



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**“TRANSICIÓN DE FASE FLUIDO-SÓLIDO  
EN SISTEMAS DE HIPERESFERAS  
DURAS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA:

**CÉSAR DANIEL ESTRADA ÁLVAREZ**

DIRECTOR DE TESIS: DR. MIGUEL ROBLES PÉREZ

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. MARIANO LÓPEZ DE HARO

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. GUSTAVO MARTÍNEZ MEKLER



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



# Jurado

---

**PROPIETARIO:** DR. MIGUEL ROBLES PÉREZ  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA-UNAM

---

**PROPIETARIO:** DR. VÍCTOR ROMERO ROCHÍN  
INSTITUTO DE FÍSICA-UNAM

---

**PROPIETARIO:** DR. MARCELO LOZADA Y CASSOU  
INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

---

**PROPIETARIO:** DR. JOSÉ REYES ALEJANDRE RAMÍREZ  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

---

**PROPIETARIO:** DR. LUIS ALEJANDRO GALICIA LUNA  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

---

**SUPLENTE:** DR. MARIANO LÓPEZ DE HARO  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA-UNAM

---

**SUPLENTE:** DR. GERARDO GARCÍA NAUMIS  
INSTITUTO DE FÍSICA-UNAM



*A mi madre, por darme todas las herramientas  
para seguir mis sueños.  
En memoria de mi abuelita Consuelo.*



# Reconocimientos

Agradezco al Dr. Miguel Robles Pérez por haber dirigido la investigación que dio como resultado esta tesis, por su paciencia, el apoyo brindado y por su amistad.

A los miembros de mi comite tutorial: Dr. Mariano López de Haro y Dr. Gustavo Martínez Mekler, por las sugerencias que ayudaron desarrollar la investigación, por su dedicación y por su amistad.

A los miembros del jurado: por dedicar su tiempo en la lectura de esta tesis y por sus comentarios que ayudaron a enriquecer el presente trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por todas las facilidades que me ha otorgado a través del Posgrado en Ciencias Físicas, el Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP) y el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) con el proyecto IN0806 y la beca de proyecto IN109408-2.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado a través de la beca número 171940.

Al Max Planck Institute for the Physics of Complex Systems, a The Abdus Salam International Centre of Theoretical Physics, y los respectivos comités organizadores de los talleres *Particulate Matter: Does Dimensionality Matter?* y *Sphere Packing and Amorphous Materials* por las facilidades que me proporcionaron para asistir a estos eventos.

Al Centro de Investigación en Energía (CIE) por todas las facilidades que me proporcionaron durante mi estancia, en especial a los departamentos de cómputo y de física teórica por proporcionar los recursos de cómputo para realizar las simulaciones, así como al personal académico y administrativo. En especial al BOFH Héctor Daniel Cortés por compartir sus conocimientos y por su amistad.

A mis amigos: Ulises, Mónica, Ramiro, Aldo y Magali los cuales han demostrado su amistad aún cuando hemos tomado caminos diferentes, y en particular a Valentina por su cariño, ayuda y comentarios en la edición de esta tesis. A mis compañeros y amigos del CIE y a todos aquellos que de alguna forma, contribuyeron a mi formación y me apoyaron cuando lo necesitaba.

A los Doctores Andres Santos, René Rohrmann y Patrick Charbonneau por la información facilitada para enriquecer el trabajo y sus comentarios sobre el mismo.

A la comunidad de usuarios y desarrolladores de software libre, por proveer muchas de las herramientas utilizadas durante la investigación (GNU/Linux, GCC, L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X).



# Índice general

<b>Abstract.</b>	<b>1</b>
<b>Resumen.</b>	<b>3</b>
<b>1. El modelo de esfera dura.</b>	<b>5</b>
1.1. El modelo de esferas duras. . . . .	6
1.1.1. Ecuación de estado. . . . .	7
1.1.2. Propiedades estructurales. . . . .	10
1.2. Extensión del problema a dimensiones superiores. . . . .	11
1.3. Transiciones de fase. . . . .	12
1.3.1. Generalidades sobre las transiciones de fase. . . . .	12
1.3.2. La transición de fase en sistemas de coraza dura. . . . .	13
<b>2. Planteamiento del problema y metodología.</b>	<b>15</b>
2.1. Algoritmo de simulación para fluidos de esferas duras. . . . .	15
2.1.1. Condiciones iniciales y de frontera. . . . .	19
2.2. Generalización a sistemas de hiperesferas duras. . . . .	20
<b>3. Resultados.</b>	<b>23</b>
3.1. Validación de las simulaciones. . . . .	23
3.2. Estimación del primer mínimo de $g(r)$ . . . . .	30
3.3. El punto de cristalización $\eta_F$ a partir del diagrama $g(X_{min})$ . . . . .	34
3.4. Sistemas de barras rígidas ( $D = 1$ ) y discos duros ( $D = 2$ ). . . . .	35
3.4.1. Barras rígidas. . . . .	35
3.4.2. Discos duros. . . . .	36
3.5. Generalización a sistemas de hiperesferas duras. . . . .	38
3.6. Parametrización de las curvas $g(X_{min})$ . . . . .	41
3.6.1. Rama fluida. . . . .	41
3.6.2. Rama sólida metaestable. . . . .	43
3.6.3. Estimación de $\eta_F$ con las parametrizaciones. . . . .	44
<b>4. Interpretación de los resultados.</b>	<b>49</b>
4.1. El teselado de Voronoi como indicador de orden en el sistema. . . . .	49
4.2. La formación/destrucción de jaulas y estados atascados. . . . .	53
4.3. La entropía del sistema en función de $X_{min}$ . . . . .	55
4.3.1. Sistemas unidimensional y bidimensional. . . . .	58
4.3.2. Sistemas de dimensión $D > 3$ . . . . .	60
<b>5. Conclusiones.</b>	<b>65</b>

<b>A. Tablas de datos.</b>	<b>69</b>
A.1. Datos de simulación: $X_{min}$ y $g(X_{min})$ .	69
A.2. Datos de la aproximación teórica RFA.	71
<b>B. El método RFA.</b>	<b>73</b>
B.1. RFA aplicado al sistema de esferas duras.	73
B.1.1. RFA en su versión estándar.	74
B.1.2. RFA extendida.	75
B.2. RFA estándar en sistemas de dimensión impar $D$ .	75
<b>C. Programación Orientada a Objetos.</b>	<b>77</b>

# Abstract.

Fluids are present in virtually any physical process, from microscopic to astronomical scales. This is why, it is necessary to understand as far as possible their physical properties. Since early XIX century these systems have been explored from different formalisms and it has been found, that their accurate description is not an easy task.

From the most fundamental point of view, the microscopic description is determined by the geometry and the interaction between particles. Among these formulations, the hard sphere model is the key in the study of properties of simple fluids, because it is the most basic model that can be defined, with exception of the ideal gas model. It is defined by a set of identical and impenetrable spherical particles that interact among themselves only through elastic collisions. Although the interaction potential is mathematically very simple, the thermodynamic properties of the system can only be determined by means of numerical and empirical approaches. For this reason the accurate description is still incomplete and some of it's properties are under discussion today in day.

In recent years, a line of research proposes to extend the models of fluid space dimensions greater than the three-dimensional case. The usefulness of working with hypothetical high dimension systems include advantages such as simplification in the calculation of thermodynamic properties. For example, in the case of hard hypersphere fluid the equation of state becomes exact in the limit of infinite dimension. However, what happens to finite dimensions is still under discussion. In particular, it is expected that working with finite systems of dimensionality greater than three, the landscape of the system can be simplified, and may be it can reveal hardly observable phenomena in the three-dimensional fluid, so that the knowledge achieved can be extrapolated to real systems.

In this work we have focused on the study of fluid-solid transition of hard hyperspheres system. We have used molecular dynamics techniques to carry out simulations in systems of dimensionality from  $D = 3$  and up to  $D = 7$ . The results lead us to propose a systematic method to determine the transition point (freezing and melting) from the structural properties of the system. From the analysis of the general behavior of numerical results with the dimensionality, we propose an algebraic relation to estimate approximately the freezing point given an arbitrary dimension. The empirical approach we propose, allows to identify the freezing point through a single parameter measured from the radial distribution function, without explicitly determining thermodynamical properties which are more difficult to obtain, such as free energy or chemical potential.

By comparing the results we have obtained for the hard sphere system, with recent works that present the analysis of the phase transition from a geometric point of view, we have established a physical relation between the phenomena we observe and the formation/destruction of structures in the system. This also leads us to propose an expression to describe the configurational entropy of the system in terms of the parameters we measure. We assume that these ideas about entropy are also valid for hyperspheres

systems, on the basis of this conjecture of the analogy to three-dimensional case. Part of these results have been published previously<sup>1</sup> in an international journal.

This manuscript is structured as follows: In the first chapter, we briefly review the current knowledge of the system of hard spheres, the basis on which the proposal of the use of systems of high dimensionality is based and the recent results of the hard hypersphere system. In the second chapter we introduce the problem and discuss the methodology used in our computational algorithms. Next, we present the results and the analysis of them in the third chapter. The fourth chapter contains the discussion and the physical interpretation of observed phenomena and finally present brief conclusions in the fifth chapter. It also includes appendices in which we find additional information on methodology used in the development of the work.

---

<sup>1</sup>C. D. Estrada, M. Robles, *Fluid-solid transition in hard hypersphere systems*, J. Chem Phys 134, 044115 (2011)

# Resumen.

Los fluidos se encuentran presentes en virtualmente cualquier proceso físico, desde escalas microscópicas hasta escalas astronómicas. Es por esto, que es necesario comprender lo mejor posible sus propiedades físicas. Desde principios del siglo XIX se ha tratado de explicar estos sistemas con diferentes formalismos y se ha encontrado, que la descripción precisa no es una tarea fácil.

Desde el punto de vista más fundamental, la descripción microscópica está determinada por la geometría y la interacción entre las partículas. Entre dichas formulaciones, el modelo de esfera dura constituye una pieza clave en el estudio de propiedades de fluidos simples, ya que es el más sencillo que puede plantearse exceptuando el modelo del gas ideal. Está definido por un conjunto de partículas esféricas idénticas e impenetrables, que interaccionan entre sí solamente a través de colisiones elásticas. Aún cuando el potencial de interacción es matemáticamente muy simple, las propiedades termodinámicas del sistema solamente pueden ser determinadas por medios numéricos y aproximaciones teóricas. Por esta razón la descripción precisa está aún incompleta y algunas de sus propiedades siguen siendo motivo de discusión.

En años recientes, una línea de investigación propone extender los modelos de fluidos a dimensiones espaciales mayores al caso tridimensional. La utilidad de trabajar con sistemas hipotéticos de alta dimensión incluyen ventajas como la simplificación en el cálculo de las propiedades termodinámicas. Por ejemplo, en el caso del fluido de hiperesferas duras la ecuación de estado se vuelve exacta al tomar el límite en el que la dimensión tiende a infinito. Sin embargo, lo que ocurre a dimensiones finitas aún es un problema abierto. En particular, se espera que al trabajar con sistemas de dimensionalidad finita superior a tres, el panorama general del sistema se simplifique, y puedan apreciarse fenómenos difícilmente observables en fluidos tridimensionales, de forma que el conocimiento adquirido pueda ser extrapolado a sistemas reales.

En este trabajo nos hemos enfocado en el estudio de la transición fluido-sólido de sistemas de hiperesferas duras. Hemos utilizado técnicas de dinámica molecular para llevar a cabo simulaciones en sistemas de dimensionalidad entre  $D = 3$  y hasta  $D = 7$ . Los resultados nos conducen a proponer un método sistemático para determinar los puntos de transición (cristalización y fusión) a partir de las propiedades estructurales del sistema. Del análisis del comportamiento general de los resultados numéricos con la dimensionalidad, proponemos una relación algebraica para estimar aproximadamente el punto de cristalización dada una dimensión arbitraria. El criterio empírico que proponemos, permite identificar el punto de cristalización a partir de un solo parámetro medido en la función de distribución radial, sin tener que determinar explícitamente, propiedades termodinámicas del sistema más difíciles de obtener, como la energía libre o el potencial químico del sistema.

Al comparar los resultados que hemos obtenido para el sistema de esferas duras, con los mostrados en trabajos recientes, donde analizan la transición de fase desde un punto de vista geométrico, establecemos la relación física entre el fenómeno que observamos y la formación/destrucción de estructuras en

el sistema. Esto nos conduce también a proponer una expresión que describe la entropía configuracional del sistema en términos de los parámetros que medimos. Podemos suponer que estas ideas acerca de la entropía son válidas también para sistemas de hiperesferas, basando esta conjetura en la analogía al caso tridimensional. Parte de estos resultados ya han sido publicados previamente [1] en una revista internacional.

Este manuscrito se encuentra estructurado de la siguiente manera: En el primer capítulo, hacemos una breve revisión del conocimiento actual del sistema de esferas duras, las bases sobre las cuales se fundamenta la propuesta del uso de sistemas de alta dimensionalidad y los resultados que se conocen acerca del sistema de hiperesferas duras en la actualidad. En el segundo capítulo hacemos el planteamiento del problema y se discute la metodología utilizada en los algoritmos computacionales. A continuación se presentan los resultados seguido del análisis de los mismos en el tercer capítulo. En el cuarto capítulo discutimos la interpretación física del fenómeno observado y finalmente desarrollamos una breve discusión de las conclusiones en el quinto capítulo. Se incorpora además unos breves apéndices en los que encontramos información adicional sobre metodología utilizada en el desarrollo del trabajo.

# Capítulo 1

## El modelo de esfera dura.

*Las ciencias no tratan de explicar, incluso apenas tratan de interpretar, construyen modelos principalmente. Por modelo, se entiende una construcción matemática que, con la adición de ciertas interpretaciones verbales, describe los fenómenos observados. La justificación de tal construcción matemática es sólo y precisamente que se espera que funcione.*

John von Neumann (1903–1957)

El estudio de las propiedades físicas de la materia en sus diferentes fases, así como su comportamiento termodinámico ha sido objeto de interés desde hace mucho tiempo. En la experiencia diaria, podemos reconocer la existencia de materia en tres diferentes fases: sólida, líquida y gaseosa. La fase sólida corresponde a cuerpos rígidos, que muestran un arreglo ordenado de moléculas y ante la incidencia de luz, producen patrones de difracción bien definidos. En cambio, las fases fluidas: gaseosa y líquida, corresponden a estados desordenados de la materia, presentan difracción difusa y en general responden cambiando su forma incluso con pequeños esfuerzos cortantes. Con base en estas observaciones, hay una distinción muy marcada entre un fluido y un sólido, mientras que la diferencia entre los estados gaseoso y líquido no es tan clara.

El estudio de las fases fluidas concretamente hablando es de gran importancia ya que participan en procesos que van de la escala microscópicas (citando por ejemplo procesos biológicos dentro de una célula), hasta escalas astronómicas (como la acumulación de gas y la formación de galaxias), pasando por procesos de la vida diaria y de la industria. Para comprender como se llevan a cabo estos fenómenos y en el caso de la industria, su optimización, es necesario conocer lo mejor posible el comportamiento físico de los sistemas fluidos.

El objetivo en el estudio de física de fluidos es explicar porque las fases son estables en ciertos rangos de temperatura y presión (determinar los diagramas de fase) y las propiedades estructurales y dinámicas del sistema. En general esto es difícil de obtener analíticamente y sólo se conocen resultados a través de una serie de simplificaciones y aproximaciones, como por ejemplo suponer que la interacción entre moléculas se da solamente por pares y a través de un potencial muy simple.

Desde los primeros trabajos para describir las fase gaseosa de la materia a principios del siglo XIX, se ha tratado de entender el comportamiento de los gases desde un punto de vista empírico, formulando el modelo del gas ideal como aquel conformado por partículas puntuales sin interacción entre sí. Sin embargo esta formulación falla al describir fenómenos físicos como las transiciones de fase. El modelo de Van der

Waals, ya toma en cuenta las interacciones intermoleculares y el volumen finito de las partículas a través de dos parámetros ajustables. En esta descripción fenomenológica, la ecuación de estado presenta curvas con regiones físicamente inadmisibles, que se asocian a una transición de fase líquido-sólido y la región de coexistencia entre ellas.

Desde un punto de vista más fundamental con la teoría cinética molecular de Boltzmann y Maxwell, la descripción de gases se hace a nivel molecular, donde las propiedades macroscópicas del sistema corresponden a valores medios de las propiedades microscópicas: La temperatura está relacionada con la energía cinética de las partículas, mientras que la presión está relacionada con las colisiones. La imposibilidad operacional de manejar individualmente la dinámica de cada una de las partículas en un sistema macroscópico nos conduce descripción estadística, donde partir del Hamiltoniano del sistema se determinan las propiedades termodinámicas del sistema como promedios de las propiedades microscópicas.

Entre los modelos moleculares más simples que toman en cuenta el tamaño finito de las partículas y la interacción intermolecular, encontramos los de esfera dura, esfera dura con pozo cuadrado y el de Lennard-Jones, definidos por los potenciales de interacción que se muestran en la Figura 1.1. Estos potenciales

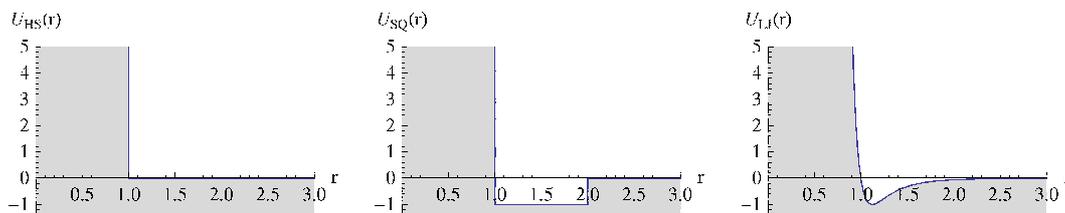


Figura 1.1: Algunos ejemplos de potenciales intermoleculares: a) Esfera dura  $U_{HS}(r)$ , b) Esfera dura con pozo cuadrado  $U_{SQ}(r)$  y c) Potencial de Lennard-Jones  $U_{LJ}(r)$ .

dependen solamente de la distancia radial, por lo que se asume la simetría esférica de las partículas. El potencial de esfera dura modela una partícula impenetrable de diámetro  $\sigma$  que interacciona solamente por colisiones elásticas. A bajas densidades se comporta como un fluido y a medida que la densidad aumenta, el volumen libre disminuye hasta llegar a un punto en que, las partículas quedan inmobilizadas por sus vecinos. Es decir, el hecho de incorporar a la descripción el tamaño de las partículas es suficiente para que el sistema presente una transición a estados atascados, ya sea cristalinos o vítreos. Una variación al modelo anterior, consiste en agregar un término atractivo de corto alcance al potencial en forma de un pozo cuadrado. Con esta adición, el sistema ya presenta un diagrama de fases en el que además se distinguen las fases líquida y gaseosa. Finalmente, en el modelo de Lennard-Jones el potencial de interacción cambia continua y suavemente, con una parte repulsiva a distancias cortas y una parte atractiva de largo alcance. Este ya es un modelo más apegado a la realidad y al igual que el modelo anterior, su diagrama de fases reproduce los tres estados de la materia. A continuación se discuten más a fondo las razones por la que nos hemos enfocado en el modelo de esfera duras así como algunas de sus propiedades conocidas.

## 1.1. El modelo de esferas duras.

Un resultado general conocido, es que las propiedades termodinámicas y estructurales de un fluido dependen principalmente de la parte repulsiva del potencial intermolecular, y que el efecto de la parte atractiva se observa básicamente a bajas energías. Este resultado es utilizado para aplicar la teoría de perturbaciones para fluidos [2, 3, 4, 5, 6, 7], donde el fluido de esfera dura sirve como sistema de re-

ferencia en el cálculo de las propiedades termodinámicas y estructurales de modelos más realistas. Sin embargo los resultados obtenidos por este método están limitados por el conocimiento del modelo de referencia. Por esta razón el modelo de esfera dura y en general los modelos de coraza dura, siguen siendo estudiados intensivamente hasta estos días para obtener su mejor descripción posible. Además del estudio del sistema en sí, el modelo de esfera dura ha sido aplicado en problemas de suspensiones coloidales [8, 9, 10, 11], medios granulares [12, 13, 14, 15], vidrios [16, 11, 17] y metales líquidos [18, 19, 20].

Matemáticamente, los sistemas de coraza dura están definidos como un conjunto de partículas idénticas modeladas por el potencial:

$$U_{HS}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & r_{ij} < \sigma \\ 0 & r_{ij} \geq \sigma \end{cases} \quad (1.1)$$

que son impenetrables, con la distancia intermolecular en la máxima aproximación entre dos partículas  $i, j$  es igual al diámetro  $\sigma$ , es decir, cuando están en contacto. Pese a que esta descripción es muy simple, en general no es posible obtener resultados analíticos de las propiedades del sistema. Gracias a que se ha estudiado intensivamente en los últimos 50 años por medio de simulaciones numéricas y de manera aproximada en el ámbito teórico, es que se ha llegado a conocer mejor sus propiedades físicas, sin embargo hay problemas que permanecen abiertos en la actualidad.

### 1.1.1. Ecuación de estado.

Dada la forma del potencial descrito por la ecuación (1.1), la temperatura ( $T$ ) del sistema no juega un papel relevante en la descripción termodinámica, ya que actúa solamente como un factor de escala de la presión ( $P$ ). Por esta razón es más conveniente expresar la ecuación de estado en términos del factor de compresibilidad

$$Z = \frac{PV}{NK_B T} \quad (1.2)$$

(donde  $N$  el número de partículas,  $V$  el volumen del sistema y  $K_B$  el factor de Boltzmann). Con esta propiedad termodinámica, se toma en cuenta la desviación el comportamiento de un modelo más real para un gas respecto al modelo ideal (para el cual  $Z = 1$  por definición).

En general para un gas real, el valor de  $Z$  aumenta con la presión y disminuye con la temperatura. A presiones altas las partículas chocan con más frecuencia y las fuerzas de repulsión entre ellas tienen un efecto notable, el volumen de un gase real es mayor que su contraparte ideal, que hace que  $Z > 1$ . En cambio, cuando la presión y temperaturas son bajas, puede llegarse al caso en que las fuerzas de atracción sean importantes, haciendo que  $Z < 1$ . Cuanto más cerca esté un gas de su punto crítico o su punto de ebullición, la desviación de  $Z$  será mayor.

En la descripción de sistemas de esferas duras (y en general para sistemas de coraza dura), el único parámetro relevante es la densidad del sistema. Esta puede ser expresada en términos de la densidad reducida  $\rho = N\sigma^3/V$  o en términos de la fracción de empaquetamiento  $\eta$ , que corresponde a la fracción de volumen ocupada por las partículas. Ambos parámetros están relacionados por la expresión  $\eta = V_{sph}\rho$  donde el factor constante  $V_{sph}$  corresponde al volumen de una esfera de diámetro unitario. De esta forma, la ecuación de estado para esferas duras también está expresada solamente en términos de la densidad, como  $Z(\eta)$  o  $Z(\rho)$

A partir de los resultados de simulaciones computacionales [21, 22, 23, 24, 25] y de experimentos con suspensiones de partículas [26], se sabe que el sistema presenta dos fases estables: La fase fluida correspondiente a estados con densidades menores al punto de cristalización denotado por  $\eta_F$  y la fase cristalina

que corresponde a estados ordenados con densidades que van del punto de fusión  $\eta_M$  hasta la densidad de máximo empaquetamiento ordenado  $\eta_{CP}$ . El rango de densidades entre los puntos de cristalización y fusión  $[\eta_F, \eta_M]$  corresponde a la zona en que estas dos fases pueden coexistir (Figura 1.2).

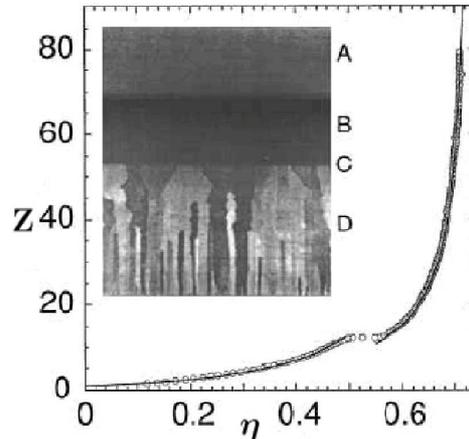


Figura 1.2: Resultados experimentales de Rutgers et al. [26] con suspensiones de esferas de poliestireno que presenta un comportamiento aproximado al del sistema de esferas duras. La gráfica presenta la variación del factor de compresibilidad  $Z$  en función de la fracción de empaquetamiento  $\eta$ . En el recuadro, la dispersión de luz indica la estructura del sistema para estados fluidos (regiones  $A$  y  $B$ ) la transición de fase (región  $C$ ) y estados cristalinos (región  $D$ ).

El sistema también puede alcanzar estados metaestables. Partiendo de un estado en la fase fluida, al incrementar la densidad del sistema bajo condiciones que impidan la cristalización, por ejemplo agitación térmica, se llega a la rama fluida metaestable que se extiende continuamente desde la rama fluida hasta alcanzar el máximo empaquetamiento aleatorio  $\eta_{RCP}$ , pasando previamente por una transición de fase de segundo orden a estados vítreos [27, 28, 29]. Por otra parte, partiendo de los estados cristalinos, al reducir la densidad, se puede llegar a estados que aún preservan cierto orden por debajo del punto de fusión. En ambos casos el sistema puede mantenerse en dichos estados por un largo tiempo, y en cualquier momento decaer espontáneamente hacia alguna de las ramas estables del diagrama de fases.

Hasta el momento no existe una expresión analítica de la ecuación de estado que describa completamente todas las fases del sistema. Desde el punto de vista teórico y a partir solamente de la descripción microscópica del sistema, la ecuación de estado puede ser aproximada con el desarrollo virial. En el caso del sistema de esferas duras los coeficientes dependen solamente del potencial de interacción (al igual que la ecuación de estado son independientes de la temperatura  $T$ ), sin embargo solamente se conoce un número limitado de ellos: los primeros cuatro se pueden determinar de forma exacta, numéricamente se conoce hasta el coeficiente de orden décimo segundo [30, 31, 32, 33] y los coeficientes de orden superior se desconocen completamente. Esta serie converge lentamente, por lo que la descripción incompleta es adecuada solamente a densidades moderadas.

De otras aproximaciones teóricas y numéricas, se ha propuesto ecuaciones de estado aproximadas para cada de las fases, en estos trabajos se ha podido estimar los puntos de transición fluido-sólido [34], el punto de transición vítrea [29, 17, 35] y la fracción de máximo empaquetamiento aleatorio [36, 37, 38].

Una de las ecuaciones de estado más utilizada para describir la rama fluida y que mejor se ajusta la evidencia experimental, es la propuesta por Carnahan y Starling [39]. Esta se obtiene al asumir que los coeficientes del desarrollo virial son números enteros, que siguen un patrón bien definido que permite determinar completamente la serie virial. Bajo este esquema, la ecuación de estado adquiere una expresión algebraica muy simple:

$$Z_{CS} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (1.3)$$

Hay muchas otras formulaciones de la ecuación de estado para la fase fluida, aquí se citan algunas de ellas, como por ejemplo, a partir de la ecuación integral de Percus y Yevick, por la ruta virial se obtiene la ecuación de estado:

$$Z_{PYV} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad (1.4)$$

mientras que a partir de ruta de la compresibilidad, se obtiene la expresión:

$$Z_{PYC} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (1.5)$$

Otra opción es aproximar la ecuación de estado con el Padé[4,3] construido a partir de los primeros ocho coeficientes del virial [40]:

$$Z_{4,3} \equiv \frac{1 + 1.024385\eta + 1.104537\eta^2 - 0.4611472\eta^3 - 0.7430382\eta^4}{1 - 2.985615\eta + 3.00700\eta^2 - 1.097758\eta^3}.$$

Para la región cristalina, una ecuación que describe el comportamiento del sistema es la propuesta por Hall [41]

$$Z_H = \frac{2.22}{0.74 - \eta}, \quad (1.6)$$

mientras que para los estados metaestables, se tiene la ecuación de estado de Speedy [28] para la fase vítrea

$$Z_S = \frac{2.765}{1 - \eta/\eta_c}. \quad (1.7)$$

También se ha trabajado en unificar la ecuación de estado de la fase fluida con la correspondiente a la fase fluida metaestable. Robles y López de Haro [29, 42] proponen la ecuación de estado

$$Z_{RL} = \frac{1 + 0.153555\eta - 0.428376\eta^2 - 2.7987\eta^3 - 0.317417\eta^4 - 0.105806\eta^5}{1 - 3.84644\eta + 4.9574\eta^2 - 2.16383\eta^3},$$

que es compatible con el desarrollo virial de la ecuación de Carnahan y Starling a bajas densidades, mientras reproduce los estados vítreos de la expresión de Speedy a densidades altas. En esta ecuación se impone condiciones físicas como la singularidad en la máxima fracción de empaquetamiento aleatorio, así como la continuidad y cambio de pendiente en el punto de la transición vítrea.

Todas las ecuaciones mencionadas, describen aproximadamente una u otra fase del sistema y ninguna puede ser considerada la expresión definitiva de la ecuación de estado del sistema.

### 1.1.2. Propiedades estructurales.

Las propiedades estructurales, además de proporcionar información del orden que hay en la microestructura del sistema, permiten evaluar propiedades termodinámicas de equilibrio en fluidos. Experimentalmente, se puede obtener información acerca del estado termodinámico a través de la estructura del sistema determinada por la dispersión de neutrones, luz o rayos X, que se ve reflejada como un patrón de difracción descrito por el factor de estructura estático  $S(k)$  (Recuadro de la figura 1.2).

Desde el punto de vista de simulaciones computacionales es más conveniente determinar la estructura del sistema al calcular directamente la función de distribución radial (FDR) denotada por  $g(r)$ , ya que en una simulación se conoce la posición exacta de todas las partículas en todo tiempo. Esta función describe la variación local de la densidad de partículas a una distancia  $r$  de una partícula arbitraria del sistema, con respecto a la densidad promedio. Ambas propiedades,  $S(k)$  y  $g(r)$  están relacionadas por una transformada de Fourier, de forma que a partir de una descripción se puede pasar a la otra. Evidentemente en este trabajo nos enfocamos solamente en la FDR con la cual, como se discute más adelante, planteamos un método para estimar el punto de cristalización ( $\eta_F$ ).

Para establecer la definición precisa de la función de distribución radial, vamos a considerar un sistema compuesto por  $N$  partículas con centros localizados en las posiciones  $\{\vec{r}_i\}$ , la densidad de partículas en la posición  $\vec{r}$  está definida desde el punto de vista microscópico como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}),$$

donde  $\vec{r}_i$  es la posición de la  $i$ -ésima partícula. En un sistema homogéneo, desde un punto de vista macroscópico se pierden los detalles del sistema y la densidad toma el valor medio  $\rho$ .

Matemáticamente,  $g(r)$  se define como el número medio de partículas localizadas a la distancia  $r$  (en unidades de diámetro) medida desde una partícula de referencia arbitraria y pesada por la densidad global del sistema

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \delta r \rho} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (1.8)$$

es decir, describe la probabilidad de encontrar una partícula en un cascarón esférico de espesor infinitesimal  $\delta r$ . En el sistema de coraza dura, a distancias menores al diámetro ( $r < \sigma$ ),  $g(r)$  toma valores nulos debido a la imposibilidad de traslape entre partículas. Para un fluido, a distancias del orden del diámetro de las partículas ( $r \simeq 1$ ), el detalle microscópico del sistema se ve reflejado como una serie de crestas y valles que disminuyen en amplitud, y que a distancias largas, tiende al valor unitario, cuando la densidad local en el volumen comprendido entre  $r$  y  $r + \delta r$  coincide con la densidad media  $\rho$ . En un cristal, la función describe una serie de picos que corresponden a la localización radial de los sitios de la red. La definición anterior permite determinar la FDR del sistema directamente de las simulaciones.

En el esquema teórico, se pueden derivar la FDR para estados en la fase fluida a partir de la ecuación integral de Ornstein-Zernike ( $h(r) = g(r) - 1$ ), que define la correlación total  $h(r)$  entre dos partículas cualesquiera a través de la correlación directa entre ellas y la correlación indirecta a través de una tercer partícula. Para poder resolver la correlación total:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{23})dr^3,$$

es necesario establecer la forma funcional de la correlación  $c(r)$ , es decir, una ecuación de cerradura para completar la descripción del sistema. Una de las expresiones más utilizadas es la aproximación de

Percus-Yevick, para la cual, el resultado teórico para sistemas de esferas duras se ajusta a los datos de simulación a bajas densidades. Al acercarse a densidades cercanas al punto de cristalización ( $\eta_F$ ) los resultados ya presentan diferencias que se van incrementando hasta llegar a un punto ( $\eta \simeq 0.62$ ) en el que descripción simplemente ya no es físicamente válida [3] ya que  $g(r)$  toma valores negativos. De la misma forma las ecuaciones de estado derivadas a partir de esta aproximación presentan problemas, como la inconsistencia termodinámica (las ecuaciones de estado (1.4) y (1.5) difieren a pesar de provenir de la misma aproximación) y que no divergen en el máximo empaquetamiento del sistema ( $\eta_{CP}$ ).

