la definición de vecinos es poco clara en el caso de esferas duras. Una de las versiones más simples para definir vecinos es con la distancia. Diremos que dos partículas son vecinas entre sí, si distan menos que una distancia  $r$ . Entonces, la función  $Z(r)$  es la coordinación utilizando la definición de vecinos como función de la distancia  $r$

### 3.1.3. Aproximación de Coxeter del número de vecinos.

El empaquetado aleatorio cercano (RCP)<sup>1</sup> se ha definido empíricamente. El estado RCP se creía era aquel con densidad máxima que puede alcanzar una colección de esferas idénticas con posiciones aleatorias [41]. Es natural preguntarse si existe una derivación puramente matemática de esta estructura. En 1958 Coxeter [11] realizó una derivación geométrica, como se verá a continuación.

La relación de Euler–Poincaré en tres dimensiones de poliedro es

$$V - E + F - N = 1, \tag{3.12}$$

para una red de Voronoi o una *espuma* de poliedros en la que  $V$  es el número de vértices,  $E$  es el número de aristas,  $F$  es el número de caras y  $N$  es el número de celdas. Consideremos la situación de solo un poliedro

---

<sup>1</sup>Random Close Packing (RCP): Se introdujo por Bernal [3] en 1960 para modelar estructuras de líquidos y se pensaba que era la máxima densidad posible para un empaquetamiento aleatorio de esferas.

( $N = 1$ ) de la ecuación (3.12). Cada cara tendrá  $p$  aristas (vértices). Además, cada arista separa 2 caras y cada vértice separa 3 aristas (o caras).

Para el caso de interés, la celda "promedio" de la estadística nido de abeja, necesitamos hacer uso de la conectividad ya notada características de la espuma: cuatro celdas (y bordes) se encuentran en cada vértice y tres celdas (y caras) se encuentran en cada borde. Es decir, se satisface la siguiente condición

$$3V = 2E = pF. \quad (3.13)$$

Substituyendo la ecuación (3.13) en la ecuación (3.12) con  $N = 1$  obtenemos

$$F = \frac{12}{6 - p}. \quad (3.14)$$

Con esto podemos obtenemos tres resultados: (i)  $p = 3$ ,  $F = 4$  que corresponde al tetraedro; (ii)  $p = 4$ ,  $F = 6$  que corresponde al cubo y; (iii)  $p = 5$ ,  $F = 12$  que corresponde al dodecaedro. Estos son tres de los sólidos platónicos. Por otro lado, cuando  $p = 6$  el número de caras diverge  $F \rightarrow \infty$ . Además, notemos que solamente podemos *llenar* el espacio en los casos de  $p = 3$  y  $p = 4$ . Para  $p = 5$  el espacio no puede llenarse por tales celdas.

Ahora consideremos el caso cuando  $N \gg 1$ . Para cada vértice hay 4 aristas, 6 caras, 4 celdas; cada arista conecta 3 caras, 3 celdas y 2 vértices; cada cara conecta 2 celdas,  $p$  vértices,  $p$  aristas; cada celda tiene  $f$  caras,  $fp/3$  aristas y  $fp/2$  vértices. Es decir, se satisface la expresión

$$6V = 3E = pF = \frac{fp}{2}N \quad (3.15)$$

Substituyendo la ecuación (3.15) en la relación de Euler–Poincaré de la ecuación (3.12). Además, notemos que podemos igualar a cero el lado derecho de la ecuación (3.12) tomando  $N \rightarrow \infty$ , con esto obtenemos

$$\bar{f} = \frac{12}{6 - \bar{p}}, \quad (3.16)$$

donde  $\bar{f}$  es el número promedio de caras por celda y  $\bar{p}$  es el número promedio de aristas por cara. Substituyendo en

$$pF = \frac{pf}{2}N \quad (3.17)$$

de la ecuación (3.15) obtenemos

$$\frac{6p}{6-p}N = pF. \quad (3.18)$$

Reescribiendo la ecuación (3.16) obtenemos

$$\sum_p (6-p)F_p = 6N \quad (3.19)$$

donde  $F_p$  es el número de caras con  $p$  vértices.

En dos dimensiones la topología requiere que el número promedio de aristas por celda poligonal sea exactamente *seis* para cualquier espuma plana en la que tres aristas se encuentran en cada vértice. El análogo en dos dimensiones de la ecuación (3.19) es

$$\frac{\sum_p pF_p}{\sum_p F_p} = \bar{p} = 6, \quad (3.20)$$

es decir, en promedio se tiene que tener 6 vecinos en arreglos desordenados 2D [47].

Para tres dimensiones Coxeter obtuvo  $p = 5.12$  y  $F = 13.6$  [47].

### 3.1.4. Vecinos dinámicos

Entre moléculas, los vecinos se definen por los enlaces que forman. En el caso de esferas duras, dichos enlaces no existen; pero existen interacciones. La definición de vecino como función de la distancia es sencilla, pero no refleja esas interacciones. Una alternativa es utilizar como vecinos las celdas de Voronoi [34] [35], pero para densidades bajas sigue sin reflejar las interacciones y además resulta costoso computacionalmente calcularlos. Con el fin de considerar estas interacciones y tener un costo computacional bajo definimos los *vecinos dinámicos*.

Los vecinos dinámicos son aquellos con los que colisiona una partícula. Esto implica que el número de vecinos dinámicos depende de la ventana de tiempo en que se miden. Para un sistema fluido y un intervalo de tiempo suficientemente grande cada partícula habrá colisionado con todas las demás, y si el tiempo es demasiado corto, la mayoría de las partículas no tendrán ninguna colisión. Por esto es necesario definir una ventana de tiempo *adecuada*, en una escala de tiempo suficientemente grande como para que todas las partículas hayan colisionado varias veces, pero no tanto que la mayoría hayan colisionado con todas.

### 3.1.5. Funcion de correlación y factor de estructura

Las correlaciones juegan un papel muy importante en la física estadística. Algunas fases pueden distinguirse fácilmente por los diferentes ordenamientos espaciales que muestran (ver capítulo 2). Como ya se mencionó en el capítulo anterior, mientras que los cristales tienen orden (correlación) de largo alcance, los líquidos sólo exhiben un orden de corto alcance, decayendo a 0 su correlación cuando la distancia crece. Hasta ahora, no hemos dado una definición de correlación a pesar de la importancia que ya mencionamos. La correlación se entiende como la posibilidad de que la posición de una partícula afecte a otra a una distancia dada [32].

Las funciones de correlación espacial se basan en las densidades de  $N$ -partículas. La densidad numérica del sistema está definida por el promedio de la cantidad

$$n_1(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle, \quad (3.21)$$

donde  $\langle f \rangle$  es el promedio de ensamble de  $f$ .

Esto define la densidad numérica local en donde  $n_1(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  es una medida de la probabilidad de encontrar una partícula dentro de un volumen infinitesimal  $d\mathbf{r}$  en la posición  $\mathbf{r}$ . Si el sistema es invariante translacional, la densidad del sistema es la usual densidad numérica  $n_1(\mathbf{r}) = n = \langle N \rangle / V$ . La integral espacial de la densidad del sistema sobre el volumen  $V$  da el número promedio de partículas en ese volumen:

$$\int n_1(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \langle N \rangle. \quad (3.22)$$

La medida de la probabilidad de encontrar una partícula dentro de un volumen infinitesimal  $d\mathbf{r}$  en la posición  $\mathbf{r}$  y otra partícula dentro del volumen infinitesimal  $d\mathbf{r}'$  en la posición  $\mathbf{r}'$  es

$$n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle. \quad (3.23)$$

En un gas clásico diluido las partículas interactúan solo cuando están cerca unas de otras, entonces la probabilidad de encontrar dos diferentes partículas en dos lugares diferentes a una distancia larga es simplemente el producto de encontrar cada partícula individualmente en las posiciones

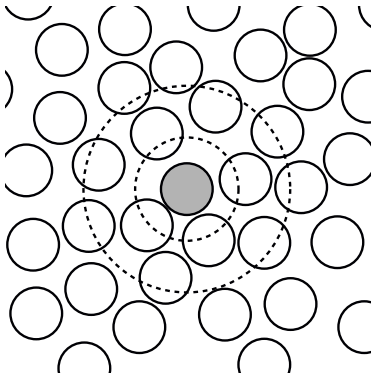
respectivas, es decir,  $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow n_1(\mathbf{r})n_1(\mathbf{r}')$  mientras  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ . Es la desviación de este comportamiento la que nos interesa, pues significa que que hay correlaciones de largo alcance. Notemos que las fluctuaciones en el número de partículas se pueden calcular integrando la función  $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  sobre el volumen  $V$

$$\int n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2. \quad (3.24)$$

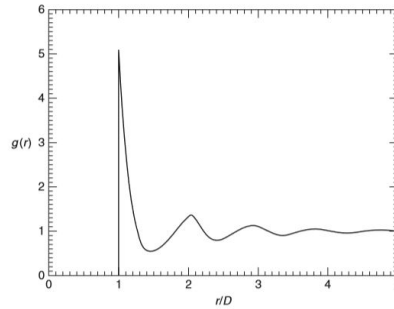
Si el sistema es homogéneo la densidad numérica es independiente de la posición y puesto que sería invariante rotacional, la función  $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  depende únicamente de la distancia entre  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ . Esto nos permite definir la función de correlación de pares  $g(r)$ :

$$n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^2 g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (3.25)$$

En tres dimensiones,  $4\pi nr^2 g(r) dr$  es la probabilidad de encontrar una partícula en un cascarón esférico de radio  $r$  y espesor  $dr$ , dado que otra partícula está simultáneamente ubicada en el origen.



(a)



(b)

Figura 3.3: (a) Configuración en equilibrio de esferas duras. Las líneas punteadas están separados una distancia  $D$ . (b) Función de correlación aproximada para un sistema de esferas duras de diámetro  $D$  (Figura tomada de [32]).

En la Figura 3.3b notamos que la función de correlación se desvanece para  $r < D$  dado que cualesquiera dos partículas no pueden estar más cercanas entre sí que  $D$  debido a la repulsión infinita del potencial de esferas duras.

La función de correlación<sup>2</sup> (o función de distribución radial),  $g(r)$ , es proporcional a la probabilidad de encontrar una partícula en un cascarón infinitesimal a una distancia  $r$  de otra partícula, es decir,

$$g(r) = \frac{1}{s_1(r)} \frac{dZ(r)}{dr}, \quad (3.26)$$

donde

$$s_1(r) = \frac{d\pi^{d/2} r^{d-1}}{\Gamma(d/2 + 1)}. \quad (3.27)$$

Puesto que el número de partículas en el cascarón de radio  $r$  y espesor  $dr$  va como la superficie de la esfera y  $\frac{dZ(r)}{dr}$  también va como la superficie de la esfera de radio  $r$ , esta función de correlación tiende a 1 cuando  $r \rightarrow \infty$ .

La función de correlación de pares puede medirse experimentalmente utilizando dispersión cuasi-elástica. Si una muestra es iluminada con un haz monocromático de rayos X, neutrones, luz visible, etcétera, la intensidad dispersada como función del ángulo desde la dirección del haz incidente es proporcional a la transformada de Fourier de  $g(r)$ . La amplitud de dispersión cuasi-elástica de una sola partícula en la ubicación  $\mathbf{r}_i$  iluminada por una onda plana con amplitud  $\varphi_0$  y el vector de onda  $\mathbf{k}_0$  en un detector en la ubicación  $\mathbf{R}$  es

$$\varphi_1(\mathbf{k}) = \varphi_0 f(\mathbf{k}) \frac{e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r}_i)}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} \quad (3.28)$$

donde  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$  es la transferencia del vector de onda y  $f(\mathbf{k})$  es el factor de forma de dispersión de partículas individuales (ver Figura 3.4). La amplitud de dispersión total de las  $N$  partículas en la muestra es entonces

$$\varphi_n(\mathbf{k}) \approx \frac{\varphi_0 f(\mathbf{k})}{|\mathbf{R}|} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}} \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (3.29)$$

donde hemos supuesto que el detector esta lejos de la muestra. Así, podemos calcular la intensidad dispersada de la muestra de  $N$  partículas como la norma al cuadrado de la amplitud, que es

$$I_N(\mathbf{k}) = |\varphi_N(\mathbf{k})|^2 \approx \frac{|\varphi_0 f(\mathbf{k})|^2}{|\mathbf{R}|^2} \left\langle \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle = NI_1(\mathbf{k})S(\mathbf{k}), \quad (3.30)$$

---

<sup>2</sup>A veces también se utilizan funciones de correlación del tipo  $g(r) = 4\pi nr^2$  [47]

donde  $I_1(\mathbf{k})$  es la intensidad de dispersión de una sola partícula y

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle \quad (3.31)$$

se conoce como el *factor de estructura estático*. Este representa la intensidad de dispersión real dividida por la intensidad de dispersión de una muestra imaginaria aleatoriamente distribuida y, por lo tanto, no correlacionada de partículas con la misma densidad  $n$ .

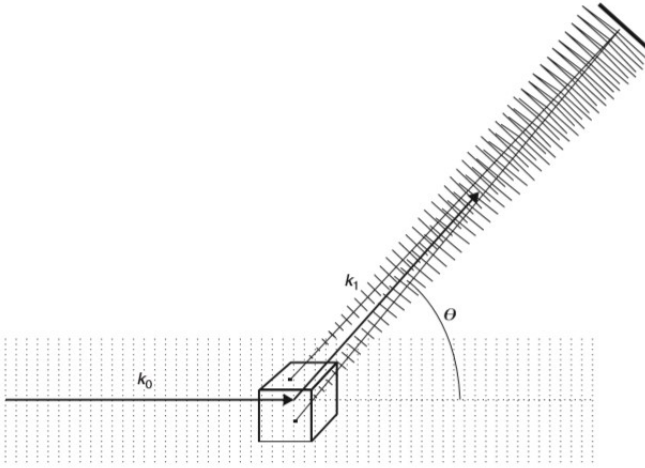


Figura 3.4: Dispersión de dos partículas. El vector de onda incidente es  $\mathbf{k}_0$ , el vector de onda dispersado hacia el detector es  $\mathbf{k}_1$  y el vector de onda transferido es  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ . (Figura tomada de [32])

Si la muestra es traslacionalmente invariante e isotrópica, como en un fluido uniforme, el factor de estructura estático depende solamente de la magnitud de la transferencia del vector de onda, es decir  $S(\mathbf{k}) = S(k)$ . Para ese caso,  $S(k)$  puede escribirse como la transformada de Fourier de la función de correlación

$$S(k) = 1 + \frac{N}{V} \int (g(r) - 1) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (3.32)$$

La función de correlación  $g(r)$  puede determinarse usando la inversa de la transformada de Fourier de el factor de estructura medido, como se

ve en la Figura 3.5. Para líquidos y otros materiales de corto alcance, el factor de estructura tiende a la unidad cuando  $k \rightarrow \infty$ . El valor de  $S(k)$  cuando  $k \rightarrow 0$  es una medida de las fluctuaciones de densidad numérica en la muestra

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = 1 + n \int (g(r) - 1) d\mathbf{r} = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^{\text{ideal}}} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}. \quad (3.33)$$

La ecuación (3.33) se denomina relación fluctuación-compresibilidad y es el límite de equilibrio del teorema de fluctuación-disipación [32]. También se le llama la ecuación de estado de compresibilidad  $\kappa_T^{-1} = n \left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_T$ .

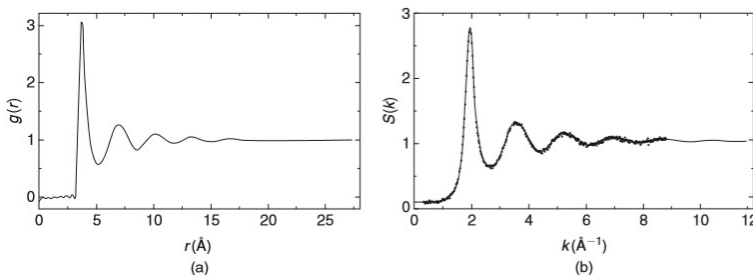


Figura 3.5: Medida experimental de la función de correlación  $g(r)$  y el factor de estructura  $S(k)$  para argón líquido a 85K. El factor de estructura (b) se determina de la dispersión de neutrones y la función de correlación (a) se determina de la transformada de fourier inversa del factor de estructura. (Figura tomada de [32])

### 3.1.6. Resultados previos analíticos

La función de correlación se puede utilizar directamente para calcular la presión en un fluido. Para un fluido clásico cuya energía potencial pueda escribirse como la suma de potencial de pares,

$$U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (3.34)$$



la presión se determina por el promedio de la cantidad  $r(\partial u/\partial r)$  entre pares de partículas. En el ensamble canónico, la presión  $P$  esta dada por

$$P \equiv \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{kT}{Z_N} \left( \frac{\partial Z_N}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (3.35)$$

donde  $Z_N$  es la función de partición de configuraciones

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int d^N \mathbf{r} \exp \left( -\beta \sum_{i<j} u(r_{ij}) \right). \quad (3.36)$$

Las integrales  $d$ -dimensionales sobre el volumen  $V$  pueden reescribirse en términos de un conjunto de variables escaladas  $\{\mathbf{s}_i\}$  definidas por  $\mathbf{r}_i = V^{1/d} \mathbf{s}_i$ , de manera que las integrales serán sobre regiones con volumen unitario:

$$Z_N = \frac{V^N}{N!} \int d^N \mathbf{s} \exp \left( -\beta \sum_{i<j} u(V^{1/d} \mathbf{s}_{ij}) \right). \quad (3.37)$$

De la ecuaciones (3.35) y (3.37) obtenemos

$$p = nkT \left( 1 - \frac{n}{2dkT} \int \frac{du}{dr} r g(r) d\mathbf{r} \right). \quad (3.38)$$

A esto se le llama la ecuación de estado virial, es útil para determinar la presión de expresiones aproximadas de la función de correlacion de pares [32].

Para el caso particular de esferas duras, el potencial discontinuo resulta en que la presión se determina por la función de correlación de contacto. La presión para esferas duras en dimension  $d$  es

$$\frac{p}{nkT} = 1 + 2^{d-1} \phi g(D^+) \quad (3.39)$$

donde  $g(D^+)$  es la función de correlación de contacto y  $\phi$  es la fracción de empaquetamiento. De la misma manera, la energía interna del fluido puede escribirse como la integral sobre la función de correlación de pares y el potencial de pares:

$$U(N, V, T) = \langle H \rangle = \frac{dNkT}{2} + \frac{nN}{2} \int u(r) g(r) d\mathbf{r} \quad (3.40)$$

La misma función de correlación de pares contiene toda la información estadística para construir el comportamiento termodinámico completo del sistema. Podemos usar la ecuación (3.39) para determinar la presión y la energía libre del sistema al hacer integraciones termodinámicas con respecto de la densidad de partículas [32].

### 3.1.7. Equilibrio y comportamiento de fase metaestable

El comportamiento de fase de las esferas duras proporciona una visión poderosa de la naturaleza del líquido, el cristal y estados metaestables así como sus transiciones de fase asociadas en sistemas moleculares y coloidales. La presión  $p$  de una fase termodinámica estable en  $\mathbb{R}^d$  con fracción de empaquetamiento  $\phi$  y temperatura  $T$  está simplemente relacionado con el valor de contacto de la función de correlación de pares,  $g(D^+)$  (3.39).

Lejos de lo *estados atascados*, se ha probado que la distancia entre esferas media al vecino más cercano  $\lambda$ , esta limitada desde arriba por la presión, esto es  $\lambda \leq 1 + 1/[2d(p/nk_B T) - 1]$ .

En la Figura 3.6 se muestra esquemáticamente el comportamiento de fases en tres dimensiones en el plano  $\phi$ - $p$ . A densidades suficientemente bajas, una compresión infinitamente lenta del sistema, a temperatura constante define la rama líquida termodinámicamente estable para una fracción de empaquetamiento ( $\phi \approx 0.49$ ) hasta el punto de *congelación*. El incremento de la densidad más allá del punto de congelación supuestamente da como resultado una transición de fase de primer orden<sup>3</sup> impulsada por la entropía, a una rama de cristal que comienza en el punto de fusión ( $\phi \approx 0.55$ ). La compresión lenta del sistema a lo largo de la rama de cristal debe terminar en uno de los empaquetamientos de esfera óptimos (máxima densidad) con  $\phi = \pi/\sqrt{18} \approx 0.74048$ , cada uno de los cuales es un empaquetamiento atascado. Este estado de equilibrio tiene una presión infinita y supuestamente es favorecido entropicamente por el empaquetamiento de fcc [41].

Sin embargo, la compresión rápida de un líquido de esferas duras, bajo la restricción de que se suprime significativamente la nucleación cristalina, puede producir una gama de ramas metaestables cuyos puntos finales de densidad son empaquetamientos atascados desordenados, que pueden considerarse como vídrios. Una compresión rápida conduce a una configuración atascada aleatoria de menor densidad a la de una compresión

---

<sup>3</sup>No existe una prueba rigurosa de que tal transición ocurra en tres dimensiones.

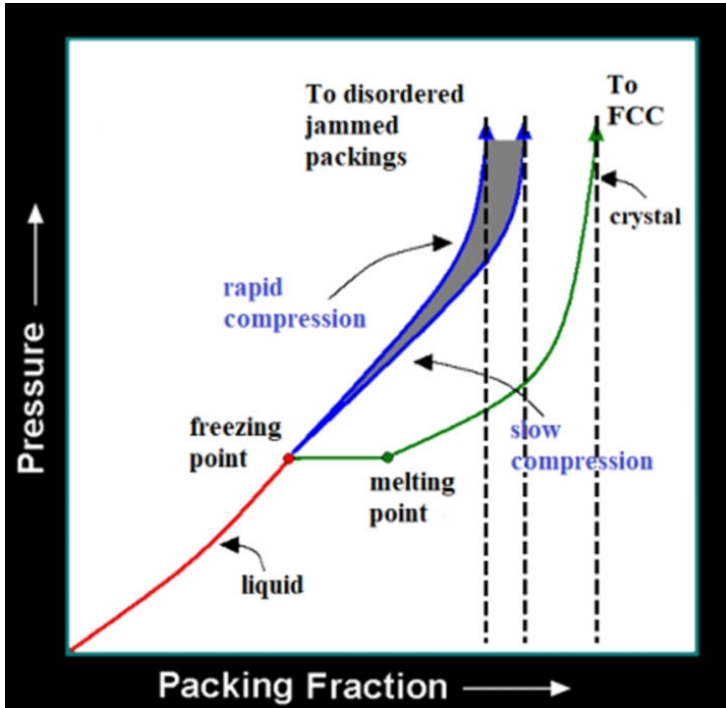


Figura 3.6: El comportamiento de la fase isotérmica del modelo tres dimensional de esferas duras en el plano de  $p$ - $\phi$ . (Figura tomada de [41])

lenta. La compresión más rápida que termina en el empaque mecánico estable se piensa que es el estado atascado máximamente aleatorio (MRJ) con  $\phi \approx 0.64$ . Se han obtenido fórmulas aproximadas para la presión a lo largo de tales extensiones metaestables hasta los puntos de atascamiento. La compresión rápida de un sistema de esferas duras es análoga al sobreenfriamiento de un líquido molecular [41].

### 3.1.8. Presión en límite de atascamiento

Consideremos reducir ligeramente la fracción de empaquetamiento en un empaquetamiento de esferas atascado al reducir el diámetro de las partículas por  $\Delta D$ , de manera que la fracción de empaquetamiento se reduce a  $\phi = \phi_J(1 - \delta)^d$ , donde  $\delta = \Delta D/D \ll 1$ . Hay un  $\delta$  suficientemente pequeña que no destruye la propiedad de confinamiento del atascamiento,

a esto se le conoce como la *brecha de atascamiento* [41].

Ahora consideremos añadir energía cinética térmica a un empaquetamiento de esferas casi atascado. Aunque el sistema no será globalmente ergódico en todo el espacio de configuración del sistema y, por lo tanto, no estará en equilibrio termodinámico, todavía se puede definir una presión macroscópica  $p$  considerando los promedios temporales mientras el sistema ejecuta un movimiento estrechamente confinado alrededor de la configuración atascada particular  $\mathbf{R}_J$ . Para empaquetamientos finitos, que estén suficientemente cercanos al atascamiento, las propiedades promediadas en el tiempo siempre estarán bien definidas. Además, el volumen de configuración disponible (libre) se escala con la brecha de atascamiento  $\delta$  de manera que la presión reducida esta asintóticamente dada por la ecuación de estado de volumen libre

$$\frac{p}{nk_B T} \sim \frac{1}{\delta} = \frac{d}{1 - \phi/\phi_J}, \quad (3.41)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta y  $n$  es la densidad numérica. La ecuación (3.41) es importante ya que permite determinar con precisión la verdadera densidad de atascamiento de un empaquetamiento dado, incluso si el punto de atascamiento real aún no se ha alcanzado, simplemente midiendo la presión y extrapolando a  $p = +\infty$ . Esta forma de volumen libre se ha utilizado para estimar la ecuación de estado a lo largo de las extensiones *metaestables* del fluido de esferas duras hasta el punto final de presión infinita, que se supone que son estados desordenados atascados [41] [15].

### 3.1.9. Parámetros de orden y estados desordenados

La enumeración y clasificación de los empaquetados de esferas ordenadas y desordenadas es un problema pendiente. Como la dificultad de la enumeración completa de configuraciones de empaquetamiento aumenta exponencialmente con el número de partículas, es deseable idear un pequeño conjunto de parámetros intensivos que puedan caracterizar bien los empaquetados. Una propiedad ya conocida de un empaquetado de esferas es la fracción de empaquetamiento  $\phi$ . Otra característica importante de un empaquetado es alguna medida de su *aleatoriedad* o grado de desorden. Idear tales medidas es un desafío altamente no trivial, pero incluso las soluciones tentativas que se han presentado durante las últimas dos

décadas se han aplicado fructíferamente para caracterizar no solo empaquetamientos de esferas sino también líquidos simples, vidrios, agua, estados base desordenados, medios aleatorios, y sistemas biológicos.

Es bastante razonable considerar medidas *entrópicas* para caracterizar la aleatoriedad de los empaquetados. Sin embargo, como mostró Kansal [23], un obstáculo sustancial para superar la implementación de tal métrica de orden es la necesidad de generar todos los estados atascados posibles o, al menos, una muestra representativa de dichos estados de manera imparcial utilizando un protocolo universal en el límite de sistema grandes, cada uno de los cuales es un problema insoluble. Incluso si se pudiera desarrollar dicho protocolo universal, la cuestión de qué pesos asignar a las configuraciones resultantes permanece abierto. Además, hay otros problemas básicos con el uso de medidas entrópicas como parámetros de orden.

Sabemos que un sistema de muchos cuerpos de  $N$  partículas está caracterizado estadísticamente por su función de densidad de probabilidad de  $N$ -cuerpos  $P(\mathbf{R}; t)$  que está asociada con la búsqueda del sistema de  $N$  partículas con la configuración  $\mathbf{R}$  a un tiempo  $t$ . Dicha información completa casi nunca está disponible para  $N$  grandes y, en la práctica, uno debe conformarse con información reducida, como una métrica de orden escalar  $\psi$ . Cualquier parámetro de orden  $\psi$  se quiere que posea las siguientes tres propiedades:

- es una función escalar bien definida para una configuración  $\mathbf{R}$ ;
- está sujeta típicamente a la normalización  $0 \leq \psi \leq 1$ ; y,
- para dos configuraciones  $\mathbf{R}_A$  y  $\mathbf{R}_B$ ,  $\psi(\mathbf{R}_A) > \psi(\mathbf{R}_B)$  implica que la configuración  $\mathbf{R}_A$  debe considerarse como más ordenada que la configuración  $\mathbf{R}_B$ .

El conjunto de parámetros de orden que uno selecciona es inevitablemente subjetivo, dado que parece que no existe una única métrica escalar universalmente aplicable capaz de describir el orden en todas las escalas de longitudes. Sin embargo, se pueden construir métricas de orden que conduzcan a resultados consistentes.

Se han ideado muchos parámetros de orden relevantes. Es útil señalar algunos parámetros de orden que se han identificado, incluidas parámetros de orden orientados a enlaces en dos y tres dimensiones, parámetros de órdenes de translación y parámetros de orden de hiperuniformidad [41].

Estos parámetros de orden específicos tienen fortalezas y debilidades. Esto plantea la pregunta de ¿cuáles son las características de un parámetro de orden bueno? Se ha sugerido que un buen parámetro de orden escalar debería tener las siguientes propiedades adicionales: (1) sensibilidad a cualquier tipo de ordenamiento sin sesgo hacia ningún sistema de referencia; (2) capacidad para reflejar la jerarquía de ordenamiento entre sistemas prototípicos dada por intuición física común (por ejemplo, cristales perfectos con alta simetría deben ser altamente ordenados, seguidos de cuasicristales, empaquetamientos desordenados correlacionados sin orden de largo alcance, y finalmente configuraciones no correlacionadas espacialmente); (3) se debe incluir tanto la variedad de patrones de coordinación local como la distribución espacial de tales patrones; y (4) la capacidad de detectar el orden de translación y orientación en cualquier escala de longitud. Además, cualquier conjunto útil de parámetros debe producir resultados consistentemente correlacionados entre sí [41].

Para medir el orden (desorden) en sistemas de discos duros monodispersos se calcula el parámetro de orden orientacional hexagonal global dado por

$$\psi_6 = \frac{1}{N} \sum_i^N \psi_j, \quad (3.42)$$

que es el promedio espacial del parámetro de orden de orientacional hexagonal local

$$\psi_j = \left| \frac{1}{6} \sum_{k=1}^6 \exp(i6\theta_{j,k}) \right|. \quad (3.43)$$

La suma se realiza sobre los seis vecinos más cercanos  $k$  del disco  $j$  y  $\theta_{j,k}$  es el ángulo entre el vector<sup>4</sup> que conecta los discos  $\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j$  y un vector de referencia fijo. Para una red triangular perfecta  $\psi_j = 1$  para toda  $j$  y  $\psi_6 = \psi_j = 1$ . Para otras configuraciones  $\psi_6$  tendrá valores entre 0 y 1, entre más cercano a 0 significa que la configuración está más desordenada respecto a la red triangular [18] [7] [21] [4].

En general, si consideramos que el sistema pudiera tener orden orientacional  $x$ , distinto al hexagonal, este debería capturarse calculando

$$\psi_x = \frac{1}{N} \sum_i^N \psi_j(x), \quad (3.44)$$

---

<sup>4</sup>En sistemas periódicos hay que considerar el vector periódico más pequeño equivalente que conecta los discos  $k$  y  $j$ .

que es el promedio espacial del parámetro de orden de orientacional  $x$  local

$$\psi_j(x) = \left| \frac{1}{N_{vc}} \sum_k^{N_{vc}} \exp(ix\theta_{j,k}) \right|. \quad (3.45)$$

La suma ahora se realiza sobre todos los vecinos más cercanos  $k$  y  $N_{vc}$  es el número total de tales vecinos más cercanos.

Para medir el orden orientacional en sistemas de tres dimensiones se calcula el parámetro  $Q_6$  definido por

$$Q_6 \equiv \left( \frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 |Y_{6m}|^2 \right)^{1/2} \quad (3.46)$$

donde  $Y_{6m}(\theta, \varphi)$  son los armónicos esféricos [42] [39], esto es equivalente a medir qué tanto se parece el sistema a un arreglo fcc o hcp. El orden translacional se puede obtener de la función de correlación  $g(r)$  [42].

Los parámetros de orden se han ampliado de manera fructífera para caracterizar el grado de orden estructural en las fases condensadas en las que las partículas constituyentes (atascadas o no) poseen interacciones atractivas y repulsivas.

Entre todos los empaquetamiento de esferas atascados en  $\mathbb{R}^d$ , el de mayor desorden (minimiza una métrica de orden dada  $\psi$ ) es de especial interés. Esto se llama el estado atascado máximamente aleatorio (MRJ por sus siglas en inglés). Si el sistema se encuentra en el estado MRJ significa que el sistema está lo más desordenado posible entre los estados atascados. Por lo tanto si queremos cambiar la fracción de empaquetamiento y mantener el sistema atascado tenemos dos opciones, una es decrecer la fracción de empaquetamiento haciendo quitando partículas (como los de los cristales en túneles), en cuyo caso se incrementa el orden del sistema o bien podemos incrementar la fracción de empaquetamiento, tendiendo el sistema al estado fcc en 3D o el arreglo hexagonal en 2D, en cuyo caso se incrementará también el parámetro de orden (ver Figura 3.7).

Una variedad de valores del parámetro de orden orientacional son producidos a fracciones de empaquetamiento cercanas al estado MRJ que es  $\phi_{MRJ} \approx 0.64$ . Estos valores corresponden a los estados atascados antes conocidos como RCP. El estado MRJ además tiene la propiedad de tener un número de contacto medio  $\bar{Z} = 6$ . Tomando diferentes métricas de orden, el estado MRJ es siempre el que tiene menor valor entre los

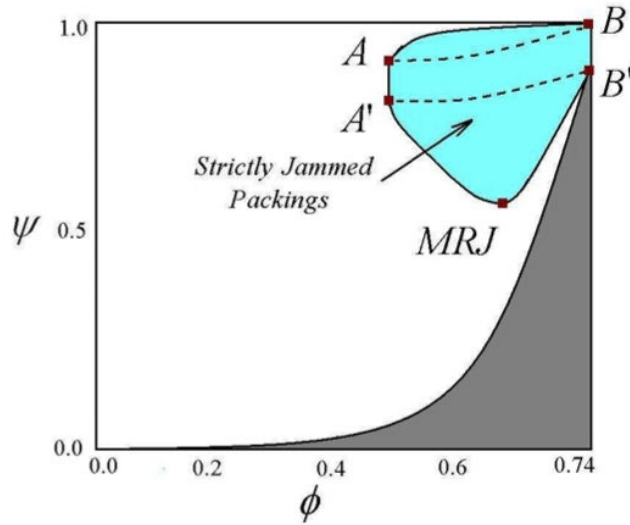


Figura 3.7: Mapa de orden esquemático de empaquetamientos de esfera en  $\mathbb{R}^3$  en el plano  $\phi$ - $\psi$ . Las regiones blanca y azul contienen los empaquetamientos alcanzables, las regiones azules representan los subespacios atascados y las regiones sombreadas oscuras no contienen empaquetados. (Figura tomada de [41])

estados atascados. Esta consistencia entre las diferentes métricas de orden habla de la importancia del estado MRJ. Sin embargo, la densidad del estado de MRJ no es suficiente para especificarlo completamente. Es posible tener un empaquetamiento bastante ordenado y atascado a esta misma densidad, como se indica en la Figura 3.7. El estado de MRJ se refiere a un empaquetamiento atascado único que está desordenado al máximo, y que su probabilidad de ocurrencia no depende del protocolo de empaquetamiento. Por lo tanto, el estado MRJ es conceptualmente y cuantitativamente diferente de los empaquetamientos RCP que, más recientemente, se han sugerido que son configuraciones atascadas más probables de un ensamble [42]. Las diferencias entre estos estados son aún más marcadas en dos dimensiones, por ejemplo, los empaquetamientos MRJ de discos circulares idénticos en  $\mathbb{R}^2$  se ha mostrado que son muy diferentes de los RCP, incluyendo sus respectivas densidades, números de contacto promedio y grado de orden orientacional.

El estado MRJ es un vidrio prototípico en el sentido de que está desor-



denado al máximo, sin ningún orden de largo alcance (picos de Bragg) y perfectamente rígido.

### 3.2. Teoría de cajas

En un estado sólido, las moléculas se mantienen más o menos fijas en una determinada región, están “atrapadas”. En ese sentido, nos interesa estudiar geoméricamente cuándo resulta imposible para dos moléculas intercambiar posiciones. Si esto sucede, significa que las partículas estarán localizadas y por lo tanto no fluirán. Este argumento aplica tanto para la transición de fase fluido–sólido, como para la transición de atascamiento. En el caso de la transición de atascamiento, lo que esperamos es que haya un atascamiento global. Para que haya un atascamiento global, una de las condiciones es que haya atascamiento local.

En ese sentido, nos interesa revisar bajo qué condiciones un fluido de esferas duras pasa a estar atascado localmente. Esto es la base de la teoría de cajas. Como se muestra en la Figura 3.8, lo que nos interesa revisar es cuándo dos esferas pueden intercambiar sus posiciones y con qué probabilidad lo harán. Esta probabilidad es inversamente proporcional al tiempo promedio de intercambio. Por otra parte, la fracción de empaquetamiento del sistema es directamente proporcional al volumen de las esferas, en este sentido, calcular la probabilidad de fluir como función del tiempo, es equivalente a medir el tiempo de intercambio como función del radio (volumen) de las esferas.

En un estudio reciente [48] calculan el tiempo promedio en el que dos partículas intercambian posición, ya sea vertical u horizontalmente. En su estudio utilizan un mapeo de mesa de billar y un resultado clave de la teoría ergódica para obtener una expresiones analítica exacta. El tiempo promedio de intercambio vertical u horizontal esta dado por la siguiente expresión

$$\langle \tau_{\text{intercambio}} \rangle = \frac{3\pi}{4\sqrt{2}} \frac{2a^2b^2 - 2\pi abr^2 + \frac{a+b}{3}(2r)^3 - r^4}{b\sqrt{2}(a-r)^2} \quad (3.47)$$

donde  $a$  y  $b$  están relacionados con el ancho y alto del la caja, respectivamente. En el capítulo 5 volveremos a ver este resultado.

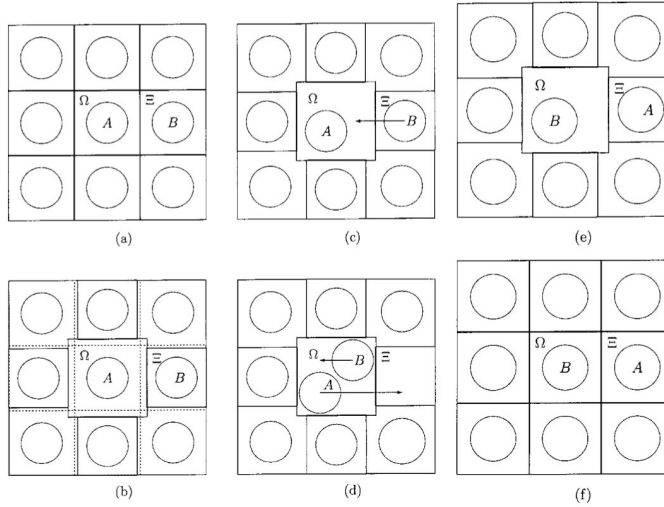


Figura 3.8: El intercambio de posiciones de dos esferas duras vecinas  $A$  y  $B$ . (a) La configuración media (red cúbica simple) antes de las fluctuaciones. (b) La deformación local de cajas causada por las fluctuaciones. Las líneas punteadas y sólidas representan las cajas antes y después de la deformación, respectivamente. (c), (d) y (e) El intercambio de posiciones. (f) La configuración media (red cúbica simple) después de las fluctuaciones (Figura tomada de [46]).

### 3.2.1. Diagramas de fase aproximados

En otro estudio [25] calculan la probabilidad de formación de *cajas* (espacio disponible para desplazarse), considerando el espacio angular que necesita una partícula para dejar una caja dada una distancia promedio a sus vecinos. Observan la aparición de dos fases (sólido y fluido) en función del número de vecinos y sus distancias. Esto permitió construir un diagrama de fase aproximado basado en un enfoque geométrico. Esto lo aplican a sistemas de discos duros en dos dimensiones y a esferas duras en tres dimensiones. Obtienen la expresión trascendental

$$\langle r \rangle = \sigma \sqrt{\frac{2}{1 - \cos(2[\pi - (Z - 1)2 \sin^{-1}(\sigma/2\langle r \rangle)])}} \quad (3.48)$$

de donde consiguen el número mínimo de vecinos  $Z$  necesarios para enjaular una partícula para una distancia dada  $\langle r \rangle$ . En la Figura 3.9 se

muestra el diagrama de fase geométrica (para dos dimensiones), en el que la distancia promedio entre vecinos da el número de coordinación necesario para formar una caja.

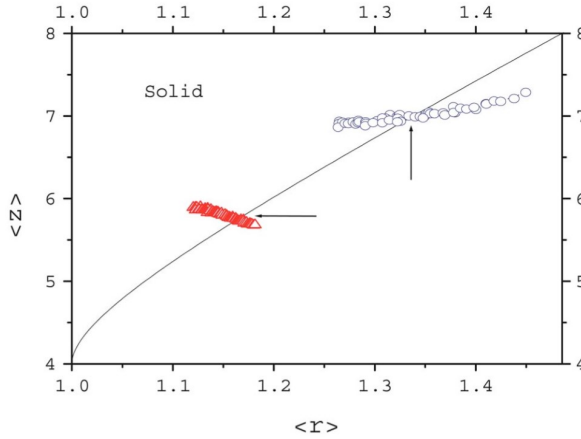


Figura 3.9: Número mínimo de vecinos  $\langle Z \rangle$  necesarios para enjaular una partícula como función de la distancia promedio  $\langle r \rangle$  a los primeros vecinos. La línea continua (obtenida de la ecuación (3.48)) separa la región donde el sistema es sólido y la zona donde hay una probabilidad de escape diferente de cero. Los símbolos representan los datos de la simulación. Las flechas indican los puntos de intersección con la línea continua, correspondiente a  $\phi = 0.674$  y  $\phi = 0.709$  para los triángulos y círculos, respectivamente. (Figura tomada de [25])

# Algoritmo

---

Para simular un sistema con fuerza externa  $F = 0$  el método numérico típico consiste en discretizar el tiempo e integrar el sistema dado un paso de tiempo  $\Delta t$ . Luego, al final de cada paso de tiempo se revisa si se encimaron cualesquiera dos partículas, si es así, se supone que colisionaron y se realiza la colisión suponiendo que la colisión conserva tanto cantidad de movimiento como energía. A este tipo de algoritmos se les conoce como *time driven*. Este es uno de los acercamientos a problemas de este tipo. Sin embargo, este tipo de algoritmos tiene algunos problemas. Por ejemplo, durante un paso de tiempo una partícula podría colisionar, encimar y separarse, sin dejar evidencia de la colisión al final del paso de tiempo. Por lo que, si queremos capturar la mayoría de la colisiones se necesita un paso de tiempo pequeño, lo que incrementa el costo computacional [38].

## 4.1. Algoritmo básico

Para el caso  $F = 0$  se recomienda otro método, en el cual las partículas se mueven en línea recta entre colisiones. En este caso, podemos calcular el tiempo exacto de colisión entre cualesquiera dos partículas y avanzar el sistema el tiempo mínimo encontrado, eliminando cualquier error relacionado a encimes no encontrados y además respetando el potencial de esferas duras que prohíbe cualquier traslape de esferas.