En años recientes se ha trabajado en técnicas alternativas que permiten abordar el problema desde otros puntos de vista y solventar estos inconvenientes al imponer la consistencia termodinámica como un requisito [43]. Entre ellas, la Aproximación por Función Racional [44] (RFA por sus siglas en inglés) es un método heurístico que hace posible derivar resultados teóricos aproximados compatibles con resultados de simulación (más detalles en el apéndice B). Otro ejemplo es la propuesta que Trokhymchuk et al. [45] han presentado recientemente para expresar la FDR en un esquema teórico a partir del comportamiento de la solución a la ecuación de Percus-Yevick a distancias cortas y el límite de distancias largas, además de imponer la restricción de la consistencia termodinámica. Estas técnicas permiten contrastar los resultados de simulación para evaluar su validez.

## 1.2. Extensión del problema a dimensiones superiores.

En general, desde el punto de vista teórico y matemático, no existe ninguna restricción que limite aplicar los mismos principios físicos a sistemas de dimensionalidad mayor o menor que tres. En el caso del potencial de coraza dura a dimensiones menores, el sistema se reduce a los casos de barras ( $D = 1$ ) y discos duros ( $D = 2$ ). Mientras que el sistema unidimensional se puede resolver exactamente [46] y su diagrama de fases se limita a la fase fluida (la fase sólida aparece en el máximo empaquetamiento  $\eta = 1$ ), el sistema de discos duros posee un comportamiento más complejo incluso que el modelo tridimensional. En estudios de este y otros sistemas bidimensionales, se ha encontrado la existencia de una fase intermedia entre los estados fluido y sólido conocido como fase hexática [47, 48, 49, 50, 51, 52].

El estudio de modelos de fluidos de alta dimensionalidad, inició en 1985, cuando Frisch et. al [53] realizaron un estudio para fluidos con potencial puramente repulsivo en sistemas de dimensión espacial  $D$  mayor que tres. En estos trabajos se ha encontrado que el cálculo de algunas de las propiedades termodinámicas se simplifican al incrementar la dimensionalidad. Por ejemplo, los resultados para el sistema de hiperesferas duras indican que cuando la dimensionalidad del sistema tiende a infinito, la ecuación de estado de la fase fluida se determina exactamente, ya que solamente los primeros dos coeficientes del desarrollo virial son diferentes de cero. Además, de los resultados conocidos en la actualidad, se cree que el sistema de esferas duras comparte más similitudes en su comportamiento con sistemas de hiperesferas que con los casos límite de una y dos dimensiones.

Estos resultados parecen indicar que a medida que se incrementa la dimensionalidad, el sistema presenta las mismas características que el modelo original y podría resaltar algunas de sus propiedades básicas difícilmente observables en el caso tridimensional. Este tipo de resultados podría revelar comportamientos generales de la ecuación de estado, radios de convergencia de la serie virial, transiciones de fase y estructura del fluido entre otros. Esta información podría ayudar a entender las propiedades de fluidos reales al extrapolar los resultados obtenidos en sus contrapartes de alta dimensionalidad. Otra característica que se ha encontrado es la existencia de un paralelismo entre alta dimensionalidad con situaciones de altas densidades [53, 54, 55], es decir, efectos que ocurren a altas densidades en el sistema tridimensional se presentan a fracciones de empaquetamiento menores cuando la dimensionalidad es mayor. Sin embargo aún no se sabe con certeza la razón por la que esto sucede. Por estas razones el estudio

de este tipo de sistemas ha atraído cada vez más la atención en años recientes [56, 57, 58].

Al igual que en el caso tridimensional, las propiedades termodinámicas y estructurales de fluido de hiperesferas  $D$ -dimensionales han sido tratadas desde el punto de vista de simulaciones computacionales y desde un punto de vista teórico. Como resultado de estos estudios, se han reportado expresiones aproximadas para la ecuación de estado para la fase fluida en los casos  $D = 4$  hasta  $D = 9$  [59, 60, 61, 62, 63]. En sistemas de hasta  $D = 6$ , simulaciones recientes [64, 64, 65] muestran una transición de fase fluido-sólido análoga a la observada en el sistema de esferas duras, mientras que a dimensiones superiores los resultados de simulación se han limitado a estados de la fase fluida. Todos estos resultados se discutirán más a fondo en la siguiente sección. En lo que respecta a propiedades estructurales de estos sistemas, la extensión del método RFA [66] aplicable a dimensiones impares arbitrarias, permite obtener predicciones de las propiedades estructurales del sistema.

## 1.3. Transiciones de fase.

### 1.3.1. Generalidades sobre las transiciones de fase.

A principios del siglo XX, Paul Ehrenfest clasificó las transiciones de fase basado en el comportamiento de la energía libre del sistema en función de sus variables termodinámicas. En este esquema, la transición de fase es etiquetada por el menor orden de la derivada de la energía libre que es discontinua durante la transición. De esta forma una transición de primer orden presenta una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre con respecto a una de las variables termodinámicas del sistema, es decir, se presenta una discontinuidad en las variables intensivas del sistema. En este esquema, muchas de las transiciones gas/líquido/sólido son clasificadas como de primer orden, en virtud de que involucran un cambio en la densidad, la cual es la primera derivada de la energía libre respecto al potencial químico. Las transiciones de segundo orden son continuas en la primer derivada, pero discontinuas en la segunda derivada de la energía libre. Ejemplo de estas, es la transición ferromagnética, en la cual la magnetización (primer derivada respecto al campo magnetico externo) cambia continuamente mientras que la susceptibilidad (segunda derivada) presenta la discontinuidad.

Existen otras formas de describir las transiciones de fase. En mecánica estadística, Yang y Lee [67, 68] desarrollaron una teoría para determinar las ecuaciones de estado y el diagrama de fases a partir de la función de partición gran canónica del sistema. En esta teoría, aplicable tanto para sistemas dentro y fuera del equilibrio, se translada el problema al plano complejo, argumentando que el comportamiento analítico de las funciones termodinámicas en este plano permite obtener una descripción de las fases del sistema así como de las regiones de transición. En este esquema, las raíces de la función de partición determinan completamente la ecuación de estado y su comportamiento en la región cercana al eje real permite obtener las propiedades del sistema en relación a las transiciones de fase. Estas ideas han sido aplicadas a algunos sistemas de interacción ferromagnética y la principal dificultad constituye precisamente en calcular las raíces de la función de partición.

En general, los métodos mencionados anteriormente no son aplicables en la práctica. Muchas veces no es posible determinar directamente la energía libre del sistema o el tratamiento teórico es sumamente complicado, además de que muy pocos sistemas se pueden resolver de forma exacta. Sin embargo, para tratar de caracterizar las transiciones de fase, se han propuesto diversos criterios empíricos con anterioridad. Un ejemplo de estos, es el famoso criterio de Lindemann [69] que ha sido ampliamente utilizado para estimar el punto de fusión en sistemas tridimensionales. Para caracterizar la cristalización se han propuesto diferentes criterios: El de Hansen y Verlet [70, 71] y el desdoblamiento del segundo pico de la

función de distribución radial [72]. Para sistemas bidimensionales además se tiene los criterios de Löwen-Palberg-Simon [73], el perfil de distribución bimodal del factor de forma de los polígonos de Voronoi [74] y el criterio de la entropía multipartícula residual cero. Todos ellos han mostrado fortalezas y debilidades al ser evaluados en diferentes sistemas.

### 1.3.2. La transición de fase en sistemas de coraza dura.

En sistemas de partículas de coraza dura, el fenómeno de la transición fluido-sólido ha sido ampliamente estudiado para esferas y discos duros desde puntos de vista numéricos y aproximaciones teóricas. En el caso particular del sistema de esferas duras, el sistema fue analizado con técnicas de dinámica molecular por Alder and Wainright [21, 22, 23], quienes reportaron por primera vez la transición de fase a mediados del siglo XX. El fenómeno se ha estudiado también con otras técnicas, como simulaciones con el método de Monte Carlo [24, 75, 25, 76], y más recientemente, simulaciones directas de coexistencia entre las fases fluida y sólida del sistema [25].

Desde el punto de vista teórico, el problema ha sido tratado con teorías de la densidad funcional (Density Functional Theories DFT) [77, 78] y teorías de campo medio (Mean-Field Cage Theories MFCT) [79]. Todos estos métodos coinciden en que la estimación de la cristalización ocurre a una fracción de empaquetamiento  $\eta_f \approx 0.494$ . Esta estimación coincide también con resultados experimentales, medidos en suspensiones coloidales de partículas, las cuales bajo ciertas condiciones tienen un comportamiento cercano al modelo de esfera dura [26, 80, 81].

El problema se ha tratado recientemente [82, 83] desde un punto de vista geométrico, tomando en cuenta los conceptos de rigidez del sistema y el encajonamiento de las partículas. Cuando la densidad es suficientemente alta, las partículas se encuentran tan cerca entre sí como para que se dé la situación en que una de ellas se encuentra atrapada por sus vecinos, en este caso se dice que la partícula está encajonada. Si la jaula es muy compacta, la partícula queda inmovilizada o atascada. Finalmente, cuando el atascamiento se generaliza en todo el sistema, se alcanza un estado de rigidez. En una descripción global del sistema, se maneja el número de coordinación promedio ( $C_1$ ), que se define como el número medio de primeros vecinos y puede determinarse ya sea estadísticamente a partir de la configuración espacial de las partículas o bien de la función de distribución radial. En los estudios mencionados, se encuentra que la formación de jaulas ocurre a partir de cierto valor de  $C_1$  y se cree que este fenómeno es universal en el sentido de que dicho valor depende solamente de la dimensionalidad del sistema. Si bien el modelo utilizado en estos trabajos es aún limitado y los resultados son aproximados, el modelo proporciona una idea geométrica de lo que ocurre en la transición y hace posible deducir la posición aproximada del punto de fusión.

Para sistemas de hiperesferas duras, la información es limitada. Desde el punto de vista de simulaciones computacionales, Michels y Trappeniers [58] utilizaron técnicas de dinámica molecular así como una extensión del algoritmo de Alder y Wainwright para modelar este tipo de sistemas, y encontraron que la transición de fase en sistemas de dimensión espacial  $D = 4$  y  $5$ , se presenta de manera muy similar a lo que ocurre el caso tridimensional. Al estimar el punto de cristalización, los resultados indican que la transición ocurre a densidades menores respecto a la densidad de empaquetamiento máximo, a medida que la dimensionalidad del sistema aumenta, de forma que para esferas duras  $\eta_F/\eta_{CP} \approx 0.6$  mientras que  $\eta_F/\eta_{CP} \approx 0.5$  y  $0.4$  para hiperesferas de dimensiones  $4$  y  $5$  respectivamente.

En el ámbito teórico, se han desarrollado técnicas para predecir la transición de fase en función de la dimensionalidad. Finken et al. [84] propusieron estimar la transición de fase mediante una construcción de Maxwell, estimando la energía libre de la fase fluida por métodos aproximados (ecuación integral de

Percus-Yevick, el desarrollo virial y una generalización a la teoría de partícula escalada (Scaled Particle Theory)), mientras que para la fase cristalina utilizan argumentos geométricos y arreglos cristalinos de empaquetamiento altamente denso junto con la teoría de volumen libre. Con estas descripciones de las fases fluida y sólida, son capaces de hacer estimaciones en sistemas de dimensionalidad tan altas como  $D = 50$ . Por su parte Wang [79], en un trabajo basado en la teoría de campo medio con jaulas (MFCT), obtuvo la expresión analítica

$$\rho_F(D) = \frac{\rho_{CP}(1 + 2D)}{2 + 2D\rho_{CP}\sigma^D}, \quad (1.9)$$

que relaciona el punto de cristalización, el valor de la densidad en el máximo empaquetamiento  $\rho_{CP}$  y la dimensión  $D$  del sistema.

La validación de ambos métodos con resultados de simulación a dimensiones altas está pendiente. Actualmente, sólo se han llevado a cabo simulaciones numéricas para la fase fluida en dimensiones que van de  $D = 4$  a  $D = 9$  [85, 58, 60, 62, 63]. Mientras que la estimación del punto de cristalización ha sido estimado sólo para  $D = 4, 5$  y  $6$  [58, 64, 86, 65, 87] y para el caso  $D = 7$  únicamente se ha reportado la discontinuidad en la ecuación de estado [60].

Estos resultados aún son muy limitados como para evaluar con certeza los resultados teóricos, por esto es necesario impulsar el desarrollo de técnicas de simulación que permitan manejar sistemas de mayor dimensionalidad. En el capítulo siguiente plantaremos las ideas básicas detrás de la simulación de sistemas de esferas e hiperesferas duras con métodos de dinámica molecular. Estas herramientas nos permitirán explorar la transición de fase de estos sistemas para obtener información numérica que permite plantear el fenómeno y describirlo al menos desde un punto de vista semiempírico.

## Capítulo 2

# Planteamiento del problema y metodología.

*La ciencia es más que un simple conjunto de conocimientos:  
es una manera de pensar.*

Carl Sagan (1934–1996)

En el sistema de esferas duras la transición de fase fluido-sólido se presenta como un cambio discontinuo en el factor de compresibilidad (proporcional a la presión) y que corresponde a una transición de primer orden en la clasificación de Ehrenfest. En las propiedades estructurales, el cambio de fase se refleja como la transición del desorden al orden en el sistema. Estos cambios constituyen indicadores cualitativos que permiten determinar cuándo ha ocurrido la transición por una simple inspección, sin embargo es deseable establecer un método cuantitativo que nos de la habilidad de estimar los puntos de transición con precisión razonable y de ser posible, establecer expresiones generales que permita hacer predicciones.

En la sección 1.3 hemos mencionado algunos métodos utilizados para estimar y explicar la transición de fase fluido-sólido en el sistema de esferas duras. El problema también ha sido abordado en términos de los cambios de las propiedades estructurales del sistema en la región de transición. En uno de estos estudios, Truskett et. al [72] observaron la formación de una estructura en forma de meseta en el segundo pico de la FDR, antes del valor máximo (Figura 2.1) que los autores que asociaron con la formación de estructuras cristalinas locales que actúan como precursores de la cristalización. Previamente, Wendt y Abraham [27] también habían propuesto el uso de la FDR para estimar el punto de transición vítrea, en función de los valores de  $g(r)$  en el primer mínimo y el primer máximo.

En el siguiente capítulo, plantearemos un nuevo criterio empírico que permita estimar con precisión razonable el punto de cristalización, a partir de resultados numéricos de la FDR. Para obtener esta información, hemos modelado el fluido de esferas duras utilizando técnicas de simulación por dinámica molecular para determinar las propiedades termodinámicas y estructurales, enfocando nuestro análisis al comportamiento del primer mínimo de la FDR en las ramas fluida y cristalina en función de la densidad. En este capítulo se discuten los detalles del método de simulación.

### 2.1. Algoritmo de simulación para fluidos de esferas duras.

Al tratar de modelar un fluido desde un punto de vista microscópico, uno se topa con una de las dificultades más grandes en la teoría de líquidos: no hay una forma obvia de reducir un problema de

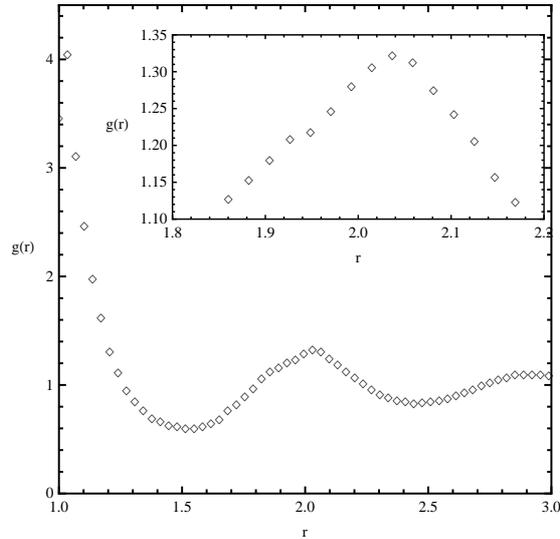


Figura 2.1: A densidades cercanas al punto de transición ( $\eta = 0.48$ ), el resultado de simulación muestra una pequeña meseta justo antes del valor máximo del segundo pico de  $g(r)$ .

muchos cuerpos a la descripción del sistema en términos de los pocos parámetros macroscópicos del fluido. En la práctica, la solución del problema de muchos cuerpos puede hacerse por medio de simulaciones computacionales manejando sistemas con muchas partículas, sin embargo siempre puede preguntarse uno, cuántas son requeridas para realmente modelar correctamente las propiedades de un sistema macroscópico.

Para modelar fluidos mediante simulaciones computacionales, las técnicas más utilizadas se dividen en dos grupos principalmente: *i*) Métodos de Monte Carlo (MC) que generan estados del sistema mediante cambios aleatorios, de forma que evalúa promedios sobre un ensamble en el sentido de la termodinámica estadística en sus diferentes variantes (micro canónico, canónico, gran canónico, presión constante, entre otros). *ii*) Técnicas de Dinámica Molecular (DM), en las que se resuelven las ecuaciones de movimiento de todas la partículas, permiten el estudio de problemas dependientes del tiempo y donde las propiedades de equilibrio del sistema se evalúan como promedios temporales.

Ambos métodos tienen sus propias ventajas y desventajas. En dinámica molecular para potenciales continuos, se requiere un paso de tiempo muy pequeño y determinar el radio de corte del potencial necesario para modelar adecuadamente el sistema. En sistemas donde las partículas interactúan únicamente por contacto directo, como es el caso del sistema de esferas duras, la dinámica se reduce a determinar los eventos de colisión, como se discutirá más adelante. Además consideramos que este método es más adecuado para modelar sistemas muy densos y explorar las transiciones de fase como en nuestro caso. Debe mencionarse que recientemente se ha trabajado en variantes del método de Monte Carlo trabajando con ensambles isobárico isotérmicos que también permiten modelar estas situaciones[76]. Un punto importante a remarcar es que la igualdad en la medición de las propiedades de equilibrio obtenidas con ambas técnicas están garantizadas por el teorema ergódico introducido por Boltzmann en 1871 [88] (para tiempos de simulación y ensambles suficientemente grandes).

Para atacar el problema, hemos desarrollado herramientas computacionales que modela sistemas de

hiperesferas duras  $D$ -dimensionales, basadas en el algoritmo de Alder y Wainwright [22]. Debido a que las partículas interactúan solamente por colisiones elásticas, no es necesario calcular la fuerza intermolecular. Esta característica permite evolucionar el sistema de evento en evento, determinando los tiempos de colisión. Permite además realizar simulaciones de sistemas muy densos, con este método, la evolución del sistema conduce siempre a estados físicamente permitidos, a diferencia de los métodos de Monte Carlo, que generan estados con traslapes (que deben descartarse) cada vez más frecuentemente al incrementar la densidad del sistema.

El sistema es modelado como un conjunto de partículas esféricas con la misma masa y diámetro  $\sigma$ , con condiciones periódicas de frontera. Sin pérdida de generalidad, podemos considerar que las masas son unitarias. Dadas las condiciones mecánicas de dos partículas  $i, j$  cualesquiera al tiempo  $t$ , una colisión entre ellas ocurrirá al tiempo  $t + \delta t$  si se cumple la condición:

$$|\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_j(t + \delta t)| = \sigma, \quad (2.1)$$

es decir, el instante en el que están en contacto. Para llevar a cabo la evolución del sistema es necesario determinar los pasos de tiempo  $\delta t$ .

En el caso general en el cual las partículas se encuentran bajo la influencia de una fuerza externa  $F$ , el cambio en la posición de una partícula en un intervalo de tiempo  $\delta t$  está dado de forma aproximada como:

$$\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t) = \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{F}\delta t^2. \quad (2.2)$$

En ausencia de fuerzas externas ( $\vec{F} = 0$ ), la velocidad de las partículas cambia únicamente durante la colisión y el estado mecánico del sistema está dado solamente por el conjunto de las velocidades y posiciones de las partículas  $\{\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)\}$  al tiempo  $t$ . En este caso, la relación (2.1) se resuelve de forma exacta al buscar el tiempo de colisión:

$$\delta t = \frac{-\vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij} \pm \sqrt{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})^2 - v_{ij}^2(r_{ij}^2 - \sigma^2)}}{v_{ij}^2}, \quad (2.3)$$

donde se ha utilizado la notación  $\vec{x}_{ij} = \vec{x}_i - \vec{x}_j$ .

De las dos posibles soluciones, estamos interesados en aquellas que correspondan a una correcta interpretación física. La elección de las soluciones se hace con base en los siguientes criterios:

- Buscamos las parejas de esferas cuya trayectorias las lleva a acercarse. En el análisis de las trayectorias en la figura 2.2, se encuentra que para trayectorias convergentes se cumple la relación  $\vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij} < 0$ .
- Las soluciones deben ser reales, lo que restringe a que el argumento de la raíz en la ecuación (2.3) sea positivo.
- Que las soluciones sean positivas.

La evolución del sistema se lleva a cabo determinando los tiempos de colisión entre partículas y seleccionando la que ocurre primero. Las partículas se colocan en sus respectivas posiciones correspondientes al próximo instante  $\delta t$  para aplicar el cambio de momento en las partículas que intervienen en la colisión, obedeciendo las leyes de conservación de momento y energía. Dado que se trata de un sistema conservativo, el cambio en la energía cinética de la partícula  $i$  es igual en magnitud y de signo opuesto al cambio correspondiente a la partícula  $j$  y dado que todas las partículas tienen igual masa,  $|\Delta v_i| = |\Delta v_j|$ . La dirección de  $\Delta \vec{v}_i$  se obtiene a partir del teorema de conservación de momento, y corresponde a una

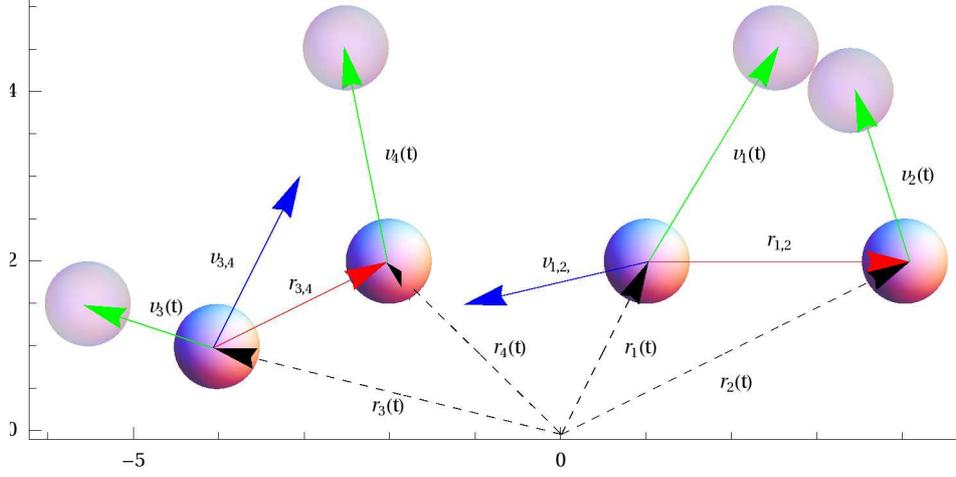


Figura 2.2: La figura muestra los casos de trayectorias convergentes y divergentes así como la relación geométrica entre las diferencias de velocidades y posiciones. Para las partículas 1 y 2 se cumple la relación de convergencia  $\vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij} < 0$ , mientras que para la pareja 3,4 no ocurre así.

inversión de la componente de velocidad a lo largo del vector que une los centros de las partículas al momento de la colisión. Uniendo ambas ideas, el cambio en la velocidad

$$\Delta \vec{v}_i = \vec{v}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} = -\Delta \vec{v}_j \quad (2.4)$$

es igual en magnitud y en dirección opuesta al cambio  $\Delta \vec{v}_j$ . Bajo las nuevas condiciones de posición y velocidad se construye la nueva lista de colisiones para determinar el evento siguiente.

En cada paso de la simulación se determinan las propiedades físicas del sistema. La ecuación de estado del sistema se obtiene a partir del virial promedio de las fuerzas internas, que está dado en términos del cambio en el momento en las colisiones [22]:

$$\Xi = -\frac{1}{N \langle v^2 \rangle t} \sum_{c=1}^{N_c(t)} \vec{r}_{i,j} \cdot \Delta \vec{v}_i, \quad (2.5)$$

donde  $N$  es el número total de partículas en el sistema,  $\langle v^2 \rangle$  es la velocidad cuadrática media,  $t$  el tiempo de simulación,  $N_c(t)$  el número total de colisiones ocurridas al tiempo  $t$ ,  $\vec{r}_{i,j}$  es el vector que une los centros de las partículas  $i, j$  involucradas en la colisión y finalmente  $\Delta \vec{v}_i$  es el cambio en la velocidad de la partícula  $i$  (ecuación 2.4). La ecuación de estado se expresa como

$$Z = 1 + \Xi,$$

donde  $\Xi$  expresa la desviación del sistema respecto al comportamiento del gas ideal.

La estructura del sistema está dada por la función de distribución radial (FDR), que se determina como el número promedio de partículas localizadas a una distancia  $r$ ,  $r + dr$  de una partícula arbitraria para posteriormente promediar sobre todas las partículas y eventos. Operacionalmente, hacemos esto definiendo un intervalo  $dr$  para discretizar la distancia radial, con la cual se genera un histograma que

contiene el número de partículas  $N_{ndr}$  dentro de cada intervalo  $ndr$ ,  $(n + 1)dr$ . Al calcular la distancia  $r_{ij}$  entre todas las parejas de partículas  $i, j$  se determina el elemento del histograma al que corresponde y se incrementa el campo  $N_{ndr}$ . Por simetría,  $r_{i,j} = r_{j,i}$  por lo que reduce a la mitad el número de comparaciones necesarias. Finalmente se utiliza la expresión (1.8) para calcular  $g(r)$ .

### 2.1.1. Condiciones iniciales y de frontera.

Formalmente, para modelar correctamente las propiedades de un sistema macroscópico debe tomarse el límite termodinámico, en el cual el número de partículas y el volumen del sistema tienden a infinito ( $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ), pero manteniendo finita y constante la relación  $N/V$ . En el estudio de un sistema por medio de simulaciones computacionales, el número de partículas que puede manejarse está limitado por la capacidad de cómputo. Para tratar de solventar esto, se pueden añadir condiciones periódicas al sistema. Esto se logra haciendo que cuando una partícula salga por una de las caras de la celda de simulación, entre por la cara opuesta. Esta condición es equivalente a replicar un número infinito de veces la celda de simulación en todas las direcciones, aproximando las propiedades de un sistema finito a las de un sistema macroscópico, además de evitar los efectos de superficie. Esta condición de frontera, también define la convención de la imagen más cercana que establece que: una partícula  $i$  interactúa solamente con la imagen de  $j$  más cercana. La figura 2.3 muestra un ejemplo donde se aplican las condiciones periódicas de frontera en el eje horizontal.

Para evaluar cómo influye el número de partículas en la medición de las propiedades termodinámicas del sistema de esferas duras, Alder y Wainwright [21], realizaron una comparación para diferentes tamaños del sistema en propiedades como el factor de compresibilidad y el punto de transición líquido-sólido. Encontraron que la diferencia entre las mediciones del virial promedio en un sistema de  $N$  partículas y el correspondiente al límite termodinámico es del orden de  $1/N$ . Con esto en mente, las simulaciones se llevan a cabo tomando en cuenta un balance entre el número de partículas, la capacidad de computo y el correcto comportamiento del sistema.

Otro punto importante a considerar al momento de realizar simulaciones computacionales, es establecer las condiciones iniciales del sistema (posiciones y velocidades de las partículas al tiempo  $t = 0$ ). Las partículas pueden situarse en un arreglo periódico o bien en posiciones aleatorias. La elección de las velocidades iniciales puede hacerse simplemente asignando valores aleatorios de una distribución de Maxwell-Boltzmann. En el caso tridimensional para condiciones iniciales ordenadas, las partículas son colocadas en un arreglo cúbico centrado en las caras (FCC), donde cada celda unitaria de longitud  $L$  contiene 4 partículas: una de ellas colocada en uno de los vértices de la celda, es decir la posición  $\vec{r}_0 = (0, 0, 0)$ , las restantes partículas son colocadas en el centro de las tres caras adyacentes a la primer partícula, en las posiciones  $\vec{r}_1 = (L/2, L/2, 0)$ ,  $\vec{r}_2 = (L/2, 0, L/2)$  y  $\vec{r}_3 = (0, L/2, L/2)$ .

El número de partículas del sistema estará dado por el número total de celdas unitarias que conforman la celda de simulación. Manteniendo fijo el número de partículas del sistema, el máximo empaquetamiento se puede obtener asignando el diámetro correspondiente al caso en el que las partículas del arreglo se encuentran en contacto. Las fracciones de empaquetamiento menores se obtienen sistemáticamente mediante la reducción del diámetro de las partículas, permitiendo explorar las ramas fluida y cristalina del sistema. En cambio, para analizar la rama fluida metaestable, es necesario contar con estados desordenados altamente empaquetados, que pueden obtenerse por la compresión sistemática del fluido mientras se previene la cristalización mediante agitación térmica, por ejemplo. En nuestro caso, partimos de un estado denso que se obtuvo a partir de un fluido de Lennard-Jones, y asignando a las partículas un diámetro efectivo de esfera dura. Al reducir éste se obtienen las fracciones de empaquetamiento menores.

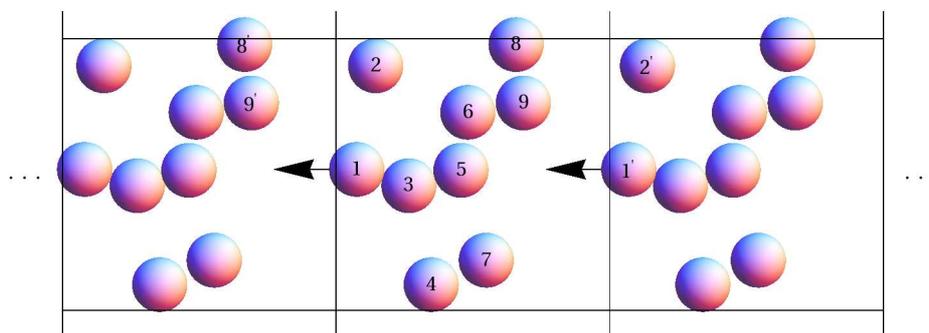


Figura 2.3: Condiciones periódicas de frontera aplicadas en el eje horizontal. En el ejemplo, la partícula 1 sale por la cara izquierda de la celda mientras que su imagen 1' entra por la cara derecha. En este ejemplo también se muestra cómo la partícula 2 interactúa con la partícula 9 a través de la imagen de esta última (9').

Con estas condiciones iniciales, se procede a realizar una etapa de estabilización para llevar el sistema a un estado de equilibrio antes de hacer la simulación “verdadera”. Esto consiste en llevar a cabo una simulación previa en la cual el sistema se deja evolucionar hasta alcanzar el equilibrio térmico, que puede verificarse por la estabilización del factor de compresibilidad del sistema. El estado final se toma entonces como el nuevo estado inicial del sistema y se reinician las variables de la simulación.

El correcto funcionamiento del algoritmo es verificado por la comparación de los resultados de simulación del factor de compresibilidad con expresiones conocidas de la ecuación de estado en las diferentes fases del sistema.