Consideremos dos partículas esféricas  $Q$  y  $C$  de radios  $r_1$  y  $r_2$  respecti-

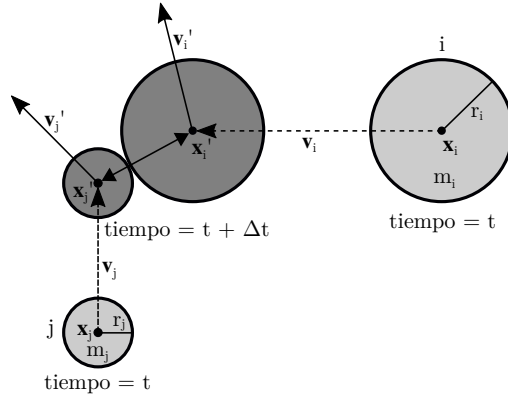


Figura 4.1: Esferas moviéndose en líneas rectas antes de colisionar después de un tiempo  $\Delta t$ .

vamente, cuya posición a un tiempo  $t$  está dado por (vease Figura 4.1)

$$C(t) = \mathbf{x}_1 + t\mathbf{v}_1; \quad Q(t) = \mathbf{x}_2 + t\mathbf{v}_2, \quad (4.1)$$

donde  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \in \mathbb{R}^d$  son sus posiciones al tiempo  $t = 0$ , y  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \in \mathbb{R}^d$  son sus velocidades constantes.

Para  $t = t_c$  la esferas tendrán una colisión si satisfacen

$$\|C(t_c) - Q(t_c)\|^2 = (r_1 + r_2)^2. \quad (4.2)$$

Desarrollando:

$$\begin{aligned} (C(t_c) - Q(t_c)) \cdot (C(t_c) - Q(t_c)) &= (r_1 + r_2)^2 \\ (x_1 - x_2 + t_c v_1 - t_c v_2) \cdot (x_1 - x_2 + t_c v_1 - t_c v_2) &= (r_1 + r_2)^2, \end{aligned} \quad (4.3)$$

definiendo  $\Delta v = v_1 - v_2$ ,  $\Delta x = x_1 - x_2$  y  $\sigma = r_1 + r_2$  obtenemos

$$\|\Delta v\|^2 t_c^2 + 2(\Delta v \cdot \Delta x)t_c + \|\Delta x\|^2 = \sigma^2. \quad (4.4)$$

Resolviendo para  $t_c$  obtenemos

$$t_c = \frac{-(\Delta v \cdot \Delta x) - \sqrt{(\Delta v \cdot \Delta x)^2 - \|\Delta v\|^2(\|\Delta x\|^2 - \sigma^2)}}{\|\Delta v\|^2}. \quad (4.5)$$

Para que la solución exista para  $t_c > 0$  el término  $-(\Delta v \cdot \Delta x)$  debe ser positivo y el argumento de la raíz debe ser no negativo. Las soluciones vienen en pares, sin embargo; la solución positiva más grande refleja el hecho que la separación deseada ocurre dos veces si las trayectorias se extienden más allá del punto de colisión, aunque esto es irrelevante para esferas duras [33].

#### 4.1.1. Algoritmo simple

El algoritmo básico permite sugerir los pasos de un algoritmo simple:

Paso 1: Calcular el tiempo para la próxima colisión en el sistema,  $t_m$

Paso 2: Avanzar todas las partículas del sistema hasta el tiempo  $t_m$ .

Paso 3: Cambiar el estado de las dos partículas que colisionaron.

Después repetimos estos tres pasos hasta alcanzar el tiempo deseado.

A este tipo de algoritmo se le llama *event driven* por que avanza el sistema desde un evento, i.e. una colisión, a otro evento. Alder y Wainwright 1959 fueron los primeros en describir una simulación computacional de *event driven* para esferas duras que se desplazan a lo largo de líneas rectas entre colisiones.

Sin embargo, para sistemas de muchas partículas, digamos  $N > 100$  se pueden realizar varias optimizaciones que resultan en un tiempo de computo mucho menor que este algoritmo simple.

#### 4.1.2. Optimización para sistemas de muchas partículas

##### 4.1.2.1. Guardar tiempos de colisión

Alder y Wainwright estudiaron este problema en simulaciones de dinámica molecular. Notaron que la mayoría de los tiempos calculados en el primer paso eran el mismo para dos pasos consecutivos. Una sola colisión no es probable que afecte el tiempo de colisión de partículas distantes para un futuro cercano. Guardar el tiempo de colisión resultará en un ahorro drástico del tiempo de computo. Solo los tiempos de colisión para las dos partículas involucradas en la colisión necesitan volver a calcularse y sus tiempos anteriores se descartan.

Sin embargo, este método plantea la necesidad de como mantener las listas de los tiempos de colisión guardados, llamada *lista de eventos*. Después de cada colisión, necesitamos determinar qué colisión ocurrirá a continuación, en otras palabras qué par de partículas tiene el tiempo de colisión más pequeño. Una manera sencilla de realizar esto es guardar los tiempos calculados, es decir, qué par de partículas están involucradas en una colisión y el tiempo para la colisión.

#### 4.1.2.2. El método de celdas

Notemos que es un desperdicio calcular, en el primer paso, tiempos de colisión para todos los pares de partículas en el sistema; cada partícula solo participará en una colisión antes de que cambie su dirección y de ese modo invalide todos los tiempos de colisión calculados previamente. Debido a que es más probable que una partícula colisione con una cercana que una lejana, es natural considerar solo las colisiones entre partículas cercanas.

Alder y Wainwright sugirieron dividir al cubo que contiene todas las partículas en una cuadrícula de pequeños cubos, llamadas celdas, y asignar cada partícula a una única celda que contenga su centro. Entonces el cálculo de los tiempos de colisión solamente se considera entre partículas de celdas vecinas de la cuadrícula, a expensas de tener un registro de en qué celda se encuentran las partículas.

Es decir, además del tiempo de colisión, los tiempos de transferencia entre celdas deben calcularse para cada partícula.

Esta detección de transferencia asegura que ninguna colisión se pase por alto; dos partículas que colisionan deben estar en celdas vecinas en el momento en que colisionan, y si una partícula cambia de celda, el algoritmo examina todas las partículas de las celdas vecinas para detectar posibles colisiones como se ve en la Figura 4.2.

Sea  $m^d$  el número de celdas de la cuadrícula (con  $d$  la dimensión del espacio). Entre más fina sea la cuadrícula, menos pares deben examinarse por colisión; sin embargo, refinar la cuadrícula aumenta el número de transferencias que se detectarán y manejarán. Esto sugiere que hay una elección óptima del tamaño de lado de la celda  $L$  [38]

$$L = \frac{D}{m} = 2r_{max}, \quad (4.6)$$

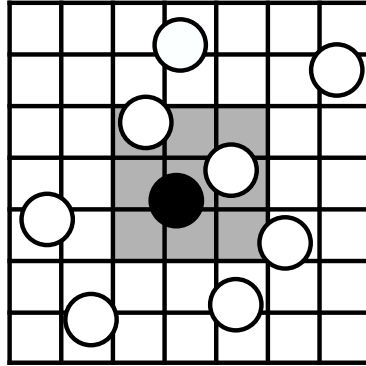


Figura 4.2: La partícula negra solamente necesita calcular tiempos de colisión con las partículas en las celdas sombreadas.

donde  $D$  es el tamaño del lado del cubo contenedor.  $L$  no puede ser más pequeña que el diámetro de la partícula más grande del sistema, como se ve en la Figura 4.3.

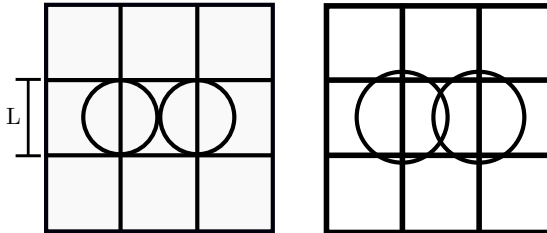


Figura 4.3: El tamaño de la celda no puede ser menor al diámetro de la partícula más grande,  $L \geq 2r$ . Lado izquierdo:  $L = 2r$ ; las dos partículas a celdas adyacentes y no se tocan. Lado derecho:  $L < 2r$ ; las dos partículas no pertenecen a celdas adyacentes, pero están traslapadas.

#### 4.1.2.3. Estructuras de datos

Ya que tenemos los ingredientes principales para optimizar el algoritmo lo que resta son ajustes más finos. Se necesitan mantener tres estructuras de datos principales, las cuales son:

- La información de las partículas:



Consiste en la posición  $\mathbf{x}$  y velocidad  $\mathbf{v}$  de cada partícula, también cualquier otra información necesaria, como sus radios  $r$  y masas  $m$  para el caso de partículas de diferentes tamaños.

Consiste de dos arreglos de  $d \times N$  (con  $N$  el número de partículas) para las posiciones, y velocidades. Y otros dos arreglos de  $1 \times N$  para los radios y masas de cada partícula.

- La lista de eventos:

Es una colección de eventos para cada partícula, cada una tiene dos tiempos de evento (colisión y transferencia de celda) y la información necesaria para manejar el evento, como las dos partículas involucradas en una colisión o la dirección a la que se transferirá de celda la partícula.

Por lo tanto, cada colisión se representa dos veces en la lista de eventos, una para cada partícula involucrada en la colisión, el evento que se maneja primero es arbitrario.

- La estructura de celdas:

Un arreglo cuadrado, un elemento para cada celda, cada elemento contiene una lista de índices de partículas que enumeran las partículas que pertenecen a esa celda.

Un arreglo con los elementos en el que se guarda en que celda está cada partícula.

Un arreglo auxiliar cuadrado, un elemento para cada celda, cada elemento contiene una lista de celdas vecinas.

Un arreglo con información del límite de las celdas.

### 4.1.3. Retrasando la actualización

Hasta ahora se introdujeron dos esquemas para reducir los cálculos en el paso 1 del algoritmo simple. Si el tamaño de la celda se puede tomar de manera que solamente un número constante de partículas se examinen para colisiones, y si la lista de eventos se implementa eficientemente, pareciera que el costo del paso 1 puede ser en gran parte independiente de  $N$ . Por otro lado, el paso 2 sigue siendo cálculos del orden de  $\sim N$ . Erpenbeck y Wood notaron que este paso solamente necesita llevarse a cabo para las partículas involucradas en el evento, reduciendo el costo del paso 2 a una constante por evento. Como las transferencias no cambian la trayectoria de las partículas, entonces no es necesario llevar a cabo este

paso en el caso de las tranferencias. Esto significa que la posición  $x$ , y la velocidad  $v$  de las partículas guardada ahora representa su posición y velocidad al tiempo de su última colisión (a diferencia del tiempo del último evento del sistema). Para cada partícula necesitamos tener adicionalmente el tiempo  $t_c$  de su última colisión. Como el movimiento de las partículas entre colisiones es lineal, podemos obtener la posición de una partícula a cualquier tiempo  $t$  simplemente calculando  $\mathbf{x} + (t - t_c)\mathbf{v}$ .

#### 4.1.4. Un evento por partícula

Solamente se guarda el próximo tiempo de colisión y tranferencia por partícula, debido a que una tranferencia no altera el tiempo de colisión al no cambiar la trayectoria de la partícula y una colisión alterará el tiempo de tranferencia y todas las otras colisiones posible que tendría la partícula. Guardar la próxima colisión previsible junto con su tranferencia reduce el número de chequeos de colisiones en el evento de una tranferencia por un factor  $2/3$ , porque no es necesario que se recalculen, para la partícula involucrada, el tiempo de colisión con todas las partículas en las celdas vecinas, sino solamente en las nuevas celdas vecinas, como se ve en la Figura 4.4. Una vez que la partícula esté involucrada en una colisión todos los eventos subsecuentes se vuelven invalidos, entonces quedarse con más de un tiempo de colisión no es posible que mejore la eficiencia.

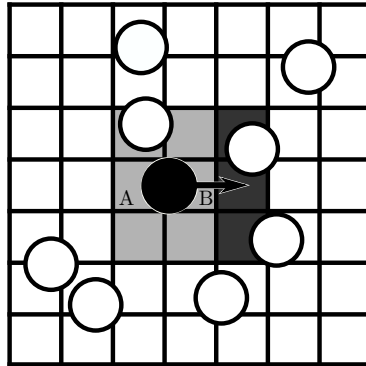


Figura 4.4: La partícula negra se acaba de transferir de A a B y solamente calcula tiempos de colisión para las nuevas celdas vecinas sombreadas oscuras, debio a que previamente ya ha calculado en las celdas sombreadas claras.

## 4.2. Algoritmo optimizado

Para iniciar la simulación necesitamos iniciar tres estructuras de datos. La información de las partículas: la posición inicial, sus velocidades y sus últimos tiempos de colisión fijados en cero. Para iniciar la estructura de celdas, debemos calcular la ubicación de cada partícula en que celda se encuentra para agregar cada partícula en la lista apropiada del arreglo de celdas. Para configurar la lista de eventos, necesitamos calcular el tiempo de colisión para todos los pares de partículas en celdas adyacentes y calcular el tiempo de transferencia para todas las partículas. Sin embargo, checar las partículas en todas las celdas vecinas para una partícula dada resultará en un doble chequeo para cada par. Entonces solamente debemos checar las partículas de la mitad de las celdas vecinas, y las partículas de la misma celda, como se ve en la Figura 4.5.

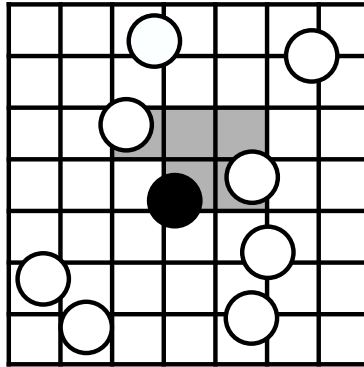


Figura 4.5: Inicialmente, la partícula negra sólo necesita calcular colisiones con las partículas en las celdas sombreadas.

Después, debemos realizar los siguientes pasos hasta alcanzar el tiempo deseado:

- Paso 1: Encontrar el próximo evento en la lista de eventos.
- Paso 2: Ajustar la posición del evento.
- Paso 3: Encargarse del evento.
- Paso 4: Calcular el próximo tiempo de transferencia de la partícula correspondiente al evento.
- Paso 5: Calcular el próximo tiempo de colisión con las partículas de las celdas vecinas *apropiadas*.

Paso 6: Regresar al Paso 1.

El *Paso 1* consiste en buscar el tiempo mínimo en la lista de eventos y determinar a que tipo de evento representa.

En el *Paso 2* se ajustan la posiciones y se actualiza el último tiempo en que se ajustaron las posiciones.

Si el evento es una tranferencia, el *Paso 3* consiste en mover la partícula entre celdas, es decir, quitar la partícula de una celda y agregarla a otra. En caso de colisión el *Paso 2* consiste en cambiar el estado de las dos partículas involucradas en la colisión, como se describe en la Sección 4.2.1.

El tiempo de tranferencia en el *Paso 4* consiste en encontrar la intersección de una línea con  $2d$  hiper-planos de dimensión  $d-1$ , que significa resolver  $d$  ecuaciones lineales y seleccionar la solución más pequeña.

En el *Paso 5*, calcular tiempos de colisión involucra resolver la ecuación cuadrática (4.5). El término *apropiado* se refiere al hecho de que celdas considerar depende del tipo de evento, ver Figura 4.2 para colisiones y, ver Figura 4.4 para tranferencias. Para cada tiempo de colisión calculado el algoritmo compara este tiempo con (1) el tiempo de colisión para la partícula involucrada y (2) el tiempo de colisión de la partícula compañera, se mantiene si es más pequeño que ambos. Cuando todos los tiempos de colisión son calculados la partícula involucrada notifica su nuevo compañero encontrado, para modificar su tiempo de colisión. Un punto sutil surge de un tercero, el compañero antiguo del compañero tendrá un tiempo inválido. La manera más sencilla de tratar con esta complicación es recalcular el tiempo de colisión para esta partícula.

### 4.2.1. Colisiones

Se utilizan colisiones elásticas, en las cuales se conserva energía. Entonces se debe satisfacer

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}m_1v_1'^2 + \frac{1}{2}m_2v_2'^2, \quad (4.7)$$

y se conserva momento, es decir

$$m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 = m_1\mathbf{v}_1' + m_2\mathbf{v}_2', \quad (4.8)$$

donde  $\mathbf{v}_1$  y  $\mathbf{v}_2$  son las velocidades antes de la colisión y  $\mathbf{v}_1'$  y  $\mathbf{v}_2'$  son las velocidades después de la colisión,  $m_1$  y  $m_2$  es la masa de las partículas.

En la dirección  $\hat{t}$  tangencial a la colisión no hay fuerzas (ver Figura 4.1). De esta manera, las componentes de la velocidad en esa dirección se mantienen iguales después del impacto, entonces

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 \cdot \hat{t} &= \mathbf{v}'_1 \cdot \hat{t} \\ \mathbf{v}_2 \cdot \hat{t} &= \mathbf{v}'_2 \cdot \hat{t}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

con esto, podemos ver las velocidades como  $\mathbf{v} = (v_{\hat{n}}, v_{\hat{t}})$  y la componente que tendrá la información del cambio de velocidad debido a la interacción será  $v_{\hat{n}}$ . Por lo tanto podemos reescribir la ecuación (4.8) como

$$m_1(\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n}) + m_2(\mathbf{v}_2 \cdot \hat{n}) = m_1(\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n}) + m_2(\mathbf{v}'_2 \cdot \hat{n}), \quad (4.10)$$

y la de conservación de la energía

$$\begin{aligned} \frac{m_1}{2} ((\mathbf{v}_1 \cdot \hat{t})^2 + (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n})^2) + \frac{m_2}{2} ((\mathbf{v}_2 \cdot \hat{t})^2 + (\mathbf{v}_2 \cdot \hat{n})^2) = \\ \frac{m_1}{2} ((\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{t})^2 + (\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n})^2) + \frac{m_2}{2} ((\mathbf{v}'_2 \cdot \hat{t})^2 + (\mathbf{v}'_2 \cdot \hat{n})^2). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Utilizando la ecuación (4.9)

$$m_1(\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n})^2 + m_2(\mathbf{v}_2 \cdot \hat{n})^2 = m_1(\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n})^2 + m_2(\mathbf{v}'_2 \cdot \hat{n})^2 \quad (4.12)$$

$$m_1 [(\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n})^2 - (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n})^2] = m_2 [(\mathbf{v}'_2 \cdot \hat{n})^2 - (\mathbf{v}_2 \cdot \hat{n})^2] \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} [(\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n}) + (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n})] [m_1(\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n}) - m_1(\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n})] = \\ [(\mathbf{v}'_2 \cdot \hat{n}) + (\mathbf{v}_2 \cdot \hat{n})] [m_2(\mathbf{v}'_2 \cdot \hat{n}) - m_2(\mathbf{v}_2 \cdot \hat{n})], \end{aligned} \quad (4.14)$$

usando la conservación de momento de la ecuación (4.10) obtenemos

$$(\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n}) + (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n}) = (\mathbf{v}'_2 \cdot \hat{n}) + (\mathbf{v}_2 \cdot \hat{n}) \quad (4.15)$$

$$(\mathbf{v}'_2 \cdot \hat{n}) = (\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n}) + (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n}) - (\mathbf{v}_2 \cdot \hat{n}), \quad (4.16)$$

sustituyendo en (4.10)

$$m_1(\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n}) + m_2(\mathbf{v}_2 \cdot \hat{n}) = m_1(\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n}) + m_2 [(\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n}) + (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n}) - (\mathbf{v}_2 \cdot \hat{n})], \quad (4.17)$$

despejando  $(\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n})$  tenemos

$$\begin{aligned} (\mathbf{v}'_1 \cdot \hat{n}) &= \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n}) + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{v}_2 \cdot \hat{n}) \\ &= (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n}) - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \hat{n} \end{aligned} \quad (4.18)$$

la velocidad será

$$\begin{aligned} \mathbf{v}'_1 &= \left[ (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{n}) - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \hat{n} \right] \hat{n} + (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{t}) \hat{t} \\ &= \mathbf{v}_1 - \frac{2m_2 [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \hat{n}]}{m_1 + m_2} \hat{n}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

donde

$$\hat{n} = \frac{\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1}{\|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1\|}. \quad (4.20)$$

Realizando el mismo procedimiento pero despejando para  $\mathbf{v}'_2$  obtenemos:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}'_1 &= \mathbf{v}_1 - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \frac{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)}{\|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1\|^2} (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1), \\ \mathbf{v}'_2 &= \mathbf{v}_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \frac{(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)}{\|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2\|^2} (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2). \end{aligned} \quad (4.21)$$

#### 4.2.2. Condiciones de frontera

Hasta ahora hemos ignorado las condiciones de frontera y cómo hacer las modificaciones apropiadas para manejarlas.

Para *paredes elásticas* agregamos un evento más, *colisión con pared*, donde checa en el *Paso 4* el tiempo de colisión con pared. Como la colisión con pared la trayectoria de la partícula, solamente queremos guardar el evento de colisiones de partículas o la de colisión con pared para cada partícula.

Para *condiciones periódicas de frontera* modificamos la rutina de chequeo de colisiones para también calcular el tiempo de colisiones con las *partículas imágenes* periódicas más cercanas para cada partícula y las celdas de bordes opuestos serán ahora adyacentes (vecinas), como se ve en la Figura 4.6. Además, cada vez que actualizamos la posición de la partícula checamos si la partícula ha abandonado el dominio y si es así lo agregamos o restamos la longitud del dominio a las coordenadas apropiadas.

La estrategia utilizada para checar con las partículas imagen más cercanas consiste en agregar una celda extra en el perímetro del dominio de ancho  $L$  (4.6), de manera que cada celda imagen contiene cada partícula de la celda opuesta, como se ve en la Figura 4.7, cada partícula se le resta o suma la longitud del dominio a las coordenadas apropiadas, de manera

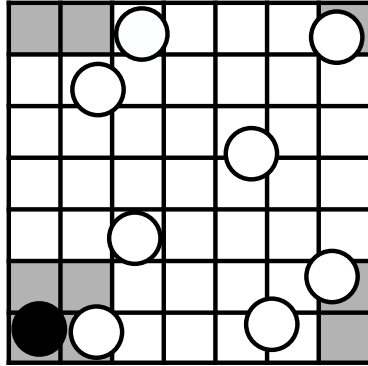


Figura 4.6: Para condiciones periódicas de frontera, la partícula negra necesita calcular colisiones con las imágenes periódicas de las celdas sombreadas.

que podemos checar directamente con las celdas vecinas imagenes, y cualquier colisión con una partícula imagen cambia el estado de la partícula original.

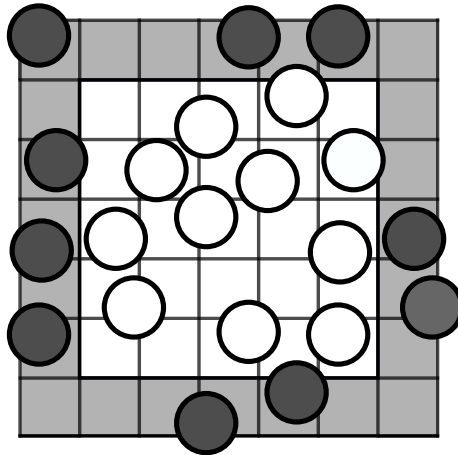


Figura 4.7: Celdas imagenes en la frontera para facilitar cálculos.

### 4.2.3. Aleatoriedad en posiciones iniciales

Típicamente, para generar distribuciones iniciales de posiciones  $\mathbf{x}_i$ , no traslapadas, se utiliza la siguiente estrategia: Se coloca el centro de una partícula de radio  $r_0$  aleatoriamente en las coordenadas  $\mathbf{x}_0$ . Luego, se propone colocar aleatoriamente el centro de otra partícula  $i$  de radio  $r_i$  en  $\mathbf{x}_i$  y se acepta la posición si no hay traslape con todas las demás partículas, i.e.  $\|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\| \geq r_i + r_j$  para toda  $i, j \in \mathbf{x}_i$ . Si hay traslape se propone una nueva posición  $\mathbf{x}_i$  hasta cumplir con la condición de no traslape, repitiendo este proceso hasta llegar al número deseado de partículas o hasta saturar el sistema.

Erróneamente, se piensa que este proceso genera posiciones iniciales para sistemas de partículas, como los estudiados aquí, con distribuciones igualmente probables y bien distribuidas, para mostrar como este proceso puede generar distribuciones más probables que otras consideremos el siguiente ejemplo:

En 1D tenemos un espacio  $L = [0, 5]$  y queremos colocar segmentos de longitud  $D = 2$ . Para el primer segmento tenemos una probabilidad de  $P = 1/4$  al inicio, así para colocar un segundo segmento tenemos 2 opciones de probabilidad  $P = 1/2$ , es decir, para cada una de estas configuraciones tenemos una probabilidad de generarlas de  $P = 1/8$ . Si volvemos a empezar a generar otra configuración tenemos nuevamente una probabilidad de  $P = 1/4$  para colocar el primer segmento, supongamos que lo colocamos en  $L = 1$ , de esta manera solamente queda un lugar disponible para otro segmento, el cual es de probabilidad  $P = 1$ , entonces esta configuración es más probable a las dos anteriores.

Modificamos la estrategia anterior de modo que si hay traslape en el proceso de colocación se vuelve a iniciar el proceso completo hasta llegar al número deseado de partículas o hasta saturar el sistema<sup>1</sup>.

## 4.3. Algoritmo de Lubachevsky–Stillinger

Uno de los métodos utilizados para alcanzar sistemas con fracciones de empaquetamiento altas consiste en el algoritmo propuesto por Lubachevsky–Stillinger [27] en 1990. El cual se discute a continuación.

---

<sup>1</sup>Generar sistemas de partículas de este modo es muy costoso computacionalmente.



Se comienza colocando el número desado de puntos  $N$  aleatoriamente con una distribución uniforme. Inicialmente, estos puntos son infinitesimales. Sin embargo, empiezan a crecer con una tasa de crecimiento dada, los radios de las esferas dados por cierta función  $c(t)$  para  $t \geq 0$ . Necesitamos que  $c(0) = 0$  y que  $c(t)$  sea una función continua no decreciente con  $c(t) \rightarrow \infty$  para  $t \rightarrow \infty$ . Como resultado del *crecimiento* de las partículas las colisiones se vuelven posibles para tiempos positivos y se volverán más frecuentes a medida que el radio incrementa.

Se evoluciona temporalmente hasta que el sistema alcance cierta fracción de empaquetamiento o se atasque, momento en el cual el número de colisiones en principio debe diverger. El empaquetamiento final alcanzado dependerá de las condiciones iniciales y de la tasa de crecimiento del radio.

Este crecimiento entonces modificará el tiempo de colisión y las velocidades finales después de una colisión durante el crecimiento. Nuevamente consideremos dos partículas esféricas  $Q$  y  $C$  pero ahora con radios  $r_1$  y  $r_2$  dependientes del tiempo, es decir,

$$C(t) = \mathbf{x}_1 + t\mathbf{v}_1; r_1(t) = r_1 + c_1 t \quad (4.22)$$

$$Q(t) = \mathbf{x}_2 + t\mathbf{v}_2, r_2(t) = r_2 + c_2 t, \quad (4.23)$$

donde  $c_1$  y  $c_2$  son las tasas de crecimiento de las esferas. Para  $t = t_c$  las esferas tendrán una colisión si satisfacen

$$\|C(t_c) - Q(t_c)\|^2 = (r_1(t_c) + r_2(t_c))^2. \quad (4.24)$$

Expandiendo esto tenemos

$$(\mathbf{x}_1 + \mathbf{v}_1 t_c - \mathbf{x}_2 - \mathbf{v}_2 t_c) \cdot (\mathbf{x}_1 + \mathbf{v}_1 t_c - \mathbf{x}_2 - \mathbf{v}_2 t_c) = (r_1 + c_1 t_c + r_2 + c_2 t_c)^2, \quad (4.25)$$

definiendo  $\Delta v = v_1 - v_2$ ,  $\Delta x = x_1 - x_2$ ,  $\sigma = c_1 + c_2$ , y  $\rho = r_1 + r_2$  obtenemos

$$\|\Delta v\|^2 t_c^2 + 2(\Delta v \cdot \Delta x) t_c + \|\Delta x\|^2 - (\rho^2 + \sigma^2 t_c^2 + 2\rho\sigma) = 0. \quad (4.26)$$

Resolviendo para  $t_c$  e identificando términos como  $a = \|\Delta v\|^2 - \sigma^2$ ,  $b = (\Delta v \cdot \Delta x) - \rho\sigma$ , y  $c = \|\Delta x\|^2 - \rho^2$  obtenemos

$$t_c = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - ac}}{a} \quad (4.27)$$

Para la modificación de las velocidades finales después de una colisión durante la colisión solamente basta con considerar el incremento de la velocidad efectiva de la partícula debido el crecimiento  $c$ , es decir, la nueva velocidad inicial  $\mathbf{v}_{\text{nueva}}$  será

$$\mathbf{v}_{\text{nueva}} = \mathbf{v} + c * \text{sgn}(\mathbf{v}). \quad (4.28)$$

Notemos que durante el proceso de crecimiento de las partículas el sistema no puede conservar energía. En la Figuras 4.8a y 4.8b podemos observar como crece la energía total en función del tiempo<sup>2</sup> para sistemas de 500 discos con 1 y 2 tamaños llegando al atascamiento, respectivamente. Notemos que al inicio la simulación la energía no crece mucho debido a que las colisiones son poco probables, mientras que al final crece demasiado debido a que las colisiones divergen cuando se llega al atascamiento.

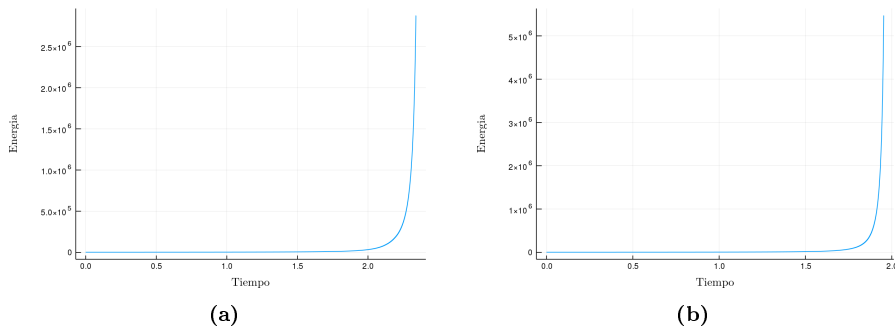


Figura 4.8: Incremento de la energía debido al crecimiento ( $1 \times 10^{-2}$ ) de 500 discos llegando al atascamiento para sistemas de (a) 1 radio llegando a  $\phi = 0.86$  y; (b) 2 radios llegando a  $\phi = 0.825$ .

## 4.4. Análisis de Fourier

Para obtener el espectro de potencias de una serie de tiempo que se mencionó en la sección 2.4 se hará el análisis de Fourier correspondiente, lo cual se discutirá a continuación.

<sup>2</sup>Mientras el sistema está en crecimiento la fracción de empaquetamiento se calcula con  $\phi = N\pi(ct)^2$  en el caso de discos con un tamaño, y con una expresión similar para el caso de discos de dos tamaños.

Primero, para analizar el espectro de una señal discreta se utiliza la transformada de Fourier discreta (DFT), dada por

$$X_{1/T} \left( \frac{k}{NT} \right) = \sum_n x_N[n] \cdot e^{-i2\pi \frac{kn}{N}}, \quad (4.29)$$

Digamos que tenemos una señal (ver Figura 4.9a) descompuesta en 1000 partes generada por la función  $f(t) = 4 \cos(5 * 2\pi t) + 3 \cos(10 * 2\pi t) + 2 \cos(50 * 2\pi t) + \cos(100 * 2\pi t)$ . Sacamos la transformada de Fourier  $X(f)$  de esta señal y removemos su parte simétrica (ver Figura 4.9b). Para esta función  $f(t)$  vemos que se tienen *cuatro* frecuencias (como se esperaba) en la transformada de Fourier  $X(\omega)$ .

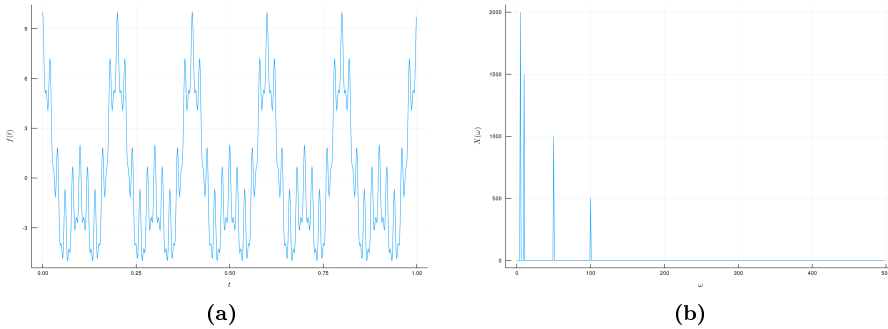


Figura 4.9: (a) Señal generada con la función de prueba  $f(t)$ . (b) Transformada de Fourier de la función de prueba  $f(t)$ .

Sin embargo, lo que deseamos calcular es el espectro de potencias de una serie de tiempo lo cual describe su distribución de potencias en componentes de frecuencias que componen la señal. Para esto debemos estimar la densidad espectral de potencias  $PSD(\omega)$ <sup>3</sup>. La cual se define como

$$PSD(\omega) = \frac{1}{2\pi N} \left| \sum_n x[n] \cdot e^{-in\omega} \right|^2, \quad -\pi < \omega \leq \pi. \quad (4.30)$$

Ahora analicemos como ejemplo algunos resultados conocidos, como el *movimiento Browniano*. En particular lo que nos interesa reproducir es que el ruido de la señal decae como  $1/\omega^2$ . Para esto generamos una serie de tiempo de un movimiento Browniano (ver Figura 4.10a) la cual

<sup>3</sup>PSD por sus siglas en inglés *power spectral density*.

analizamos calculando su densidad espectral de potencias  $PSD(\omega)$  (ver Figura 4.10b) en la cual se graficó una recta de pendiente  $-2$  para comparar.

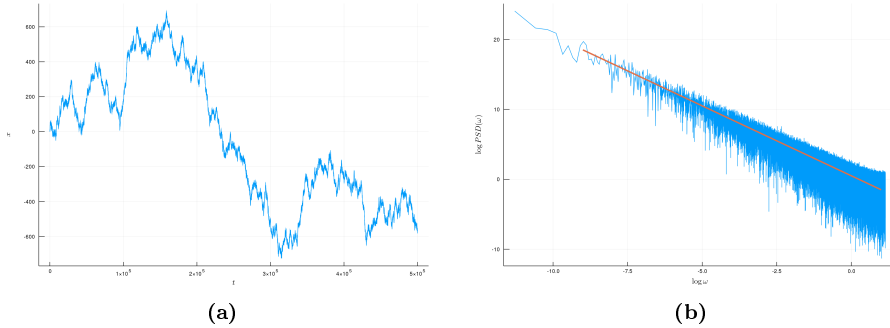


Figura 4.10: (a) Serie de tiempo de un movimiento Browniano. (b) Densidad espectral de potencias de la serie de tiempo del movimiento Browniano, la recta naranja es de pendiente  $-2$ .

## 4.5. Verificación del funcionamiento del código

### 4.5.1. Traslapes

Un primer paso para comprobar que el código funciona correctamente, es verificar la condición de no traslape de esferas duras lo cual se logra al calcular  $c_{ij} = \|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\|^2 - r_i - r_j$  si el resultado  $c_{ij}$  es negativo significa que hay un traslape entre las partículas  $i$  y  $j$ , es decir, si  $c_{ij} \geq 0 \forall i \neq j$  lo cual se calcula cada vez que se quiere determinar el tiempo de colisión entre partículas.

### 4.5.2. Conservación de energía

Además debemos verificar que las colisiones conservan energía fuera del proceso de crecimiento. Se realizaron 10000 mediciones de la energía total con 2000 discos cada 2000 pasos de la simulación con 1 (ver Figura 4.11a) y 2 radios (ver Figura 4.11b), en las gráficas se muestra el cambio de energía multiplicado por 10000 entre la medición  $i$  y la  $i + 1$ .

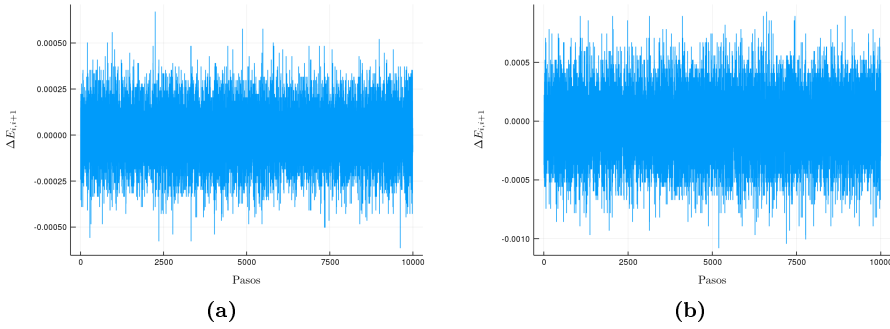


Figura 4.11: Cálculo del cambio en la energía entre la medición  $i$  y la  $i + 1$   $\Delta E_{i,i+1}$  para 10000 mediciones separadas 2000 pasos de simulación para sistemas de 2000 discos con (a) 1 radio y; (b) 2 radios. La energía promedio  $\langle E \rangle$  y la desviación máxima en la energía total  $D_E$  durante la simulación fue de: (a) Para sistema monodisperso  $\langle E \rangle = 9.35 \times 10^6$  y  $D_E = 9.87 \times 10^{-8}$ , y (b) para sistema de mezcla binaria  $\langle E \rangle = 1.85 \times 10^7$  y  $D_E = 3.89 \times 10^{-5}$ .

### 4.5.3. Distribuciones

El último paso para verificar que el código funciona correctamente es revisar que se recuperan los resultados clásicos de la física estadística. Uno de ellos es la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

Tomemos  $\Delta x > 0$  y  $\Delta v > 0$  pequeños y definimos el número densidad de partículas por unidad de volumen  $f$  tal que  $Nf(x, v, t)(\Delta x > 0)^d(\Delta v > 0)^d$  es el número de partículas en el cubo<sup>4</sup>  $[x, x + \Delta x]$ , y cuyas velocidades están en el cubo  $[v, v + \Delta v]$  a un tiempo  $t$ . A medida que  $N$  crece,  $f$  se suaviza, y podemos pensar en aproximarla con una densidad continua. Para una distribución inicial  $f(x, v, 0)$ ,  $f$  se aproxima con el avance del tiempo a la distribución de Maxwell-Boltzmann

$$f(x, v) = C \exp\left(-\frac{\|v\|^2}{2\beta^2}\right), \quad (4.31)$$

donde  $C$  es una constante de normalización, y  $\beta$  se determina por la energía total de las partículas. Esto significa que sin importar cual sea la configuración inicial de las partículas, si vemos las distribuciones espacia-

<sup>4</sup>Para  $x \in \mathbb{R}^d$  y  $\Delta x > 0$ ,  $[x, x + \Delta x]$  denota el cubo con esquina inferior izquierda en  $x$ , y tamaño de los lados  $\Delta x$ .

les y de velocidades de las partículas en una instancia de tiempo, después de un tiempo de transición, encontraremos que:

1. Las posiciones de las partículas son independientes y están uniformemente distribuidas en las posiciones accesibles;
2. Las componentes de velocidades de las partículas son independientes y gaussianas con promedio cero y varianza  $\beta^2$ ;
3. La distribución de velocidades y de posiciones son independientes una de la otra.

Para la segunda conclusión se uso que

$$\exp\left(-\frac{\|v\|^2}{2\beta^2}\right) = \prod_{i=1}^d \exp\left(-\frac{v_i^2}{2\beta^2}\right). \quad (4.32)$$

Estos resultados se obtienen al tratar las colecciones de partículas como un continuo, y son falsas para  $N$  finito. Sin embargo, para propósitos prácticos, la distribución de Maxwell–Boltzmann es una excelente aproximación para la distribución de partículas después de un intervalo corto si  $N$  es grande. En las Figuras 4.12a y 4.12b se muestran la distribuciones de probabilidad de las velocidades de una partícula después de muchas colisiones, se generó al correr el algoritmo propuesto con  $N = 2000$  alcanzando una fracción de empaquetamiento de  $\phi = 0.7$ . Los ajustes de las distribuciones de Maxwell–Boltzmann se realizaron con la función

$$f(v) = av^2 \exp\left[-\frac{v^2 b^2}{2}\right] \quad (4.33)$$

donde se ajustaron los parámetros  $a$  y  $b$ . Los resultados del ajuste se muestran en cada gráfica.

Supondremos que  $N$  es grande y las partículas tienen distribuciones de Maxwell–Boltzmann en todo momento. Esto incluye la suposición de que la configuración inicial cumple estas suposiciones, debido a que cualquier configuración inicial evolucionará rápidamente en una distribución de Maxwell–Boltzmann. En la Figuras 4.13a y 4.13b se muestra la distribución de probabilidad de las velocidades iniciales del sistema. En la Figuras 4.14a y 4.14b se muestran la distribuciones de probabilidad de las velocidades antes de alcanzar el atascamiento. En la Figuras 4.15a y 4.15b se muestran la distribuciones de probabilidad de las velocidades

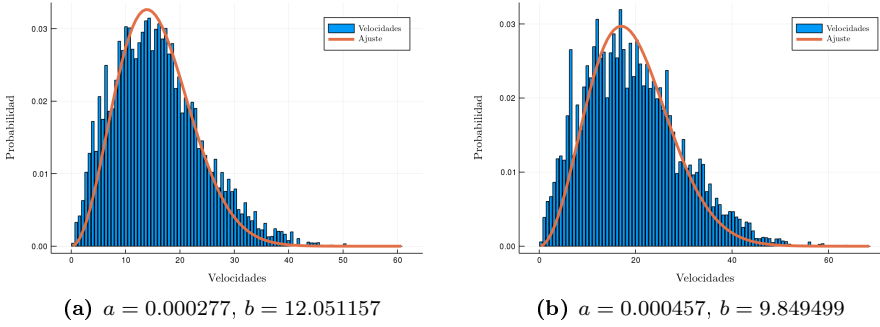


Figura 4.12: Distribución de probabilidad de velocidades de una partícula después de miles de colisiones en sistemas de discos (a) monodispersos; y (b) mezcla binaria.

después de alcanzar el atascamiento. Notemos que el parámetro  $b$ , que es proporcional a la temperatura, es mayor cuando la fracción de empaquetamiento aumenta, lo cual es esperado debido a que al aumentar la fracción de empaquetamiento debemos meter más energía al sistema (en el caso de este algoritmo es mayor el número de colisiones entre partículas a mayor fracción de empaquetamiento, y entonces hay un mayor número de empujes entre partículas).

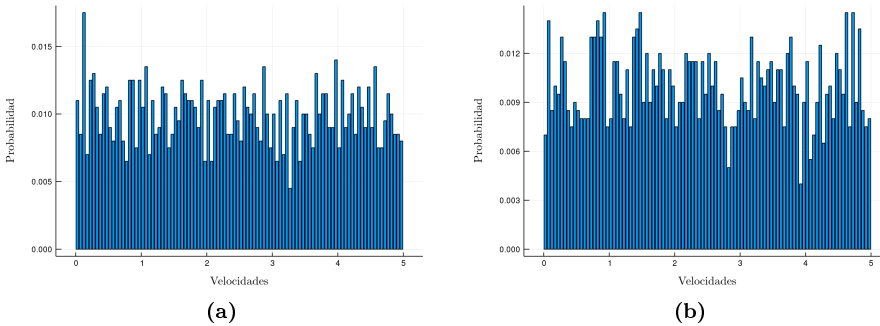
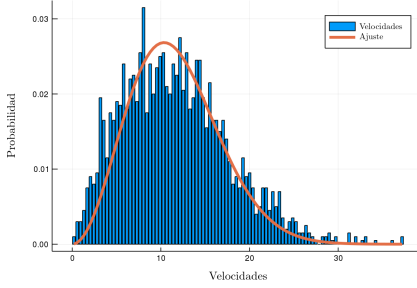
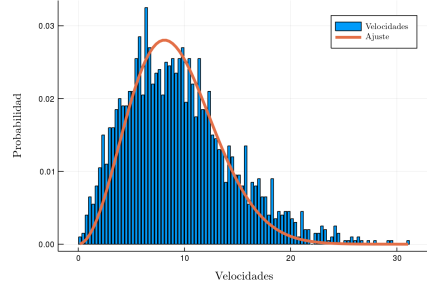


Figura 4.13: Distribución de probabilidad de las velocidades iniciales para  $N = 2000$  con  $|\mathbf{v}_{max}| = 5.0$  para sistemas de discos (a) monodispersos; y (b) mezcla binaria.