## 2.2. Generalización a sistemas de hiperesferas duras.

La descripción física y el algoritmo pueden ser extendidas a otras dimensionalidades. El proceso involucra la generalización de las variables vectoriales, las expresiones para el cambio en la posición de una partícula (2.2) y la determinación de los tiempos de colisión (2.3), mientras que propiedades físicas como las leyes de conservación de momento y energía están definidas independientemente de la dimensionalidad del sistema. De la misma forma sucede con el virial promedio de las fuerzas (2.5) y el factor de compresibilidad, que dependen solamente de cantidades escalares y del cambio en la velocidad en la dirección del vector que une los centros de las partículas que colisionan. En el caso de la función de distribución radial se obtiene con la misma expresión (1.8) que en el sistema de esferas duras, excepto por el cambio del factor  $4\pi r^2$  por la generalización a la superficie de una hiperesfera  $D$ -dimensional

$$S_{sph,D}(r) = \frac{D\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2 - 1)} r^{D-1}.$$

Para simplificar la codificación y mantenimiento de los algoritmos, se utilizó el paradigma de la Programación Orientada a Objetos (POO) en el lenguaje de programación C++. Esto permite codificar la generalización del algoritmo independientemente de la dimensionalidad del sistema, mientras que las operaciones dependientes de la dimensionalidad son definidas en una librería separada, permitiendo simular el problema en diferentes dimensionalidades simplemente modificando las definiciones de la librería (más

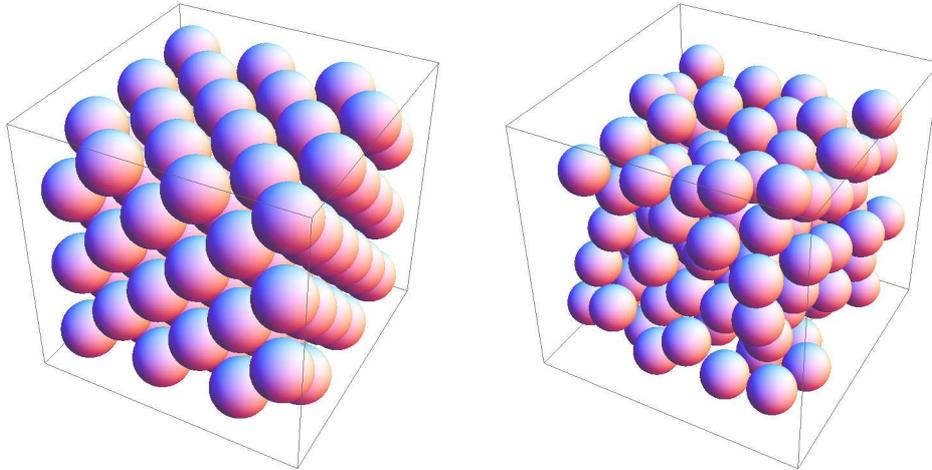


Figura 2.4: Condiciones iniciales del sistema de esferas duras: Arreglo cristalino FCC y estado desordenado.

detalles en el apéndice C).

En el código del programa hemos definimos el objeto “vector D-dimensional”

$$\vec{X} = (X_1, X_2, \dots, X_D),$$

como un arreglo de  $D$  elementos reales junto con las operaciones de suma, resta y producto. Una ventaja de la POO es que permite definir la utilización de los operadores matemáticos comunes  $(+, -, *)$  directamente sobre el objeto dentro del código del programa. De esta forma si los argumentos son escalares, una suma se efectúa de forma tradicional, mientras que si se trata de vectores, la suma se hace término a término. Finalmente, la suma entre diferentes tipos de argumentos no está definida. Otra ventaja es la sobrecarga de operadores, en el caso del producto, el mismo operador  $(*)$  puede utilizarse para definir el producto interno entre vectores y el producto de un vector por un escalar. En cada caso el programa se encargara de aplicar la definición correcta en función de los argumentos sobre los que opera.

Además de las operaciones básicas con vectores, se definen operaciones dependientes de la dimensionalidad del sistema de forma explícita: La generalización de densidad, volúmenes de una celda y de una hiperesfera, así como rutinas de inicialización de los arreglos  $D$ -dimensionales utilizados en la simulación entre otras.

En particular, uno de los problemas al tratar con sistemas de alta dimensionalidad es establecer las condiciones iniciales. Un arreglo cristalino puede obtenerse de forma sistemática. En nuestros algoritmos están definidas las rutinas para la construcción de arreglos cristalinos tipo  $D$  [89], que en el caso tridimensional  $D_3$  se reduce al arreglo FCC.

Como hemos mencionado, la evaluación de las propiedades físicas del sistema se hace de la misma forma o con pequeños cambios respecto al sistema de esferas duras. Estas propiedades permiten validar el algoritmo con resultados de simulación y teóricos reportados en la literatura.



# Capítulo 3

## Resultados.

*La ciencia se construye a partir de aproximaciones  
que gradualmente se acercan a la verdad.*

Isaac Asimov (1920–1992)

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos con las herramientas de simulación que hemos desarrollado. En la primera parte de este capítulo, verificamos que los algoritmos utilizados reproduzcan el comportamiento esperado del sistema (validación del algoritmo). En la segunda parte, presentamos el análisis de los datos de simulación de FDR y se desarrolla el método propuesto para estimar el punto de cristalización.

### 3.1. Validación de las simulaciones.

En el análisis del sistema de esferas duras, hemos utilizado tres conjuntos de partículas: Para la fase sólida cristalina hemos partido de un arreglo FCC en una celda de simulación cúbica compuesta por 6 celdas primitivas por lado, que corresponde a 864 partículas. Para la rama fluida metaestable, se utilizaron condiciones iniciales desordenadas correspondientes a un estado altamente denso, conformado por 3951 partículas. Finalmente se utilizó también un arreglo cristalino de 8 celdas unitarias por lado (2048 partículas) en la zona de transición fluido-sólido para evaluar la dependencia de las mediciones de propiedades físicas con el tamaño del sistema. En todos los casos el diámetro de las partículas fue asignado sistemáticamente para obtener las fracciones de empaquetamiento seleccionadas en el análisis.

Las simulaciones fueron validadas comparando el factor de compresibilidad con las ecuaciones de estado de Carnahan-Starling (1.3), Hall (1.6) y Speedy (1.7) para las ramas fluida, fluida metaestable y cristalina respectivamente. En la comparación (Figura 3.1) se observa el ajuste de los datos a las expresiones semiempíricas y que en la región comprendida entre los puntos de cristalización y fusión no se observa la coexistencia de fases. Es sabido que esto se debe a que el tamaño de la muestra es insuficiente para mostrar este fenómeno espontáneamente. En cambio, se observa que, al comenzar en estados cristalinos y bajar la densidad, el sistema mantiene la estructura aún por debajo del punto de fusión, de forma que la rama sólida se extiende con estados cristalinos metaestables hasta densidades cercanas al punto de cristalización. Por su parte la rama fluida metaestable se extiende continuamente de la rama fluida. Como es de esperarse, a densidades correspondientes a la fase fluida, el resultado es independiente de las condiciones iniciales del sistema (ordenado o aleatorio).

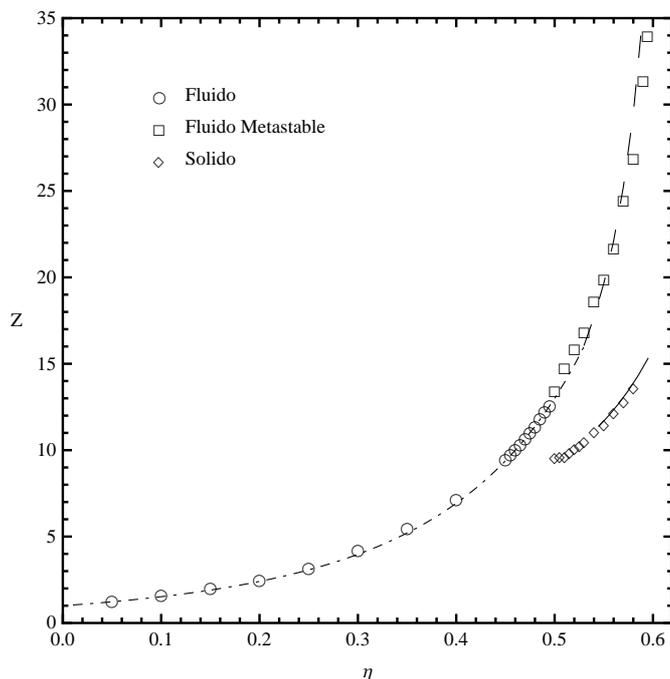


Figura 3.1: Validación del algoritmo por comparación del factor de compresibilidad medido en la simulación con las ecuaciones de estado del sistema de esferas duras.

Desde el punto de vista de la FDR, en la transición de fase se muestra un cambio en la estructura interna del sistema. Las figuras 3.2 y 3.3 muestran la FDR en las diferentes fases del sistema: fluida, fluida metaestable y cristalina. En particular los resultados de simulación de la fase fluida, pueden ser contrastados con la predicción teórica obtenida con el método RFA.

A densidades bajas y moderadas (Figura 3.2), los resultados numéricos concuerdan con la predicción teórica del método RFA. En la región cercana al punto de transición se presentan ligeras discrepancias: En primer lugar se observa un corrimiento en la posición del mínimo. La segunda diferencia notable es la aparición de la meseta en el segundo máximo observado por Truskett [72]. Pasando el punto de cristalización hacia los estados fluidos metaestables (Figura 3.3), la FDR preserva la estructura básica de un fluido excepto por el hecho de presentar una bifurcación del segundo pico. A estas densidades la predicción RFA deja de ser precisa y no predice la bifurcación, de hecho se sabe con certeza que este método carece de sentido físico más allá del punto de la transición vítrea [90]. Finalmente, la estructura de la fase cristalina presenta una serie de picos que corresponden a las distancias radiales de los sitios de la red cristalina, donde la amplitud de los picos indica que aún cuando la densidad es suficientemente alta para mantener las partículas atrapadas, éstas tienen cierta libertad para moverse respecto a su sitio en la red. A medida que la densidad se incrementa, el espacio disponible disminuye y la FDR tiende a una serie de funciones delta en el límite del arreglo cristalino perfecto.

Estas observaciones han servido para plantear la determinación cuantitativa de una transición de fase. A finales de la década de los 70's Wendt y Abraham [27], propusieron un criterio empírico para determinar el punto de vitrificación en fluidos sobreenfriados, a partir de los cambios en la función de

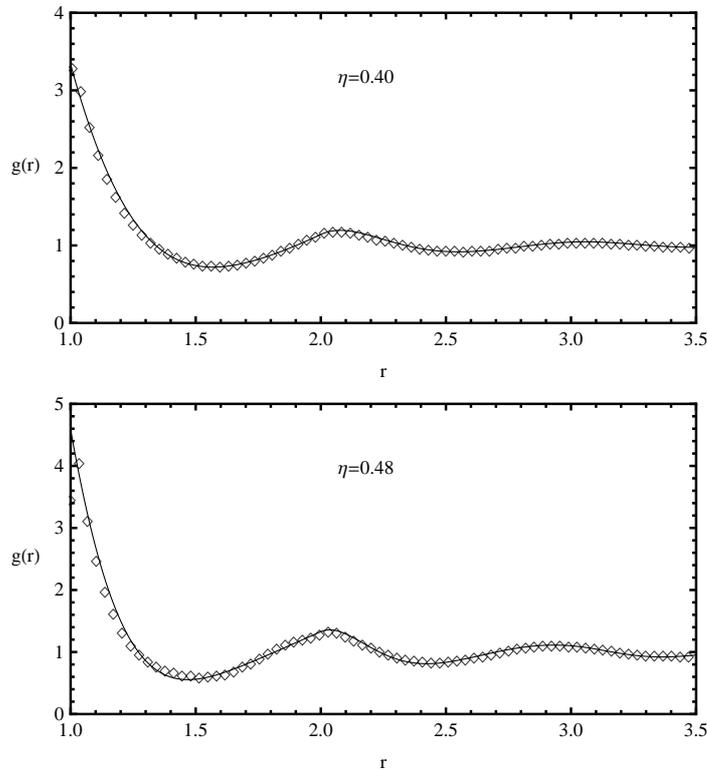


Figura 3.2: Función de distribución radial para el sistema de esferas duras correspondientes a las fases fluida moderada ( $\eta = 0.40$ ) y fluida cerca de la transición ( $\eta = 0.48$ ). Los puntos ( $\circ$ ) indican el resultado de simulaciones y la línea continua la predicción RFA.

distribución radial, encontrando que la relación entre el valor de la FDR en el primer mínimo y el primer máximo, presenta un comportamiento análogo al de una transición de fase de segundo grado y que ésta se presenta a una densidad que coincide con estimaciones del punto de transición vítrea.

Para las simulaciones en sistemas con dimensionalidad  $D > 3$ , hemos considerado una celda de simulación hipercúbica de lado  $L$  con condiciones periódicas de frontera y volumen  $V = L^D$ . Para establecer las condiciones iniciales cristalinas, hemos dividido la celda de simulación en  $N_c$  celdas primitivas con una red tipo  $D$  de lado  $l$  en cada dirección, de forma que  $V = (N_c l)^D$ . Para la red tipo  $D$ , la celda primitiva contiene  $N_D = 2^{D-1}$  partículas, de forma que el número total en la celda de simulación en función de  $N_c$  y  $D$  está dado como  $N_p = 2^{D-1} N_c^D$ . En la tabla 3.1 se presenta explícitamente el número de partículas por celda de simulación para dimensiones entre  $D = 3$  y  $D = 7$  y para un número de celdas primitivas entre  $N_c = 1$  y  $N_c = 4$ . Como puede verse, el número de partículas crece geoméricamente con la dimensionalidad, y con esto, el costo en recursos de cómputo necesarios para modelar el sistema. Para mantener un balance razonable entre tiempo de cómputo y un análisis de un rango amplio en las densidades, las condiciones iniciales que hemos considerado son las presentadas en la tabla 3.2.

En la validación de nuestras simulaciones en los sistemas de dimensión  $D = 4, 5, 6, 7$ , hemos utilizado expresiones semiempíricas de la ecuación de estado, así como resultados de simulación previos. Las

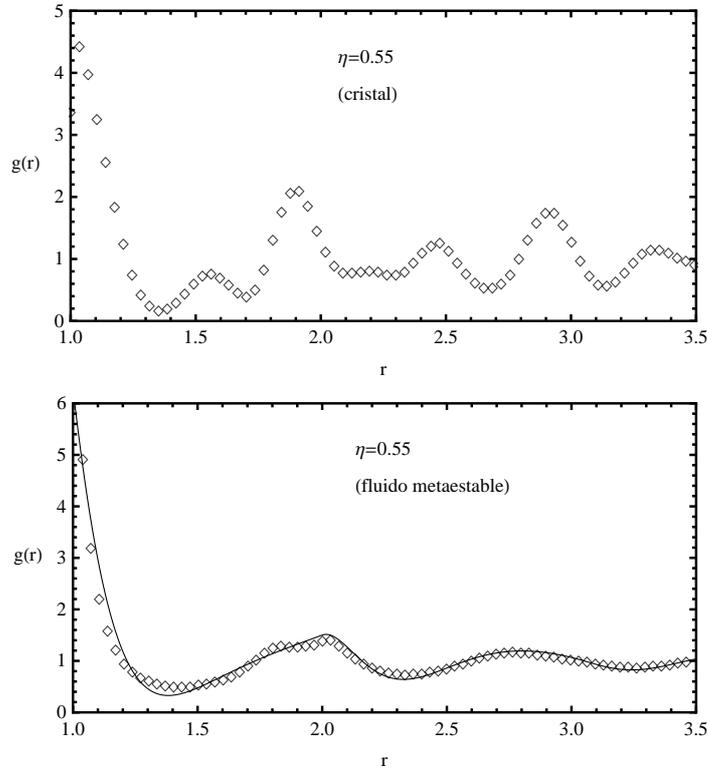


Figura 3.3: FDR para esferas duras en las fases fluida metaestable y sólida cristalina a la misma densidad  $\eta = 0.55$ . La predicción RFA (línea) ya no describe correctamente la estructura del sistema.

expresiones de Bishop et al. [61, 62, 91] de la ecuación de estado de la fase fluida, se expresan como un aproximante de Padé determinado a partir de los primeros nueve coeficientes del desarrollo virial, que se obtienen de manera analítica o numérica. La expresión general para el aproximante con polinomios de orden 4 en el numerador y 5 en el denominador es la siguiente:

$$Z_{[4,5]}(\rho) = \frac{1 + p_1\rho + p_2\rho^2 + p_3\rho^3 + p_4\rho^4}{1 + q_1\rho + q_2\rho^2 + q_3\rho^3 + q_4\rho^4 + q_5\rho^5}, \quad (3.1)$$

con los coeficientes  $p_i, q_i$  listados en la tabla 3.3 para cada uno de los casos analizados.

Análogamente, en las referencias se definen expresiones para el Padé[5,4] que presentan el mismo comportamiento general y que hemos omitido. A diferencia del caso tridimensional, estas ecuaciones están expresadas en términos de la generalización de la densidad reducida  $\rho = N\sigma^D/V$  y no en términos de la fracción de empaquetamiento  $\eta$ . Ambos parámetros están relacionados como  $\eta = \rho V_{sph,D}$  por el factor constante que corresponde al volumen de una hipersfera de diámetro unitario, que se expresa en función de la dimensión como:

$$V_{sph,D}(\sigma) = \frac{(\pi/4)^{D/2}}{\Gamma(1 + D/2)} \sigma^D$$

cuando  $\sigma = 1$  y en la cual  $\Gamma$  denota la función Gamma.

Tabla 3.1: Número de partículas en una red tipo  $D$  en función de la dimensionalidad  $D$  y el tamaño de la celda de simulación hipercúbica de  $N_c$  celdas primitivas por lado .

$D$	$N_c$			
	1	2	3	4
3	4	32	108	256
4	8	128	648	2048
5	16	512	3888	16384
6	32	2048	23328	131072
7	64	8192	139968	1048576

Tabla 3.2: Número de celdas primitivas y partículas utilizadas en las simulaciones.

$D$	$N_c$	$N_c^D$	Núm. de part.
4	2	16	128
5	2	32	512
6	1	1	32
7	1	1	64

En el caso de los estados cristalinos, puede haber más de una forma de ordenar periódicamente las partículas. Por ejemplo, los arreglos cristalinos BCC y FCC para redes tridimensionales. En nuestras simulaciones hemos utilizado estructuras cristalinas tipo  $D$ , de las cuales  $D_4$  y  $D_5$  corresponden a los arreglos que optimizan el empaquetamiento en dimensiones 4 y 5 respectivamente, al igual que sucede con  $D_3$ , que corresponde al arreglo FCC. Por otra parte,  $D_6$  y  $D_7$  dejan de ser las estructuras más compactas en favor de las estructuras tipo  $E$  [89].

Para describir el comportamiento de nuestros datos de simulación en la fase cristalina, hemos propuesto una forma funcional similar a la ecuación propuesta por Hall para hacer un ajuste de los datos. Una expresión que funciona bien para este propósito es la siguiente:

$$Z_C(\rho) = \frac{c_0 + c_1\rho + c_2\rho^2}{1 - \rho/\rho_{CP}}, \quad (3.2)$$

donde imponemos una singularidad en el máximo empaquetamiento de la red cristalina  $\rho_{CP}$ , y la función está expresada en términos de la densidad reducida. Los coeficientes que se obtienen del ajuste de los datos son presentados en la tabla 3.4. Los valores de  $\rho_{CP}$  (o bien  $\eta_{CP}$ ) fueron obtenidos del catálogo de estructuras cristalinas de Nebe and Sloane [89].

Los resultados de simulación, así como la comparación con las expresiones de la ecuación de estado antes mencionadas se muestran en la figura 3.4. En todos los casos analizados, se observa un comportamiento análogo al mostrado por el sistema de esferas duras, donde se presenta una discontinuidad en el factor de compresibilidad, indicando la transición de fase, y que debe reflejarse como un cambio en la estructura del sistema.

Tabla 3.3: Coeficientes para la ecuación de estado para hiperesferas duras  $Z_{[4,5]}$  para dimensiones  $D = 4$  a  $D = 7$ .

$D$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$q_5$
4	2.0618	1.5498	0.1215	-0.3273	-0.4056	-0.5320	0.4036	-0.0813	-0.0007
5	5.6285	11.4725	10.5480	3.6629	2.9966	0.7176	-1.3205	0.3080	-0.0039
6	5.6358	11.648	10.539	3.4170	3.0520	1.4857	-0.8228	0.0694	0.0154
7	5.8810	12.461	11.291	3.5776	3.5187	2.5736	-0.4615	-0.0638	0.0261

Tabla 3.4: Parámetros de ajuste a la ecuación  $Z_C(\rho)$  para la rama cristalina.

	$\eta_{CP}$	$\rho_{CP}$	$c_0$	$c_2$	$c_2$
4	0.61685	2.0	14.6452	-18.6503	9.07211
5	0.46526	2.82843	16.0717	-16.0419	6.36201
6	0.37295	4.6188	11.7468	-7.02387	2.46827
7	0.29530	8.0	17.3448	-9.86783	2.56618

Adicionalmente, en la figura 3.5, comparamos nuestras estimaciones con resultados de simulaciones previas de otros autores: Las simulaciones de Skoge et al. [65] incluyen resultados para 4 y 5 dimensiones con un número máximo de partículas de 32768 y 124416 respectivamente. Por su parte, de manera más reciente van Meel et al. [86] han trabajado con sistemas de 4, 5 y 6 dimensiones, usando conjuntos de 4096, 3888 y 2048 partículas, y redes tipo  $D$  para los estados iniciales. Finalmente, los resultados de simulación utilizados por Bishop para determinar las ecuaciones de estado (3.1).

En comparación, los conjuntos de partículas que nosotros utilizamos son muy reducidos. Sin embargo, ya se había notado previamente [62] que, en el caso del factor de compresibilidad para el sistema 7-dimensional, la comparación entre resultados numéricos obtenidos con 64 partículas y sistemas del orden de miles de partículas es muy buena. Esto sugiere que a medida que se incrementa la dimensionalidad, el efecto del tamaño del sistema afecta menos las propiedades de equilibrio. La figura 3.5, muestra que el efecto de tamaño es muy reducido para  $D = 4$  y  $D = 5$ . Para  $D = 6$  las diferencias cerca de la transición son pequeñas pero apreciables, por lo que más adelante se analizarán con mayor detalle sus efectos sobre nuestras estimaciones.

De igual forma, al comparar las propiedades estructurales en sistemas de hiperesferas duras encontramos que presentan un comportamiento análogo al mostrado en el caso tridimensional. En la figura 3.6 se muestra la comparación de la FDR para las dimensiones desde  $D = 3$  hasta  $D = 7$ , todas para densidades cercanas al punto de transición respectivo ( $\eta/\eta_F \simeq 0.97$ ).

Puede notarse que a medida que se incrementa la dimensionalidad, las oscilaciones en la FDR se ven cada vez más atenuadas. De esta forma, detalles como por ejemplo la estructura en el primer máximo cerca del punto de transición observada por Truskett es cada vez más difícil de apreciar, por lo que deja de ser un criterio fácilmente aplicable. Esto se muestra en la figura 3.7 donde al comparar los resultados de simulación para  $D = 3$  y  $D = 4$ , al examinar de cerca el primer máximo para este últimos caso, ya no podemos apreciar la meseta. Es posible que con resultados más finos pueda lograrse ver el efecto,

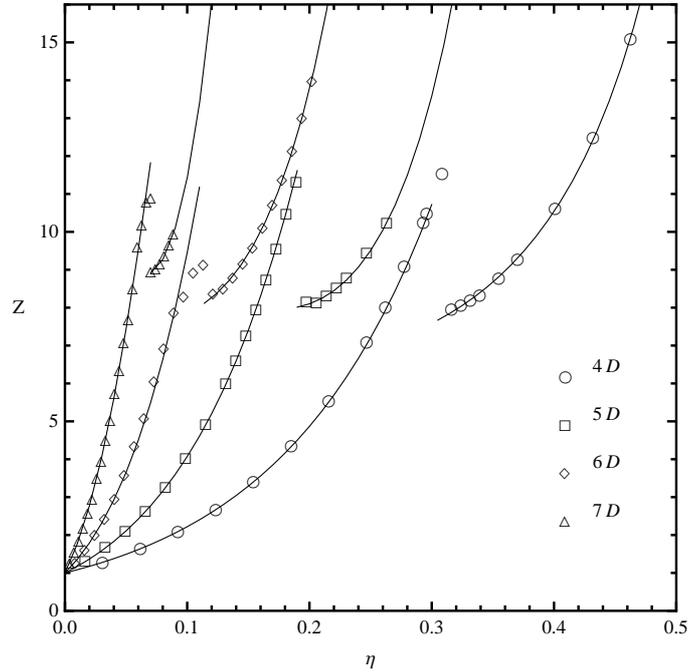


Figura 3.4: Comparación del factor de compresibilidad  $Z$  para  $D=4, 5, 6$  y  $7$  obtenido por Dinámica Molecular (puntos) comparado con las ecuaciones semiempíricas de Bishop [61, 62] (líneas) y ajustes a la rama cristalina (Ecuación (3.2) y coeficientes de la tabla 3.4).

sin embargo, para dimensionalidades mayores debe ser aún más difícil por la atenuación de las oscilaciones.

Como se mencionó anteriormente, nuestra propuesta es analizar el comportamiento del primer mínimo de  $g(r)$  y establecer una correlación entre este parámetro y la transición fluido-sólido. Por una parte, el primer máximo de la función de distribución radial o valor de contacto  $g(r = \sigma)$ , que corresponde al número medio de primeros vecinos en contacto con una partícula, está directamente relacionada con la ecuación de estado por la expresión general para el sistema  $D$ -dimensional de hiperesferas duras como:

$$Z = 1 + 2^{d-1}\eta g(\sigma), \quad (3.3)$$

que también presenta una discontinuidad en la transición. Mientras que como hemos mencionado, los cambios en el segundo máximo son muy difíciles de apreciar.

De esta forma, el primer mínimo, se perfila como un buen candidato para ser un indicador de la transición, y que hasta donde conocemos, no ha sido analizado en profundidad. Esta elección lejos de ser arbitraria, está relacionada con el número de coordinación, que en el caso tridimensional está definido por la integral

$$C_1 = 24\eta \int_0^{r_c} g(r)r^2 dr, \quad (3.4)$$

donde  $r_c$  es un radio de corte. Algunas veces la posición del primer mínimo  $X_{min}$  es considerado como el criterio para el radio de corte. Ya se ha discutido anteriormente [82, 92, 83] la función de  $C_1$  como

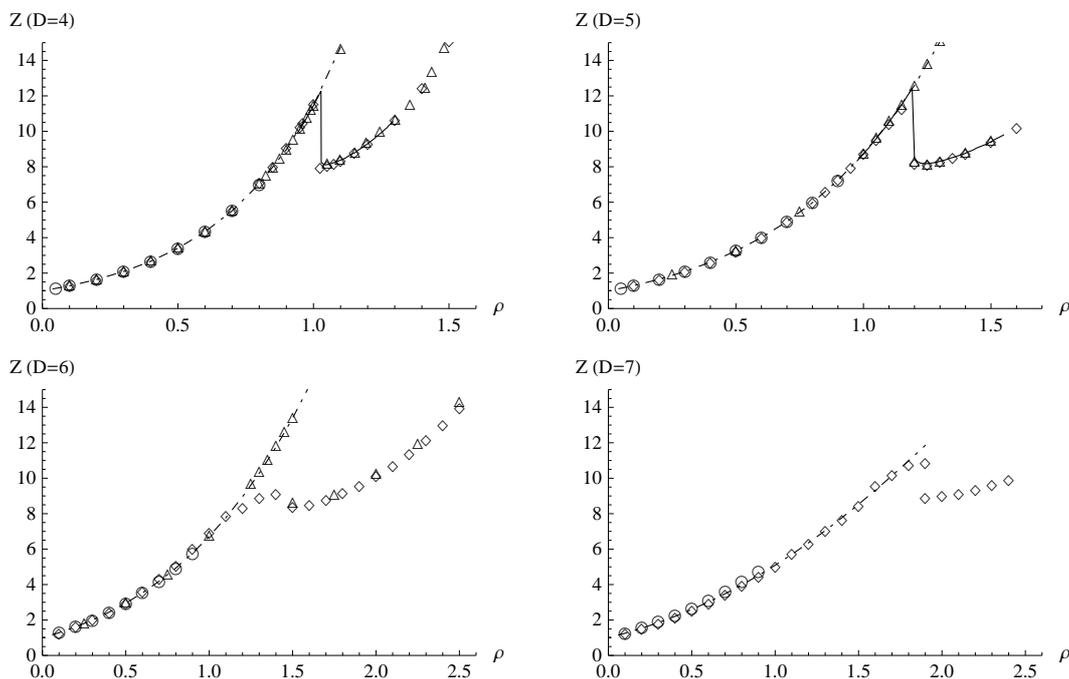


Figura 3.5: Comparación de  $Z$  ( $\star$ ) medida en la simulación en contraste a los datos de Van Meel et al. ( $\circ$ ), Skoge et al. (línea continua), Bishop et al. ( $\square$ ) y Padés  $Z_{[4,5]}$  (línea segmentada).

un indicador de la formación de jaulas y el atascamiento de sistemas de discos y esferas duras desde el punto de vista geométrico y es razonable suponer que estas ideas son igualmente aplicable a sistemas de dimensión espacial mayor. Una discusión más detallada se encuentra en el capítulo siguiente.

### 3.2. Estimación del primer mínimo de $g(r)$ .

Para realizar nuestro análisis, es necesario establecer un mecanismo que nos permita determinar la posición del primer mínimo  $r = X_{min}$  y el valor de la función  $g(X_{min})$  a partir tanto de los datos de simulación como de la predicción con el método RFA. Para estimar estos valores, proponemos hacer un ajuste polinómico a los datos en la región cercana al mínimo, donde hemos utilizado la función de ajuste propuesta que tiene la forma

$$Pg(r) = \frac{a_0}{r^2} + a_1r + a_2 + a_3r + a_4r^2 + a_5r^3, \quad (3.5)$$

a partir de la cual la posición del mínimo  $X_{min}$  se calcula al resolver  $dPg(r)/dr = 0$  en la región correspondiente. Con la posición del mínimo se estima la altura de  $g(r)$  en este punto como  $g(X_{min}) \simeq Pg(X_{min})$ .

Hemos mencionado anteriormente que, durante la simulación la FDR se calcula promediando sobre todos los estados por los que pasa el sistema. De esta forma, la FDR del estado final proporciona el valor medio de las propiedades estructurales. Por otra parte, en el diseño de las herramientas de simulación, se ha establecido que cada cierto tiempo se guarde la configuración del sistema en estados intermedios para prevenir que en una interrupción del programa se pierda todo el avance de la simulación. Estos

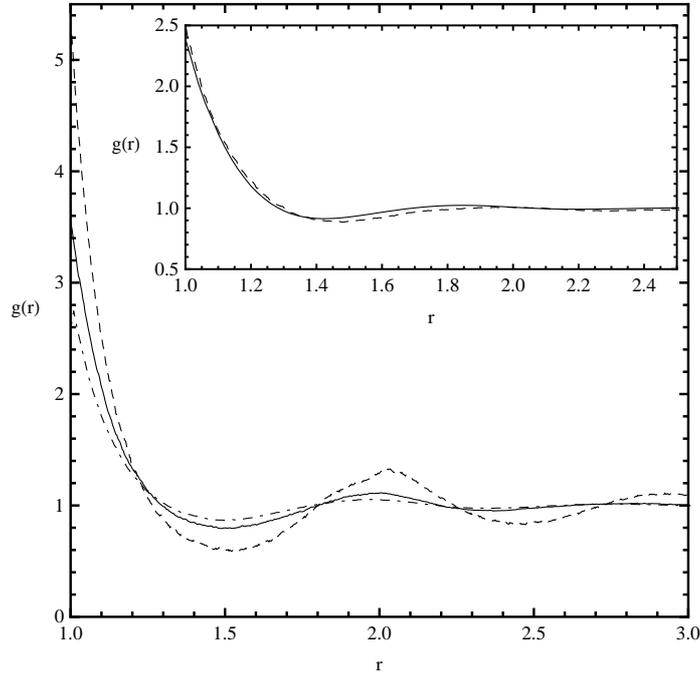


Figura 3.6: FDR en sistemas de hiperesferas duras para densidades cercanas al punto de transición. Con línea segmentada el resultado para  $D = 3$  ( $\eta = 0.48$ ), línea continua  $D = 4$  ( $\eta = 0.278$ ) y e intercalando puntos y segmentos  $D = 5$  ( $\eta = 0.164$ ). En el recuadro el resultado para  $D = 6$  ( $\eta = 0.105$ ) y  $7$  ( $\eta = 0.066$ ) con líneas segmentada y continua respectivamente

estados intermedios son utilizados para hacer una estimación del tamaño de las barras de error en la determinación de la posición y valor del mínimo. Considerando el peor de los casos, se ha calculado la FDR instantánea, promediando solamente sobre las partículas de cada estado intermedio y se ha estimado la desviación cuadrática media respecto a los valores medios de  $X_{min}$  y  $g(X_{min})$ , para un ensamble de mil estados intermedios.

Para el caso particular del sistema de esferas duras, los valores estimados con el ajuste pueden ser contrastados no solamente con la predicción del método RFA, sino también con expresiones analíticas. En años recientes Trokhymchuk et al. [45] propusieron un método para determinar la FDR en un esquema teórico a partir del comportamiento de la solución a la ecuación de Percus-Yevick distancias cortas y el límite de distancias largas, además de imponer la restricción de la consistencia termodinámica. Ellos asumen que ambas descripciones pueden conectarse de forma continua y suave en la posición del primer mínimo, para el cual obtienen expresiones paramétricas que describen el cambio en la posición del mínimo con la fracción de empaquetamiento

$$r_m(\eta) = 2.0116 - 1.0647\eta + 0.0538\eta^2 \quad (3.6)$$

y para la altura del mínimo

$$g_m(\eta) = 1.0286 - 0.6095\eta + 3.5781\eta^2 - 21.3651\eta^3 + 42.6344\eta^4 - 33.8485\eta^5, \quad (3.7)$$

ambas expresiones definidas en el rango  $0.1 < \eta < 0.47$ . El comportamiento de los resultados numéricos

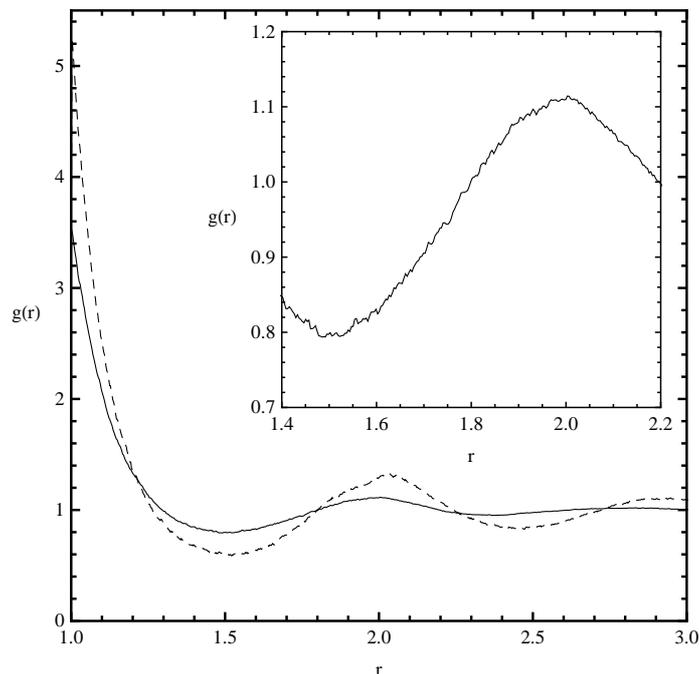


Figura 3.7: Al comparar la  $g(r)$  para esferas (línea segmentada) e hiperesferas ( $D = 4$  con línea continua), el efecto observado por Truskett se pierde ( $\eta = 0.48$  y  $0.278$  respectivamente). En el recuadro el acercamiento al segundo máximo de la función para hiperesferas.

de  $X_{min}$  y  $g(X_{min})$ , las estimaciones de la predicción RFA y las parametrizaciones teóricas se muestra en las figuras 3.8 y 3.9 respectivamente.

La figura 3.8 muestra un comportamiento descendente en la localización del mínimo, esto es razonable ya que las partículas están cada vez más empaquetadas y por lo tanto las capas de primeros y segundos vecinos están más cerca de la partícula central. A muy bajas densidades el fluido se comporta como un gas ideal, de forma que la función de distribución radial tiende a la función escalón. A medida que la densidad del sistema se incrementa, el efecto del tamaño de las partículas se va haciendo más importante y se empieza a distinguir la distribución de vecinos en capas.

La comparación entre los datos de simulación, las predicciones de Trokhymchuk y el método RFA muestran coincidencia dentro del régimen de estados fluidos a densidades bajas y moderadas. Cerca del punto de cristalización, la expresión (3.6) de Trokhymchuk es mejor que la predicción por RFA, la cual muestra una ligera discrepancia tomando valores por debajo de los resultados de simulación. Una vez que se alcanza el punto de cristalización los datos de simulación se separan en las correspondientes ramas de los estados fluido metaestable y cristalino, ambas tomando valores que no difieren dramáticamente. Los valores correspondientes al cálculo vía RFA mantienen una tendencia decreciente que se puede extender más allá del punto de cristalización para ser tomado como referencia, mientras que la expresión paramétrica (3.6) ya no está definida en esta región.

Por su parte,  $g(X_{min})$  también muestra un comportamiento decreciente. Como en el caso anterior,

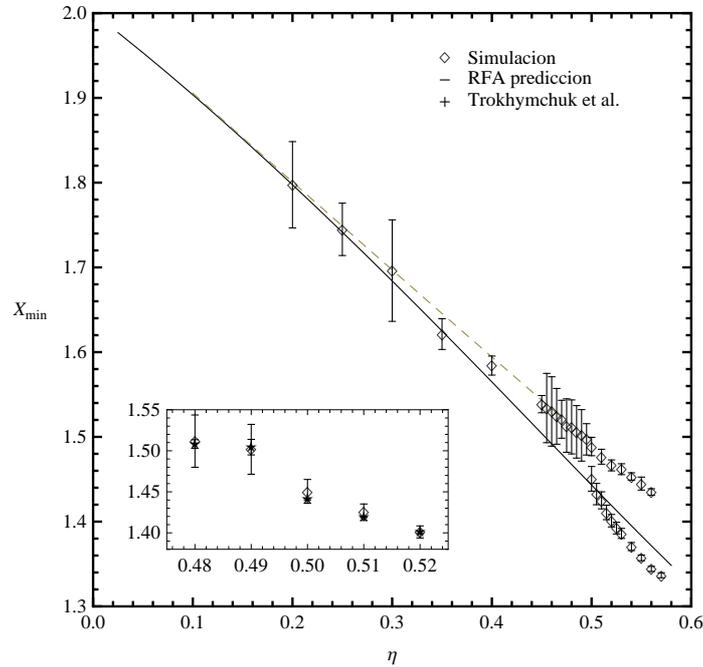


Figura 3.8: Comparación en la posición del primer mínimo  $X_{min}$  de la FDR. La línea continua es el resultado del método RFA y la línea segmentada es la expresión de Trokhymchuk et al. dada en la ecuación (3.6). Los resultados de simulación para 864 ( $\diamond$ ) y 2048 partículas ( $\star$ ) cerca de la transición son comparados con más detalle en el recuadro.

la comparación entre la predicción RFA, la parametrización (3.7) y los datos de simulación es excelente para densidades menores al punto de cristalización. En este caso la concordancia entre datos de simulación y predicciones teóricas se mantiene hasta alcanzar el punto de cristalización. En este punto, los datos de simulación se separan en las correspondientes ramas fluida metaestable y sólida metaestable, a semejanza de una transición de fase de segundo orden. La rama fluida metaestable decrece poco a poco, tomando valores por arriba de la predicción del método RFA, mientras que la rama cristalina presenta un decaimiento más dramático.

En ambos casos se ha estimado la influencia del tamaño de la muestra utilizada en la simulación, inspeccionando los cambios en las mediciones de  $X_{min}$  y  $g(X_{min})$  al incrementar el número de partículas del sistema. Debido a que los resultados obtenidos con el sistema de 864 partículas parecen reproducir bien las estimaciones teóricas de la rama fluida, se han utilizado muestras de 2048 partículas para obtener datos en la región de transición, la cual es la más importante para nuestros propósitos. En los resultados que se muestran en los recuadros de las figuras 3.8 y 3.9, se observa una desviación máxima del 2% en las estimaciones del valor medio y un decremento en las barras de error. Se puede concluir entonces que el comportamiento obtenido por ambos parámetros se mantiene esencialmente igual ante un incremento importante en el número de partículas.

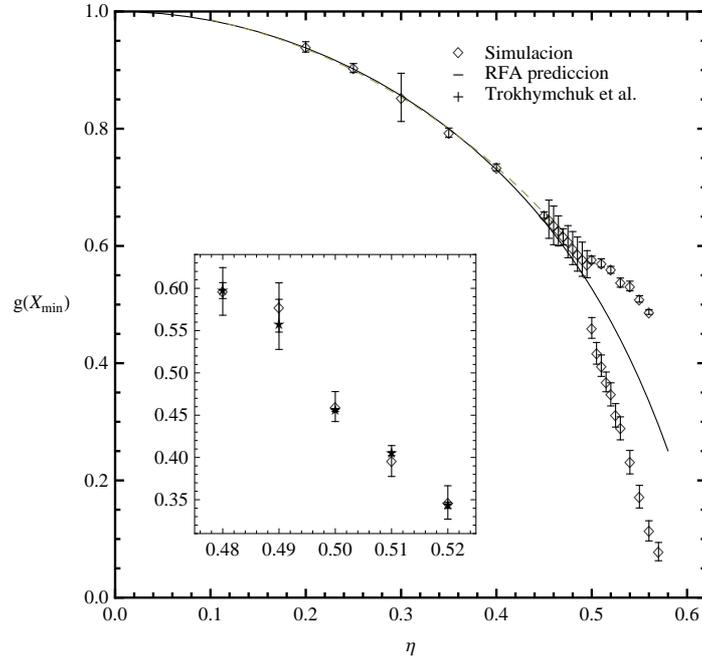


Figura 3.9: Comportamiento del valor  $g(X_{min})$ . Método RFA (línea continua), expresión de Trokhymchuk et al. (3.7) (línea segmentada) y datos de simulación para 864 ( $\diamond$ ) y 2048 partículas ( $\star$ ).

### 3.3. El punto de cristalización $\eta_F$ a partir del diagrama $g(X_{min})$ .

Para estimar el punto de transición fluido-sólido a partir de los datos de simulación, como primera aproximación hemos ajustado los datos de  $g(X_{min})$  de las ramas fluida y sólida metaestable con dos polinomios de segundo grado. Asumiendo la hipótesis de que la intersección entre ambos polinomios corresponde a la densidad de transición ( $\eta_F$ ). De la ecuación de estado para la fase fluida, se puede determinar la presión de coexistencia

$$p_F^* = \eta_F Z(\eta_F) / V_{sph}, \quad (3.8)$$

que puede ser extrapolada para determinar la densidad correspondiente en la rama cristalina, es decir el punto de fusión  $\eta_M$ . Los resultados obtenidos con este procedimiento, comparados con estimaciones previas (simulaciones por Dinámica Molecular, métodos de Monte Carlo, resultados teóricos con Densidad funcional y experimentos) son presentados en la tabla 3.5, donde se muestra que aún cuando la estimación es burda, la técnica arroja resultados aceptables.

De esta breve comparación podemos concluir que:

1. Las herramientas de simulación reproducen las ramas estables del diagrama de fases y las regiones metaestables.
2. Las estimaciones en la posición y altura del primer mínimo de la FDR son consistentes con las predicciones teóricas del método RFA y de Trokhymchuk para estados por debajo del punto de

Tabla 3.5: Valores estimados de las fracciones de empaquetamiento de cristalización  $\eta_F$  y fusión  $\eta_M$  así como el valor de la presión de coexistencia para el sistema de esferas duras.

	$\eta_F$	$\eta_M$	$p_F^*$
Dinámica Molecular [23]	0.494	0.545	
Monte Carlo [75]	0.494	0.545	11.7
Monte Carlo Intercambio de Replicas [76]	0.492	0.545	11.43
Simulación de coexistencia de fases NpT, NpNAT [25]	0.487	0.545	11.54
Simulación de coexistencia de fases VSNVT [25]	0.491	0.544	11.54
Teoría de densidad funcional MWDA [77]	0.476	0.542	10.1
Teoría de densidad funcional GELA [78]	0.495	0.545	11.9
Experimentos con coloides.[81]	0.494	0.545	
Este trabajo	0.488	0.545	10.95

cristalización. A densidades mayores dejan de ser compatibles.

3. El comportamiento tanto de  $X_{min}$  como  $g(X_{min})$ , sugiere el uso de estas propiedades como indicadores para estimar el punto de la transición fluido-sólido de forma semiempírica.

En las secciones siguientes, se discutirán brevemente los resultados que se obtienen en los sistemas de dimensiones  $D = 1$  y  $D = 2$ , que presentan un comportamiento diferente al caso tridimensional. Posteriormente se tratan los sistemas de dimensionalidad mayor, que se cree tienen un comportamiento común con el caso  $D = 3$  y la extensión del método planteado a estos casos.

### 3.4. Sistemas de barras rígidas ( $D = 1$ ) y discos duros ( $D = 2$ ).

#### 3.4.1. Barras rígidas.

El caso unidimensional, que corresponde al sistema de barras rígidas es el único que puede ser resuelto exactamente. Este sistema consiste de una fase fluida en todo el rango de densidad excepto en el máximo empaquetamiento ( $\eta_{CP} = 1$ ). La termodinámica del sistema está descrita por la ecuación de estado de Tonks[93]

$$Z = 1/(1 - \eta), \quad (3.9)$$

para la cual, dado un sistema de longitud  $L$  con  $N$  partículas de diámetro  $\sigma$ , la generalización de la fracción de empaquetamiento es  $\eta = N\sigma/L$ .

De la misma forma, se conoce una expresión exacta para la función de distribución radial para este sistema[94] que se expresa como:

$$g(r) = \Theta(r - 1) \left[ \frac{\xi}{\eta} e^{-\xi(r-1)} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\xi^n}{\eta(n-1)!} e^{-\xi(r-n)} (r-n)^{n-1} \Theta(r-n) \right] \quad (3.10)$$

donde  $\xi = \eta/(1 - \eta)$ .

El primer término de esta expresión, que describe  $g(r)$  en el rango  $1 \leq r \leq 2$  es una exponencial decreciente, por lo que no encontraremos el primer mínimo a distancias  $r < 2$ . En el rango  $2 \leq r \leq 3$  se

agrega la contribución del primer término de la sumatoria

$$\frac{\xi^2}{\eta} e^{-\xi(r-2)}(r-2),$$

que en  $r = 2$  se une continuamente a la primera contribución. Al evaluar la derivada alrededor de este punto, es fácil ver que cambia discontinuamente, pasando de una curva de pendiente negativa a una curva de pendiente positiva, formando un pozo, para el cual el cambio de pendiente se vuelve más marcado al incrementar la densidad. En la figura 3.2 se muestran ejemplos de la función de distribución radial para este sistema.

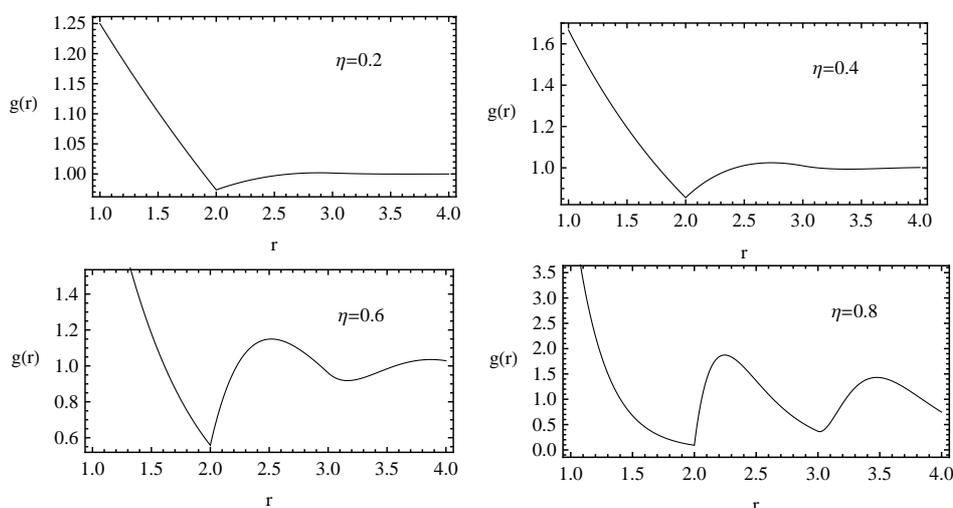


Figura 3.10: Ejemplos de la función de distribución radial para el sistema de barras rígidas determinadas con la expresión (3.10).

Del comportamiento de las primeras dos contribuciones de la expresión (3.10), se sigue que el primer mínimo de la FDR corresponde al punto de unión estas contribuciones, siempre está localizado en  $X_{min} = 2$  y que el valor de la función está determinado por la primera contribución en  $g(r)$  en este punto

$$g(X_{min}) = \frac{\xi}{\eta} e^{-\xi}.$$

Este parámetro tiene el comportamiento mostrado en la figura 3.11. La gráfica muestra que el comportamiento es similar al observado en las fase fluida del sistema de esferas duras. Sin embargo no se aprecia un comportamiento análogo a una transición de segundo orden. Anteriormente hemos mencionado que la cristalización ocurre solamente al alcanzar el punto de máximo empaquetamiento ( $\eta_F = \eta_{CP} = 1$ ).

### 3.4.2. Discos duros.

También el sistema de discos duros es un caso especial, se sabe que el diagrama de fases es incluso más complejo que el correspondiente al sistema de esferas duras. En sistemas bidimensionales en general,

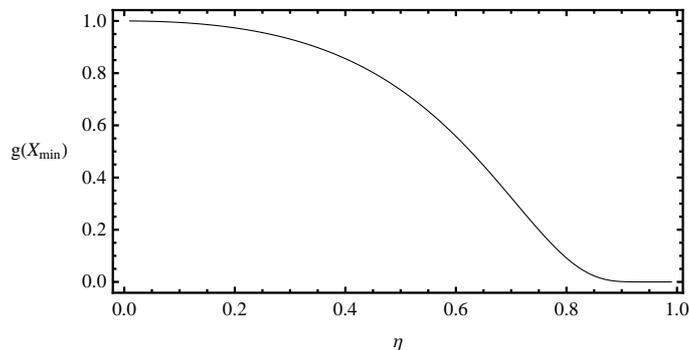


Figura 3.11: Comportamiento de  $g(X_{min})$  en función de  $\eta$  para el sistema de barras rígidas ( $D = 1$ ).

la transición fluido-sólido ocurre de forma sustancialmente diferente a la observada en sistemas tridimensionales ya que consiste en dos etapas, pasando por una fase intermedia (hexática) de cuasi-largo alcance para la orientación y de corto alcance posicional [95, 96]. Esto se ha observado de forma general en sistemas bidimensionales, en diferentes modelos teóricos y mediante simulaciones y aún sigue habiendo discusión respecto a este tipo de transiciones, incluso entre diferentes sistemas bidimensionales.

El sistema de discos duros ya no tiene solución exacta, sin embargo hay formas de aproximar la ecuación de estado [97, 98, 99], y recordemos, que el método RFA no es aplicable para determinar teóricamente las propiedades estructurales. Para tomar en cuenta este caso, hemos realizado simulaciones para determinar la FDR en estados correspondientes a densidades que van de la fase cristalina a la fluida, considerando arreglos hexagonales para abarcar el mayor rango de densidades posible.

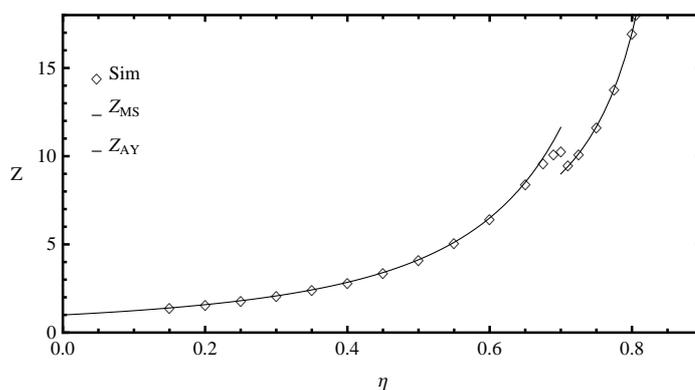


Figura 3.12: Factor de compresibilidad del sistema de discos duros. Con líneas las ecuaciones de estado de Maeso-Solana[98] y Young-Alder[99] para estados de las ramas fluida y cristalina respectivamente.

La figura 3.13 muestra ejemplos de la FDR para estados: *i*) Fluido con densidad moderada ( $\eta = 0.6$ ).

*ii*) Fluido cerca de la transición ( $\eta = 0.69$ ) para el cual se observa el comportamiento descrito por Truskett et al. [72]. *iii*) Un ejemplo que por su densidad asumimos corresponde a la fase hexática ( $\eta = 0.71$ ), en ésta el segundo máximo de la función se ha dividido en dos picos. *iv*) Un estado cristalino en un arreglo hexagonal ( $\eta = 0.8$ ).

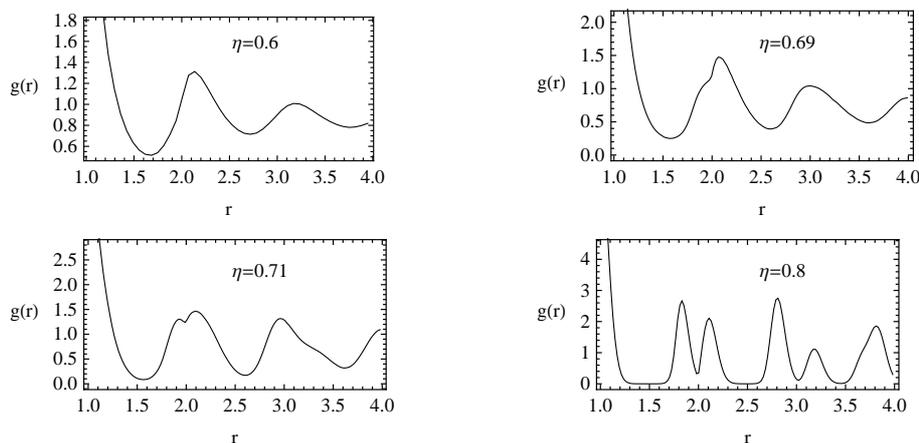


Figura 3.13: Función de distribución radial para discos duros ( $D = 2$ ).

Como sucede en el sistema de esferas duras, el diagrama  $X_{min}$  muestra un comportamiento decreciente suave en el que no se aprecia un cambio relevante cerca de la transición. Al examinar el diagrama  $g(X_{min})$  mostrado en la gráfica 3.14 tiene un comportamiento análogo al observado en el sistema de esferas duras y permite estimar el punto de transición de fase mediante nuestro método empírico, con el cual estimamos que ocurre para la densidad  $\eta_F = 0.686$ , muy similar al valor reportado en la literatura ( $\eta_F = 0.691$ )[100]. Ya que nuestro método requiere solamente de la información a distancias cortas de  $g(r)$ , aún con la presencia de la fase hexática el mecanismo parece funcionar al igual que en el caso tridimensional. Sin embargo, no sabemos con claridad cómo puede influir la presencia de la fase hexática en nuestros resultados.

A continuación extenderemos el análisis a sistemas de dimensión  $D > 3$  que hasta donde se sabe, comparten el mismo comportamiento general que el sistema de esferas duras.

### 3.5. Generalización a sistemas de hiperesferas duras.

A diferencia del caso tridimensional, para  $D > 3$  contamos con información limitada en dos aspectos: *i*) Debido a la dificultad de generar estados desordenados altamente empaquetados, solamente hemos tomado en cuenta estados correspondientes a las ramas cristalina y fluida. *ii*) La determinación de la predicción teórica vía RFA está limitada a dimensiones impares.

Al igual que en el caso tridimensional, los valores de  $X_{min}$  y  $g(X_{min})$  se estiman mediante el ajuste polinómico al resultado numérico de la FDR. Los diagramas de  $g(X_{min})$  con la densidad se muestran en la figura 3.15, comparandolos con los resultados teóricos del método RFA en los casos  $D = 5, 7$ .

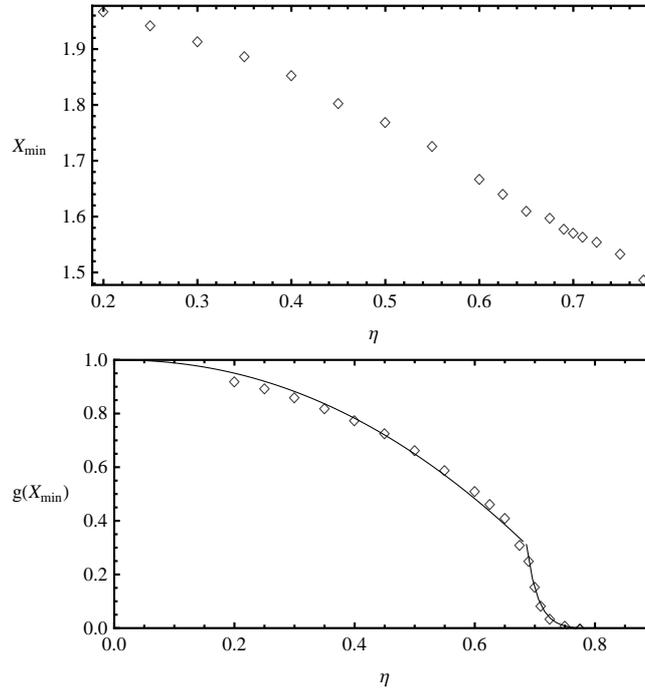


Figura 3.14: Diagramas  $X_{\min}$  y  $g(X_{\min})$  para discos duros ( $D = 2$ ).

En todos los casos se encontró un comportamiento análogo al observado en el sistema de esferas duras (Figura 3.9), siendo remarcable que se puede especular si se trata de una transición de segundo orden en los sistemas analizados. Las diferencias se presentan en el decaimiento de la rama fluida, que es cada vez más lento mientras que el decaimiento de la rama cristalina metaestable es más pronunciado a medida que la dimensionalidad se incrementa. A diferencia del caso tridimensional, al examinar la FDR cerca del punto de transición no se pudo observar la formación de la estructura en el segundo pico en la FDR de simulación en ninguno de los casos. No es claro si la estructura sigue presente en los sistemas de hiperesferas o si simplemente el efecto es tan tenue que se pierde en los errores estadísticos. Nuevamente, el parámetro relevante en la determinación de la transición de fase parece ser el valor  $g(X_{\min})$ .

En el caso  $D = 6$  donde tratamos con el menor número de partículas, hemos examinado el efecto del tamaño de la muestra en las estimaciones de  $g(X_{\min})$ . Consideramos no solamente la celda primitiva hipercúbica ( $N_p = 32$ ), sino también las celdas rectangulares que se obtienen cuando en una de las direcciones tenemos dos celdas primitivas por lado ( $N_p = 64$ ) y el caso en que la extensión se hace en dos de las direcciones ( $N_p = 128$ ). La densidad seleccionada ( $\rho = 1.3$ ) corresponde a un punto cercano a la discontinuidad de la ecuación de estado, donde las mediciones pueden impactar en nuestro método para estimar el punto de transición. A primera inspección, podemos notar que el efecto de una muestra más grande se ve reflejado en general como una FDR que se perfila más suavemente, debido evidentemente a que se trata de una propiedad estadística. Observando con más detalle la evolución de  $g(X_{\min})$  en el tiempo, ésta muestra que el valor medio converge a valores con diferencias del orden de 2% entre los sistemas de  $N_p = 32$  y  $N_p = 64$  partículas, mientras que las diferencias entre los sistemas de  $N_p = 64$  y  $N_p = 128$  son menores a 0.5% (Figura 3.16).

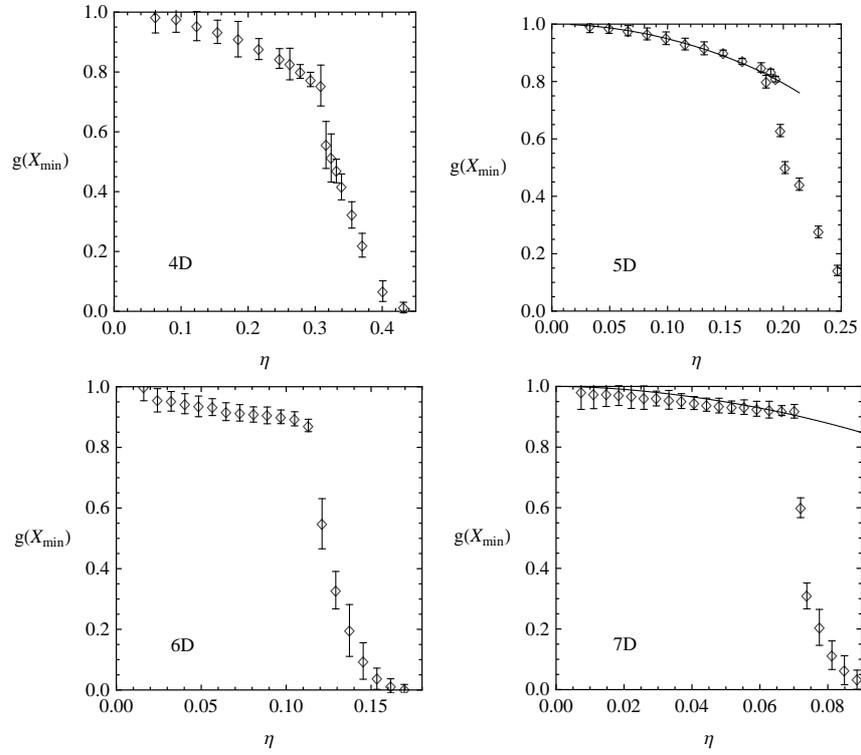


Figura 3.15: Comportamiento de  $g(X_{\min})$  para las fases fluida y cristalina en dimensiones  $D = 4$ , 5, 6 y 7. Las marcas  $\diamond$  indican resultados de simulación y con línea continua la predicción por RFA en los casos  $D = 5, 7$ .

La similitud de los resultados permite proponer la aplicación del mismo método utilizado en el caso  $D = 3$  para estimar el punto de cristalización  $\eta_F$  en sistemas de dimensionalidades desde  $D = 4$  hasta  $D = 7$ , encontrando la intersección de los ajustes polinómicos a las ramas fluida y sólida del diagrama. Los resultados del procedimiento (Ajuste polinomial) se encuentran en la Tabla 3.7 bajo la etiqueta *AP*. Los valores estimados hasta  $D = 5$  pueden ser comparados con las estimaciones de Michels, Trappenier [58] y Luban et al. [59] así como resultados más recientes de Van Meel et al. [86] (Columnas 1,2 y 3 de la Tabla 3.7). La comparación también incluye resultados teóricos de Xian-Zhi [79] obtenidos por MFCT que se resume en la expresión general:

$$\rho_f = \frac{\rho_{CP}(1+2D)}{2+2D\rho_{CP}\sigma^D}, \quad (3.11)$$

con los valores de  $\rho_{CP}$  tomados de la referencia [89]. La concordancia de los resultados es buena hasta  $D = 6$  y es del mismo orden de magnitud para  $D = 7$ .

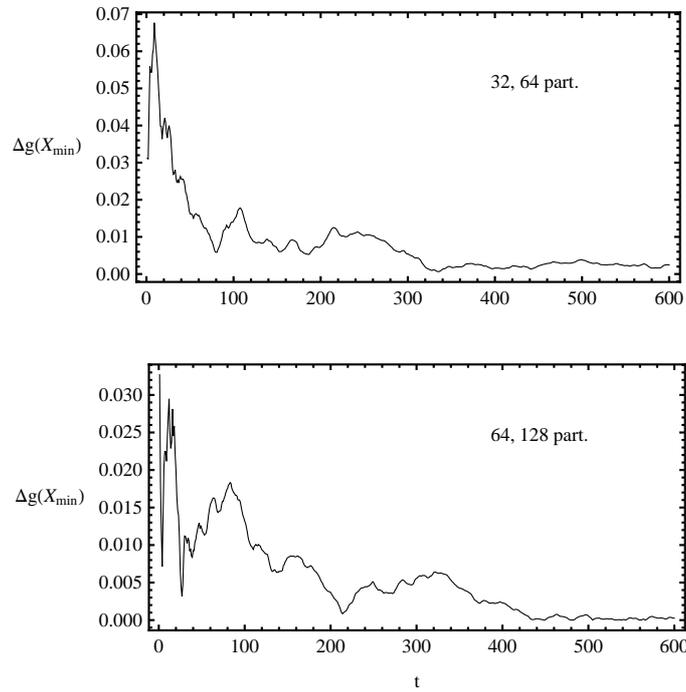


Figura 3.16: Evolución de la diferencia relativa entre las estimaciones de  $g(X_{min})$  entre los sistemas de *i*) 32 y 64 partículas, *ii*) 64 y 128 partículas.

### 3.6. Parametrización de las curvas $g(X_{min})$ .

Creemos conveniente tratar de establecer expresiones que describan el comportamiento general de  $g(X_{min})$  en función de la densidad y la dimensionalidad para los estados fluido y sólido. Para esto proponemos expresiones generales para las curvas, con parámetros dependientes de la dimensionalidad.

#### 3.6.1. Rama fluida.

Para examinar el comportamiento de la fase fluida, hemos partido de resultados del método RFA para el sistema de esferas duras, así como la extensión de Rohrman y Santos [66] para dimensiones impares.

La inspección de las predicciones del método de Rohrman y Santos para  $D = 5$  hasta  $D = 9$  sugiere que el valor de  $g(X_{min})$  para la fase fluida puede ser expresada como una función de la fracción de empaquetamiento  $\eta$  y la dimensión  $D$ . El comportamiento de la función propuesta debe cumplir con las siguientes características: *i*) En el límite en que la fracción de empaquetamiento tiende a cero,  $g(r)$  tiende a la función escalón y por lo tanto  $g(X_{min})$  debe tender a la unidad. *ii*) Al examinar los resultados del método RFA, la gráfica logarítmica de los datos muestra que  $g(X_{min})$  decrece con la densidad siguiendo una ley de potencias (Figura 3.17). *iii*) La dimensión modula la amplitud de la curva.