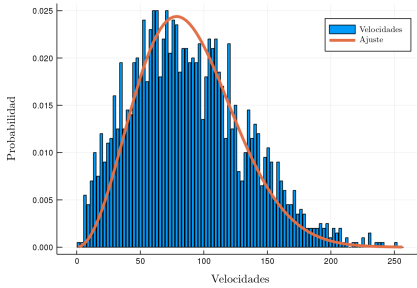


(a)  $a = 0.000679$ ,  $b = 7.326060$

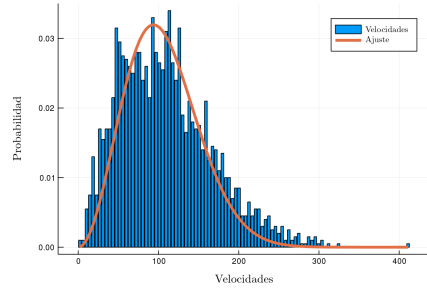


(b)  $a = 0.001154$ ,  $b = 5.745112$

Figura 4.14: Distribución de probabilidad de las velocidades al alcanzar cierta fracción de empaquetamiento antes del atascamiento y permitir al sistema que llegue al equilibrio, para sistemas de discos (a) monodispersos  $\phi = 0.65$  ; y (b) mezcla binaria con  $\phi = 0.60$ .



(a)  $a = 1.07488e - 5$ ,  $b = 55.538276$



(b)  $a = 9.88106e - 6$ ,  $b = 66.308160$

Figura 4.15: Distribución de probabilidad de las velocidades al alcanzar cierta fracción de empaquetamiento después del atascamiento y permitir al sistema que llegue al equilibrio, para sistemas de discos (a) monodispersos con  $\phi = 0.86$  ; y (b) mezcla binaria con  $\phi = 0.825$ .





# Análisis de simulaciones

---

Las transiciones de fase de atascamiento (de fase fluida a fase sólida) suceden cuando se aumenta la densidad del sistema (con compresiones o crecimiento de partículas), sin embargo, la solidificación puede suceder de dos maneras:

1. a un sólido cristalino, o;
2. a un sólido amorfo (vidrio).

Lo que se quiere entender es cómo un sistema pasa de un estado fluido a uno atascado. La medida más importante para entender cómo un sistema pasa entre estos estados es la viscosidad que a su vez está relacionada por la ecuación de Stokes–Einstein con la difusión de las partículas.

## 5.1. Sistemas de pocas esferas

Localmente, la difusión se relaciona con la probabilidad de que una partícula se intercambie con uno de sus vecinos (como ya se mencionó en 3.2). Esta probabilidad es inversamente proporcional al tiempo de intercambio entre vecinos. Una simplificación a este problema es considerar dos (o pocas) partículas en una caja cuadrada y medir el tiempo de intercambio de las posiciones de ambas partículas.

Hasta este punto es ambiguo qué significa que se intercambien dos partículas. Para esto se midió el desplazamiento máximo respecto a la posición

inicial de cada partícula. Al reducir la fracción de empaquetamiento (radio) se vuelve posible el intercambio, de manera que podemos estimar el desplazamiento crítico, respecto de su posición inicial, arriba del cual consideramos que las partículas han intercambiado sus posiciones. Usando esto podemos medir el tiempo promedio de intercambio como función de la fracción de empaquetamiento, es decir, el tiempo promedio para superar el desplazamiento crítico.

La ventaja de utilizar sistemas con pocas partículas es que se puede calcular analíticamente la fracción de empaquetamiento a la cual empieza a haber intercambios dentro de la caja que siempre mide  $A = \text{base} \times \text{altura} = 1 \times 1 = 1$ .

El caso de 2 esferas iguales en 2 y 3 dimensiones no resulta demasiado complicado justificar cuál es la configuración de mayor fracción de empaquetamiento, pues las esferas se deben encontrar sobre la diagonal de la caja que las encierra para que sus radios puedan ser lo más grande posibles.

Además de interesarnos por la transición de fase fluido-sólido, nos interesa estudiar la transición de atascamiento. En este sentido, sería útil contar con un sistema que preferencialmente se atasque sin presentar transición de fase. Para esto es conveniente utilizar un sistema bidisperso. Inspirados en los resultados de [14], decidimos utilizar un sistema con dos tamaños diferentes de discos, los grandes siendo 1.4 veces más grandes que los pequeños y la proporción es dos pequeños por uno grande. Con estos tamaños y proporciones, se logra que la contribución de las áreas de ambos conjuntos de discos sea similar.

El caso más sencillo para estudiar las proporciones mencionadas en el párrafo anterior es utilizar 3 discos. Para este caso, no es obvio qué configuración es la que maximiza la fracción de empaquetamiento. El argumento es similar, encontrar una configuración que maximice la distancia entre cada par de discos. Esto implica que al menos uno de los discos estará en contacto con los otros dos. Hay entonces 3 posibilidades: (i) que los 3 discos estén en contacto, (ii) que uno de los discos pequeños esté en contacto con los otros dos y los otros no estén en contacto entre sí, (iii) que sea el disco grande el que esté en contacto con los dos discos pequeños. Por inspección de estos 3 casos se encontró que la configuración que maximiza la fracción de empaquetamiento para esta proporción de radios corresponde al caso (iii), como se ve en la Figura 5.4.

### 5.1.1. Dos discos con radios iguales en 2D

Como la configuración debe ser diagonal y queremos maximizar el empaquetamiento, los discos deben estar en contacto con las paredes, es decir, Las posiciones de las partículas serán  $\mathbf{x}_1 = (r, r)$  y  $\mathbf{x}_2 = (1 - r, 1 - r)$  donde  $r$  es la radio de las partículas. Además, la configuración debe ser tal que los discos también estén en contacto, entonces se debe satisfacer la siguiente condición

$$\|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2\| = 2r, \quad (5.1)$$

resolviendo la ecuación (5.1) obtenemos  $r_{max} = 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0.29289$ . Con lo cual obtenemos la configuración con máxima fracción de empaquetamiento  $\phi \approx 0.539$ , la cual se puede ver en la Figura 5.1.

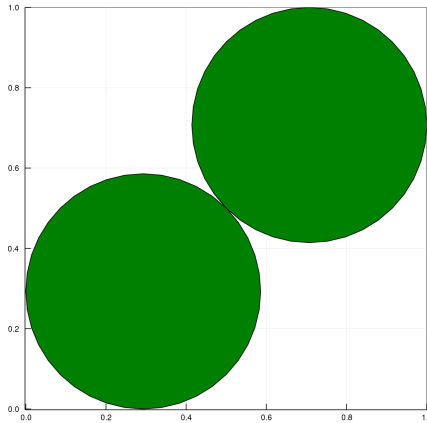


Figura 5.1: Configuración de máxima fracción de empaquetamiento  $\phi \approx 0.539$  para dos discos con radios iguales en 2D con paredes.

Dada esta configuración, calculamos el desplazamiento máximo de una partícula respecto a su posición inicial dada por  $\mathbf{x}_1 = (r_{max}, r_{max})$  en función de la fracción de empaquetamiento, los resultados se pueden ver en la Figura 5.2. Podemos ver en la gráfica como a medida que reducimos la fracción de empaquetamiento (de izquierda a derecha en la grafica) permitimos que la partícula pueda desplazarse más; este desplazamiento tiene un salto *abrupto* alrededor de  $\phi \approx 0.39$ , lo que significa que las partículas logró visitar la esquina opuesta y entonces sucedió el intercambio de partículas. Es decir, cuando se tiene un desplazamiento mayor a 0.6 se considera que sucedió el intercambio.

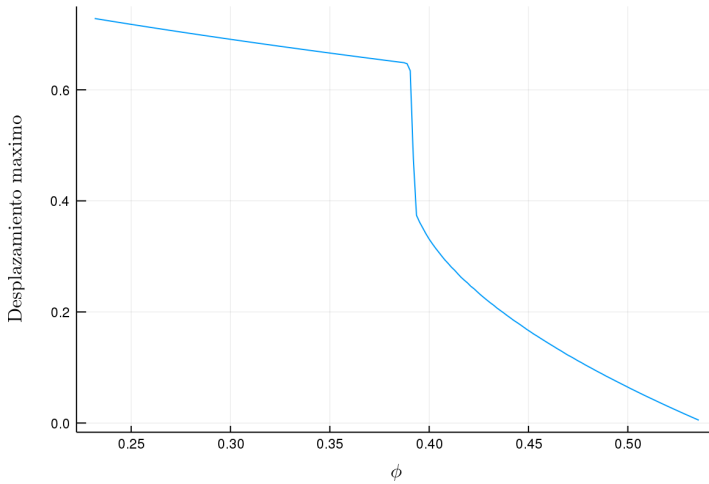


Figura 5.2: Gráfica de desplazamiento máximo vs fracción de empaquetamiento de dos discos con radios iguales.

Como se mencionó antes, la utilidad de sistemas con pocas partículas es que podemos calcular analíticamente cuándo es posible el intercambio. Para este caso, de dos discos con mismo tamaño, necesitamos la suma de los diámetros sea igual o menor al ancho de la caja. Es decir si  $r < r_c = 0.25$ , es posible el intercambio, con lo que podemos calcular la fracción de empaquetamiento crítica  $\phi_c = 2\pi r_c^2 \approx 0.392699$ . En fracciones de empaquetamiento mayores a  $\phi_c$  es imposible el intercambio.

Habiendo estimado el desplazamiento para el cual se considera que hubo un intercambio podemos medir el tiempo que tarda en promedio dos partículas en intercambiarse, se hicieron 500 casos por cada fracción de empaquetamiento, los resultados se pueden ver en la Figura 5.3. Notamos que el tiempo de intercambio va disminuyendo a medida que reducimos la fracción de empaquetamiento. Además, se realizaron ajustes de los datos obtenidos, para el primer ajustamos el parámetro  $a$  de la ecuación (3.47) (en nuestro caso  $a = b$  debido a la caja es cuadrada). Y para el segundo ajuste se utilizó la ecuación  $\tau \sim A/(\phi_c - \phi)^C$ . Los parámetros ajustados se encuentran debajo de la gráfica.

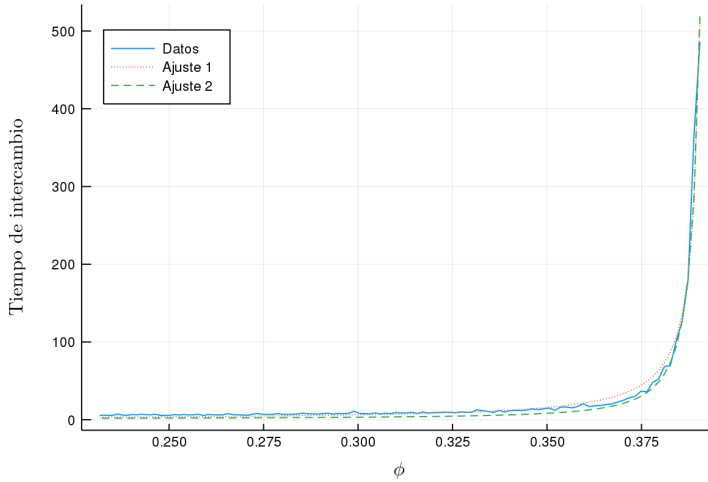


Figura 5.3: Los valores de los parametros ajustados son:  $a = 0.250668$ ,  $A = 0.374467$ ,  $C = 1.185207$

Gráfica de tiempo promedio de intercambio vs fracción de empaquetamiento de dos discos con radios iguales.

### 5.1.2. Tres discos con dos radios diferentes en 2D

Como la configuración queremos que forme un triángulo isóseles y se quiere maximizar el empaquetamiento, los discos deben estar en contacto con las paredes, es decir, la posición de las partículas serán  $\mathbf{x}_1 = (1/2, 1 - r_1)$ ,  $\mathbf{x}_2 = (r_2, r_2)$ , y  $\mathbf{x}_3 = (1 - r_2, r_2)$  donde los radios de las partícula  $r_1$  y  $r_2$  tienen la proporción  $r_1 = 1.4r_2$ . Además, la configuración debe ser tal que los discos también estén en contacto, entonces se deben satisfacer las siguientes condiciones

$$\begin{aligned} \|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2\| &= r_1 + r_2 \\ \|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_3\| &= r_1 + r_2, \end{aligned} \tag{5.2}$$

resolviendo cualquiera de las condiciones de la ecuación (5.2) obtenemos  $r_{2max} \approx 0.224182$ , y  $r_{1max} = 1.4r_{2max} \approx 0.3138548$ . Con lo cual obtenemos la configuración con máxima fracción de empaquetamiento  $\phi \approx 0.6525$ , la cual se puede ver en la Figura 5.4.

Dada esta configuración, realizamos un procedimiento similar al del caso anterior, es decir, vemos como varía el desplazamiento máximo en función de la fracción de empaquetamiento. Sin embargo, para este caso

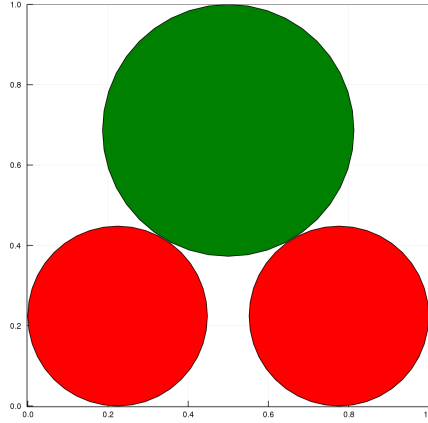


Figura 5.4: Configuración de máxima fracción de empaquetamiento  $\phi \approx 0.6525$  para configuración de tres discos con dos radios diferentes en 2D con paredes.

se consideraron los desplazamientos del disco grande con posición inicial  $\mathbf{x}_1 = (1/2, 1 - 1.4r_{2max})$  y los desplazamientos de un disco pequeño con posición inicial  $\mathbf{x}_2 = (r_{2max}, r_{2max})$ , los resultados se pueden ver en la Figura 5.5. Podemos ver en la gráfica como a medida que reducimos la fracción de empaquetamiento (de izquierda a derecha en la grafica) permitimos que la partículas puedan desplazarse más; estos desplazamientos tienen saltos *abruptos* alrededor de  $\phi \approx 0.54$ , lo que significa que las partículas lograron visitar el lado opuesto y entonces sucedió el intercambio de partículas. Es decir, cuando se tiene un desplazamiento mayor a 0.4 y 0.7 para el disco grande y disco pequeño respectivamente, se considera que sucedió el intercambio.

Calculando cuándo es posible el intercambio para este caso, de tres discos con dos tamaños, necesitamos la suma de diámetros de un disco grande y uno pequeño sea igual o menor al ancho de la caja. Es decir, en términos del radio pequeño,  $4.8r_c = 1 \implies r < r_c \approx 0.208$ , es posible el intercambio, con lo que podemos calcular la fracción de empaquetamiento crítica  $\phi_c = 2\pi r_c^2 + \pi(1.4r_c)^2 \approx 0.53977$ . En fracciones de empaquetamiento mayores a  $\phi_c$  es imposible el intercambio.

Habiendo estimado los desplazamientos para los cuales se considera que hubo intercambios podemos medir los tiempos que tardan en promedio en intercambiarse, se hicieron 500 casos por cada fracción de empaque-

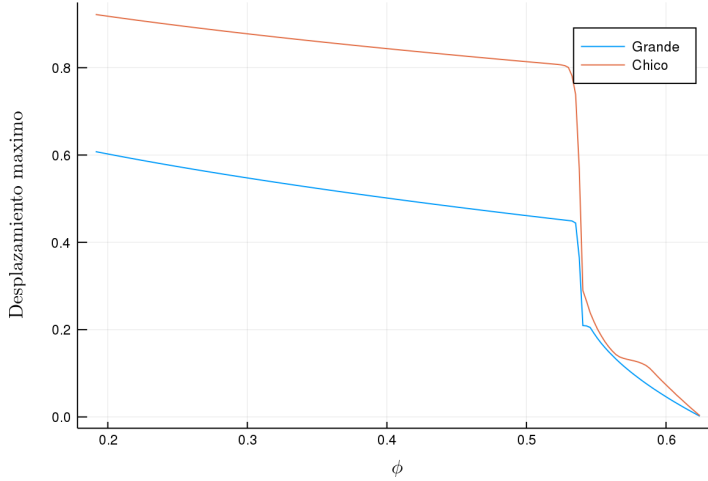


Figura 5.5: Gráfica de desplazamiento máximo vs fracción de empaquetamiento de tres discos con dos radios diferentes.

tamiento, los resultados se pueden ver en la Figura 5.6. Notamos que el tiempo de intercambio va disminuyendo a medida que reducimos la fracción de empaquetamiento. Además, se realizaron ajustes de los datos obtenidos utilizando la ecuación  $\tau \sim A/(\phi_c - \phi)^C$ . Los parámetros ajustados se encuentran debajo de la gráfica.

### 5.1.3. Dos esferas con radios iguales en 3D

Como la configuración debe ser diagonal y queremos maximizar el empaquetamiento, los discos deben estar en contacto con las paredes, es decir, la posición de las partículas serán  $\mathbf{x}_1 = (r, r, r)$  y  $\mathbf{x}_2 = (1 - r, 1 - r, 1 - r)$  donde  $r$  es el radio de las partículas. Además, la configuración debe ser tal que los discos también estén en contacto, entonces se debe satisfacer la siguiente condición

$$\|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2\| = 2r, \tag{5.3}$$

resolviendo la ecuación (5.3) obtenemos  $r_{max} = \frac{3-\sqrt{3}}{4} \approx 0.31698$ . Con lo cual obtenemos la configuración sólida con máxima fracción de empaquetamiento  $\phi \approx 0.267$ , la cual se puede ver en la Figura 5.7.

Dada esta configuración, calculamos el desplazamiento máximo de una partícula respecto a su posición inicial dada por  $\mathbf{x}_1 = (r_{max}, r_{max}, r_{max})$



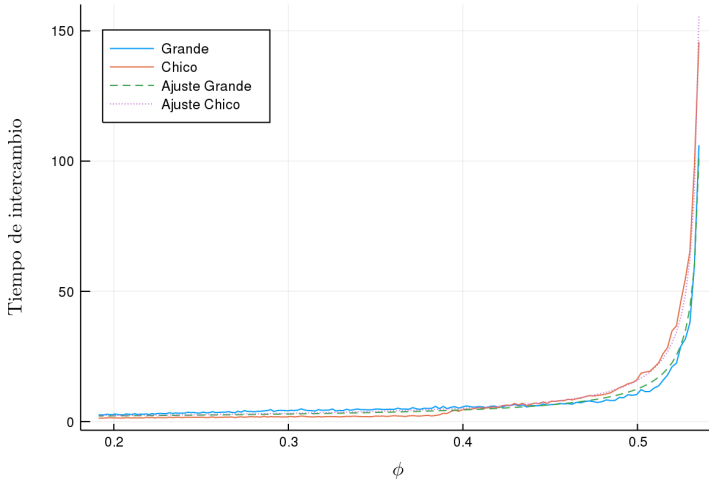


Figura 5.6: Los valores de los parametros ajustados son:  $A_G = 0.927226$ ,  $C_G = 0.79691$ ,  $A_C = 0.913138$ ,  $C_C = 0.872835$   
 Gráfica de tiempo promedio de intercambio vs fracción de empaquetamiento de tres discos con dos radios diferentes.

en función de la fracción de empaquetamiento, los resultados se pueden ver en la Figura 5.8. Podemos ver en la gráfica como a medida que reducimos la fracción de empaquetamiento (de izquierda a derecha en la grafica) permitimos que la partícula pueda desplazarse más; este desplazamiento tiene un salto *abrupto* alrededor de  $\phi \approx 0.21$ , lo que significa que la partícula logró visitar otras esquinas (eventualmente la esquina opuesta) y entonces sucedió el intercambio de partículas. Es decir, cuando se tiene un desplazamiento mayor 0.6 se considera que sucedió el intercambio.

Calculando cuándo sería posible el intercambio para este caso, de dos esferas con un tamaño, pensaríamos que la suma de los diámetros tiene que ser igual o menor al ancho de la caja. Es decir si  $r < r_{nc} = 0.25$ , es posible el intercambio, con lo que calculando la fracción de empaquetamiento crítica obtenemos  $\phi_{nc} = \frac{8}{3}\pi r_c^3 \approx 0.130899$ . En fracciones de empaquetamiento mayores a  $\phi_{nc}$  debería ser imposible el intercambio. Sin embargo, esto no corresponde con lo observado en la Figura 5.8, donde alrededor de  $\phi \approx 0.21$  es donde medimos que es posible el intercambio. Entonces algo sucede en este caso que permite el intercambio antes de lo esperado.

Habiendo estimado el desplazamiento para el cual se considera que hubo

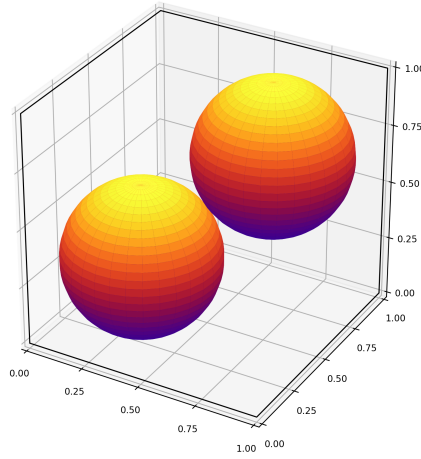


Figura 5.7: Configuración de máxima fracción de empaquetamiento  $\phi \approx 0.267$  para configuración de dos esferas con radios iguales en 3D con paredes.

intercambio podemos medir el tiempo que tardan en promedio en intercambiarse, se hicieron 500 casos por cada fracción de empaquetamiento, los resultados se pueden ver en la Figura 5.9. Notamos que el tiempo de intercambio va disminuyendo a medida que reducimos la fracción de empaquetamiento. Además, se realizó el ajuste de los datos obtenidos utilizando la ecuación  $\tau \sim A/(B - \phi)^C$ . Los parametros ajustados se encuentran debajo de la gráfica.

El valor  $B = 0.213057$  del ajuste de la gráfica representa aproximadamente el valor de la fracción de empaquetamiento para el sistema de dos discos con un radio en 2D de la ecuación (5.1) ( $\phi_c = 0.21049$ ). Esto se debe a que a ese radio ya es posible intercambiar las partículas. Para visualizar esto, se tiene que pensar en fijar una de las esferas lo más cercano a una de las esquinas. Si se hace un corte que sea paralelo a una cara y que pase por el centro de la esfera fijada, se tendrá un cuadrado debido a la caja y un círculo debido a la esfera. Para colocar otro disco en ese corte, se tiene que cumplir la ecuación (5.1). Como esto es un corte, esto significa que la esfera que no está fija se puede mover a lo largo del eje ortogonal a dicho plano de corte. Como hay 3 planos de corte que cumple con la misma condición, habrá 3 ejes sobre los cuales se podrá mover la

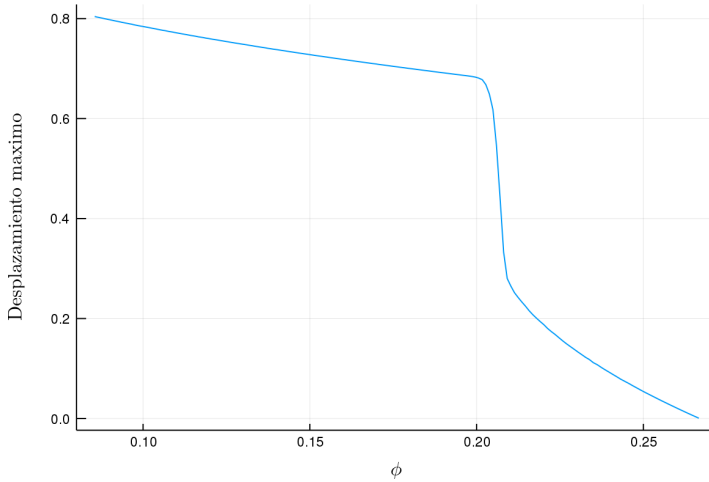


Figura 5.8: Gráfica de desplazamiento máximo vs fracción de empaquetamiento de dos esferas con radios iguales.

esfera que no está fija. Por lo tanto, si no se fija ninguna esfera, se puede primero intercambiar las esferas en la dirección de uno de los ejes y después en la dirección de otro de los ejes, intercambiando finalmente sus posiciones completamente.

## 5.2. Sistemas de muchas esferas

En la sección anterior se hicieron algunos cálculos con el fin de poder estimar el punto de transición de fase. Se mencionó también la posibilidad usar sistemas que fueran malos formadores de cristales. Sin embargo, el mecanismo principal para frustrar la cristalización es mediante la velocidad de enfriamiento o de incremento de la densidad. Para obtener estructuras cristalinas el aumento de la densidad debe ser lento, dándole oportunidad al sistema de acomodarse. Para obtener estructuras amorfas debemos aumentar la densidad rápido para no darle oportunidad al sistema de acomodarse.

Con el fin de estudiar sistemas más realistas que los presentados en la sección anterior, se hicieron simulaciones usando el algoritmo de Lubachevsky–Stillinger con el algoritmo de dinámica molecular (Ver capítulo 4). Las

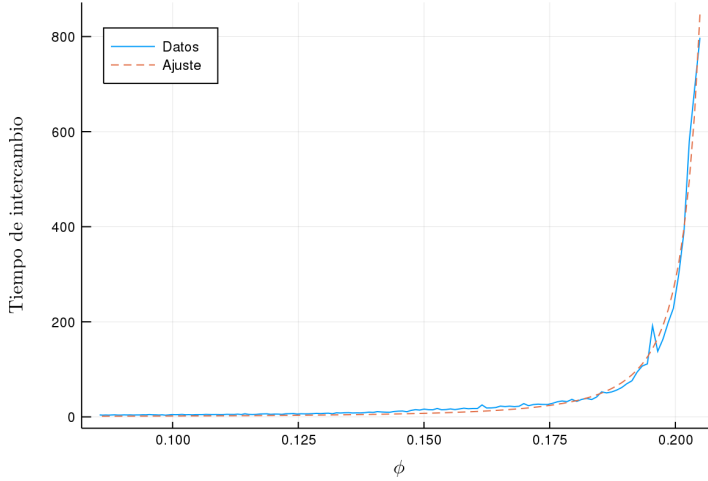


Figura 5.9: Los valores de los parametros ajustados son:  $A = 0.012599$ ,  $B = 0.213057$ ,  $C = 2.312269$

Gráfica de tiempo promedio de intercambio vs fracción de empaquetamiento de dos esferas con radios iguales.

simulaciones se hicieron para 3 sistemas diferentes:

1. Con un solo tipo de partículas dentro de cajas cuadradas con condiciones periódicas en 2D.
2. Con 2 tipos de partículas siguiendo la proporción propuesta por [14], dos partículas pequeñas por cada partícula grande y la razón de los radios es 1.4 dentro de cajas cuadradas con condiciones periódicas en 2D.
3. Con un solo tamaño de partículas dentro de cajas cúbicas con condiciones periódicas en 3D.

### 5.2.1. Simulaciones en 2D con discos monodispersos

Las simulaciones realizadas para obtener los resultados en esta sección fueron utilizando  $N = 10000$  discos con crecimiento del radio de  $2 \times 10^{-3}$  (a menos que se indique lo contrario). En todos las simulaciones se usaron condiciones periódicas de frontera.

### 5.2.1.1. Empaquetados rápidos contra lentos

En el caso de sistemas de discos con un radio la tasa de crecimiento no juega un papel importante en la configuración obtenida. En la Figura 5.10 se puede ver un empaquetado de discos con fracción de empaquetamiento alta la cual puede conseguirse fácilmente sin importar la tasa de crecimiento utilizada.

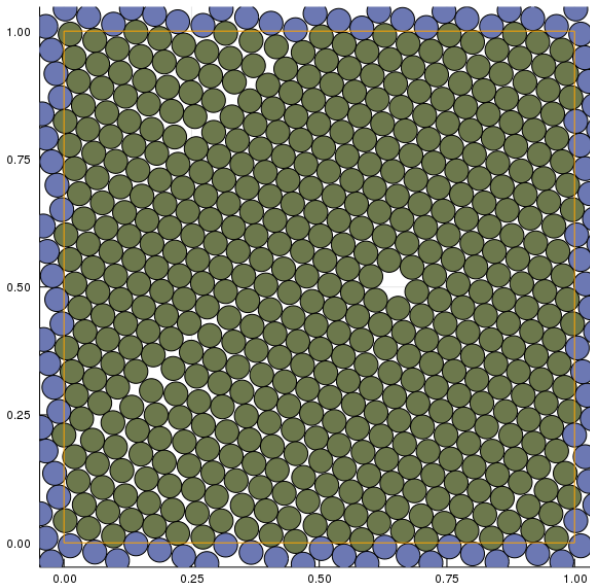


Figura 5.10: Empaquetado atascado de  $N = 500$  discos con fracción de empaquetamiento  $\phi = 0.86$  con crecimiento de  $1e - 2$ .

### 5.2.1.2. Distribuciones de probabilidad de vecinos

Para medir las distribuciones de probabilidad primero llevamos al sistema a la fracción de empaquetamiento  $\phi$  deseada. Después se evoluciona el sistema un tiempo suficientemente grande. Utilizando los vecinos dinámicos descritos en 3.1.4 para cada partícula en un intervalo de tiempo se obtuvo las distribuciones de probabilidad correspondientes a cada fracción de empaquetamiento, como se ve en la Figura 5.11. Notemos que a medida se aumenta la fracción de empaquetamiento la distribución de probabilidad resulta ser más *picuda*. Sin embargo, al alcanzar una fracción de empa-

quetamiento de  $\phi \in [0.7, 0.71]$  el máximo de la distribución decrece (respecto a valores anteriores), por lo cual las distribución debe extenderse (debido a que cada distribución tiene de área unitaria). El ancho de las distribuciones debe ser proporcional al número de configuraciones del sistema, lo que a su vez es proporcional a la entropía. En este sentido, estudiar la distribución de vecinos dinámicos es equivalente a estudiar la entropía del sistema. El que la altura de los máximos decrezca significa entonces que la entropía aumenta al incrementar la densidad. Esto sucede justo antes de que se de la transición de fase.

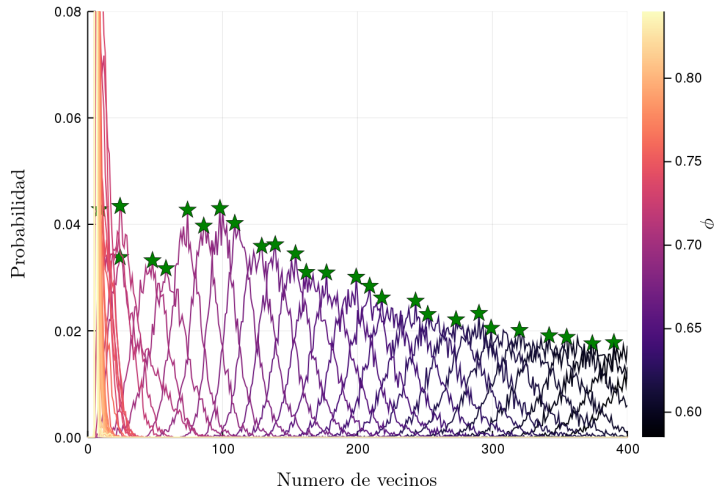


Figura 5.11: Distribuciones de probabilidad de tener  $N$  vecinos dinámicos como función de la fracción de empaquetamiento  $\phi$  (dada por la escala de color) de sistemas de discos monodispersos.

Por otro lado, con la información de cada distribución de probabilidad se calcularon dos cantidades equivalentes: (i) el número de vecinos promedio y, (ii) el valor esperado del ajuste gaussiano. Si no hay correlación entre las partículas, la distribución de vecinos debería ser una gaussiana. En este sentido, comparar el ajuste gaussiano con el valor promedio nos permite identificar en qué momento las correlaciones se vuelven importantes. En la Figura 5.12 se presentan este comparativo. Mientras que la fracción de empaquetamiento sea baja el valor esperado del ajuste gaussiano no se desvía mucho del promedio, sin embargo, al alcanzar  $\phi \approx 0.66$  estos valores empiezan a distar más entre sí. Al seguir aumentando la fracción de empaquetamiento a  $\phi = 0.7$  el valor esperado del ajuste gaussiano falla

completamente tomando valores prohibidos (negativos), lo que significa que no es posible ajustarle una distribución gaussiana; este cambio de comportamiento corresponde con la fracción de empaquetamiento donde la distribución de probabilidad se extiende y el máximo disminuye de la Figura 5.11.

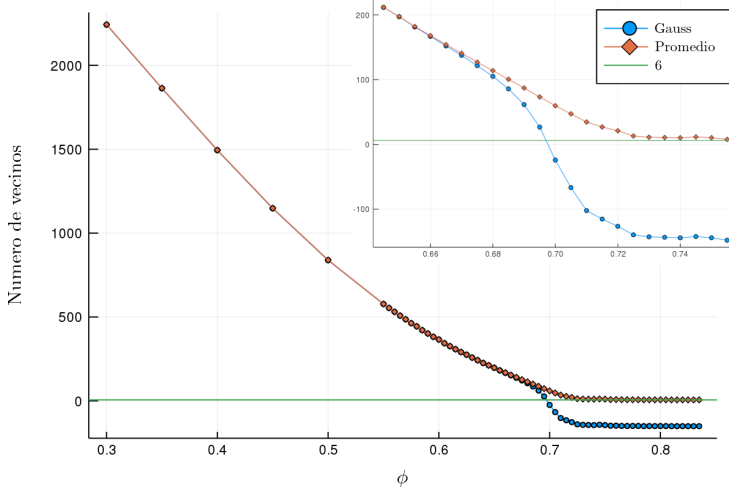


Figura 5.12: Gráfica de número promedio de vecinos dinámicos (rombos) y valor esperado del ajuste gaussiano (círculos) como función de la fracción de empaquetamiento  $\phi$  de sistemas con discos monodispersos. La línea horizontal corresponde a tener 6 vecinos (arreglo de máxima fracción de empaquetamiento). En la figura incertada se muestra un acercamiento a esta misma gráfica cerca de la transición de fase.

### 5.2.1.3. Parametro de orden $\psi_6$

Para poder distinguir entre posibles fases se midió el parametro de orden que se vio en 3.1.9. Sin embargo, primero se verificó que orden es realmente el más apropiado. Es de esperar que para sistemas de discos con un tamaño el parámetro de orden  $\psi_6$  sea el más apropiado por los resultados analíticos mostrados en 3.1.1.1, y por lo tanto este parámetro de orden debe reflejar este comportamiento. Para verificar esto se midió el parametro de orden  $\psi_x$  de la ecuación (3.44) (en estos cálculos en lugar de tomar los vecinos más cercanos, se utilizan todos los vecinos dinámicos de cada partícula) para  $x \in [0, 15]$ , en la Figura 5.13 se pueden ver

estos resultados. Como se esperaba para  $x \in [0, 1]$  el parámetro de orden decae de 1 a 0, este resultado no es sorprendente y tampoco representa ningún orden en el sistema. Después, para  $x = 6$  se alcanza el máximo real para el parámetro de orden orientacional. Notemos también que se obtiene otro valor cercano al máximo para  $x = 12$ , esto se espera debido a que el parámetro de orden  $\psi_6$  está contenido en el cálculo del parámetro de orden  $\psi_{12}$ .

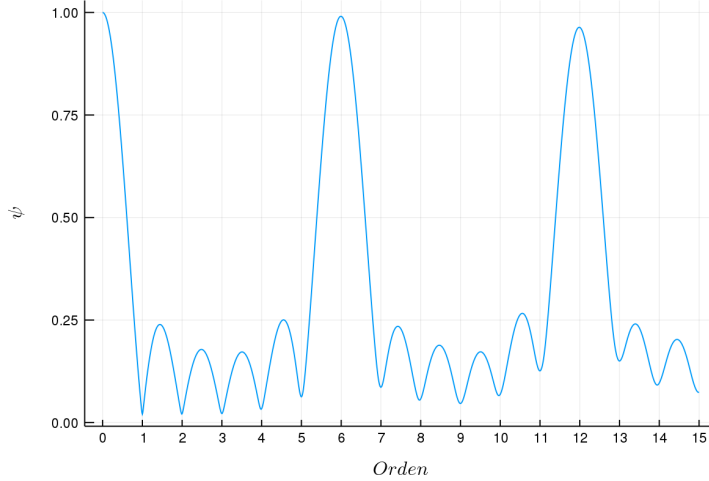


Figura 5.13: Parámetro de orden  $x$  orientacional con  $x \in [0, 15]$  para empaquetamientos de discos monodispersos.

Estando seguros de que el parámetro de orden  $\psi_6$  es el que mejor distingue el orden orientacional en sistemas de discos de un tamaño lo calculamos variando la fracción de empaquetamiento, los resultados de esto se presentan en la Figura 5.14. De este comportamiento podemos decir que la transición se da alrededor de  $\phi \approx 0.72$ . Por otro lado también notamos que estas mediciones tienen ruido, esto puede deberse a que durante las transiciones los sistemas suelen tener más fluctuaciones.

#### 5.2.1.4. Series de tiempo

Como se vio en 2.4 nos interesa medir series de tiempo para calcular su densidad espectral de potencias lo cual puede proporcionarnos información útil en estos sistemas en transición.



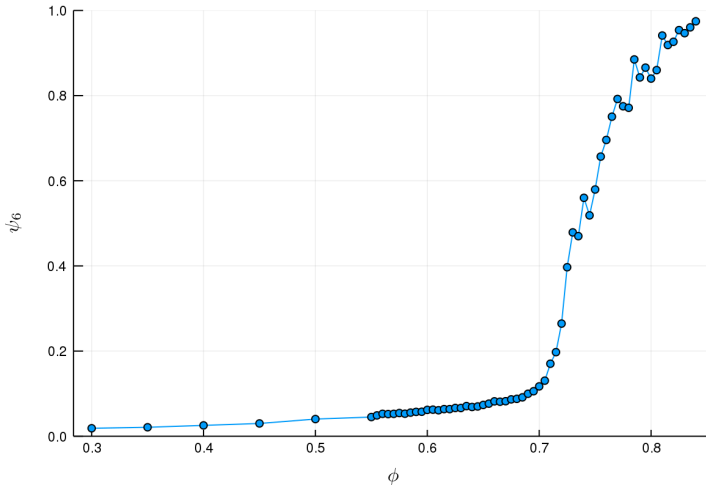


Figura 5.14: Parámetro de orden orientacional  $\psi_6$  como función de la fracción de empaquetamiento  $\phi$  de sistemas de discos monodispersos.

Para medir las series de tiempo para alguna fracción de empaquetamiento dada primero se llevó al sistema a la  $\phi$  deseada y se reinició la información sobre los vecinos dinámicos de cada partícula. Después se evolucionó el sistema un tiempo bastante grande y después de cada intervalo de tiempo pequeño se midió en el sistema el número promedio de vecinos dinámicos (cada serie de tiempo se hizo con 2 millones de promedios de vecinos dinámicos).

Se calculó la densidad espectral de potencias  $PSD(\omega)$  de cada serie de tiempo, los resultados se pueden ver en la Figura 5.15. Notamos que para  $\phi \leq 0.72$  todas las densidades espectrales cumplen una ley de potencias. A partir de este valor las densidades espectrales de potencias de las series de tiempo obtenidas dejan de cumplir con leyes de potencias.

### 5.2.1.5. Función de distribución radial y presión

Como se vio en 3.1.5 la función de correlación es de vital importancia para distinguir entre estados cristalinos y amorfos.

Se midió la función de correlación variando la fracción de empaquetamiento, los resultados se pueden ver en la Figura 5.16. Vemos que a medida que se aumenta la fracción de empaquetamiento se observa que crecen

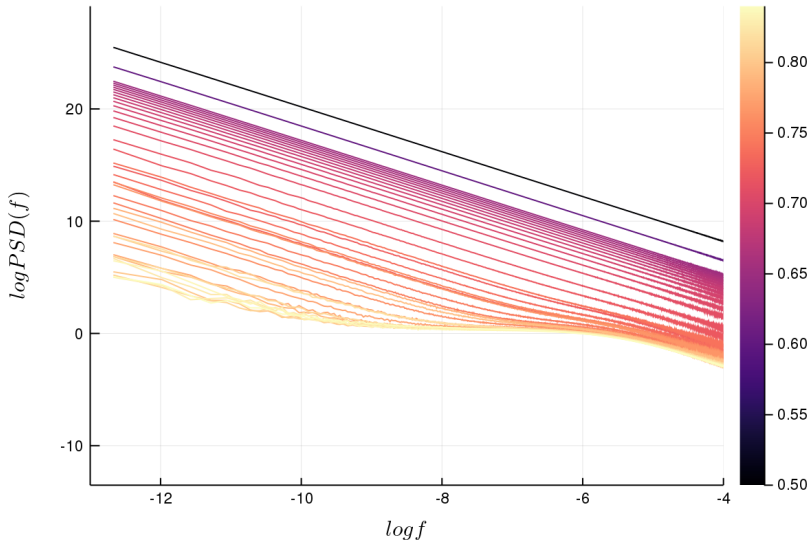


Figura 5.15: Densidades espectrales de potencias  $PSD(\omega)$  de series de tiempos de número de vecinos dinámicos como función de la fracción de empaquetamiento (escala de color)  $\phi$  de sistemas de discos monodispersos.

picos donde la correlación es mayor a 1 para largas distancias. Esto nos sugiere que para sistemas de discos con un tamaño tenemos orden de largo alcance<sup>1</sup> que corresponde al caso de los estados cristalinos.

Con el valor de contacto de la función de distribución radial calculamos la presión utilizando de la ecuación (3.39), los resultados se pueden ver en la Figura 5.17. A medida que aumenta la fracción de empaquetamiento crece la presión; sin embargo, también notamos que durante el periodo de transición (remarcado en rojo) la presión parece constante, lo cual corresponde con el comportamiento mostrado en la Figura 3.6 de lo sistemas en transición a configuraciones ordenadas [41]. Además, el crecimiento de la presión parece llevar a un punto presión infinita para la configuración de fracción de empaquetamiento máxima.

<sup>1</sup>Según [44] se trata de orden de cuasi largo alcance (*quasi-long-range order* en inglés). Sin embargo, esto no se comprueba.