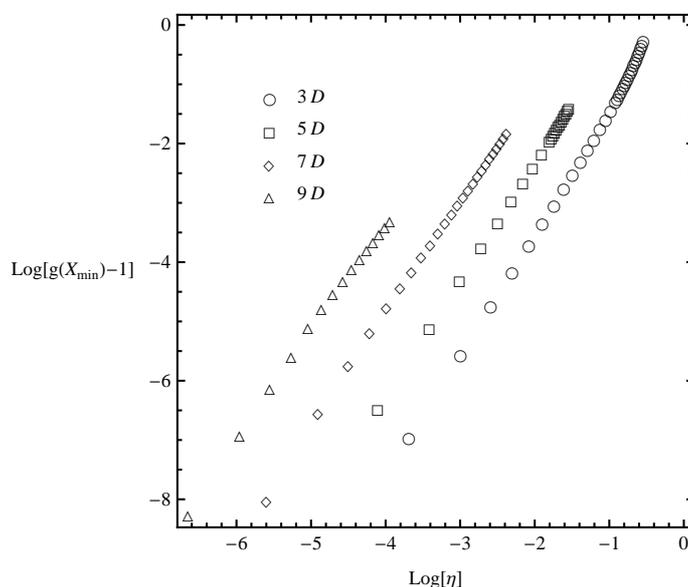


Figura 3.17: La linealidad de la gráfica en escalas logarítmicas de  $1 - g(X_{min})$  y  $\eta$ , sugiere una relación exponencial entre ambas.

Una expresión simple que cumple con los requerimientos anteriores es la siguiente:

$$g(X_{min}) = g_{MinL}(\eta, D) = 1 - D\eta^\alpha, \quad (3.12)$$

en la cual el parámetro libre  $\alpha$  depende de la dimensionalidad del sistema  $D$ .

Utilizando esta ecuación se ajustaron las predicciones del método RFA para  $D=3,5,7$  y  $9$ , donde se encontró que el parámetro libre  $\alpha$  toma los valores  $2.62565$ ,  $1.98433$ ,  $1.61228$  y  $1.41305$  respectivamente. Las curvas de ajuste y los datos numéricos obtenidos de la aproximación RFA se muestran en las líneas continuas de la figura 3.18.

De los valores que toma el parámetro  $\alpha$  en los diferentes casos, podemos establecer la dependencia del parámetro con la dimensión:

$$\alpha(D) = \alpha_0 D^{-\alpha_1},$$

donde los coeficientes que mejor se ajustan a las predicciones son los valores  $\alpha_0 = 1.59243$  y  $\alpha_1 = 0.5686$ . Podemos suponer que la relación (3.12) es válida también para dimensiones pares donde la extensión del método RFA no proporciona predicciones.

Al comparar con los resultados de simulación para la fase fluida en las dimensiones pares, se encuentra que la expresión propuesta describe los resultados cualitativa y cuantitativamente en los casos analizados, mostrando la validez de esta hipótesis.

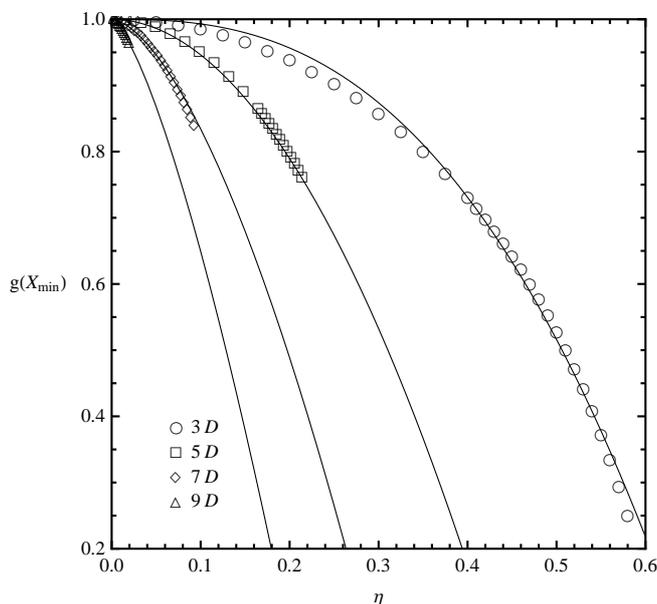


Figura 3.18: Valores de  $g(X_{min})$  estimados de la predicción RFA para  $D = 3, 5, 7$  y  $9$ . Las líneas corresponden al ajuste de los datos a la ecuación (3.12).

### 3.6.2. Rama sólida metaestable.

Por otra parte, el valor de  $g(X_{min})$  para estados en la rama cristalina, no se ha evaluado en un esquema teórico hasta donde conocemos. Sin embargo, del comportamiento de los datos de simulación, en todos los casos se puede ajustar a un decaimiento exponencial con la densidad. Es razonable también esperar que  $g(X_{min})$  tome un valor cero para algún valor finito de la fracción de empaquetamiento menor que  $\eta_{CP}$ . Al proponer una expresión del tipo:

$$g_{MinC}(\eta, D) = a^{-b(\eta+c)} + d, \quad (3.13)$$

encontramos que describe el comportamiento general de los datos experimentales. En esta ecuación el parámetro  $b$  modela el decaimiento de la exponencial, mientras que los parámetros  $c$  y  $d$  proporcionan el desplazamiento en los ejes vertical y horizontal para ajustar los datos. Como primera aproximación se consideró al coeficiente  $a$  como un parámetro libre. Al ajustar los datos experimentales encontramos que toma valores cercanos al de la dimensionalidad  $D$  correspondiente, de forma que hemos decidido asignar el valor  $a = D$  a la base de la exponencial y dejar que sea solamente el parámetro  $b$  el que modele el decaimiento. Los ajustes se muestran en la gráfica 3.19, el detalle de los valores de los coeficientes se presenta en la tabla 3.6.

De los valores de la tabla 3.6 se puede tratar de determinar la dependencia de los parámetros con la dimensionalidad  $D$  ajustando los datos a las funciones exponenciales.

$$\begin{aligned} b(D) &= 8.942 + 0.00461e^{1.420D} \\ c(D) &= -2.059e^{-0.485D} \\ d(D) &= -0.000945 - 7.082e^{-D} \end{aligned}$$

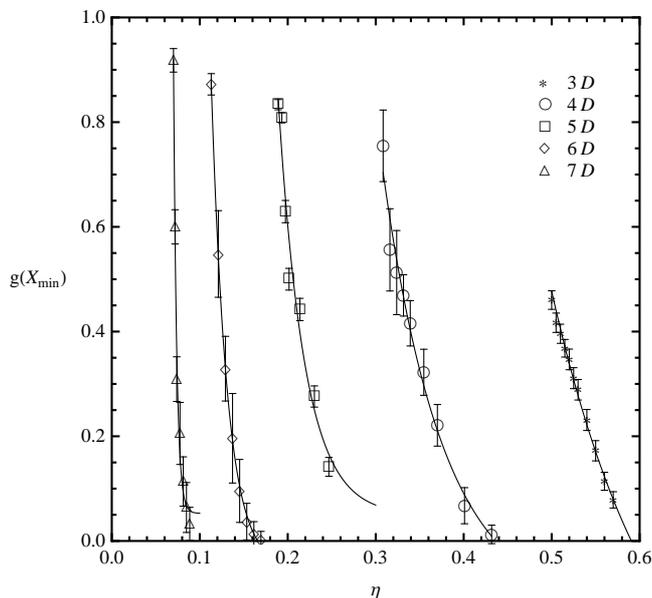


Figura 3.19: Ajuste de la ecuación (3.13) a los datos  $g(X_{min})$  de la rama cristalina.

El parámetro  $b$  crece rápidamente con la dimensionalidad, indicando que la curva correspondiente a los estados cristalinos metaestables decrecen cada vez más rápido y en el límite  $D \rightarrow \infty$  la curva cambia de forma discontinua indicando que los puntos de cristalización y fusión se colapsan en el mismo valor.

### 3.6.3. Estimación de $\eta_F$ con las parametrizaciones.

Para verificar que las expresiones propuestas (3.12) y (3.13) describen el comportamiento de  $g(X_{min})$ , hemos preparado la figura 3.20 que muestra la comparación entre las parametrizaciones y los datos de simulación. Como puede verse, ambas ecuaciones coinciden con los datos. En todos los caso, se observan ligeras discrepancias entre la predicción RFA y la simulación a densidades cercanas al punto de transición. Sin embargo debido al rápido decaimiento de la ecuación correspondiente a la fase cristalina, la estimación del punto en que se cruzan las dos curvas no debe verse demasiado afectada.

Estas dos descripciones aproximadas para el comportamiento de  $g(X_{min})$  en las ramas fluida (3.12) y cristalina metaestable (3.13), pueden ser utilizadas para estimar  $\eta_F$  resolviendo el punto de intersección de las curvas ( $g_{MinL}(\eta, D) = g_{MinC}(\eta, D)$ ). Debido a la naturaleza de las expresiones utilizadas, el punto de intersección no puede obtenerse de forma analítica (son ecuaciones trascendentales), sin embargo proporciona una herramienta para hacer una estimación numérica del punto de cristalización para sistemas de dimensionalidad arbitraria.

La tabla 3.7 muestra el resumen de valores estimados de  $\eta_F$ . Las columnas incluyen las primeras estimaciones por simulaciones computacionales para  $D = 3, 4$  y  $5$  (columna “Prev. Sim”), resultados teóricos con MFCT, estimaciones recientes hasta  $D = 6$  de Van Meel et al. y resultados del presente

Tabla 3.6: Coeficientes de ajuste a la parametrización de  $g_{MinC}(\eta, D)$ .

$d$	$b$	$c$	$d$
3	7.559	-0.487	-0.425
4	10.422	-0.296	-0.131
5	20.715	-0.182	0.048
6	30.999	-0.112	-0.049
7	42.107	-0.067	-0.053

Tabla 3.7: Comparación de la estimación de  $(\eta_F)$ : Resultados previos, predicción teórica por MFCT, estimaciones recientes de Van Meel y valores calculados por Ajuste Polinomial (columna AP) y la Relación Universal propuesta (columna RU).

$D$	$\eta_F$				
	Sim. Prev.	MFCT [79]	Van Meel [86]	AP	RU
3	0.494 [23]	0.494	0.494	0.488(5)	0.492
4	0.308 [58]	0.308	0.288	0.304(1)	0.308
5	0.194 [58]	0.169	0.174	0.190(1)	0.189
6		0.084	0.105	0.114(2)	0.114
7		0.039		0.0702(2)	0.0696
8		0.017			0.0427

trabajo con ajustes polinómicos (AP) y con la intersección de las expresiones (3.12) y (3.13) (RU).

Los resultados muestran que el uso de las ecuaciones semiempíricas propuestas proporcionan estimaciones del punto de cristalización  $\eta_F$  compatibles con resultados anteriores para los casos hasta  $D = 6$  y el resultado para nuestras estimaciones en  $D = 7$  son consistentes entre los ajustes (AP) y las relaciones (RU). A dimensiones superiores no se cuenta con estimaciones previas de simulaciones computacionales para hacer una comparación.

Adicionalmente, a partir de los valores estimados de  $\eta_F$  y las ecuaciones de estado (Ecs. (1.3) y (3.1)) para la fase fluida, se calculó la presión de coexistencia de fases (Ec. 3.8) que se listan en la tabla 3.8. Utilizando la condición de presiones iguales en la región de coexistencia, se extrapola la presión a la ecuación de estado de la fase cristalina (Ecs. (1.6) y (3.2)), para obtener las estimaciones del punto de fusión que se listan en la tabla 3.9 y se comparan con estimaciones previas. Aún siendo extrapolaciones simples, pueden proporcionar buenos resultados comparados con estimaciones previas hasta  $D = 6$ .

Es importante remarcar que los valores del punto de cristalización estimados utilizando cualquiera de las dos estrategias propuestas, decaen exponencialmente con el incremento de la dimensionalidad. El ajuste de datos sugiere que la tendencia que siguen está dada aproximadamente por la función ajustada  $\eta_F(D) = 2.103e^{-0.482D}$ . Con nuestros resultados limitados a  $D = 7$ , no es posible asegurar que esta relación será válida para toda dimensionalidad  $D$  fuera del rango analizado.

Al utilizar esta expresión en los casos de barras rígidas y discos duros ( $D = 1$  y  $2$ ), la función ex-

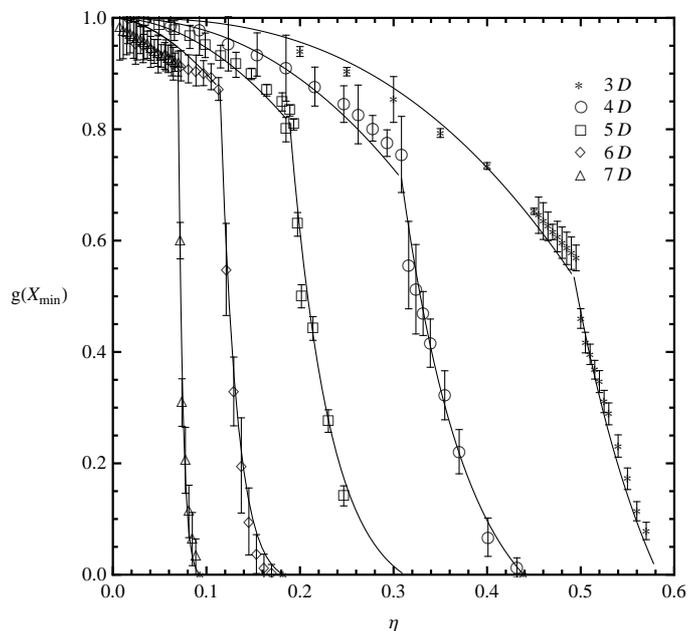


Figura 3.20: Comparación de los resultados numéricos de  $g(X_{min})$  (puntos) con las expresiones (3.12) y (3.13) para  $D=3, \dots, 7$ .

trapola a los valores  $\eta_F(1) = 1.298$ , y  $\eta_F(2) = 0.802$  respectivamente. Estos no corresponden con los valores conocidos ( $\eta_F = 1$  y  $\eta_F = 0.691$ ). Por otra parte, a partir de la intersección de las relaciones (3.12) y (3.13) se obtiene la predicción de los valores  $\eta_F = 1.215$  y  $\eta_F = 0.756$  respectivamente, que aún se encuentran alejados de los valores aceptados. Sin embargo esto no quiere decir que el método sea incorrecto.

Para los casos  $D > 7$  la tendencia de las predicciones está aún bajo discusión y no puede ser considerada como definitiva. Este análisis presenta el panorama básico que deberá ser refinado con resultados numéricos de simulaciones más detalladas y en dimensiones aún mayores.

En el siguiente capítulo se discutirá más a fondo la posible relación física entre los cambios en el primer mínimo de la FDR y la transición de fase en el sistema de esferas duras a través de argumentos geométricos. Con base en estos, se discutirá también la conexión de dichas observaciones con la termodinámica del sistema por medio de la concepto de entropía configuracional del sistema en términos del parámetro  $X_{min}$ .

Tabla 3.8: Presión reducida de coexistencia ( $p_F^*$ ) calculada a partir de la ecuación de estado: Carnahan-Starling para  $D = 3$  y los Padés de Bishop et al. para  $D = 4, 5, 6, 7$

$D$	$p_F^*$		
	Sim. Prev.	AP	RU
3	11.779	11.202	11.668
4	11.418	11.008	11.469
5	14.315	13.433	13.184
6		16.668	17.032
7		22.597	22.157

Tabla 3.9: Puntos de fusión ( $\eta_M$ ) (Por extrapolación de  $p^*$  a la rama cristalina)

$D$	$\eta_M$			
	Sim.	Van Meel [64]	AP	RU
3	0.545	0.545	0.537	0.542
4	0.337	0.337	0.368	0.374
5	0.206	0.206	0.242	0.240
6	0.138	0.138	0.146	0.147
7			0.086	0.085



## Capítulo 4

# Interpretación de los resultados.

*No debe haber barreras para la libertad de preguntar. No hay sitio para el dogma en la ciencia. El científico es libre y debe ser libre para hacer cualquier pregunta, para dudar de cualquier aseveración, para buscar cualquier evidencia, para corregir cualquier error. Mientras los hombres sean libres para preguntar lo que deben; libres para decir lo que piensan; libres para pensar lo que quieran; la libertad nunca se perderá y la ciencia nunca retrocederá.*

Robert Oppenheimer (1904–1967)

En el capítulo anterior, los resultados presentados mostraron evidencia de la conexión entre las propiedades del primer mínimo de la función de distribución radial del sistema de esferas duras con la transición de fase fluido-sólido, donde los diagramas de  $X_{min}$  y  $g(X_{min})$  muestran un cambio que sugiere la estimación del punto de cristalización por métodos empíricos como el desarrollado en el capítulo anterior. Al explorar sistemas de hiperesferas duras, el comportamiento de estos sistemas es análogo al mostrado por el sistema tridimensional. En estos casos se aprecia una transición fluido-sólido que parece indicar que se trata de un fenómeno común de estos sistemas para  $D \geq 3$ . En cambio, como también hemos visto, los sistemas bidimensional y unidimensional presentan comportamientos característicos que no se observan a dimensiones mayores.

En este capítulo plantearemos argumentos que nos pueden dar indicios de la conexión física entre el primer mínimo de  $g(r)$  y la transición de fase. Para esto revisaremos resultados de análisis geométricos de sistema de discos y esferas en los cuales la transición se describe en términos de la formación de jaulas y el atascamiento de partículas. Finalmente, se establece la conexión con la entropía en términos del volumen accesible a las partículas en función de  $X_{min}$ .

### 4.1. El teselado de Voronoi como indicador de orden en el sistema.

En estudios recientes se han buscado formas alternativas de caracterizar la estructura de sistemas a través del teselado de Voronoi, que consiste en dividir el espacio en celdas poligonales, cada una de las cuales contiene una partícula o núcleo. Se definen estas celdas o Poliedros de Voronoi de un núcleo como el poliedro más pequeño formado por los planos perpendiculares que bisectan al vector que une a

la partícula central con sus vecinos. A partir de esta definición, el teselado de Voronoi de un espacio tiene las siguientes propiedades:

- Divide el espacio en polinomios convexos, sin traslape, que cubren todo el espacio.
- Cualquier punto dentro de una celda de Voronoi está más cerca a su correspondiente núcleo que al núcleo de cualquier otra celda.
- Proporciona una definición precisa de vecinos geométricos, como aquellos que comparten una superficie de Voronoi. Además cualquier punto sobre esta superficie es equidistante a los núcleos de ambas celdas.
- En sistemas de coraza dura, las celdas son irregulares a fracciones de empaquetamiento bajas y se vuelven regulares a medida que la densidad se aproxima al máximo empaquetamiento ordenado. De esta forma, las propiedades estadísticas de las celdas sirven para caracterizar la estructura del sistema de aleatoria a regular.

A partir del teselado se pueden determinar estadísticamente la distribuciones de: números de coordinación o número medio de  $n$ -vecinos ( $C_n = \langle c_n \rangle$ ), distancias a los  $n$ -vecinos y número de caras de las celdas. A partir de la definición geométrica de vecinos, se puede establecer la jerarquía de las capas de vecinos alrededor de una partícula arbitraria, que se relaciona con nuestros resultados a través de los máximos de la FDR.

Se define a los primeros vecinos de una partícula arbitraria  $i$  como a sus vecinos geométricos. Denotaremos el número de primeros vecinos como  $c_{1,i}$  que en promedio toma el valor  $C_1$ . Un poco más lejos, encontramos en promedio  $C_2$  segundos vecinos, que corresponden a los primeros vecinos de los primeros vecinos que no entran en la categoría anterior, y así sucesivamente para caracterizar las diferentes capas de vecinos como se muestra en la figura 4.1. Una vez definidas las capas de vecinos, se puede determinar la distribución de distancias de cada uno de ellos.

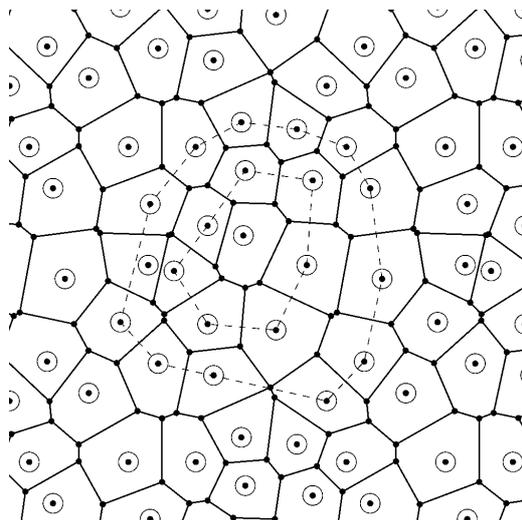


Figura 4.1: Teselado de Voronoi para discos. Las líneas punteadas indican los primeros y segundos vecinos de un disco particular.

#### 4.1. EL TESELADO DE VORONOI COMO INDICADOR DE ORDEN EN EL SISTEMA.51

Recientemente Kumar y Kumaran [101], analizaron las distribuciones estadísticas del teselado de Voronoi para sistemas de discos y esferas duras. Los autores presentaron los resultados de simulación por métodos de Monte Carlo, donde controlando el tamaño de los desplazamientos aleatorios y el porcentaje de aceptación, generaron configuraciones en todo el rango de densidades físicamente accesibles, incluyendo estados densos ordenados o termodinámicos (con métodos NVE Monte Carlo) y estados densos desordenados (con el método Monte Carlo recalentado (AMC)) .

Para el sistema de discos duros y en general para sistemas bidimensionales de tamaño infinito o con condiciones periódicas, un resultado general es que  $C_1 = 6$  exactamente. Este resultado es independientemente de la densidad  $\eta$ , por lo que  $C_1$  no es un indicador de la estructura del sistema. En cambio los números de coordinación  $C_n$  para  $n > 1$  son funciones de la densidad y sí son sensibles a la estructura del sistema. En la comparación con ambos métodos (NVE y AMC) se encuentra que a densidades correspondientes a la fase fluida ( $\eta < \eta_F$ ),  $C_2$  toma el mismo valor independientemente de los parámetros de simulación. Para densidades superiores ( $\eta > \eta_F$ ) se observa que la estructura termodinámica presenta un cambio brusco para tomar el valor correspondiente al de la red hexagonal, mientras que los estados recalentados cambian suavemente hasta alcanzar un estado saturado con valores superiores al del estado termodinámico. Por otra parte, al caracterizar los polinomios de Voronoi, encuentran que en las densidades más altas  $\eta > \eta_F$  en los estados termodinámicos, todas las celdas corresponden a hexágonos (una red hexagonal), mientras que para estados recalentados hay una contribución importante de polígonos de 4, 5, 7 y 8 lados.

En el caso del sistema de esferas duras, la celda de Voronoi correspondiente al arreglo FCC es el dodecaedro rómbico, para el cual los primeros números de coordinación son  $C_1 = 12$  y  $C_2 = 42$ . A diferencia del caso de discos duros, el número de coordinación  $C_1$  sí es sensible a la estructura del sistema. La figura 4.2 extraída de la referencia mencionada, muestra el diagrama de los cambios de  $C_1$  con la densidad para estados termodinámicos y recalentados. En esta gráfica puede notarse el comportamiento similar al de  $X_{min}$  que se muestra en la figura 3.8, donde para la fase fluida  $C_1$  tiene un comportamiento de decaimiento suave a medida que la densidad se incrementa. Una vez que el número de vecinos toma un valor cercano a  $C_1 = 14.5$ , las estructuras generadas con el método NVE comienzan a cristalizar mostrando un descenso brusco que indica la transición finalizando en un valor  $C_1 \simeq 14$  en el máximo empaquetamiento, mientras que en las estructuras generadas con el algoritmo AMC el cambio es suave y finaliza con un valor ( $C_1 \simeq 14.3$ ). Éstas últimas no cristalizan y corresponden a distribuciones aleatorias densas que son comparables a nuestros datos de la rama metaestable.

La diferencia entre el valor esperado para la estructura FCC ( $C_1 = 12$ ) y el resultado estadístico, es atribuido por los autores a una inestabilidad en la estructura de la red FCC, para el cual una pequeña perturbación en la posición de dos partículas puede transformar un vértice de la celda de Voronoi en una superficie. Esto se ve reflejado como la promoción de un vecino secundario en un primer vecino que incrementa el resultado estadístico del teselado de Voronoi.

Para inspeccionar la relación entre los valores  $C_1$  de esta gráfica y nuestras estimaciones de  $X_{min}$ , se generaron las gráficas presentadas en las figuras 4.3 y 4.4, donde hemos relacionado ambas variables.

En la figura 4.3 hemos utilizado los resultados para sistemas desordenados, asumiendo que las simulaciones AMC de Kumar y Kumara generan estados que corresponden a la misma rama fluida metaestable que obtenemos con dinámica molecular en nuestro trabajo. Los valores de esta rama, junto con los correspondientes a estados fluidos a partir de  $\eta = 0.45$  muestran una clara relación proporcional entre ambos parámetros, en particular en la zona de transición al cristal.

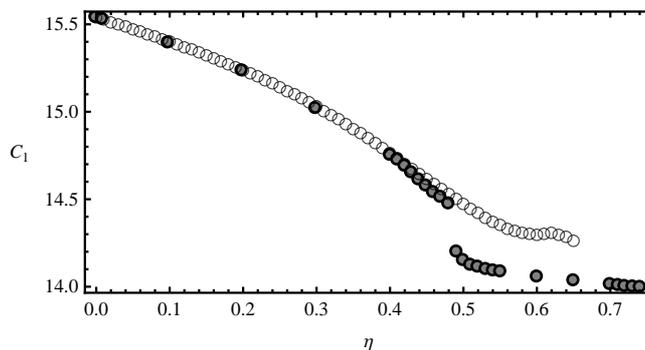


Figura 4.2:  $C_1$  para esferas duras. Los puntos sólidos indican los resultados para simulaciones NVE mientras que los círculos blancos indican resultados para simulaciones AMC (Figura 9 del trabajo de Kumar y Kumaran [101]).

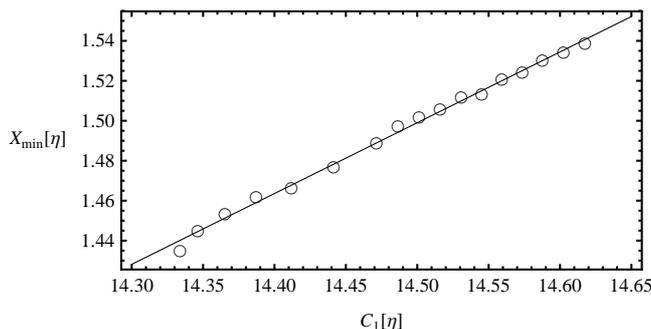


Figura 4.3: Comparación de los valores del número medio de primeros vecinos ( $C_1$ ) obtenidos de la referencia [101] y la posición del primer mínimo de la FDR ( $X_{min}$ ) para estados en las fases fluida y fluida metaestable.

Para comparar los resultados de la rama cristalina tenemos que notar, en la figura 4.2 que el cambio en el comportamiento de los resultados del método NVE ocurre a una densidad ligeramente diferente al punto de transición estimado a partir de nuestros datos. Es por esto que los resultados de la figura 4.4 son comparados tomando como referencia al punto de transición correspondiente, es decir, se ha recorrido el origen de las funciones para centrar los datos en las respectivas estimaciones del punto de cristalización. No obstante las diferencias entre los métodos de simulación (NVE de Kumar y nuestras simulaciones), en la figura se puede apreciar la relación lineal entre ambos parámetros ( $C_1$  y  $X_{min}$ ) en la vecindad del punto de cristalización. Esto indica que el cambio en  $X_{min}$  es proporcional al cambio en el número de primeros vecinos, y que la transición ocurre cuando hay una variación brusca en éste.

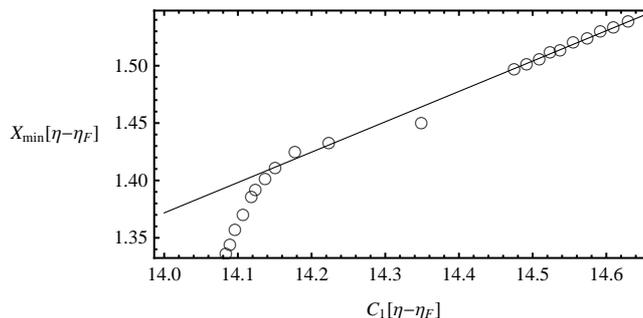


Figura 4.4: Comparación entre  $C_1$  y  $X_{min}$ , para las ramas fluida y cristalina referidos a su respectiva estimación del punto de cristalización ( $\eta_F$ ).

## 4.2. La formación/destrucción de jaulas y estados atascados.

Para aclarar un poco más estas ideas, nos apoyamos en otro estudio de la transición de fase en términos de la geometría del sistema, donde se utilizan los conceptos de teoría de rigidez como la formación/destrucción de jaulas. En un sistema de esferas duras, a medida que se incrementa la densidad del sistema, las partículas se encuentran cada vez más cercanas entre sí, llegando a un punto tal que las partículas quedan encerradas por sus vecinos, de forma que su movimiento queda restringido solamente a una pequeña región del espacio. Este proceso describe la formación de jaulas. En el caso en que el tamaño de la jaula es tal que impide el movimiento de la partícula, se dice que se encuentra atascada. Finalmente, se define el estado atascado como aquel en el cual todas las partículas se encuentran atascadas.

El mecanismo que lleva a la formación de estas jaulas es el que determina cuándo el fluido forma un estado cristalino o uno vítreo según tenga o no una estructura ordenada. Estos conceptos ya han sido utilizados por Kraemer y Naumis [83] para proponer un método que describe de forma aproximada el diagrama de fases de sistemas de discos y esferas duras. Evidentemente, para describir una jaula en el sentido antes mencionado, se requieren los siguientes parámetros: El número de primeros vecinos, y su disposición espacial en referencia a la partícula central.

En el caso más simple a tratar, es el de discos duros con los primeros vecinos a la misma distancia. A partir de estas limitaciones, se pueden explorar los casos en que se forma una jaula. Se requiere un valor mínimo  $c_{1,i} = 3$ , para poder formar una jaula que encierre a la partícula  $i$  y la formación de ésta dependerá de la posición que ocupan los vecinos, y solamente ocurre cuando los vecinos están igualmente espaciados angularmente. En la Figura 4.5, se muestran gráficamente diferentes situaciones que pueden ocurrir, considerando diferentes números de vecinos, diferente distribución angular y separación media a la partícula central.

Siguiendo estas mismas ideas, al partir de un arreglo cristalino hexagonal  $c_{1,i} = 6$ , hay un valor crítico de  $r$  a partir del cual hay configuraciones angulares de los primeros vecinos que abren el espacio suficiente para que el disco central escape.

Conociendo todas las configuraciones posibles, se define la probabilidad de que la  $j$ -ésima partícula

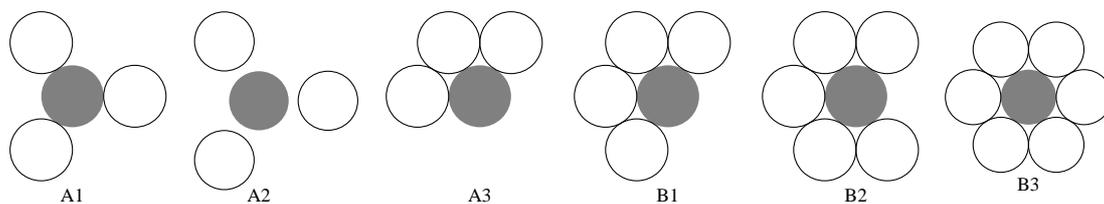


Figura 4.5: Los diagramas A1, A2 y A3 muestran ejemplos de configuraciones tres vecinos. Solamente en configuraciones A1 con vecinos igualmente espaciados, el disco central queda atrapado. En A2, al incrementar el radio de separación a  $r \geq 1.16\sigma$ , la abertura es suficiente para que el disco central escape. En los diagramas A3, B1, B2 y B3 para vecinos a una distancia  $r = \sigma$  y formando una cadena, se necesita al menos 5 vecinos para formar una jaula.

se encuentre encerrada por  $c_{1,i}$  vecinos que se encuentran a la misma distancia media  $\langle r \rangle$  como

$$p_{j,c_{1,i}}(\langle r \rangle) = \frac{\Omega_j^c(c_{1,i}, \langle r \rangle)}{\Omega_j(c_{1,i}, \langle r \rangle)},$$

es decir la fracción de configuraciones angulares que producen encajonamiento respecto al total de configuraciones. Sin entrar en detalles de cómo obtener estas distribuciones, se pueden deducir tres situaciones posibles: *i*)  $p_{i,c_{1,i}}(\langle r \rangle) = 0$  para todas la partículas  $j$ , el sistema se encuentra en la fase fluida, *ii*)  $p_{i,c_{1,i}}(\langle r \rangle) < 1$  puede haber coexistencia entre fluido y sólido, *iii*)  $p_{i,c_{1,i}}(\langle r \rangle) = 1$  para todas las partículas, sin duda el sistema se encuentra en fase sólida. De estas condiciones, dado un valor de  $c_{1,i}$  se encuentra el radio crítico a partir del cual la partícula central puede escapar. De igual forma, dada una distancia  $r$  se determina el número mínimo de primeros vecinos necesarios para formar una jaula. El diagrama resultante de estas dos propiedades permite determinar la fase del sistema. Esta visión geométrica de la formación de jaulas se aplica también al sistema de esferas duras en un esquema más complejo, donde los vecinos se encuentran ubicados en la superficie de una región esférica.