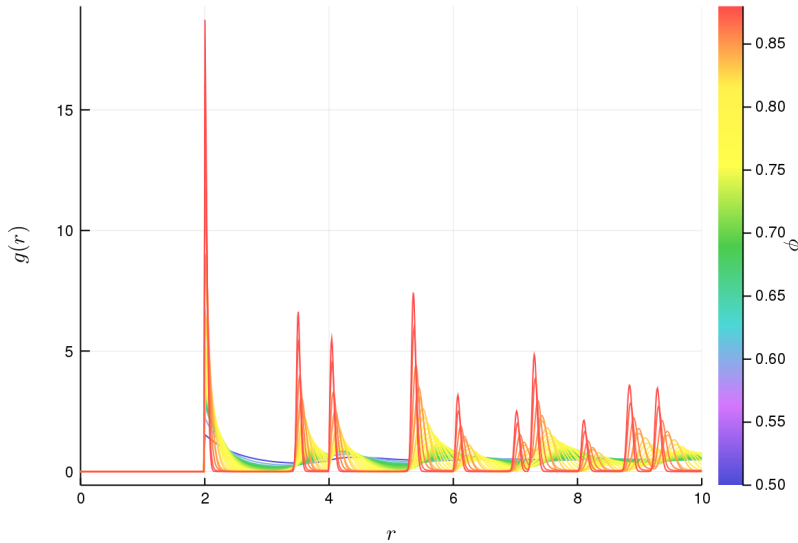


Figura 5.16: Función de distribución radial  $g(r)$  dependiente de la fracción de empaquetamiento (escala de color)  $\phi$  de sistemas de discos monodispersos.

### 5.2.2. Simulaciones en 2D de mezclas binarias de discos

Las simulaciones realizadas para obtener los resultados en esta sección fueron utilizando  $N = 10000$  discos con crecimiento del radio de  $2 \times 10^{-3}$  para los discos pequeños y  $2.8 \times 10^{-3}$  (a menos que se indique lo contrario). En todas las simulaciones se usaron condiciones periódicas de frontera.

#### 5.2.2.1. Empaquetados rápidos contra lentos

En el caso de sistemas de discos con dos radios es posible tener cristales de fases separadas. Sin embargo, la tasa de crecimiento no juega un papel importante para las proporciones que usamos<sup>2</sup>. Por otro lado, la tasa de crecimiento si resulta importante en la fracción de empaquetamiento alcanzada, los sistemas alcanzados por crecimientos rápidos suelen tener menores fracciones de empaquetamiento que los sistemas alcanzados por

<sup>2</sup>Para obtener la separación de fases (o agrupamientos) el procedimiento que se realiza es empezar un sistema monodisperso con el arreglo triangular y; seleccionar y crecer un tercio del conjunto [14]

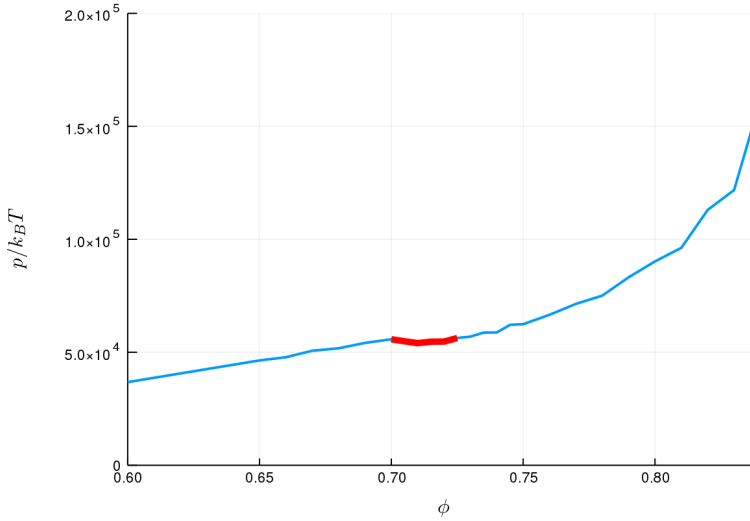


Figura 5.17: Presión  $p$  dependiente de la fracción de empaquetamiento  $\phi$  de sistemas de discos monodispersos. El segmento remarcado en rojo representa el periodo de transición.

crecimientos lentos [14]. En la Figura 5.18b se puede ver un empaquetado con crecimiento rápido y en la Figura 5.18a un empaquetado lento.

### 5.2.2.2. Distribuciones de probabilidad de vecinos

Para medir las distribuciones de probabilidad realizamos el mismo proceso que en el caso anterior. Es decir, primero llevamos al sistema a la fracción de empaquetamiento  $\phi$  deseada. Después se evoluciona el sistema un tiempo suficientemente grande. Utilizando los vecinos dinámicos descritos en 3.1.4 para cada partícula en un intervalo de tiempo se obtuvo las distribuciones de probabilidad correspondientes a cada fracción de empaquetamiento, como se ve en la Figura 5.19. Notemos que a medida que se aumenta la fracción de empaquetamiento la distribución de probabilidad resulta ser más *picuda*. Notemos como en estos sistemas no se observa el comportamiento discutido en el caso de sistemas de discos con un radio. El máximo de la distribución siempre parece crecer (y el número de configuraciones decrecer) cuando se tiene un sistema con mayor fracción de empaquetamiento.

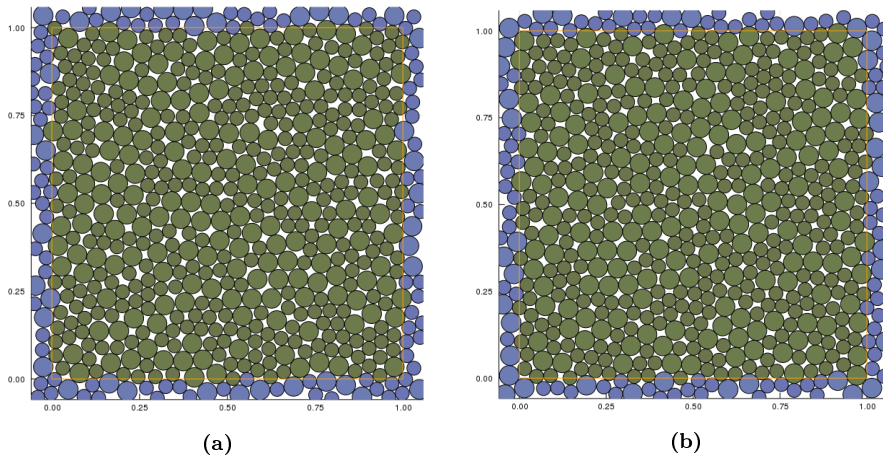


Figura 5.18: Empaquetados atascados de sistemas con discos de dos radios para crecimiento (a) rápido ( $1e-2$ ) con  $\phi = 0.827$  (b) lento ( $5e-5$ ) con  $\phi = 0.849$ .

No obstante, podría ser que el comportamiento de estas distribuciones pueda deberse a un aspecto *global* donde no se distigue si los vecinos dinámicos son de discos pequeños o grandes. Para esto, se separo las distribuciones de probabilidad de discos pequeños y grandes, pero sin distinguir si sus vecinos son discos pequeños o grandes. En la Figura 5.20 se pueden observar las distribuciones de probabilidad separadas de los discos pequeños y grandes.

Con esta separación de las distribuciones de probabilidad podemos ver si el comportamiento de la Figura 5.19 se debe a que no distinguimos de donde procede la información de vecinos. En la Figura 5.21b y 5.21a se muestra la distribución de probabilidad de las discos grandes y chicos respectivamente, en ninguno de estos casos podemos ver la disminución del máximo de la distribución como en el caso de discos de un tamaño.

Con la información de cada distribución de probabilidad se calcularon dos cosas: (i) el número de vecinos promedio y, (ii) el valor esperado del ajuste gaussiano. En la Figura 5.22 se presentan estos datos. Mientras que la fracción de empaquetamiento sea baja el valor esperado del ajuste gaussiano no se desvía mucho del promedio, sin embargo, al alcanzar  $\phi \approx 0.67$  estos valores empiezan a separarse entre sí. Al seguir aumentando la fracción de empaquetamiento a  $\phi = 0.725$  el valor esperado del ajuste gaussiano falla completamente tomando valores prohibidos (negativos),

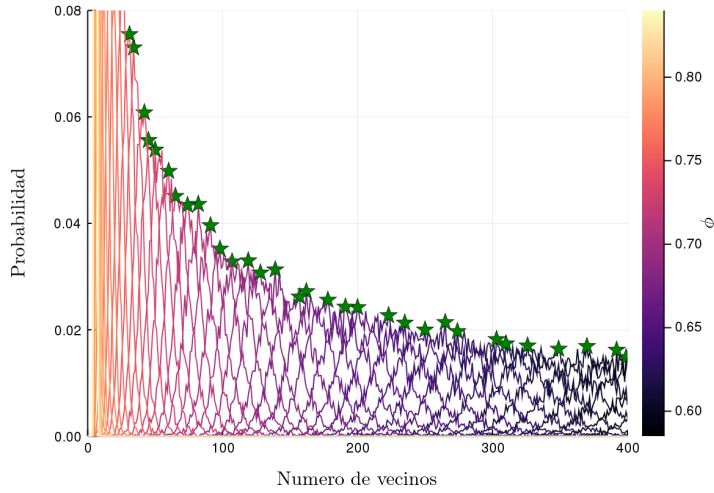


Figura 5.19: Distribuciones de probabilidad de tener  $N$  vecinos dinámicos como función de la fracción de empaquetamiento (escala de color)  $\phi$  de sistemas de mezcla binarias discos.

lo que significa que no es posible ajustarle una distribución gaussiana.

### 5.2.2.3. Parametro de orden $\psi_6$

En el caso de sistemas de discos con dos tamaños no es claro que parametro de orden orientacional (si es que hay uno) es el más adecuado. Para esto se calculó el parametro de  $\psi_x$  de la ecuación (3.44) para  $x \in [0, 15]$  en un sistema de discos con dos tamaños atascado, en la Figura 5.23 se pueden ver estos resultados. Como se esperaba para  $x \in [0, 1]$  el parámetro de orden decrese de 1 a 0, este resultado no es sorprendente y tampoco representa ningún orden en el sistema. Después, para  $x = 6$  se alcanza el máximo real para el parámetro de orden orientacional.

Conociendo que el parámetro de orden  $\psi_6$  es el que mejor captura el orden orientacional en sistemas de discos de dos tamaños, ahora lo calculamos variando la fracción de empaquetamiento, los resultados de esto se presentan en la Figura 5.24. De este comportamiento podemos decir que empieza una transición alrededor de  $\phi \approx 0.76$ , sin embargo los hace más lentamente. Por otro lado, también notamos que estas mediciones tienen mucho menos ruido que el caso de sistemas con un radio, esto puede

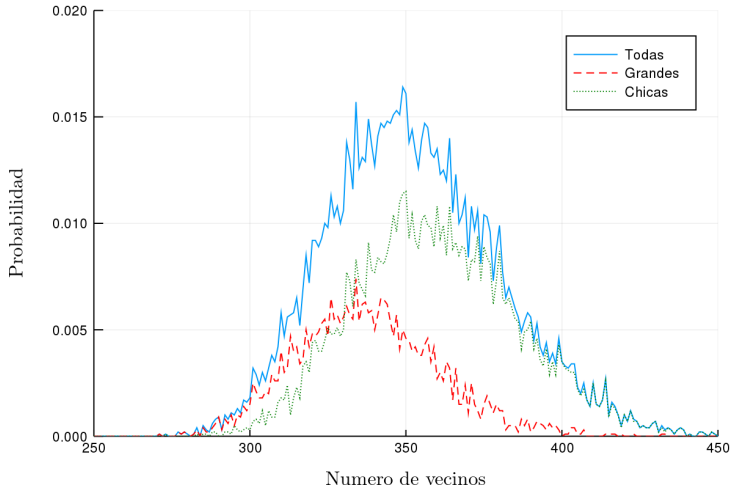


Figura 5.20: Distribución de probabilidad para fracción de empaquetamiento  $\phi = 0.61$  de todos los discos (línea azul), solamente los grandes (línea roja) y los chicos (línea verde).

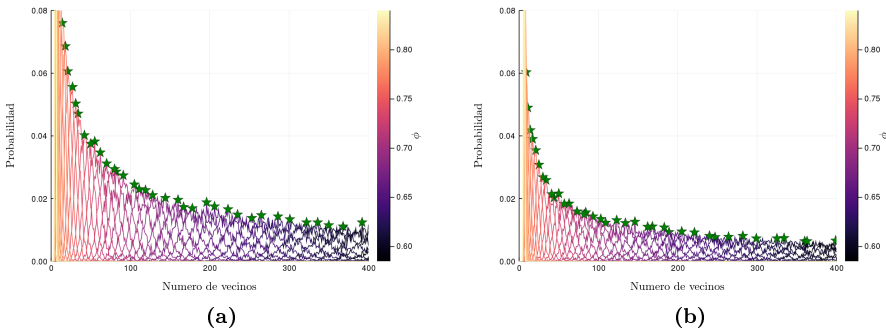


Figura 5.21: Distribuciones de probabilidad de tener  $N$  vecinos dinámicos como función de la fracción de empaquetamiento (escala de color)  $\phi$  de los discos (a) chicos, y (b) grandes.

deberse a que no se tiene una transición de fase para estos sistemas.

#### 5.2.2.4. Series de tiempo

Para medir las series de tiempo para alguna fracción de empaquetamiento dada primero llevamos a la fracción de empaquetamiento  $\phi$  deseada.

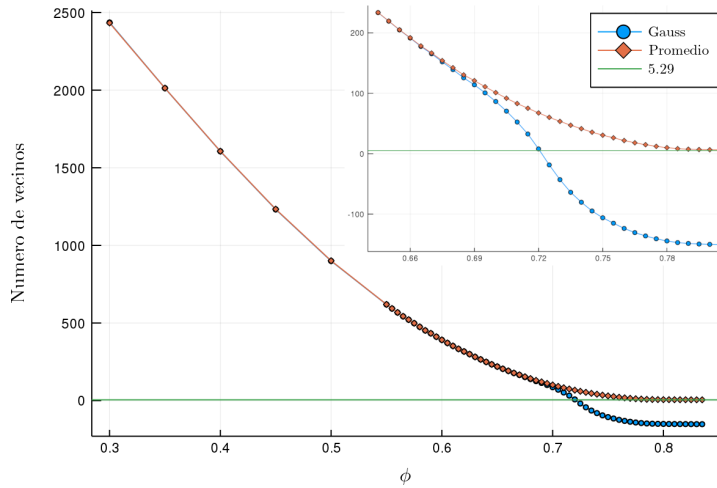


Figura 5.22: Gráfica de número promedio de vecinos dinámicos (rombos) y valor esperado del ajuste gaussiano (círculos) como función de la fracción de empaquetamiento  $\phi$  de sistemas con discos de dos radio. La línea horizontal corresponde a tener 5.29 vecinos (arreglo de máxima fracción de empaquetamiento conseguida). En la figura incrustada se muestra un acercamiento a esta misma gráfica cerca de la transición.

Después se evolucionó el sistema un tiempo bastante grande y después de cada intervalo de tiempo pequeño se midió en el sistema el número promedio de vecinos dinámicos (cada serie de tiempo se hizo con 2 millones de promedios de vecinos dinámicos).

Se calculó la densidad espectral de potencias  $PSD(\omega)$  de cada serie de tiempo, los resultados se pueden ver en la Figura 5.25. Notamos que para  $\phi \leq 0.76$  todas las densidades espectrales cumplen una ley de potencias. A partir de este valor las densidades espectrales de potencias de las series de tiempo obtenidas dejan de cumplir con leyes de potencias.

### 5.2.2.5. Función de distribución radial y presión

Se midió la función de correlación variando la fracción de empaquetamiento, los resultados se pueden ver en la Figura 5.26. Notemos como a medida que aumentamos la fracción empaquetamiento solamente crecen notablemente los primeros tres picos, los cuales se encuentran en 2, 2.4



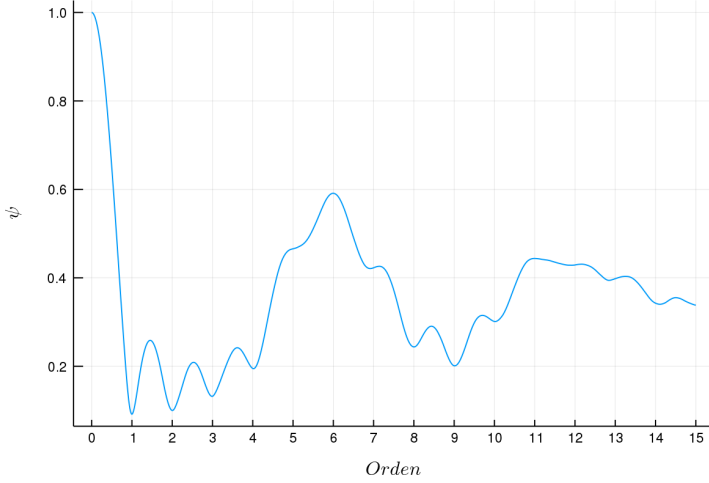


Figura 5.23: Parámetro de orden  $x$  orientacional con  $x$  de 0 a 15 para un empaquetado de mezcla binaria discos.

y 2.8. Estos representan la correlación de discos pequeños con discos pequeños, discos pequeños con discos grandes y discos grandes con discos grandes, en los tres casos cerca del contacto. Este comportamiento refleja lo esperado de una estructura amorfa donde tenemos un alto grado de orden de corto alcance.

Con el valor de contacto de la función de distribución radial calculamos la presión utilizando de la ecuación (3.39), los resultados se pueden ver en la Figura 5.27. A medida que aumenta la fracción de empaquetamiento crece la presión; sin embargo, también notamos que la presión no parece constante durante la transición, lo cual corresponde con el comportamiento mostrado en la Figura 3.6 de los sistemas en transición a configuraciones desordenadas [41]. Además, el crecimiento de la presión parece llevar a un punto presión infinita para la configuración de fracción de empaquetamiento máxima.

### 5.2.3. Simulaciones en 3D con esferas monodispersas

Las simulaciones realizadas para obtener los resultados en esta sección fueron utilizando  $N = 5000$  esferas con crecimiento del radio de  $2 \times 10^{-3}$  (a menos que se indique lo contrario). En todas las simulaciones se usaron

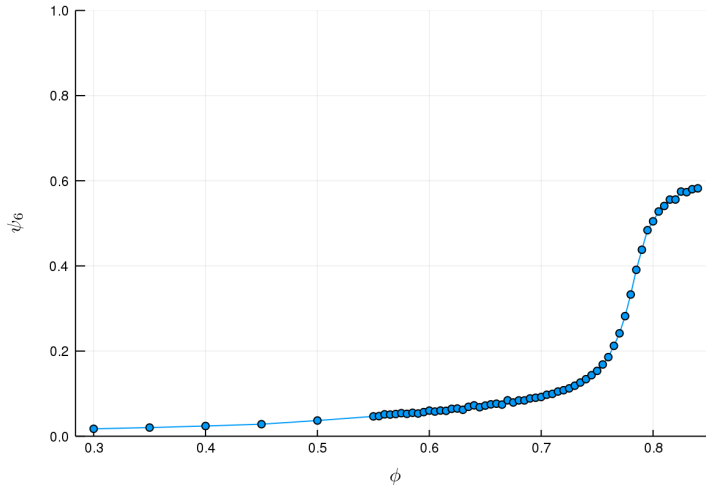


Figura 5.24: Parámetro de orden orientacional  $\psi_6$  como función de la fracción de empaquetamiento  $\phi$  de sistemas de mezcla binarias de discos.

condiciones periódicas de frontera.

Además, en las simulaciones 3D no se pudieron obtener tantos datos debido a que el tiempo de cómputo necesario es considerablemente mayor (6 veces más), por lo que es difícil decir mucho con los datos que se cuentan y por lo mismo no se logró hacer todos los procedimientos como en los casos 2D.

En el caso de sistemas de esferas con un radio la tasa de crecimiento si juega un papel importante en la configuración obtenida. En la Figura 5.28a se puede ver un empaquetado de esferas rápido donde no se puede notar un orden claro; y en la Figura 5.28b se puede percibir un cierto grado de orden.

Para medir las distribuciones de probabilidad realizamos el mismo proceso que para los casos 2D. Es decir, primero llevamos al sistema a la fracción de empaquetamiento  $\phi$  deseada. Después se evoluciona el sistema un tiempo suficientemente grande. Utilizando los vecinos dinámicos descritos en 3.1.4 para cada partícula en un intervalo de tiempo se obtuvieron las distribuciones de probabilidad correspondientes a cada fracción de empaquetamiento, como se ve en la Figura 5.29. Notemos que a medida que se aumenta la fracción de empaquetamiento la distribución de probabilidad resulta ser más *picuda*. Sin embargo, al alcanzar una fracción de empaquetamiento de  $\phi \approx 0.62$  el máximo de las distribuciones decrece

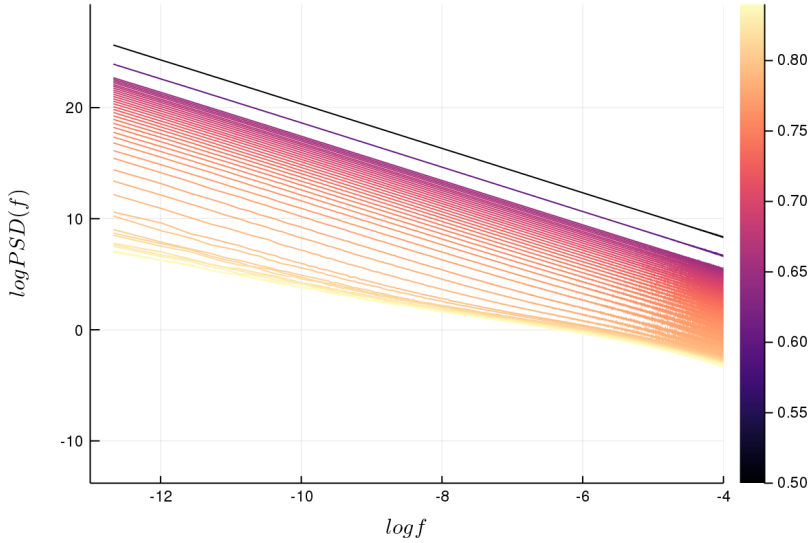


Figura 5.25: Densidades espectrales de potencias  $PSD(\omega)$  de series de tiempo de número de vecinos dinámicos como función de la fracción de empaquetamiento (escala de color)  $\phi$  de sistemas de discos con dos radios.