Tomando en cuenta los resultados del teselado de Voronoi y las ideas de formación de jaulas, podemos concluir que el parámetro  $X_{min}$  puede ser interpretado como el radio medio de un espacio esférico que contiene a los centros de los primeros vecinos de una partícula arbitraria. El otro parámetro importante en estas dos descripciones es el número de coordinación  $C_1$ . En el caso de sistemas tridimensionales, este puede ser determinado a partir de los datos de simulaciones de la FDR a través de la definición (3.4), donde  $r_c$  es una distancia de corte que determina el radio límite dentro del cual se encuentran los primeros vecinos. Este se puede elegir por diferentes criterios, como resultados estadísticos del teselado de Voronoi y en particular, el criterio que corresponde a nuestras mediciones: la posición del primer mínimo de  $g(r)$ .

En nuestro caso, hemos modelado la rama cristalina del diagrama de fases partiendo de una red FCC. La densidad del sistema es regulada por medio del diámetro de las partículas, donde el valor máximo corresponde a la situación en la cual las partículas ubicadas en los sitios más cercanos de la red están en contacto. A medida que se reduce el diámetro de las partículas (y en consecuencia la densidad), el espacio libre entre ellas permite que éstas puedan desplazarse alrededor del sitio, hasta que finalmente se llega a un punto tal que, la distribución espacial de los vecinos forma una abertura por la cual la partícula central puede escapar.

Basándonos en estas ideas, el punto de fusión corresponde a la densidad mínima en la cual la estruc-

tura cristalina del sistema se empieza a romper localmente para dar paso a la coexistencia de fases del sistema. En las simulaciones no se observa esto, sino que el sistema preserva la estructura aún por debajo del punto de fusión, en una extensión metaestable de la rama cristalina. La conclusión a la que se ha llegado en años recientes es que estas observaciones se deben al tamaño finito de las muestras [65]. Actualmente en las simulaciones numéricas se están utilizando sistemas conformados por números de partículas del orden de millones [102] y aún no se ha observado la coexistencia de fases espontáneamente. Siguiendo la rama cristalina metaestable hacia densidades más bajas, se llega al punto de cristalización, que marca el límite en el que se rompe completamente la estructura ordenada del sistema. Podemos asociar este cambio al rompimiento total de las jaulas remanentes del sistema, que dan paso al movimiento libre de las partículas, con la estructura que se refleja como la de un fluido.

Al tomar en conjunto estos indicios, junto con la descripción geométrica de la destrucción de las jaulas, el fenómeno puede interpretarse como sigue: Los cambios observados en los parámetros del primer mínimo de la función de distribución radial,  $X_{min}$  y  $g(X_{min})$  cerca del punto de cristalización están directamente relacionados con cambios críticos en la formación/destrucción de jaulas en el sistema. En el trabajo de Kreamer y Naumis [83], se mostró cómo un valor crítico en el número de primeros vecinos, así como el radio crítico pueden definir la formación dinámica de jaulas.

Es muy posible que en sistemas de hiperesferas duras en dimensionalidades  $D > 3$ , ocurra una situación muy similar, tomando en cuenta que en todos los casos examinados en este trabajo, se ha observado un comportamiento análogo. Si bien el análisis geométrico debe hacerse sin lugar a dudas en un contexto mucho más complicado, las ideas básicas deben ser las mismas.

Un problema al considerar la generalización a dimensiones arbitrarias es que no hay una estructura común que genere el máximo empaquetamiento. En el caso de esferas duras, la red FCC maximiza el empaquetamiento y corresponde al caso particular de la red tipo  $D$  en tres dimensiones [89]. Esta red tipo  $D$  también corresponde a la estructura más densa en  $D = 4$  y  $D = 5$ . Para dimensiones superiores, se conocen otras estructuras más compactas que la red tipo  $D$ .

Recientemente, en un trabajo Skoge et al. [65], reportaron que para estados aleatorios atascados, el primer mínimo de la FDR para  $D = 3, 4, 5$  toma un valor cercano a aquel en el que número de coordinación es igual al número de partículas en contacto de la red más densa. Es decir, utilizar  $X_{min}$  como el criterio para determinar el número de coordinación a partir de  $g(r)$  (Ec. 3.4 y sí correspondiente generalización a dimensión arbitraria) es válido a dimensiones  $D > 3$ .

### 4.3. La entropía del sistema en función de $X_{min}$ .

Otro aspecto a discutir sobre los resultados, es la relación entre el comportamiento observado en los parámetros  $X_{min}$  y  $g(X_{min})$  y la termodinámica del sistema. Como se ha mencionado anteriormente, en el sistema de esferas duras la transición fluido-sólido está determinada por razones puramente entrópicas, de forma que examinaremos este potencial termodinámico.

En otro trabajo reciente de Kumar y Kumaran [92], también a partir de resultados estadísticos del teselado de Voronoi, se establece la definición de entropía informática a partir de la distribución de volúmenes libres de las celdas de Voronoi ( $v_f$ ) y plantean la conexión con la entropía configuracional del sistema. Utilizando estos resultados, podemos explorar la relación entre nuestras mediciones de simulación de  $X_{min}$  y la entropía reportada por los autores mencionados.

En el trabajo mencionado, los autores definen la entropía informática para una distribución discreta como  $s_i = K_B \sum P_i \log P_i$ , donde  $P_i$  es el  $i$ -ésimo resultado posible y donde la suma se hace sobre todo el conjunto de posibles resultados. Para la distribución continua  $f(v_f)$ , la entropía informática se expresa como

$$s_i = -K_B \int_0^\infty f(v_f) \log[f(v_f)] dv_f, \quad (4.1)$$

donde en este caso,  $f(v_f)$  es la función de distribución de volúmenes libres  $v_f$  de las celdas de Voronoi. Los autores encontraron que esta distribución puede describirse como funciones de distribución Gamma de dos y tres parámetros ( $2\Gamma$  y  $3\Gamma$ ). Y que uno de ellos actúa como un indicador de la estructura del sistema llamado factor de regularidad  $m$ , que depende de la densidad. En particular para la distribución  $2\Gamma$ , la entropía informática definida al integrar la expresión (4.1), se expresa como

$$\frac{s_I}{K_B} = \log[\bar{v}(1-y)] + \lambda[\phi(m)]. \quad (4.2)$$

Esta es una función del volumen medio de las celdas de Voronoi  $\bar{v}$  y la fracción de empaquetamiento normalizada  $y = \eta/\eta_{CP}$ , el término  $\phi(x)$  se obtiene al agrupar los términos que contienen al parámetro  $m$ , que a su vez depende de  $y$ . Evaluar el caso límite en que las partículas se vuelven puntuales ( $y = 0$ ), permite expresar el exceso de entropía informática respecto a la correspondiente al gas ideal ( $S_I^E = S_I - S_I^0$ ).

Para tratar de establecer la conexión entre la entropía informática y la entropía configuracional definida por Cohen y Grest [103, 104], Kumar y Kumaran proponen que ambas están relacionadas por un factor de escala  $\lambda$ , esto es  $s_V = \lambda s_I$ . De esta forma, el exceso de entropía configuracional para celdas de Voronoi resulta ser

$$\frac{s_V^E}{K_B} = \lambda \log[1-y] + \lambda[\phi(m) - \phi(m_0)], \quad (4.3)$$

donde  $\phi(m_0)$  es un término constante que corresponde a una contribución de gas ideal. Al tomar en cuenta resultados termodinámicos en el límite del sólido denso de esferas duras, los autores identifican el parámetro  $\lambda$  con la dimensionalidad del sistema  $D$ . A partir de las simulaciones (NVE y AMC) y el teselado de los estados generados, determinan numéricamente el parámetro  $m$  en función de la densidad a partir de los resultados estadísticos del teselado de Voronoi, que en conjunto con la ecuación (4.3) producen el diagrama de entropías mostrado en la figura 4.6.

Debe notarse que esta definición no corresponde a la entropía termodinámica. Si consideramos un sistema a temperatura  $T$  compuesto por  $N$  partículas contenidas en un volumen  $V$ , el potencial termodinámico corresponde a la energía libre  $F = U - TS$ . La presión y entropía del sistema se obtienen derivando el potencial respecto al volumen y la temperatura, respectivamente.

En sistemas de coraza dura, la ecuación de estado es usualmente expresada como el factor de compresibilidad en términos solamente de la fracción de empaquetamiento  $\eta$ . Este parámetro se introduce al aplicar la regla de la cadena para hacer un cambio de variable, y expresar la presión como una derivada del potencial respecto a  $\eta$ . Como la energía libre es una propiedad aditiva, se puede expresar directamente la energía libre de exceso por partícula en función de la desviación del factor de compresibilidad respecto al comportamiento ideal ( $Z - 1$ ) y la fracción de empaquetamiento del sistema como

$$f^E = \frac{F^E}{N} = K_B T \int_0^\eta \frac{Z(\eta') - 1}{\eta'} d\eta', \quad (4.4)$$

Como  $Z$  es independiente de la temperatura, el exceso de entropía termodinámica es simplemente

$$\frac{s^E}{K_B} = \frac{f^E}{K_B T}.$$

Por otra parte, podemos proponer una expresión similar a la ecuación (4.3) en la que podamos introducir nuestros datos de simulación. Al tomar en cuenta el espacio esférico de radio  $X_{min}$  definido por  $V_{min} = (4\pi/3)X_{min}^3$ , el producto  $V_{min}(1 - \eta)$  representa el volumen libre medio disponible dentro del espacio  $V_{min}$ . Si definimos una expresión análoga presentada por Kumar y Kumaran para el exceso de entropía configuracional por partícula en términos de la posición del primer mínimo de  $g(r)$  como:

$$\frac{s_m^E}{K_B} = \lambda \log[V_{min}(1 - \eta)/V_0], \quad (4.5)$$

donde el valor del parámetro  $\lambda = 3$  se elige de acuerdo con la constante de proporcionalidad entre el exceso de entropía configuracional y la entropía informática tal y como encontraron Kumar y Kumaran en su trabajo. Al comparar las dos expresiones de la entropía, el parámetro libre  $V_0$  que puede ser identificado como la contribución del gas ideal al evaluar esta definición en límite  $\eta = 0$ .

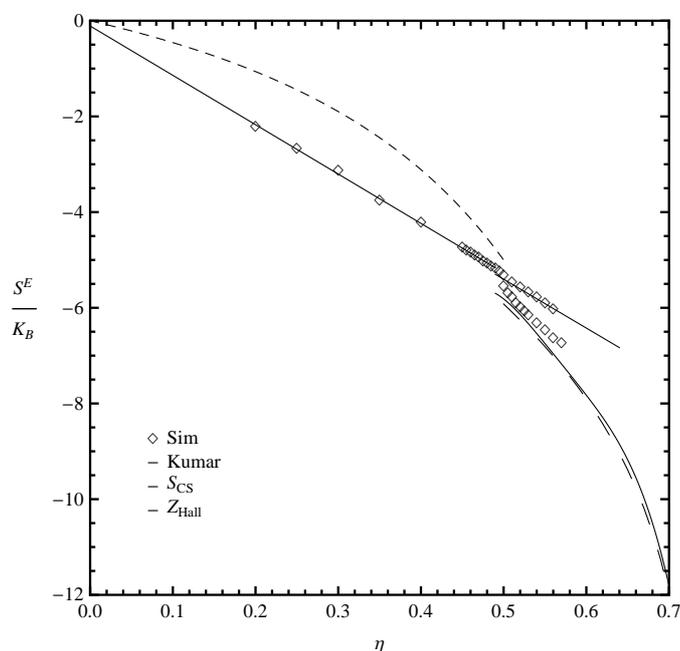


Figura 4.6: Comparación del exceso de entropía en esferas duras calculada a partir de los datos de simulación  $X_{min}$  con la ecuación (4.5), los resultados de estadística de volumen libre en celdas de Voronoi [92] (línea continua) y la expresión para el exceso de entropía termodinámica derivada de la ecuación de Carnahan-Starling  $\frac{S^E}{K_B} = -\frac{\eta(4-3\eta)}{(1-\eta)^2}$  (línea segmentada) y el cálculo numérico correspondiente a la ecuación de estado de Hall para estados cristalinos (línea de segmentos largos), esta última incluye el salto en la entropía debido a la transición de fase  $\Delta s/K_B \sim 0.92$ .

La comparación entre ésta definición aplicable a nuestros datos de simulación de  $X_{min}$ , y los resultados presentados en el trabajo con estadística de Voronoi se muestra en la figura 4.6. En la cual se utilizó el valor  $3 \log(V_0) = 11.1$  para ajustar el desplazamiento vertical de los datos de simulación, y para los que previamente se ha estimado un error relativo menor al 4.5% al considerar las incertidumbres en la localización del mínimo. La gráfica muestra claramente que ambos resultados para la entropía

configuracional están relacionados y que nuestra definición es compatible con la propuesta por Kumar y Kumaran. El diagrama incluye también, el resultado de la entropía termodinámica que se obtiene a partir de las ecuaciones de estado para las fases fluida y cristalina. En la comparación encontramos que: *i)* Las definiciones del exceso de entropía termodinámica y configuracional presentan una diferencia notable a densidades intermedias de la fase fluida. Por definición ambas coinciden en el límite de densidades bajas. Mientras la entropía configuracional decrece casi linealmente, la entropía termodinámica decrece lentamente al principio para después acelerar la tasa de decaimiento. Alcanzando una diferencia máxima aproximadamente en  $\eta = \eta_F/2$ . *ii)* Pasando este punto, la diferencia entre ambas descripciones disminuye a medida que la densidad se acerca al punto de cristalización en el cual parecen coincidir. *iii)* En la fase cristalina ambas definiciones coinciden. Ésto es consistente con el hecho de que en estados atascados en los que las partículas están encajonadas, la principal contribución a la entropía está dada por la entropía configuracional.

De estos resultados podemos asumir, a partir de las figuras 3.8 y 3.9 que los parámetros  $X_{min}$  y  $g(X_{min})$  pueden ser considerados como dos expresiones de la transición fluido-sólido análogas al diagrama entropía-densidad.

En los resultados de Kumar y Kumaran, la entropía muestra un pequeño salto entre el valor que toma el primer estado cristalino metaestable y el último estado de la fase fluida. En la referencia Kumar y Kumaran [92] reportan un valor estimado de  $\Delta s/K_B \sim 0.92$ , el cual podemos traducir como una discontinuidad en el valor de  $X_{min}$  utilizando la ecuación (4.5) y que corresponde a una diferencia esperada  $\Delta X_{min} \sim 0.11$ . Sin embargo, en nuestras simulaciones encontramos que la diferencia en la posición del mínimo entre el estado fluido ( $\eta = 0.49$ ) y el estado cristalino ( $\eta = 0.5$ ) es del orden de  $\Delta X_{min} \sim 0.05$  (ver el recuadro de la figura 3.8), que corresponde a una diferencia aproximada del 3% respecto a los valores medidos. En el diagrama de  $g(X_{min})$ , el salto que se observa durante la transición es más notable (figura 3.9). Sin embargo dada la tendencia rápidamente decreciente de la rama cristalina, al extrapolar los datos a  $\eta = 0.49$  (ecuación 3.13), la estimación también se desvía alrededor del 3% respecto al resultado de la simulación. Ambas estimaciones son pequeñas en comparación con sus respectivas escalas y son del orden de magnitud de las barras de error. Esto sugiere que podemos considerar que los cambios ocurren de forma continua, y obtener una buena estimación del punto de cristalización con el método propuesto. Sin embargo para aclarar esto, es necesario examinar con más detalle el comportamiento en la zona de transición.

En la referencia [92], Kumar y Kumaran utilizan la misma expresión para la entropía configuracional (4.3) tanto para discos ( $D = 2$ ) como para esferas duras ( $D = 3$ ) indicando la dimensionalidad del sistema a través del parámetro  $\lambda = D$ . En nuestra opinión, es muy posible que esta expresión sea aplicable también para sistemas de dimensionalidad superior ( $D > 3$ ) y que la expresión (4.5) pueda ser generalizada a dimensiones arbitrarias (definiendo el volumen de la hipersfera  $V_{min}(D)$  y donde  $V_0$  también es una función de  $D$ ).

$$\frac{s^E(D)}{K_B} = D \log(V_{min}(D)(1 - \eta)/V_0(D)). \quad (4.6)$$

A continuación vamos a comparar nuestros resultados con los de Kumar y Kumaran para el sistema de discos duros. En el caso unidimensional, vamos a discutir el resultado exacto del exceso de entropía que se deriva de la ecuación de estado.

#### 4.3.1. Sistemas unidimensional y bidimensional.

Al aplicar la expresión anterior para el caso  $D = 2$ , tomando nuestros resultados de  $X_{min}$  para discos duros, y compararlo con los datos presentados en el trabajo de Kumar y Kumaran, la gráfica 4.7 muestra

una tendencia similar a la encontrada en el sistema de esferas duras. Nuestros resultados se ajustan a los publicados por Kumar y Kumaran al considerar que el parámetro libre toma el valor  $2 \log[V_0] = 5.4$ .

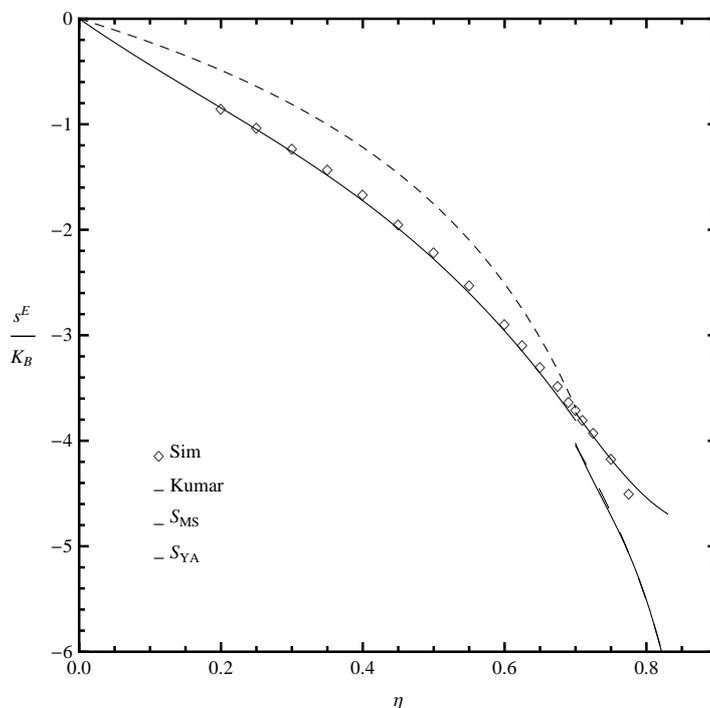


Figura 4.7: Exceso de entropía para el sistema de discos duros  $D = 2$ : Resultados de simulación (puntos), estadística de Voronoi (línea continua) y resultado termodinámico con las ecuaciones de estado de Maeso-Solana[98] ( $\frac{s^E}{K_B} = -\frac{1+A+B}{1-\eta}\eta - (B-1)\log(1-\eta)$ ), con los coeficientes  $A = 0.05833$  y  $B = 0.01267$ ) y Young-Alder[99] para las fases fluida y cristalina.

Como se ha mencionado antes, el teselado de Voronoi da como resultado  $C_1 = 6$  independientemente de la densidad, mientras que  $X_{min}$  presenta el comportamiento decreciente mostrado en la figura 3.14. Por otra parte, los resultados de Kumar y Kumaran para la entropía de discos duros son comparables a los que obtenemos con nuestros datos al aplicar la expresión generalizada (4.6). En la figura 4.7 se aprecia que ambos resultados para la fase fluida concuerdan, sin embargo, a densidades superiores al punto de transición, los resultados de simulación se siguen por la rama metaestable. Por otra parte, la diferencia entre el exceso de entropía configuracional y termodinámica es menor que la observada en el sistema tridimensional.

Adicionalmente, para reforzar nuestra definición del exceso de entropía, podemos examinar el caso unidimensional. Utilizando la ecuación de estado para el sistema de barras rígidas (Ec. 3.9), el exceso de entropía termodinámica del sistema es

$$\frac{s^E}{K_B} = \log(1 - \eta) \quad (4.7)$$

es consistente con la estructura de nuestra expresión para la entropía configuracional (4.6) para  $D = 1$ .

En el capítulo anterior discutimos las propiedades de  $g(r)$  para este sistema y encontramos que  $X_{min} = 2$  en todo el rango de densidades, que correspondería a un valor  $V_{min} = 4$ . Al comparar la expresión exacta (4.3.1) con nuestra expresión (4.6), ambas se igualan cuando  $V_{min} = V_0$ . Solamente en este caso, ambas descripciones de la entropía coinciden en todo el rango de densidades.

Al comparar los casos de esferas y discos duros, se observa que para estados correspondientes a la fase fluida, la diferencia entre las entropías termodinámica y configuracional a densidades moderadas se va haciendo más notable al incrementar la dimensionalidad. De esta forma recalcamos nuevamente, que la entropía que determinamos no es la entropía termodinámica, sin embargo a densidades cercanas al punto de cristalización (para los casos  $D = 2$  y  $D = 3$ ) ambas descripciones parecen coincidir, al igual que lo hacen en la fase cristalina. Se espera que esto ocurra de la misma forma para los sistemas de hiperesferas.

### 4.3.2. Sistemas de dimensión $D > 3$ .

Una vez que hemos comparado nuestros resultados para las dimensionalidades más bajas con resultados conocidos, podemos suponer que la expresión (4.6) es aplicable a dimensiones más altas para estimar el exceso de entropía configuracional en los sistemas de dimensionalidad entre  $D = 4$  y  $D = 7$ . Estos resultados se muestran en las figuras 4.8 y 4.9. Para sistemas de dimensionalidad  $D > 3$  no se cuenta con resultados previos con los cuales hacer una comparación de los resultados de simulación y hasta donde sabemos, no hay una implementación de los algoritmos para hacer un teselado de Voronoi en estos sistemas.

Utilizando las expresiones aproximadas de la ecuación de estado para la fase fluida (3.1) y nuestros ajustes a la rama sólida (3.2), hemos integrado numéricamente la ecuación (4.4) para determinar aproximadamente el exceso de energía libre y con esto, el exceso de entropía termodinámica. Se ha tomado en cuenta un desplazamiento a los resultados de simulación para hacer coincidir los valores correspondientes a las entropías termodinámica y de configuración en el punto de cristalización. Haciendo esto, se determinaron los valores del parámetro libre  $D \log(V_0)$ . Se tomó en cuenta también un salto en la entropía  $\Delta s/K_B$  debido a la transición de fase, al ajustar la curva del exceso de entropía termodinámica para los estados cristalinos a los datos de simulación. Los valores de ambos datos para las dimensiones analizadas se encuentran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros de ajuste al exceso de entropía (los valores de  $\Delta s/K_B$  en dimensiones 2 y 3 corresponden a los valores reportados por Kumar y Kumaran).

$D$	1	2	3	4	5	6	7
$D \log(V_0)$	$\log(4)$	5.4	11.1	16.33	22.67	30.76	36.22
$\Delta s/K_B$	0	0.36	0.92	0.02	0.27	2.03	2.17

En los diagramas de entropía presentados en las figuras 4.8 y 4.9, se puede apreciar un comportamiento similar al mostrado por los sistemas  $D = 2$  y  $D = 3$ . En el caso  $D = 4$  no se observó un salto en la entropía o es lo suficientemente pequeño como para perderse en las incertidumbres de los datos. Para  $D = 5$  ya se observa un pequeño cambio, mientras que para los casos de dimensionalidad más alta, este se hace cada vez más evidente. Esto parece indicar que al incrementar la dimensionalidad, el cambio es progresivo.

En los casos  $D = 6$  y  $D = 7$  se observa otro fenómeno. Mientras que en los casos  $D \leq 5$  la entropía

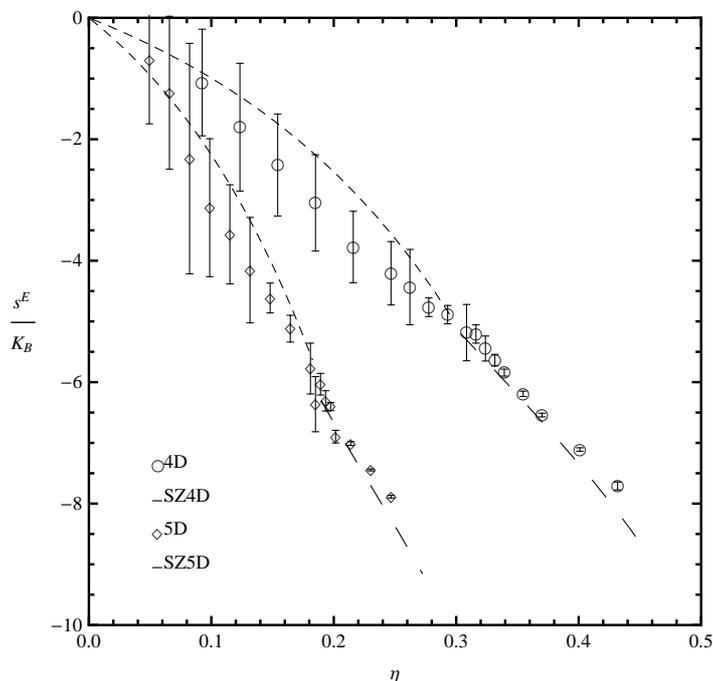


Figura 4.8: Exceso de entropía para los sistemas  $D = 4, 5$ . Con puntos los resultados de simulación del exceso de entropía configuracional y con líneas el exceso de entropía termodinámica determinada con las ecuaciones de estado ( $S(Z4D, \eta)$  y  $S(Z5D, \eta)$ )

configuracional siempre tiene una pendiente negativa, en los casos de dimensionalidad más alta se observa un cambio de pendiente cerca del punto de cristalización, llegando incluso a tomar valores positivos. En los casos de baja dimensionalidad, la entropía configuracional pasa sistemáticamente de ser una función convexa ( $D = 1$ ) a una función prácticamente plana ( $D = 3$ ), un comportamiento es razonable esperar que al incrementar la dimensionalidad la entropía fuera cada vez más lineal, lo que parece cumplirse en los casos  $D = 4$  y  $5$ . Al interpretar esto desde un enfoque termodinámico, si la definición (4.6) correspondiera al exceso de entropía termodinámica, este comportamiento generaría problemas al tratar de reconstruir la ecuación de estado, ya que en esa región no tendría sentido físico. En el análisis anterior, hemos encontrado que nuestra definición coincide con el exceso de entropía definida por Kumar y Kumaran para estadísticas de Voronoi. El comportamiento anómalo también podría atribuirse a efectos del tamaño del sistema. Recordemos que, en el análisis del comportamiento de las propiedades del primer mínimo de  $g(r)$ , hemos notado que si bien la localización de este punto ( $X_{min}$ ) puede determinarse sistemáticamente, la incertidumbre con la que se estima es mucho mayor a la correspondiente a  $g(X_{min})$ , sobre todo a densidades bajas o dimensiones muy altas donde la estructura es menos marcada, sin embargo en este momento no podemos aclarar lo que sucede.

Finalmente, en todos los casos se encontró una buena coincidencia entre el exceso de entropía termodinámica y el valor que obtenemos con nuestros datos de simulación correspondientes a estados ordenados. Esta observación es consistente con los resultados de Kumar y Kumaran y que ambas el exceso de entropía configuracional ya que exceso de entropía termodinámica coinciden en la fase cristalina.

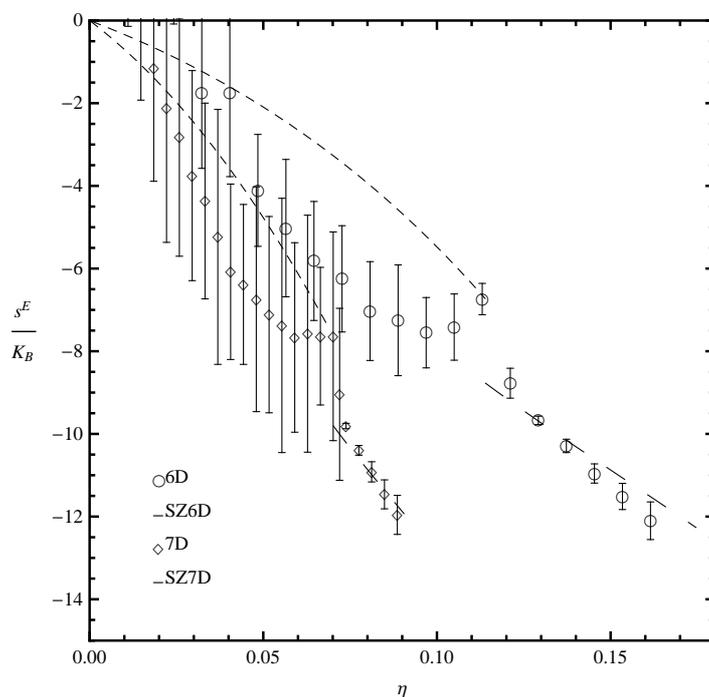


Figura 4.9: Comparación del exceso de entropía para  $D = 6, 7$  (Configuracional y termodinámica.)

Hasta donde se sabe, a dimensiones altas la transición fluido-sólido ocurre como en el caso tridimensional, sin embargo no podemos descartar que aparezcan fases adicionales como lo que ocurre en el sistema de discos duros. La determinación de la entropía termodinámica que se obtiene con la ecuación (refFZ) está limitada por el conocimiento de la función de estado, que excepto para el caso unidimensional y el caso límite  $D = \infty$  solo se conocen de forma aproximada. Desde el punto de vista de la mecánica estadística tampoco se ha desarrollado una expresión precisa para la función de partición, algunos de los resultados se limitan a un sistema de partículas en una red y aún así se obtiene resultados aproximados solamente en las dimensionalidades y densidades más bajas. Los resultados de teselado de Voronoi no están disponibles más allá de  $D = 3$ , sin embargo hemos encontrado evidencia de que nuestra expresión para el exceso de entropía configuracional es equivalente a la de Kumar y Kumaran, con la ventaja de ser más fácilmente aplicable a dimensiones arbitrarias. La información con la que se cuenta es muy limitada incluso en los casos más conocidos (discos y esferas duras).

Indudablemente el trabajo no está terminado. No conocemos la forma de expresar la entropía termodinámica en términos de nuestros parámetros y seguramente la solución a este problema no es sencilla. Hemos llegado tan lejos como hemos podido con la información que contamos y consideramos que el resultado aporta un precedente para sistemas de dimensión  $D > 3$  y que el trabajo seguramente será refinado cuando se cuente con una mayor información del sistema.

Debe tenerse en cuenta también que no en todos los casos, la estructura cristalina utilizada correspon-

de a la red más densa. Por esta razón, los diagramas de los casos  $D = 6$  y  $D = 7$  deben verse modificados en los resultados de la rama sólida metaestable. Finalmente, hasta donde se sabe, a dimensiones altas la transición fluido-sólido ocurre como en el caso tridimensional, sin embargo no podemos descartar que aparezcan fases adicionales como lo que ocurre en el sistema de discos duros. Por estas razones, la extensión a sistemas de hiperesferas es aún un tanto especulativa y en el momento no conocemos un análisis con teselado de Voronoi más allá de  $D = 3$  con cual comparar nuestros datos.

En un trabajo futuro, deberán analizarse más variedad de sistemas, para explorar si el método propuesto para estimar el punto de cristalización, y la definición del exceso de entropía propuesta es aplicable a otros sistemas más sofisticados que puedan ser modelados en términos de una perturbación al modelo de esfera dura.



## Capítulo 5

# Conclusiones.

*Cuando estás solucionando un problema, no te preocupes.  
Ahora, después de que has resuelto el problema, es el  
momento de preocuparse...*

Richard Phillips Feynman (1918–1988)

En el presente trabajo hemos abordado el problema de la transición de fase fluido-sólido en sistemas de esferas y su generalización a hiperesferas duras en dimensiones desde  $D = 3$  y hasta  $D = 7$  a través de simulaciones con técnicas de dinámica molecular, que permiten explorar los estados densos de estos sistemas. Se obtuvieron datos de la termodinámica y estructura del sistema a través de la medición del factor de compresibilidad  $Z$  y la función de distribución radial  $g(r)$  en estados correspondientes a las fases cristalina y fluida. Por completez, se realizó también el análisis de los sistemas unidimensional (barras rígidas) y bidimensional (discos duros) aún cuando presentan comportamientos característicos que los diferencian respecto a los casos  $D \geq 3$ .

El factor de compresibilidad para estos sistemas, ya ha sido ampliamente estudiado y se han propuesto múltiples expresiones para describirlo. En éste caso fue utilizado para validar nuestras simulaciones, comparando los resultados con ecuaciones de estado y resultados de simulación previamente reportados. A pesar de utilizar sistemas de tamaño limitado respecto a otros trabajos aquí mencionados, los datos obtenidos se ajustan muy bien al comportamiento esperado y en todos los casos donde se esperaba una transición fluido-sólido, se encontró la discontinuidad que marca la transición de fase.

Al examinar las propiedades estructurales del sistema de esferas duras y en particular los cambios de la posición  $X_{min}$  y valor de  $g(r)$  en el primer mínimo  $g(X_{min})$  en función de la densidad  $\eta$  del sistema, hemos encontrado un comportamiento que recuerda una transición de fase de segundo orden, con diagramas (Figuras 3.8 y 3.9) en los cuales las ramas correspondientes a las diferentes fases del sistema parecen converger en el mismo punto. De éstos, el diagrama de  $g(X_{min})$  presenta el panorama más claro del fenómeno ya que la diferencia entre las fases del sistema es más marcada.

Estas observaciones nos llevan a proponer un método alternativo para determinar la transición de fase, con el cual no es necesario determinar propiedades termodinámicas del sistema en la coexistencia de fases (como el potencial químico o la energía libre), que no siempre son fáciles de determinar durante la simulación. El método semiempírico propuesto requiere solamente de la medición de un parámetro de la función de distribución radial: el valor de la función en el primer mínimo  $g(X_{min})$ . Una vez que se cuenta con los datos para las ramas fluida y cristalina del sistema, al determinar el punto de intersección de ambas, hemos encontrado que el valor estimado coincide con el punto de cristalización reportado por

diferentes autores. Este comportamiento fue observado también en el caso bidimensional y en los sistemas de hiperesferas analizamos.

Se observó también que el incremento en la dimensionalidad en la FDR, se presenta como una atenuación de  $g(r)$  como indicaron previamente Skoge et al.[65]. El criterio de Truskett [72] para identificar el inicio de la cristalización, basado en los cambios en el primer máximo de  $g(r)$  cerca del punto de cristalización, no es apto para aplicarse en sistemas de dimension  $D > 3$ . El efecto se ve rápidamente atenuado e incluso es muy difícil de apreciar ya en el caso  $D = 4$ , mientras que el criterio que proponemos en este trabajo fue aplicable en todos los casos analizados. La atenuación de la FDR con la dimensionalidad, hace que aún cuando en los casos analizados sea posible determinar el primer mínimo de  $g(r)$ , esto se vuelva cada vez más difícil a medida que se incrementa la dimensión del sistema. La localización del mínimo  $X_{min}$  involucra cada vez incertidumbres más grandes, sin embargo, el valor  $g(X_{min})$  se determina con mejor precisión.

A partir de los diagramas de  $g(X_{min})$ , al aplicar nuestro criterio ajustando numéricamente los datos de simulación para determinar la intersección de las ramas fluida y sólida metaestable, los valores del punto de cristalización estimados a partir de nuestros datos de simulación en dimensiones  $D = 3, 4$  y  $5$ , aproximan muy bien a los valores conocidos, dando elementos que indican que el método reproduce valores correctos. En el caso  $D = 6$  la estimación se encuentra dentro del orden de magnitud respecto a valores previamente reportados, mientras que para  $D = 7$  no hay otras estimaciones. Estos valores deberán ser confirmadas en el futuro con diferentes técnicas teóricas o computacionales. En el caso  $D = 2$  el valor estimado también se aproxima al valor conocido del punto de transición.

Utilizando el método RFA de Rohrman y Santos [66], que reproduce la FDR de la fase fluida en dimensiones impares arbitrarias, hemos propuesto una expresión paramétrica que describe aproximadamente el comportamiento de  $g(X_{min})$  en función de la fracción de empaquetamiento y la dimensionalidad del sistema, que es aplicable también en sistemas de dimensión par. Para la fase cristalina, se propone una parametrización análoga a partir de los datos de simulación. A partir de estas dos expresiones y la condición de intersección entre ambas se deriva una expresión general que proporciona buenas aproximaciones a los valores conocidos del punto de cristalización y permite hacer predicciones resolviendo numéricamente la intersección entre las curvas. Estos resultados también son compatibles con valores reportados con anterioridad.

Un punto a remarcar de nuestros resultados, es la buena precisión en la predicción de los puntos de cristalización obtenidos a pesar de haber utilizado sistemas de pocas partículas, ya que describen muy bien el comportamiento promedio del sistema en comparación con resultados de muestras del orden de millones de partículas. Ya se había notado previamente que por ejemplo para sistemas de dimensión  $D = 7$ , la ecuación de estado puede ser bien reproducida incluso con pequeños conjuntos de partículas ( $N = 64$ ). En las propiedades estructurales, el efecto de incrementar el número de partículas, se refleja en una mejor estadística al calcular  $g(r)$ . Sin embargo, los valores medios de  $g(X_{min})$  parecen ser consistentes en muestras de diferente tamaño. Para tener mejores estimaciones en los efectos de este parámetro y aclarar la conjetura anterior es necesario hacer un análisis más detallado.

La posible conexión física entre el cambio en las propiedades del primer mínimo de la FDR y la transición de fase, se analizó a partir de descripciones geométricas del fenómeno [83, 101, 92]. Se encontró que la transición observada en el diagrama  $X_{min}$  parece indicar el valor crítico en el número de primeros vecinos y su posición promedio respecto a una partícula central, los cuales marcan la destrucción casi en su totalidad de las jaulas en el sistema.

De la misma forma, se pudo establecer la conexión con la termodinámica a través de un análisis de la entropía del sistema. Para esto, hemos tomado como referencia un análisis previo donde a partir de las distribuciones estadísticas del teselado de Voronoi en discos y esferas duras, se propone una expresión para el exceso de entropía configuracional del sistema en términos de las propiedades estadísticas del teselado. Por nuestra parte, hemos propuesto una expresión análoga (Ec. 4.6) en términos del parámetro  $X_{min}$ . Al aplicar esta definición a nuestros resultados numéricos, encontramos que nuestras estimaciones de la entropía coinciden con los resultados de teselado de Voronoi con precisión de un parámetro libre aditivo para los casos  $D = 2$  y  $D = 3$ . El caso unidimensional se trató analíticamente verificandose la coincidencia con la expresión mencionada, para posteriormente aplicarla a los resultados de dimensiones mayores.

Los resultados de Kumar y kumaran [92] mostrados en la figura 4.6, muestran un pequeño salto en la entropía entre el estado fluido y el sólido alrededor del punto de cristalización. Esto se traduce en nuestra descripción en un salto en la posición del mínimo que también se observa en los resultados numéricos. Al estimar la magnitud de los cambios  $\Delta X_{min}$  y  $\Delta g(X_{min})$  en la zona de transición, concluimos que son pequeños respecto al valor medio de  $X_{min}$  y  $g(X_{min})$  en esa región como para poder considerar que los diagramas son continuos y por lo tanto, obtener estimaciones razonables de los puntos de cristalización por el método propuesto. En el caso bidimensional se comportó de forma análoga, donde las diferencias son aún más pequeñas. En cambio, al incrementar la dimensionalidad del sistema, los diagramas de entropía muestran que estos cambios se vuelven apreciables y se incrementan con la dimensionalidad.

La comparación entre nuestros resultados, los de Kumar y Kumaran y el exceso de entropía termodinámica, muestran que en general ambas definiciones del exceso de entropía configuracional no coinciden con el resultado termodinámico, excepto para el caso unidimensional. En sistemas a partir de  $D = 2$ , para estados en la fase fluida, la diferencia es muy marcada a densidades intermedias. Uno de los resultados de Kumar y Kumaran es que, a partir del punto de cristalización ambas expresiones de la entropía parecen coincidir y más aún esta coincidencia se mantiene a lo largo de la rama metaestable del diagrama. Esta última observación la encontramos también en los sistemas de dimensionalidad  $D > 3$ .

Finalmente, cabe mencionar que, a partir de los resultados que hemos obtenido, se abre una serie de interrogantes que deberán ser exploradas más adelante como: Confirmar si el comportamiento de  $X_{min}$  y  $g(X_{min})$  es continuo, con un análisis más detallado en la región de transición en todos los casos que hemos analizado. Hacer un estudio más detallado de la entropía en los sistemas con  $D > 3$ ; Obtener resultados con muestras y sistemas de dimensión aún mayores. Y probar nuestros métodos más allá de los modelos de coraza dura, para ver si nuestro método para estimar el punto de cristalización es aplicable a modelos más sofisticados.



# Apéndice A

## Tablas de datos.

### A.1. Datos de simulación: $X_{min}$ y $g(X_{min})$ .

2D			2D		
$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$
0.2	$1.967 \pm 0.031$	$0.919 \pm 0.016$	0.625	$1.641 \pm 0.081$	$0.464 \pm 0.019$
0.25	$1.944 \pm 0.017$	$0.894 \pm 0.012$	0.65	$1.611 \pm 0.069$	$0.410 \pm 0.012$
0.3	$1.914 \pm 0.022$	$0.862 \pm 0.012$	0.675	$1.599 \pm 0.039$	$0.311 \pm 0.007$
0.35	$1.887 \pm 0.045$	$0.820 \pm 0.012$	0.69	$1.578 \pm 0.029$	$0.251 \pm 0.004$
0.4	$1.854 \pm 0.014$	$0.775 \pm 0.004$	0.7	$1.572 \pm 0.062$	$0.153 \pm 0.006$
0.45	$1.803 \pm 0.017$	$0.726 \pm 0.015$	0.71	$1.564 \pm 0.048$	$0.084 \pm 0.003$
0.5	$1.770 \pm 0.167$	$0.666 \pm 0.014$	0.725	$1.555 \pm 0.018$	$0.036 \pm 0.006$
0.55	$1.727 \pm 0.123$	$0.589 \pm 0.013$	0.75	$1.534 \pm 0.005$	$0.010 \pm 0.002$
0.6	$1.668 \pm 0.116$	$0.513 \pm 0.017$	0.775	$1.488 \pm 0.007$	$0.000 \pm 0.008$

3D			3D		
$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$
0.2	$1.797 \pm 0.051$	$0.940 \pm 0.009$	0.5	$1.451 \pm 0.015$	$0.460 \pm 0.018$
0.25	$1.745 \pm 0.031$	$0.903 \pm 0.008$	0.505	$1.433 \pm 0.013$	$0.417 \pm 0.018$
0.3	$1.696 \pm 0.060$	$0.853 \pm 0.041$	0.51	$1.425 \pm 0.010$	$0.396 \pm 0.018$
0.35	$1.621 \pm 0.018$	$0.793 \pm 0.008$	0.515	$1.411 \pm 0.009$	$0.368 \pm 0.017$
0.4	$1.584 \pm 0.011$	$0.734 \pm 0.006$	0.52	$1.401 \pm 0.007$	$0.347 \pm 0.020$
0.45	$1.539 \pm 0.010$	$0.653 \pm 0.006$	0.525	$1.392 \pm 0.007$	$0.311 \pm 0.020$
0.455	$1.534 \pm 0.041$	$0.646 \pm 0.033$	0.53	$1.386 \pm 0.006$	$0.289 \pm 0.020$
0.46	$1.530 \pm 0.041$	$0.635 \pm 0.033$	0.54	$1.371 \pm 0.005$	$0.231 \pm 0.020$
0.465	$1.524 \pm 0.033$	$0.626 \pm 0.026$	0.55	$1.357 \pm 0.003$	$0.172 \pm 0.019$
0.47	$1.521 \pm 0.022$	$0.616 \pm 0.014$	0.56	$1.344 \pm 0.003$	$0.114 \pm 0.017$
0.475	$1.513 \pm 0.032$	$0.607 \pm 0.027$	0.57	$1.337 \pm 0.003$	$0.079 \pm 0.016$
0.48	$1.512 \pm 0.032$	$0.596 \pm 0.028$	0.5	$1.489 \pm 0.011$	$0.577 \pm 0.006$
0.485	$1.506 \pm 0.031$	$0.586 \pm 0.029$	0.51	$1.477 \pm 0.009$	$0.571 \pm 0.007$
0.49	$1.502 \pm 0.030$	$0.577 \pm 0.029$	0.52	$1.466 \pm 0.006$	$0.559 \pm 0.006$
0.495	$1.497 \pm 0.018$	$0.569 \pm 0.023$	0.53	$1.462 \pm 0.006$	$0.537 \pm 0.008$
			0.54	$1.453 \pm 0.004$	$0.532 \pm 0.008$
			0.55	$1.445 \pm 0.008$	$0.510 \pm 0.005$
			0.56	$1.435 \pm 0.004$	$0.487 \pm 0.004$

4D				5D			
$\rho$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$	$\rho$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$
0.2	0.0617	1.856 ± 0.204	0.985 ± 0.055	0.2	0.0329	1.830 ± 0.140	0.994 ± 0.024
0.3	0.0925	1.784 ± 0.195	0.978 ± 0.046	0.3	0.0493	1.746 ± 0.129	0.987 ± 0.019
0.4	0.1234	1.719 ± 0.213	0.953 ± 0.049	0.4	0.0658	1.714 ± 0.140	0.977 ± 0.018
0.5	0.1542	1.668 ± 0.178	0.934 ± 0.039	0.5	0.0822	1.647 ± 0.188	0.966 ± 0.021
0.6	0.1851	1.619 ± 0.167	0.910 ± 0.059	0.6	0.0987	1.600 ± 0.149	0.951 ± 0.022
0.7	0.2159	1.562 ± 0.116	0.877 ± 0.035	0.7	0.1151	1.578 ± 0.106	0.931 ± 0.020
0.8	0.2467	1.536 ± 0.103	0.845 ± 0.033	0.8	0.1316	1.547 ± 0.110	0.916 ± 0.022
0.85	0.2622	1.522 ± 0.123	0.827 ± 0.053	0.9	0.1480	1.525 ± 0.028	0.899 ± 0.010
0.9	0.2776	1.499 ± 0.029	0.802 ± 0.023	1	0.1645	1.500 ± 0.025	0.870 ± 0.010
0.95	0.2930	1.496 ± 0.025	0.775 ± 0.024	1.1	0.1809	1.467 ± 0.050	0.849 ± 0.016
1	0.3084	1.476 ± 0.087	0.755 ± 0.068	1.125	0.1851	1.435 ± 0.044	0.799 ± 0.022
1.025	0.3161	1.478 ± 0.028	0.556 ± 0.079	1.15	0.1892	1.455 ± 0.021	0.833 ± 0.010
1.05	0.3238	1.461 ± 0.038	0.513 ± 0.080	1.175	0.1933	1.441 ± 0.018	0.808 ± 0.010
1.075	0.3316	1.447 ± 0.012	0.469 ± 0.039	1.2	0.1974	1.437 ± 0.004	0.629 ± 0.021
1.1	0.3393	1.433 ± 0.009	0.416 ± 0.043	1.225	0.2015	1.410 ± 0.003	0.500 ± 0.021
1.15	0.3547	1.410 ± 0.007	0.322 ± 0.044	1.3	0.2138	1.408 ± 0.003	0.442 ± 0.021
1.2	0.3701	1.388 ± 0.005	0.221 ± 0.040	1.4	0.2303	1.390 ± 0.002	0.276 ± 0.020
1.3	0.4010	1.357 ± 0.003	0.067 ± 0.034	1.5	0.2467	1.371 ± 0.001	0.142 ± 0.018
1.4	0.4318	1.324 ± 0.003	0.013 ± 0.018				

6D				7D			
$\rho$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$	$\rho$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$
0.2	0.0161	1.000 ± 0.160	1.000 ± 0.046	0.2	0.0074	2.018 ± 0.212	0.983 ± 0.058
0.3	0.0242	1.874 ± 0.174	0.955 ± 0.038	0.3	0.0111	1.822 ± 0.161	0.976 ± 0.050
0.4	0.0323	1.712 ± 0.183	0.952 ± 0.032	0.4	0.0148	1.741 ± 0.209	0.974 ± 0.040
0.5	0.0404	1.713 ± 0.202	0.944 ± 0.033	0.5	0.0185	1.643 ± 0.184	0.971 ± 0.033
0.6	0.0484	1.608 ± 0.126	0.935 ± 0.034	0.6	0.0221	1.612 ± 0.230	0.968 ± 0.040
0.7	0.0565	1.570 ± 0.149	0.933 ± 0.028	0.7	0.0258	1.590 ± 0.199	0.963 ± 0.038
0.8	0.0646	1.538 ± 0.118	0.918 ± 0.029	0.8	0.0295	1.561 ± 0.170	0.960 ± 0.024
0.9	0.0727	1.521 ± 0.111	0.914 ± 0.027	0.9	0.0332	1.542 ± 0.156	0.956 ± 0.031
1	0.0807	1.491 ± 0.097	0.908 ± 0.025	1	0.0369	1.516 ± 0.199	0.952 ± 0.025
1.1	0.0888	1.484 ± 0.112	0.906 ± 0.028	1.1	0.0406	1.491 ± 0.133	0.945 ± 0.021
1.2	0.0969	1.474 ± 0.058	0.901 ± 0.022	1.2	0.0443	1.482 ± 0.118	0.940 ± 0.022
1.3	0.1050	1.482 ± 0.067	0.894 ± 0.023	1.3	0.0480	1.472 ± 0.167	0.937 ± 0.024
1.4	0.1130	1.512 ± 0.031	0.872 ± 0.020	1.4	0.0517	1.462 ± 0.144	0.932 ± 0.020
1.5	0.1211	1.431 ± 0.027	0.548 ± 0.083	1.5	0.0554	1.455 ± 0.186	0.932 ± 0.024
1.6	0.1292	1.398 ± 0.008	0.329 ± 0.062	1.6	0.0591	1.447 ± 0.135	0.926 ± 0.025
1.7	0.1373	1.376 ± 0.006	0.196 ± 0.085	1.7	0.0628	1.451 ± 0.175	0.923 ± 0.028
1.8	0.1453	1.353 ± 0.004	0.096 ± 0.060	1.8	0.0664	1.450 ± 0.092	0.920 ± 0.016
1.9	0.1534	1.334 ± 0.004	0.037 ± 0.035	1.9	0.0701	1.451 ± 0.152	0.918 ± 0.022
2	0.1615	1.315 ± 0.005	0.014 ± 0.023	1.95	0.0720	1.410 ± 0.086	0.600 ± 0.033
2.1	0.1696	1.298 ± 0.009	0.003 ± 0.015	2	0.0738	1.388 ± 0.003	0.309 ± 0.043
				2.1	0.0775	1.373 ± 0.003	0.205 ± 0.059
				2.2	0.0812	1.359 ± 0.002	0.114 ± 0.047
				2.3	0.0849	1.345 ± 0.002	0.064 ± 0.048
				2.4	0.0886	1.332 ± 0.002	0.033 ± 0.032

**A.2. Datos de la aproximación teórica RFA.**

3D			3D		
$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$
0.05	1.953	0.996	0.43	1.528	0.680
0.075	1.929	0.992	0.44	1.516	0.661
0.1	1.904	0.985	0.45	1.504	0.642
0.125	1.878	0.976	0.46	1.492	0.622
0.15	1.852	0.965	0.47	1.480	0.600
0.175	1.825	0.953	0.48	1.467	0.577
0.2	1.798	0.938	0.49	1.455	0.553
0.225	1.770	0.921	0.50	1.443	0.527
0.25	1.742	0.902	0.51	1.431	0.500
0.275	1.713	0.881	0.52	1.419	0.471
0.3	1.684	0.857	0.53	1.407	0.441
0.325	1.655	0.830	0.54	1.395	0.408
0.35	1.625	0.800	0.55	1.383	0.373
0.375	1.595	0.767	0.56	1.372	0.335
0.4	1.565	0.730	0.57	1.360	0.294
0.41	1.553	0.714	0.58	1.348	0.251
0.42	1.541	0.698			

5D				5D			
$\rho$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$	$\rho$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$
0.1	0.0164	1.875	0.999	1.05	0.1727	1.472	0.849
0.2	0.0329	1.797	0.994	1.075	0.1768	1.466	0.841
0.3	0.0493	1.736	0.987	1.1	0.1809	1.459	0.834
0.4	0.0658	1.687	0.978	1.125	0.1851	1.453	0.825
0.5	0.0822	1.645	0.965	1.15	0.1892	1.447	0.817
0.6	0.0987	1.609	0.95	1.175	0.1933	1.441	0.808
0.7	0.1151	1.575	0.933	1.2	0.1974	1.435	0.799
0.8	0.1316	1.544	0.913	1.225	0.2015	1.429	0.79
0.9	0.148	1.514	0.89	1.25	0.2056	1.423	0.781
1	0.1645	1.485	0.864	1.275	0.2097	1.417	0.771
1.025	0.1686	1.479	0.856	1.3	0.2138	1.411	0.761

7D				7D			
$\rho$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$	$\rho$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$
0.1	0.0037	1.813	0.999	1.4	0.0517	1.471	0.946
0.2	0.0074	1.749	0.999	1.5	0.0554	1.459	0.938
0.3	0.0111	1.703	0.997	1.6	0.0591	1.447	0.931
0.4	0.0148	1.667	0.995	1.7	0.0628	1.436	0.923
0.5	0.0185	1.637	0.992	1.8	0.0664	1.425	0.914
0.6	0.0221	1.61	0.989	1.9	0.0701	1.414	0.905
0.7	0.0258	1.587	0.984	2	0.0738	1.404	0.896
0.8	0.0295	1.567	0.98	2.1	0.0775	1.395	0.886
0.9	0.0332	1.548	0.976	2.2	0.0812	1.385	0.875
1	0.0369	1.53	0.97	2.3	0.0849	1.377	0.864
1.1	0.0406	1.514	0.965	2.4	0.0886	1.368	0.853
1.2	0.0443	1.499	0.959	2.5	0.0923	1.36	0.84
1.3	0.048	1.485	0.952				

9D				9D			
$\rho$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$	$\rho$	$\eta$	$X_{min}$	$g(X_{min})$
0.2	0.0013	1.7469	0.9999	2.2	0.0142	1.5347	0.9969
0.4	0.0026	1.7099	0.9999	2.4	0.0155	1.5221	0.9963
0.6	0.0039	1.6706	0.9997	2.6	0.0168	1.5132	0.9958
0.8	0.0052	1.6428	0.9995	2.8	0.018	1.5052	0.9952
1	0.0064	1.6203	0.9993	3	0.0193	1.4978	0.9946
1.2	0.0077	1.6011	0.999	3.2	0.0206	1.4907	0.9940
1.4	0.009	1.5839	0.9986	3.4	0.0219	1.4839	0.9933
1.6	0.0103	1.57	0.9982	3.6	0.0232	1.4776	0.9926
1.8	0.0116	1.5566	0.9978	3.8	0.0245	1.4715	0.9919
2	0.0129	1.5451	0.9974	4	0.0258	1.4658	0.9912

# Apéndice B

## El método RFA.

En este apéndice se discuten brevemente las ideas generales que se utilizan para obtener de forma aproximada la función de distribución radial  $g(r)$ , en particular la Aproximación por una Función Racional (RFA) en sus versiones estándar y extendida, para posteriormente mencionar el resultado de la extensión del método a dimensiones impares en su versión estándar. El desarrollo completo con los detalles se encuentra en las referencias [44] y [66] respectivamente.

### B.1. RFA aplicado al sistema de esferas duras.

Si se define el funcional

$$G(s) = \mathcal{L}[rg(r)] = \int_0^\infty e^{-rs} rg(r) dr$$

que es la transformada de Laplace de  $g(r)$ , el problema integro diferencial de la ecuación de Ornstein-Zernike se reduce a un problema algebraico. En el método RFA, la forma funcional de  $G(s)$  se expresará en términos de una función auxiliar  $F(s)$  que se aproxima con una función racional que cumple requerimientos como: reproducir la forma exacta de  $g(r)$  a primer orden en la densidad, tener el comportamiento asintótico adecuado y la consistencia termodinámica de la ruta de la compresibilidad

$$K_B T \left[ \frac{\partial \rho}{\partial p} \right]_T = 1 + \rho \int h(r) dr \quad (\text{B.1})$$

y la ruta virial

$$\frac{p}{\rho K_B T} = 1 + 4\eta g(1^+) \quad (\text{B.2})$$

a la ecuación de estado.

A bajas densidades,  $g(r)$  puede ser aproximada por el desarrollo en potencias de la densidad

$$g(r) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n(r) \eta^n$$

de la cual se conocen las expresiones exactas para los términos hasta primer orden solamente. Al trasladar este desarrollo al espacio de Laplace, utilizando las expresiones explícitas de los coeficientes  $g_0(r)$  y  $g_1(r)$ , la transformada de Laplace de  $rg(r)$  se expresa como

$$G(s) = s[F_0(s) + F_1(s)\eta]e^{-s} - 12\eta s[F_0(s)]^2 e^{-2s} + O(\eta^2). \quad (\text{B.3})$$

donde los coeficientes  $F_0(s)$  y  $F_1(s)$  son la transformada de  $g_0(r)$  y  $g_1(r)$  respectivamente. Asumiendo que el desarrollo completo sigue una regla bien definida:

$$G(s) = \sum_{n=1}^{\infty} (-12\eta)^{n-1} s [F(s)]^n e^{-ns} \quad (\text{B.4})$$

la expresión puede extrapolarse a orden arbitrario por la introducción de la función  $F(s)$

$$G(s) = s \frac{F(s)e^{-s}}{1 + 12\eta F(s)e^{-s}}$$

Al considerar las condiciones del comportamiento asintótico de  $g(r)$ , se determina las condiciones que debe satisfacer la función  $F(s)$ . A partir de la transformada de Laplace de la función de correlación total  $H(s) = \mathcal{L}[rh(r)]$  y su desarrollo en potencias de  $s$ , al utilizar la ecuación de Ornstein-Zernike se identifica al término de primer orden con la ruta de la compresibilidad a la ecuación de estado

$$H^{(1)} = \frac{1}{24\eta} \left[ 1 - K_{BT} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial p} \right]_T \right] \quad (\text{B.5})$$

que se obtiene de los coeficientes quinto y sexto del desarrollo de  $F(s)$ . Mientras que por la ruta virial la ecuación de estado está dado por el valor de contacto

$$g(1^+) = \lim_{s \rightarrow \infty} s^2 F(s)$$

El método RFA plantea expresar la función  $F(s)$  como un aproximante de Padé de la forma  $F(s) = P(\nu, s)/P(\mu, s)$ , donde el orden de los polinomios cumplen los requerimientos:  $\nu + \mu \geq 4$  y  $\mu = \nu + 2$ .

### B.1.1. RFA en su versión estándar.

Con la elección mas simple ( $\nu = 1$ ,  $\mu = 3$ ), la aproximación reproduce la solución de la aproximación de Percus-Yevick

$$F(s) = F_{PY}(s) = -\frac{1}{12\eta} \frac{1 + L_{PY}^{(1)}s}{1 + S_{PY}^{(1)}s + S_{PY}^{(2)}s^2 + S_{PY}^{(3)}s^3}$$

donde los coeficientes del Padé se expresan en función de  $\eta$  solamente:

$$\begin{aligned} L_{PY}^{(1)} &= \frac{1 + \eta/2}{1 + 2\eta} \\ S_{PY}^{(1)} &= -\frac{3\eta}{2(1 + 2\eta)} \\ S_{PY}^{(2)} &= -\frac{1 - \eta}{2(1 + 2\eta)} \\ S_{PY}^{(3)} &= -\frac{(1 - \eta)^2}{12\eta(1 + 2\eta)} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

En este caso la ecuación de estado que se obtiene por la ruta virial es

$$g_{PY}(1^+) = -\frac{1}{12\eta} \frac{L_{PY}^{(1)}}{S_{PY}^{(3)}} = \frac{1 + 1/2\eta}{(1 - \eta)^2}$$

mientras que al determinar

$$H_{PY}^{(1)} = \frac{8 - 2\eta + 4\eta^2 - \eta^3}{24(1 + 2\eta)^2}$$

y aplicarlo en la expresión (B.5), se obtiene la ecuación de estado por la ruta de la compresibilidad.

**B.1.2. RFA extendida.**

Considerando el orden siguiente del aproximante de Padé ( $\nu = 2, \mu = 4$ ), la función auxiliar se expresa como

$$F(t) = -\frac{1}{12\eta} \frac{1 + L^{(1)}t + L^{(2)}t^2}{1 + S^{(1)}t + S^{(2)}t^2 + S^{(3)}t^3 + S^{(4)}t^4},$$

la cual introduce dos coeficientes adicionales  $L^{(2)}$  y  $S^{(4)}$ , que se determinan al imponer la condición de consistencia termodinámica. En este caso los primeros coeficientes están definidos como:

$$\begin{aligned} L^{(1)} &= L_{PY}^{(1)} + \frac{12\eta}{1+2\eta}(L^{(2)}/2 - S^{(4)}) \\ S^{(1)} &= S_{PY}^{(1)} + \frac{12\eta}{1+2\eta}(L^{(2)}/2 - S^{(4)}) \\ S^{(2)} &= S_{PY}^{(2)} + \frac{12\eta}{1+2\eta} \left( \frac{1-4\eta}{12\eta}L^{(2)} + S^{(4)} \right) \\ S^{(3)} &= S_{PY}^{(1)} - \frac{12\eta}{1+2\eta} \left( \frac{1-\eta}{12\eta}L^{(2)} + S^{(4)}/2 \right) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

los coeficientes adicionales se determinan a partir de las condiciones

$$g(1^+) = -\frac{1}{12\eta} \frac{L^{(2)}}{S^{(4)}} \quad (\text{B.8})$$

y

$$\begin{aligned} H^{(1)} &= H_{PY}^{(1)} - 6\eta \frac{(\eta-1)^2}{(1+2\eta)^2} [L^{(2)} + 12\eta g_{PY}(1^+) S^{(4)}] \\ &\quad \times [L^{(2)} + 12\eta g_{PY}(1^+) S^{(4)} - \frac{\eta-1}{6\eta}] \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

al evaluar explícitamente alguna de las ecuaciones de estado para imponer la consistencia termodinámica (por ejemplo la de Carnahan-Starling).

En ambos casos, una vez que se tiene la forma explícita de  $F(s)$ , mediante la inversión numérica de  $G(s)$  al espacio de coordenadas se obtiene la función de distribución radial.

**B.2. RFA estándar en sistemas de dimensión impar  $D$ .**

En la generalización del método a otras dimensiones, se sigue un procedimiento análogo al descrito en la sección anterior en un esquema más complejo. Este método se restringe a sistemas de dimensión impar, para los cuales se ha probado que ecuación de Ornstein-Zernike se puede resolver exactamente en la aproximación de Percus-Yevick.

Se define el funcional

$$G(t) = \mathcal{F}_n[g(r)](s) = \int_0^\infty r g(r) \theta_n(sr) e^{sr} dr$$

que es la generalización de la transformada de Laplace  $G(t) = \mathcal{L}[rg(r)](t)$ . Donde  $n = (D-3)/2$  y  $\theta_n$  son los polinomios reversos de Bessel.

Tomando como base el desarrollo del analogía al caso tridimensional, e funcional  $G(s)$  se expresa a su vez en términos de la función auxiliar expresada como un aproximante de Padé:

$$G(s) = \frac{e^{-s}}{s^2} \frac{\sum_{j=0}^{n+2} a_j s^{j-1}}{1 + \lambda \eta \sum_{j=0}^{n+1} a_j \phi_{D-j}(s)} \quad (\text{B.10})$$

donde se ha definido la función

$$\phi_m(s) = \frac{1}{s^m} \left[ \sum_{j=0}^m \frac{(-s)^j}{j!} - e^{-s} \right].$$

y donde  $\lambda = (-1)^{(D-1)/2} 2^{D-1} D!!$  y el coeficiente de orden cero es  $a_0 = (D-2)!!$ .