(respecto a valores anteriores), por lo cual la distribución debe extenderse (debido a que cada distribución tiene de área unitaria). El ancho de las distribuciones debe ser proporcional al número de configuraciones del sistema, lo que a su vez es proporcional a la entropía. En este sentido, estudiar la distribución de vecinos dinámicos es equivalente a estudiar la entropía del sistema. El que la altura de los máximos decrezca significa entonces que la entropía aumenta al incrementar la densidad. Esto sucede durante la transición de fase, parecido al caso de discos con un radio.

Mientras que la fracción de empaquetamiento sea baja el valor esperado del ajuste gaussiano no se desvía mucho del promedio, sin embargo, al alcanzar  $\phi \approx 0.5$  estos valores se separan, nuevamente sucede que el valor esperado toma valores negativos. Al aumentar la fracción de empaquetamiento a  $\phi = 0.59$  el valor esperado del ajuste gaussiano falla completamente tomando valores prohibidos (negativos), lo que significa que no es posible ajustarle una distribución gaussiana. Para este caso vale la pena resaltar dos cosas (i) el cambio de signo en el ajuste gaussiano no corresponde con la fracción de empaquetamiento en la cual el máximo de la distribución disminuye y; (ii) no se cuenta con datos intermedios

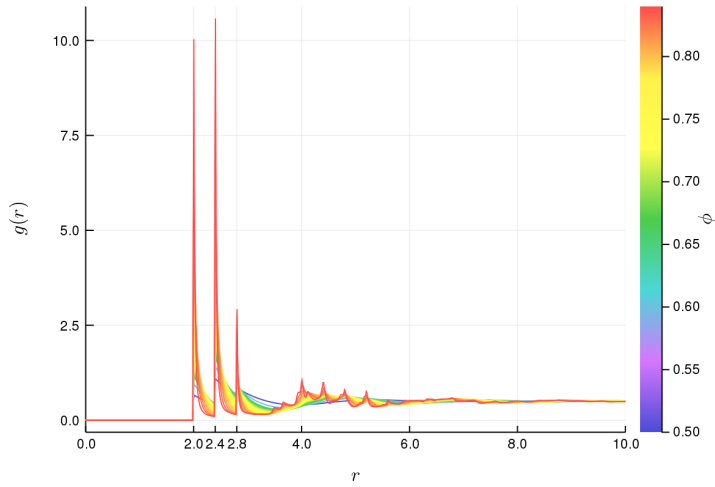


Figura 5.26: Función de distribución radial  $g(r)$  dependiente de la fracción de empaquetamiento (escala de color)  $\phi$  de sistemas de mezcla binarias discos. La escala en el eje horizontal está en términos del radio de los discos pequeños.

entre  $\phi = 0.5$  y  $\phi = 0.59$ , por esto es imposible decir más al respecto.

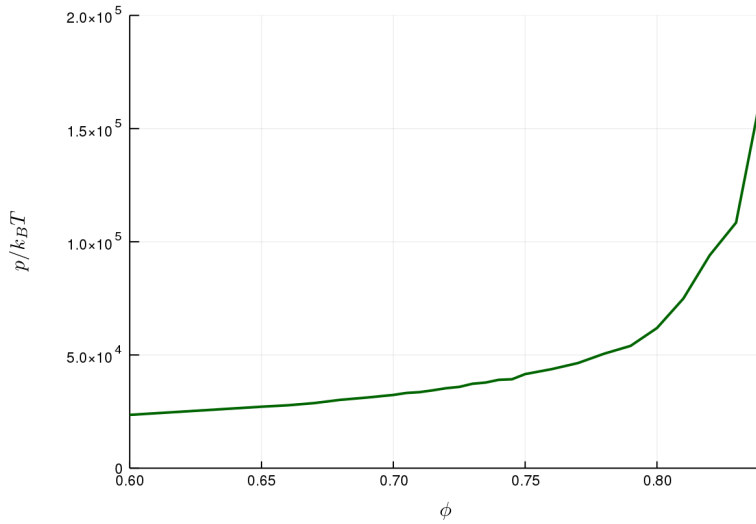


Figura 5.27: Presión  $p$  dependiente de la fracción de empaquetamiento  $\phi$  de sistemas de mezcla binarias discos.

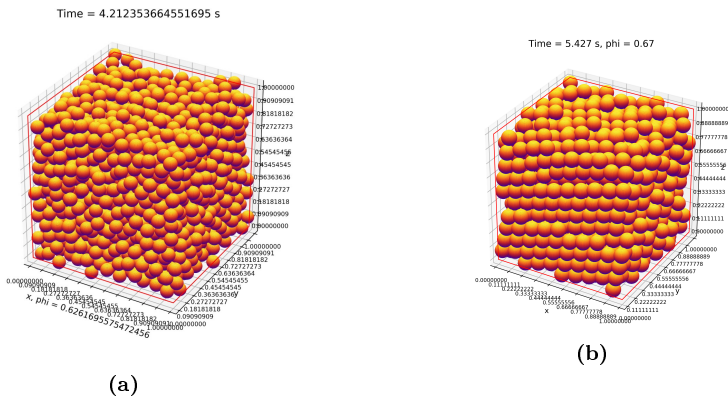


Figura 5.28: Empaquetados atascados de sistemas con esferas de un radio para crecimiento (a) rápido ( $2e-3$ ) (b) lento ( $5e-5$ ).

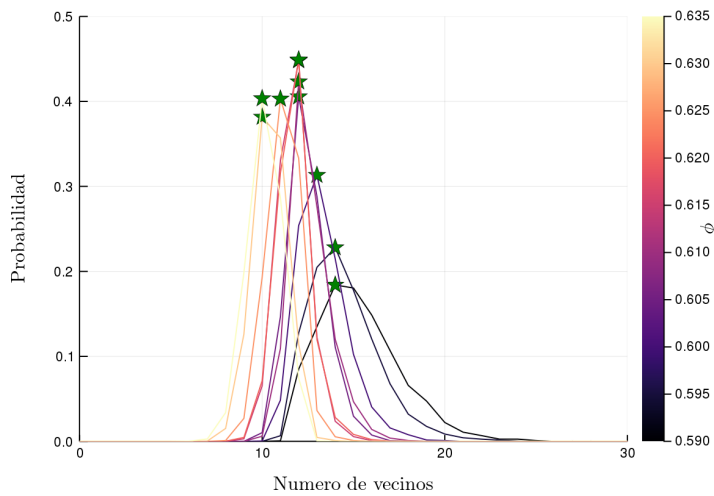


Figura 5.29: Distribuciones de probabilidad de tener  $N$  vecinos dinámicos como función de la fracción de empaquetamiento (escala de color)  $\phi$  de sistemas de esferas monodispersas.

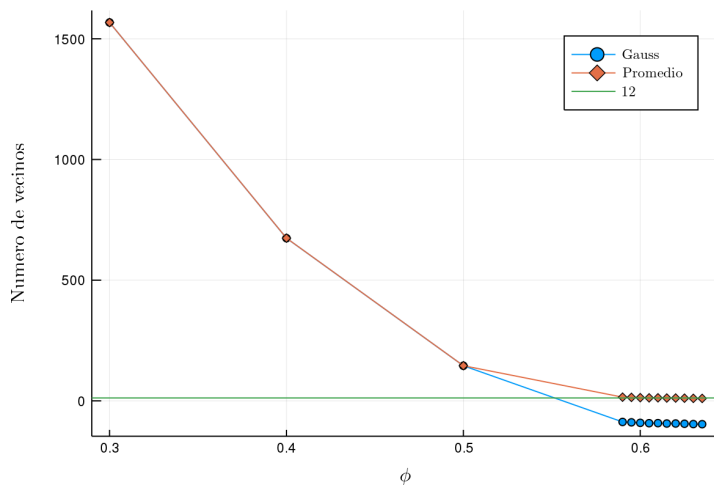


Figura 5.30: Gráfica de número promedio de vecinos dinámicos y valor esperado del ajuste gaussiano como función de la fracción de empaquetamiento  $\phi$  de sistemas con esferas monodispersas.



# Conclusiones

---

## 6.1. Sistemas con pocas esferas

Se logró hacer un código eficiente para simular pocas esferas *exactamente* en 2 y 3 dimensiones en una caja. Los métodos usados en la simulación son exactos. Sin embargo, en todos los casos tenemos el error numérico debido a la precisión finita de punto flotante de las computadoras, en todas las simulaciones se utilizó precisión de 64 bits.

Se logró obtener una medida adecuada para distinguir el momento de la transición de un estado fluido a un atascado (o viceversa), la cual es el desplazamiento máximo de las partículas respecto de su posición inicial. Para el caso de dos discos en una caja cuadrada en dos dimensiones se utilizó la expresión obtenida por Zapfe et al. [48] para ajustar los datos obtenidos, la cuál describe bien el comportamiento observado en la simulación.

Por otro lado, para los tres casos de estudiados: (i) dos discos con un radio, (ii) tres discos con dos radios y, (iii) dos esferas con un radio. Se propuso un ajuste sencillo con forma de una ley de potencias que describe bien los comportamientos observados. Pareciera que el exponente de la ley de potencia está cerca de  $d - 1$ , donde  $d$  es la dimensión de las esferas y del espacio en que se mueven.



## 6.2. Sistemas con muchas esferas

Se logró hacer un código eficiente para simular muchas esferas con crecimientos *exactamente*<sup>1</sup> en 2 y 3 dimensiones en una caja periódica o con paredes<sup>2</sup>.

Además, se verificó que el código reproduzca los resultados de la física estadística para estos sistemas. Es decir, (i) la condición del no traslape de esferas duras, (ii) la conservación de la energía y, (iii) que genere las distribuciones de probabilidad de Maxwell-Boltzmann para las velocidades en sistemas en equilibrio.

Se propuso un método conceptualmente simple y computacionalmente eficiente para asignar a los vecinos de cada partícula, los *vecinos dinámicos* que se definen como aquellos con los que colisiona una partícula.

Esta propuesta se utilizó para calcular las distribuciones de probabilidad de vecinos, el parámetro de orden y la series del tiempo. La función de correlación se calculo de forma estándar.

Para sistemas de discos monodispersos se obtuvo:

- Se comprobó lo esperado para las configuraciones obtenidas a partir de variar el crecimiento de las partículas, es decir, las configuraciones atascadas no dependen del crecimiento utilizado.
- Para las distribuciones de probabilidad se observó como el máximo de la distribución decrece antes de la transición, y además, el ajuste gaussiano deja de ser apropiado en el mismo momento, lo que se comparó con el promedio de vecinos dinámicos.
- Se comprobó que el parametro de orden hexagonal es el que mejor captura el orden orientacional de los enlaces de las partículas y además se comprobó el punto de transición aproximado con esta medida.
- Se midieron las series del tiempo para varias fracciones de empaquetamiento en los rangos de transición. Las densidades espectrales de potencias de estas serie del tiempos no se aproximan a una ley de potencias después de la transición.

<sup>1</sup>En el mismo sentido que en 6.1.

<sup>2</sup>El código lo puede hacer aunque no se uso en ninguna simulación de los resultados mostrados.

- Las funciones de distribución radial calculadas muestran una correlación alta para distancias *grandes*, además es notable como estas correlaciones crecen a medida que la fracción de empaquetamiento crece.
- La presión calculada durante el periodo de transición parece constante, lo que corresponde con lo esperado de sistemas en transición a configuraciones ordenadas.

Para sistemas de mezclas binarias de discos se obtuvo:

- Se comprobó lo esperado para las configuraciones obtenidas a partir de variar el crecimiento de las partículas, es decir solamente varía la fracción de empaquetamiento alcanzada con los crecimientos utilizados. Además cabe resaltar que la rapidez o lentitud de estos crecimientos es en relación con el tamaño del sistema y el número de partículas.
- Para las distribuciones de probabilidad no se observó como el máximo de la distribución decrece antes de la transición, pero, si se observó que el ajuste gaussiano deja de ser apropiado (comparando con el promedio de vecinos dinámicos), en algún momento antes de la transición de atascamiento.
- Se vio que el parametro de orden hexagonal es el que mejor captura el orden orientacional de los enlaces de las partículas y además se vio el punto de transición aproximado con esta medida.
- Se midieron las series del tiempo para varias fracciones de empaquetamiento en los rangos de transición. Las densidades espectrales de potencias de estas serie del tiempos no se aproximan a una ley de potencias después de la transición de atascamiento.
- Las funciones de distribución radial calculadas muestran una correlación alta de corto alcance, además es notable como estas correlaciones decaen rápidamente con la distancia, esto prevalece para fracción de empaquetamiento altas.
- La presión calculada durante el periodo de transición no parece constante, lo que corresponde con lo esperado de sistemas en transición a configuraciones desordenadas.

Para sistemas de esferas monodispersas se obtuvo:

- Se comprobó lo esperado para las configuraciones obtenidas a partir de variar el crecimiento de las partículas, es decir, configuraciones visualmente más desordenadas para crecimiento rápidos que para crecimientos lentos.
- Para las distribuciones de probabilidad se observó como el máximo de la distribución decrece antes de la transición, y además, el ajuste gaussiano deja de ser apropiado (comparando con el promedio de vecinos dinámicos), en este caso es antes de lo observado en el máximo de las distribuciones de probabilidad.

### 6.3. Trabajo futuro

Como se discutió en el capítulo 5 en las simulación 3D no se logró realizar todos los procedimientos mostrados para dos dimensiones, esto se debe a que la cantidad de cálculos necesarios es seis veces mayor que en 2D.

Dicho esto, como trabajo futuro se quiere realizar todos estos procedimientos para crecimientos rápidos y lentos, de manera que sea posible contrastar estos resultados (casos cristalinos contra casos amorfos).

# Bibliografía

---

- [1] F. F. Abraham. *Homogeneous Nucleation Theory*. Academic Press, 1974.
- [2] P. Bak, C. Tang, and K. Wiesenfeld. Self-organized criticality. *Phys. Rev. A*, 38:364–374, Jul 1988.
- [3] J. Bernal. Geometry of the structure of monatomic liquids. *Nature*, 185(4706):68–70, 1960.
- [4] E. P. Bernard and W. Krauth. Two-step melting in two dimensions: First-order liquid-hexatic transition. *Physical review letters*, 107(15):155704, 2011.
- [5] L. Berthier and G. Biroli. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials. *Reviews of Modern Physics*, 83(2):587, 2011.
- [6] J. Bezanson, A. Edelman, S. Karpinski, and V. B. Shah. Julia: A fresh approach to numerical computing. *SIAM review*, 59(1):65–98, 2017.
- [7] K. Binder, S. Sengupta, and P. Nielaba. The liquid-solid transition of hard discs: first-order transition or kosterlitz-thouless-halperin-nelson-young scenario? *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(9):2323, 2002.
- [8] G. Biroli. Jamming: A new kind of phase transition? *Nature Physics*, 3(4):222, 2007.
- [9] G. Biroli. Glass and jamming transitions. In *Glasses and Grains*, pages 41–76. Springer, 2011.
- [10] G. Biroli and J. P. Garrahan. Perspective: The glass transition. *The Journal of chemical physics*, 138(12):12A301, 2013.
- [11] H. Coxeter et al. Close-packing and froth. *Illinois Journal of Mathematics*, 2(4B):746–758, 1958.
- [12] P. G. Debenedetti. *Metastable liquids: concepts and principles*. Princeton University Press, 1996.
- [13] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410(6825):259, 2001.
- [14] A. Donev, F. H. Stillinger, and S. Torquato. Do binary hard disks exhibit

- an ideal glass transition? *Physical review letters*, 96(22):225502, 2006.
- [15] A. Donev, S. Torquato, and F. H. Stillinger. Pair correlation function characteristics of nearly jammed disordered and ordered hard-sphere packings. *Physical Review E*, 71(1):011105, 2005.
- [16] P. Ehrenfest. Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten sinn, classifiziert nach dem entsprechenden singularitaeten des thermodynamischen potentiales. *Verhandlungen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen*, 36:153–157, 1933.
- [17] S. R. Elliott. *Physics of amorphous materials*. Longman Group, 1983.
- [18] M. Engel, J. A. Anderson, S. C. Glotzer, M. Isobe, E. P. Bernard, and W. Krauth. Hard-disk equation of state: First-order liquid-hexatic transition in two dimensions with three simulation methods. *Physical Review E*, 87(4):042134, 2013.
- [19] T. Hales, M. Adams, G. Bauer, T. D. Dang, J. Harrison, H. Le Truong, C. Kaliszyk, V. Magron, S. McLaughlin, T. T. Nguyen, et al. A formal proof of the kepler conjecture. In *Forum of Mathematics, Pi*, volume 5. Cambridge University Press, 2017.
- [20] T. C. Hales. The kepler conjecture. *arXiv preprint math.MG/9811078*, 1998.
- [21] A. Huerta, G. G. Naumis, D. T. Wasan, D. Henderson, and A. Trokhymchuk. Attraction-driven disorder in a hard-core colloidal monolayer. *The Journal of chemical physics*, 120(3):1506–1510, 2004.
- [22] G. Jaeger. The ehrenfest classification of phase transitions: introduction and evolution. *Archive for history of exact sciences*, 53(1):51–81, 1998.
- [23] A. R. Kansal, S. Torquato, and F. H. Stillinger. Diversity of order and densities in jammed hard-particle packings. *Physical Review E*, 66(4):041109, 2002.
- [24] W. Kauzmann. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chemical reviews*, 43(2):219–256, 1948.
- [25] A. S. Kraemer and G. G. Naumis. Use of the cage formation probability for obtaining approximate phase diagrams. *The Journal of chemical physics*, 128(13):134516, 2008.
- [26] E. Landa, I. Morales, R. Fossion, P. Stránský, V. Velazquez, J. C. Lopez Vieyra, and A. Frank. Criticality and long-range correlations in time series in classical and quantum systems. *Physical Review E*, 84:016224, 07 2011.
- [27] B. D. Lubachevsky and F. H. Stillinger. Geometric properties of random disk packings. *Journal of statistical Physics*, 60(5-6):561–583, 1990.
- [28] N. H. March and M. P. Tosi. *Introduction to liquid state physics*. Longman Group, 1983.
- [29] J. Mattsson, H. M. Wyss, A. Fernandez-Nieves, K. Miyazaki, Z. Hu, D. R. Reichman, and D. A. Weitz. Soft colloids make strong glasses. *Nature*, 462(7269):83, 2009.
- [30] F. M. Michel Le Bellac and G. G. Batrouni. *Equilibrium and non-*

- equilibrium statistical thermodynamics*. Cambridge University Press, 2004.
- [31] I. O. Morales, E. Landa, C. C. Angeles, J. C. Toledo, A. L. Rivera, J. M. Temis, and A. Frank. Behavior of early warnings near the critical temperature in the two-dimensional ising model. *PloS one*, 10(6):e0130751, 2015.
  - [32] R. K. Pathria and P. D. Beale. *Statistical Mechanics*. Butterworth-Heinemann, 2011.
  - [33] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulations*. Cambridge University Press, 2004.
  - [34] S. Sastry, D. S. Corti, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger. Statistical geometry of particle packings. i. algorithm for exact determination of connectivity, volume, and surface areas of void space in monodisperse and polydisperse sphere packings. *Physical Review E*, 56(5):5524, 1997.
  - [35] S. Sastry, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger. Statistical geometry of particle packings. ii. “weak spots” in liquids. *Physical Review E*, 56(5):5533, 1997.
  - [36] R. Shannon and J. D. Johannes. Systems simulation: The art and science. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, SMC-6(10):723–724, Oct 1976.
  - [37] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical review letters*, 53(20):1951, 1984.
  - [38] H. Sigurgeirsson, A. Stuart, and W.-L. Wan. Algorithms for particle-field simulations with collisions. *Journal of Computational Physics*, 172(2):766–807, 2001.
  - [39] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Physical Review B*, 28(2):784, 1983.
  - [40] D. Tong. Statistical physics. *arXiv preprint arXiv:0908.0333*, 2009.
  - [41] S. Torquato. Basic understanding of condensed phases of matter via packing models. *arXiv preprint arXiv:1805.04468*, 2018.
  - [42] S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti. Is random close packing of spheres well defined? *Physical review letters*, 84(10):2064, 2000.
  - [43] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P. Segre, and D. A. Weitz. Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature*, 411(6839):772, 2001.
  - [44] T. M. Truskett, S. Torquato, S. Sastry, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger. Structural precursor to freezing in the hard-disk and hard-sphere systems. *Physical review E*, 58(3):3083, 1998.
  - [45] P. Wang, C. Song, Y. Jin, and H. A. Makse. Jamming ii: Edwards’ statistical mechanics of random packings of hard spheres. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 390(3):427–455, 2011.
  - [46] X.-Z. Wang. Mean-field cage theory for the freezing of hard-sphere fluids. *The Journal of chemical physics*, 122(4):044515, 2005.
  - [47] R. Zallen. *The Physics of amorphous solids*. Wiley, 1983.

- [48] W. P. Zapfe, D. P. Sanders, and R. Rodríguez-Mota. Exact hopping and collision times for two hard discs in a box. *arXiv preprint arXiv:1908.04749*, 2019.
- [49] J. Zinn-Justin. *Phase Transitions and Renormalization Group*. Oxford University Press, 2007.