Al completar extensos desarrollos matemáticos, la determinación de  $G(s)$  se reduce a resolver el conjunto cerrado de  $n+1$  ecuaciones algebraicas definidas por la relación recursiva

$$\mathcal{D}_{2m+1} + \sum_{j=0}^{m-1} \gamma_{2j} \mathcal{D}_{2(m-j)-1} = \frac{a_{2m+1}}{(D-2)!!}, \quad 0 \leq m \leq n \quad (\text{B.11})$$

donde los coeficientes  $\gamma$  y  $\mathcal{D}$  se definen como

$$\gamma_{2m} = \frac{a_{2m+2}}{(D-2)!!} - \mathcal{D}_{2m+2} - \sum_{j=0}^{m-1} \gamma_{2j} \mathcal{D}_{2(m-j)}, \quad 0 \leq m \leq n$$

y

$$\mathcal{D}_l = \frac{1}{l!} - \lambda \eta \sum_{m=0}^{n+1} t_{d-m,l} a_m$$

respectivamente, y donde se define

$$t_{m,j} = \sum_{l=1}^j \frac{(-1)^{l+m}}{(l+m)!(j-l)!}.$$

Este conjunto de ecuaciones se vuelve no lineal a partir de la dimensión  $D = 5$ , aún así se puede obtener soluciones analíticas en los casos  $D = 7$ , a dimensiones superiores la solución puede obtenerse numéricamente solamente.

El sistema de ecuaciones (B.11) genera  $2^n$  soluciones para los coeficientes  $\{a_j\}$ . De estas, solo una solución es físicamente aceptable y es aquella que en el límite  $\eta \rightarrow 0$  corresponde al  $j$ -coeficiente del polinomio inverso de Bessel de grado  $n+1$ .

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} a_j = \omega_{n+1,j}$$

Numéricamente, esto se traduce en coeficientes  $a_j$  reales y con valores ordenados de mayor a menor: ( $a_j > a_{j+1}$ ).

Al aplicar los coeficientes de la solución correcta en la expresión (B.10) y transformarla al espacio de coordenadas,  $g(r)$  queda determinada. Este es el procedimiento numérico que se llevo a cabo para calcular las predicciones RFA en dimensiones  $D = 3, 5, 7$  y  $9$ .

Como en la sección anterior, la versión extendida del método introduce parámetros adicionales que se determinan al especificar una forma particular de la ecuación de estado.

## Apéndice C

# Programación Orientada a Objetos.

La Programación Orientada a Objetos (POO) es un modelo de programación que define los programas en términos de *clases de objetos*, que son entidades que combinan datos (miembros) y procedimientos (métodos). A diferencia de la programación estructurada, en la que los datos y los procedimientos están separados y en la que solamente se definen los tipos básicos de datos (carácter, entero, flotante), en la POO el programador tiene la libertad de definir una *clase de objetos* que contenga cualquier combinación de datos de los tipos básicos, así como las operaciones o procedimientos que se pueden aplicar sobre dichos objetos.

Para aclarar estas ideas, usemos como ejemplo la definición de una clase “*vector tridimensional*” en el lenguaje *C++*. Declaramos la clase en una librería externa al programa principal *vector3D.h*, donde indicamos cuales son los miembros de la clase y en el caso de los métodos, el tipo de los argumentos y el tipo del resultado de cada operación.

```
01  class Vector3D
02  {
03      private:
04          double x1, x2, x3;
05      public:
06          Vector();
07          Vector(double v1, double v2, double v3);
08      //Sobrecarga de operadores
09          Vector operator+ (const Vector& v);
10          Vector operator- (const Vector& v);
11          Vector operator* (const double m, const Vector& v );
12          double operator* (const Vector& va, const Vector& vb);
13      //Funciones
14          double leng(const Vector& v);
15          Vector norm(const Vector& v);
16  };
```

**Declaración de miembros** La línea 4 declara las componentes de la clase, en el caso de un vector, definidas como números flotantes de precisión doble, la línea 3 indica que son del tipo, es decir solamente son accesibles por los elementos de la clase. A partir de la línea 5 se declaran los elementos *públicos*, que son accesibles dentro y fuera de la clase.

**Constructores** En 6 y 7 se declaran las formas de crear e inicializar un vector, ya sea con componentes nulas o componentes específicas.

**Operadores** En las líneas 9 al 12 se declara los operadores que pueden actuar sobre un vector, por ejemplo la suma y resta de vectores. En el caso del operador producto, se utiliza la sobrecarga de operadores al definir dos formas de aplicar (\*) en función de los argumentos: el producto escalar de dos vectores y el producto de un escalar por un vector.

**Funciones** Finalmente en 14 y 15 se declaran dos funciones que se aplican sobre el vector para calcular su longitud y el vector normalizado.

La definición de los métodos de la clase la hacemos en el archivo *vector3D.cpp*, donde por ejemplo, veamos como definimos la sobrecarga del operador \*:

```
Vector operator* (const double m, const Vector& v )
{ // m . V
  Vector vr;  vr.x1 = m * v.x1;  vr.x2 = m * v.x2;  vr.x3 = m * v.x3;
  return vr;
}
double operator* (const Vector& va, const Vector& vb)
{ // V * V
  return va.x1 * vb.x1 + va.x2 * vb.x2 + va.x3 * vb.x3;
}
```

Si bien la POO introduce una serie de ideas nuevas y cambios que deben tomarse en cuenta al diseñar un programa, el uso de éste paradigma de programación tiene ventajas. Algunas de las que encontramos son las siguientes:

**Simplificación del código** Al trabajar con objetos y no con las componentes individuales de este:

	Programación estructurada	POO
Definición	double vx, vy, vz;	Vector v;
Suma de vectores	v3x=v1x+v2x; v3y=v1y+v2y; v3z=v1z+v2z;	v3=v1+v2;

**Ocultación** Al solamente poder interactuar con un objeto a través de sus métodos, las propiedades del objeto están protegidas contra su modificación por quien no tenga acceso a ellas.

**Abstracción** Al trabajar con objetos, podemos operar sobre éstos sin tener que conocer los detalles de cómo se implementan dichas operaciones. Esta propiedad nos permitió extender el ámbito de nuestras simulaciones a sistemas de dimensión hasta  $D = 7$  simplemente cambiando las definiciones de la clase vector, manteniendo el programa principal independiente de la dimensionalidad.

# Bibliografía

- [1] C. D. Estrada and M. Robles. Fluid-solid transition in hard hypersphere systems. *J. Chem. Phys.*, 134:044115, 2011.
- [2] R. W. Zwanzig. High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Non-polar Gases. *J. Chem. Phys.*, 22:1420, 1954.
- [3] J. A. Barker and D. Henderson. What is "liquid"? Understanding the states of matter. *Rev. Mod. Phys.*, 48:587, 1976.
- [4] G. A. Mansoori and F. B. Canfield. Variational Approach to the Equilibrium Thermodynamic Properties of Simple Liquids. I. *J. Chem. Phys.*, 51:4958, 1969.
- [5] G.A. Mansoori, J. A. Provine, and F. B. Canfield. Note on the Perturbation Equation of State of Barker and Henderson. *J. Chem. Phys.*, 51:5295, 1969.
- [6] J. Rasaiah and G. Stell. *Mol. Phys.*, 18:249, 1970.
- [7] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids. *J. Chem. Phys.*, 54:5237, 1971.
- [8] W. van Megen and I. Snook. A hard sphere model for order-disorder transitions in colloidal dispersions,. *Chem. Phys. Lett.*, 35:399, 1975.
- [9] Jixiang Zhu, Min Li, R. Rogers, W. Meyer, R. H. Ottewill, STS-73 Space Shuttle Crew, W. B. Russel, and P. M. Chaikin<sup>1</sup>. Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity. *Nature*, 387:883, 1997.
- [10] U. Gasser. Crystallization in three- and two-dimensional colloidal suspensions. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:203101, 2009.
- [11] V. A. Martinez, G. Bryant, and W. van Megen. Aging dynamics of colloidal hard sphere glasses. *J. Chem. Phys.*, 133:114906, 2010.
- [12] J. M. Montanero, V. Garzo, A. Santos, and J. J. Brey. Kinetic theory of simple granular shear flows of smooth hard spheres. *J. Fluid Mech.*, 389:391, 1999.
- [13] A. Santos and J. W. Dufty. Dynamics of a Hard Sphere Granular Impurity. *Phys. Rev. Lett.*, 97:058001, 2006.

- [14] F. Vega Reyes, V. Garzo, and A. Santos. Granular mixtures modeled as elastic hard spheres subject to a drag force. *Phys. Rev E*, 75:061306, 2007.
- [15] A. Baskaran, J. W. Dufty, and J. J. Brey. Transport coefficients for the hard-sphere granular fluid. *Phys. Rev. E*, 77:031311, 2008.
- [16] L. Berthier and T. A. Witten. Compressing nearly hard sphere fluids increases glass fragility. *Europhys. Lett.*, 86:10001, 2009.
- [17] W. van Meegen and S. M. Underwood. Glass transition in colloidal hard spheres: Measurement and mode-coupling-theory analysis of the coherent intermediate scattering function. *Phys. Rev. E*, 49:4206, 1994.
- [18] I. H. Umar and W. H. Young. Hard sphere structure factors for liquid metals. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 4:525, 1974.
- [19] A. M. Korsunskii, V. E. Sivolap, and A. G. Bondareva. Hard-sphere model and viscosity of liquid metals. *Russian Physics Journal*, 18:422, 1975.
- [20] T. Ishikawa, P. F. Paradis, T. Itami, and S. Yoda. Thermophysical properties of liquid refractory metals: Comparison between hard sphere model calculation and electrostatic levitation measurements. *J. Chem. Phys.*, 47:585, 2009.
- [21] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase Transition for a Hard Sphere System. *J. Chem. Phys.*, 27(5):1208, 1957.
- [22] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in Molecular Dynamics. II. Behavior of a Small Number of Elastic Spheres. *J. Chem. Phys.*, 33(5):1439, 1960.
- [23] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *J. Chem. Phys.*, 31(2):459, 1959.
- [24] W. W. Wood and J. D. Jacobson. Preliminary Results from a Recalculation of the Monte Carlo Equation of State of Hard Spheres. *J. Chem. Phys.*, 27(5):1207, 1957.
- [25] E. G. Noya, C. Vega, and E. de Miguel. Determination of the melting point of hard spheres from direct coexistence simulation methods. *J. Chem. Phys.*, 128(15):154507, 2008.
- [26] M. A. Rutgers, J. H. Dunsmuir, J.-Z. Xue, W. B. Russel, and P. M. Chaikin. Measurement of the hard-sphere equation of state using screened charged polystyrene colloids. *Phys. Rev. B*, 53(9):5043, 1996.
- [27] H. R. Wendt and Farid F. Abraham. Empirical Criterion for the Glass Transition Region Based on Monte Carlo Simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 41(18):1244, 1978.
- [28] R. J. Speedy. On the reproducibility of glasses. *J. Chem. Phys.*, 100(9):6684, 1994.
- [29] M. Robles, M. López de Haro, A. Santos, and S. Bravo Yuste. Is there a glass transition for dense hard-sphere systems? *J. Chem. Phys.*, 108:1290, 1998.

- [30] F. H. Ree and W. G. Hoover. Fifth and Sixth Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks. *J. Chem. Phys.*, 40:939, 1964.
- [31] F. H. Ree and W. G. Hoover. Seventh Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks. *J. Chem. Phys.*, 46:4181, 1967.
- [32] J. Kolafa, S. Labik, and A. Malijevsky. Accurate equation of state of the hard sphere fluid in stable and metastable regions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(2335), 2004.
- [33] S. Labik, J. Kolafa, and A. Malijevsky. Virial coefficients of hard spheres and hard discs up to the ninth. *Phys. Rev. E*, 71:021105, 2005.
- [34] J. Yeo. Metastable dynamics of the hard-sphere system. *Phys. Rev. E*, 52:853, 1995.
- [35] W. van Megen, T. C. Mortensen, and S. R. Williams. Measurement of the self-intermediate scattering function of suspensions of hard spherical particles near the glass transition. *Phys. Rev. E*, 58:6073, 1998.
- [36] J. D. Bernal. *Nature*, 183:141, 1959.
- [37] J. D. Bernal. *Proc. R. Soc.*, 280:299, 1964.
- [38] J. G. Berryman. Random close packing of hard spheres and disks. *Phys. Rev. A*, 27:1053, 1983.
- [39] N. F. Carnahan and K. E. Starling. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.*, 51(2):635, 1969.
- [40] I. C. Sanchez. Virial coefficients and close-packing of hard spheres and disks. *J. Chem. Phys.*, 101:7003, 1994.
- [41] K. R. Hall. Another Hard Sphere Equation of State. *J. Chem. Phys.*, 57(6):2252, 1972.
- [42] M. Robles and M. López de Haro. *Europhys. Lett.*, 62(56), 2003.
- [43] A. Mulero, editor. *Theory and simulation of Hard Sphere fluids and related systems*, volume 753 of *Lecture Notes in Physics 753*. Springer, 2008.
- [44] S. B. Yuste and A. Santos. Radial distribution function for hard spheres. *Phys. Rev. A*, 43(10):5418, 1991.
- [45] A. Trokhymchuk, I. Nezbeda, J. Jirsak, and D. Henderson. hard sphere radial distribution again. *J. Chem. Phys.*, 123:024501, 2005.
- [46] Lewi Tonks. The Complete Equation of State of One, Two and Three-Dimensional Gases of Hard Elastic Spheres. *Phys. Rev.*, 50:955, 1936.
- [47] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. *J. Phys. C*, 5:L124, 1972.
- [48] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. *J. Phys. C*, 6:1181, 1973.

- [49] B. I. Halperin and D. R. Nelson. Theory of Two-Dimensional Melting. *Phys. Rev. Lett.*, 41:121, 1978.
- [50] D. R. Nelson and B. I. Halperin. Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Phys. Rev. B*, 19:2457, 1979.
- [51] A. P. Young. Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions. *Phys. Rev. B*, 19:1855, 1979.
- [52] K. Zahn, R. Lenke, and G. Maret. Two-Stage Melting of Paramagnetic Colloidal Crystals in Two Dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 82:2721, 1999.
- [53] H. L. Frisch, N. Rivier, and D. Wyler. Classical Hard-Sphere Fluid in Infinitely Many Dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 54(19):2061, 1985.
- [54] H. L. Frisch and J. K. Percus. Nonuniform classical fluid at high dimensionality. *Phys. Rev. A*, 35:4696, 1987.
- [55] H. L. Frisch and J. K. Percus. High dimensionality as an organizing device for classical fluids. *Phys. Rev. E*, 60(3):2942, 1999.
- [56] F. H. Ree and W. G. Hoover. On the signs of the hard sphere virial coefficients. *J. Chem. Phys.*, 40:2048, 1964.
- [57] E. Leutheusser. Exact solution of the Percus-Yevick equation for a hard-core fluid in odd dimensions. *Physica A*, 127(3):667, 1984.
- [58] J. P. J. Michels and N. J. Trappeniers. Dynamical computer simulations on hard hyperspheres in four- and five-dimensional space. *Physics Letters*, 104(8):425, 1984.
- [59] M. Luban and J. P. Michels. Equation of state of hard D-dimensional hyperspheres. *Phys. Rev. A*, 41(12):6796, 1990.
- [60] M. Robles, M. López de Haro, and A. Santos. Equation of state of a seven dimensional hard sphere fluid. Percus Yevick theory and molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 120(19):9113, 2004.
- [61] M. Bishop and P. A. Whitlock. The equation of state of hard hyperspheres in four and five dimensions. *J. Chem. Phys.*, 123(1):014507, 2005.
- [62] M. Bishop and P. A. Whitlock. Monte Carlo Simulation of Hard Hyperspheres in Six, Seven and Eight Dimensions for Low to Moderate Densities. *J. Stat. Phys.*, 126(2):299, 2007.
- [63] M. Bishop, N. Clisby, and P. A. Withlock. The equation of state of hard hyperspheres in nine dimensions for low to moderate densities. *J. Chem. Phys.*, 128(3):034506, 2008.
- [64] J. A. van Meel, D. Frenkel, and P. Charbonneau. Geometrical frustration: A study of four-dimensional hard spheres. *Phys. Rev. E*, 79(3):030201, 2009.

- [65] M. Skoge, A. Donev, F. H. Stillinger, and S. Torquato. Packing hyperspheres in high-dimensional Euclidean spaces. *Phys. Rev. E*, 74(4):041127, 2006.
- [66] R. D. Rohrmann and A. Santos. Structure of hard-hypersphere fluids in odd dimensions. *Phys. Rev. E*, 76(5):051202, 2007.
- [67] C. N. Yang and T. D. Lee. Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions. I. Theory of Condensation. *Phys. Rev.*, 87:404, 1952.
- [68] T. D. Lee and C. N. Yang. Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions. II. Lattice Gas and Ising Model. *Phys. Rev.*, 87:410, 1952.
- [69] F. A. Lindemann. *Physik Z.*, 11:609, 1910.
- [70] J. P. Hansen and L. Verlet. Phase Transitions of the Lennard-Jones System. *Phys. Rev.*, 184:151, 1969.
- [71] J. Q. Broughton, G. H. Gilmer, and J. D. Weeks. Molecular-dynamics study of melting in two dimensions. Inverse-twelfth-power interaction. *Phys. Rev. B*, 25:4651, 1982.
- [72] 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. *Phys. Rev. E*, 53:3083, 1998.
- [73] H. Lowen, T. Palberg, and R. Simon. Dynamical criterion for freezing of colloidal liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 70:1557, 1993.
- [74] Moucka and I. Nezbeda. Detection and Characterization of Structural Changes in the Hard-Disk Fluid under Freezing and Melting Conditions. *Phys. Rev. Lett.*, 94:040601, 2005.
- [75] W. G. Hoover and F. H. Ree. Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres. *J. Chem. Phys.*, 49(8):3609, 1968.
- [76] G. Odriozola. Replica exchange Monte Carlo applied to hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 131:144107, 2009.
- [77] A. R. Denton and N. W. Ashcroft. Modified weighted-density-functional theory of nonuniform classical liquids. *Phys. Rev. A*, 39(9):4701, 1989.
- [78] J. F. Lutsko and M. Baus. Nonperturbative density-functional theories of classical nonuniform systems. *Phys. Rev. A*, 41:6647, 1990.
- [79] Xian-Zhi Wang. Mean-field cage theory for the freezing of hard-sphere fluids. *J. Chem. Phys.*, 122(4):044515, 2005.
- [80] Z. Cheng, P. M. Chaikin, W. B. Russel, W. V. Meyer, J. Zhu, R. B. Rogers, and R. H. Ottewill. *Materials & Design*, 22:529, 2001.

- [81] G. Bryant, S. R. Williams, and L. Qian. How hard is a colloidal hard-sphere interaction? *Phys. Rev. E*, 66(6):060501, 2002.
- [82] A. Huerta and G. G. Naumis. Role of Rigidity in the Fluid-Solid Transition. *Phys. Rev. Lett.*, 90:145701, 2003.
- [83] A. S. Kraemer and G. G. Naumis. Use of the cage formation probability for obtaining approximate phase diagrams. *J. Chem. Phys.*, 128:134516, 2008.
- [84] R. Finken, M. Schmidt, and H. Löwen. Freezing transition of hard hyperspheres. *Phys. Rev. E*, 65(1):016108, 2001.
- [85] D. J. González, L. E. González, and M. Silbert. *Mol. Phys.*, 74:613, 1991.
- [86] J. A. van Meel, B. Charbonneau, A. Fortini, and P. Charbonneau. Hard-sphere crystallization gets rarer with increasing dimension. *Phys. Rev. E*, 80(6):061110, 2009.
- [87] L. Lue, M. Bishop, and P. A. Whitlock. The fluid to solid phase transition of hard hyperspheres in four and five dimensions. *J. Chem. Phys.*, 132:104509, 2010.
- [88] L. Boltzmann. Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht. *Wiener Berichte*, 36:679, 1871.
- [89] G. Nebe and N. J. A. Sloane. A catalogue of lattices. <http://www2.research.att.com/~njas/lattices/>.
- [90] S. Bravo Yuste, M. López de Haro, and A. Santos. Structure of hard-sphere metastable fluids. *Phys. Rev E*, 53:4820, 1996.
- [91] P. A. Whitlock, M. Bishop, and J. L. Tiglias. Structure factor for hard hyperspheres in higher dimensions. *J. Chem. Phys.*, 126(22):224505, 2007.
- [92] V. S. Kumar and V. Kumaran. Voronoi cell volume distribution and configurational entropy of hard-spheres. *J. Chem. Phys.*, 123:114501, 2005.
- [93] Lewi Tonks. The Complete Equation of State of One, Two and Three-Dimensional Gases of Hard Elastic Spheres. *Phys. Rev.*, 50:955, 1936.
- [94] Alexandr Malijevskya and Andrés Santos. Structure of penetrable-rod fluids: Exact properties and comparison between Monte Carlo simulations and two analytic theories. *J. Chem. Phys.*, 124:074508, 2006.
- [95] Katherine J. Strandburg. Two-dimensional melting. *Rev. Mod. Phys.*, 60:161, 1988.
- [96] Xinliang Xu and Stuart A. Rice. Liquid-to-hexatic phase transition in a quasi-two-dimensional colloid system. *Phys. Rev. E*, 78:011602, 2008.
- [97] Mariano Lopez de Haro, Andres Santos, and Santos Bravo Yuste. A student-oriented derivation of a reliable equation of state for a hard-disc fluid. *Eur. J. Phys.*, 19:281, 1998.

- [98] M. J. Maeso and J. R. Solana. Instabilities in the equations of state of hard-disk and hard-sphere fluids from the virial expansions. *J. Chem. Phys.*, 99:548, 1993.
- [99] David A. Young and Berni J. Alder. Studies in molecular dynamics. XVII. Phase diagrams for "step" potentials in two and three dimensions. *J. Chem. Phys.*, 70:473, 1979.
- [100] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase Transition in Elastic Disks. *Phys. Rev.*, 127:359, 1962.
- [101] V. S. Kumar and V. Kumaran. Voronoi neighbor statistics of hard-disks and hard-spheres. *J. Chem. Phys.*, 123:074502, 2005.
- [102] M. N. Bannerman, L. Lue, and L. V. Woodcock. Thermodynamic pressures for hard spheres and closed-virial equation-of-state. *J. Chem. Phys.*, 132:084507, 2010.
- [103] M. H. Cohen and G. S. Grest. Erratum: Liquid-glass transition, a free-volume approach. *Phys. Rev. B*, 26:6313, 1982.
- [104] M. H. Cohen and G. S. Grest. Liquid-glass transition, a free-volume approach. *Phys. Rev. B*, 20:1077, 1979.

## Fluid–solid transition in hard hypersphere systems

C. D. Estrada<sup>a)</sup> and M. Robles<sup>b)</sup>

*Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco S/N, Col. Centro 62580 Temixco Mor., México*

(Received 15 February 2010; accepted 4 December 2010; published online 27 January 2011)

In this work we present a numerical study, based on molecular dynamics simulations, to estimate the freezing point of hard spheres and hypersphere systems in dimension  $D = 4, 5, 6,$  and  $7$ . We have studied the changes of the radial distribution function (RDF) as a function of density in the coexistence region. We started our simulations from crystalline states with densities above the melting point, and moved down to densities in the liquid state below the freezing point. For all the examined dimensions (including  $D = 3$ ), it was observed that the height of the first minimum of the RDF changes in an almost continuous way around the freezing density and resembles a second order phase transition. With these results we propose a numerical method to estimate the freezing point as a function of the dimension  $D$  using numerical fits and semiempirical approaches. We find that the estimated values of the freezing point are very close to the previously reported values from simulations and theoretical approaches up to  $D = 6$ , reinforcing the validity of the proposed method. This was also applied to numerical simulations for  $D = 7$  giving new estimations of the freezing point for this dimensionality. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3530780]

### I. INTRODUCTION

Although the study of fluids of hard spheres (HS) in dimensions higher than three is not new,<sup>1–6</sup> it has attracted renewed attention in recent years.<sup>7</sup> This interest is because as we change the dimension, these systems share common properties that may lead to general relations among them and eventually could bring new insights to traditionally difficult problems for two and three dimensional systems.

One of such properties is the fluid–solid transition, which has been widely studied in hard sphere fluids and is known to appear also for hard hypersphere (HHS) fluids. Evidence of this transition found by numerical simulations<sup>3</sup> and theoretical estimations<sup>8</sup> suggests that it preserves the same characteristics of the three dimensional case. Nevertheless, the exact determination of freezing and melting points at any dimension (including two and three) is, at present, not possible. Only using numerical simulations and theoretical approaches is how these values are known with some accuracy.

The freezing point of the HS fluid was first observed and estimated by Alder and Wainright in 1957 using molecular dynamic simulations.<sup>9–11</sup> Since then the problem has been revised using different simulation techniques, ranging from Monte Carlo methods<sup>12–14</sup> to the recent direct coexistence simulations.<sup>14</sup> Also different theoretical approaches have been applied to the same problem, such as mean-field cage theories<sup>15</sup> (MFCT) and density functional theories (DFT),<sup>16–19</sup> in particular, the fundamental measure theory (FMT) by Rosenfeld<sup>20</sup> describes both the fluid and solid phases while keeping the correct limit in the close packing. Another advantage is that, in contrast to other density functional approaches, it does not require the direct correlation

function as an input. All of the above works seem to coincide that freezing occurs at a packing fraction  $\eta$  close to  $\eta_F \approx 0.494$ . This observation has been also confirmed by different experiments with colloidal suspensions of hard-core particles.<sup>21,22</sup>

For HHS fluids at dimensions  $D > 3$ , the information available is so far limited. In 1984, Leutheusser<sup>2</sup> found an analytic solution, using the Percus–Yeick approximation for the HHS problem that allows one to obtain algebraic expressions for the pressure equation of state in odd dimensions. At present such equation of state has been computed only up to  $D = 7$  using the compressibility and the virial routes.<sup>23</sup> Unfortunately, the Percus–Yeick approximation gives no information on the freezing transition and neither do other empirical and semiempirical approximations to the equation of state. Recently, some theoretical approaches have been developed for the prediction of the freezing transition as a function of  $D$ . For example, Finken *et al.*<sup>8</sup> generalized the scaled-particle theory to arbitrary  $D$  for the fluid phase and a cell theory for the crystalline phase to predict a first order freezing transition up to  $D = 50$ . In the same direction Wang,<sup>15</sup> based on an MFCT, has obtained a simple expression for the freezing point as a function of  $D$ . At the moment, a full validation of both predictions based on computational simulations cannot be done because of the lack of results. As far as we know, numerical simulations have been carried out to obtain information on the fluid equation of state for  $D = 4$  to  $D = 9$ ,<sup>3,23–26</sup> but the freezing points have only been estimated for  $D = 4, 5$  (Ref. 3, 27, and 28) and recently van Meel *et al.*<sup>29</sup> provided more accurate estimations up to  $D = 6$ , while for  $D = 7$ ,<sup>23</sup> the phase transition has been reported but its location has not been estimated.

The main purpose of this work is to propose a simple empirical method, based on molecular dynamics simulations,

<sup>a)</sup>Electronic mail: cdea@cie.unam.mx.

<sup>b)</sup>Electronic mail: mrp@cie.unam.mx.

to estimate quantitatively the freezing and melting point for HHS fluids. Our proposal focuses on the changes in the radial distribution function (RDF) when a fluid–solid transition takes place. For  $D = 2$  and  $D = 3$  it is well established that the RDF must contain relevant information on the structural precursors of freezing,<sup>30</sup> and therefore, an empirical parameter defined on the basis of the changes in shape could be used to find the freezing point with some accuracy. Some empirical rules have been previously proposed for three dimensional fluids, like the Hansen–Verlet crystallization rule,<sup>31</sup> based on the height of the first peak of the static structure factor. Also in 1978 Wendt and Abraham<sup>32</sup> used the changes in the structure of the second peak in the RDF for metastable states to define a parameter that could allow them to estimate the glass transition density. Actually the properties of the second peak of the RDF as density increases are directly related with the crystallization processes and the appearance of a shoulder on it is considered as a signature of the fluid–solid transition. The study of such changes for fluids at higher dimensions may give some criteria to estimate the freezing point on them, nevertheless as dimensionality increases, the oscillation of  $g(r)$  gets significantly damped,<sup>27,33</sup> and, hence, the characteristic shoulder of the second peak becomes difficult to appreciate. Based on this idea, we decided to use the properties of the first minimum of the RDF instead, to find the freezing point for  $D > 3$ .

The work is organized as follows: in Sec. II a review of the fluid–solid transition is included, as well as new molecular dynamics numerical simulations for the HS system at packing fractions close to and between the freezing and the melting points. This allows us to define and validate the method we will later generalize to find the freezing and melting points of HHS systems for  $D > 3$ . In Sec. III we report the results obtained with that numerical proposal for dimensions  $D = 4, \dots, 7$ . A discussion of the obtained results is included in Sec. IV and the paper is closed with a summary of the results and further conclusions in Sec. V.

## II. FLUID–SOLID TRANSITION IN THE HARD SPHERE SYSTEM

The HS system is defined as a set of  $N$  identical molecules interacting with the hard-core potential:

$$U_{\text{HS}}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & r_{ij} < \sigma \\ 0 & r_{ij} \geq \sigma \end{cases}, \quad (1)$$

where  $\sigma$  is the diameter of the spheres.

Is well known that, because of the form of the interaction, the compressibility factor of the HS fluid:  $Z = PV/NK_B T$  (where  $P$  is the pressure,  $N$  is the number of particles,  $V$  is the system volume,  $T$  is the temperature, and  $K_B$  is the Boltzmann constant) can be written as a function of only one variable, either the reduced density  $\rho = N\sigma^3/V$  or the packing fraction  $\eta = \rho V_{\text{sph}}$ , with  $V_{\text{sph}}$  as the volume of a unit diameter sphere. For a three dimensional HS fluid the volume of the unitary sphere is simply given by  $V_{\text{sph}} = \pi/6$ .

The phase diagram can be reduced to only two stable phases: fluid and crystal, defined completely by the freezing

TABLE I. Estimated values of the freezing  $\eta_F$  and melting  $\eta_M$  packing fractions as well as the coexistence pressure for the HS system.

	$\eta_F$	$\eta_M$	$P_F^*$
MD (Ref. 11)	0.494	0.545	
MC (Ref. 13)	0.494	0.545	11.7
NpT, NpNAT (Ref. 14)	0.487	0.545	11.54
VSNVT (Ref. 14)	0.491	0.544	11.54
MWDA (Ref. 18)	0.476	0.542	10.1
GELA (Ref. 19)	0.495	0.545	11.9
Expt. (Ref. 22)	0.494	0.545	
This work	0.488	0.545	10.95

and melting packing fractions,  $\eta_F$  and  $\eta_M$ , respectively. With some accuracy it is possible to say that these packing fractions are located at  $\eta_F = 0.494$  and  $\eta_M = 0.545$  (see Table I), respectively.

The pressure equation of state as a function of  $\eta$  draws a stable fluid branch and extends up to the freezing point, where the freezing pressure remains constant up to the melting point. At this point, the crystal branch appears extending up to the close packing density ( $\eta_{\text{CP}} = \pi/3\sqrt{2}$ ). Compressing the hard sphere fluid beyond the freezing point but preventing crystallization, the system may enter into a metastable fluid branch. It has also been widely studied and it is known to drive the fluid phase to a supercooled liquid like states and undergo a glass transition.

The freezing transition implies qualitative and quantitative changes in the structural properties, that may be observed in the RDF. One characteristic effect observed in the HS fluid, is the appearance of a shoulder in the second peak for dense fluid states close to the freezing point, which is associated with the formation of local crystalline regions.<sup>30</sup> Another, perhaps less examined feature, is a change in the width and the depth of the first minimum, that could be related with the cage effect produced by the local crystalline order.

Our proposal here, is to examine using molecular dynamics simulations the changes in the first minimum of the RDF with the purpose of defining a method to measure, with reasonable accuracy, the freezing point in the three dimensional HS fluid. We believe that numerically this procedure may be simpler and more accurate than a method based on the evolution of the shoulder of the second peak. In addition this could also be simple to extend to hard hypersphere fluids at arbitrary dimensions.

### A. Simulation details

In order to design a general simulation procedure common to HS and HHS, we decided to start examining the three dimensional system, simulating states in the crystal branch from dense crystal to dense fluid phase. The positions of spheres were set initially in a face centered cubic (FCC) structure with periodic boundary conditions and initial velocities chosen from a Maxwell–Boltzmann distribution. To establish a balance among simulation time and reliability of averages, we set the initial positions in an FCC crystal of  $6 \times 6 \times 6$  unitary cells, giving a total of 846 particles. Since the number of particles and simulation volume cell are fixed, the

diameter was used to change the packing fraction and, therefore, the density. In addition, in this particular case, for comparison purposes we have used previous simulations for the metastable fluid branch which use 3951 particles in dense random packed states.<sup>34</sup>

Based on the algorithm of Alder and Wainwright<sup>10</sup> to simulate the hard spheres fluid we performed event-driven molecular dynamics simulations, moving the system in successive collisions. The equation of state was measured computing the compressibility factor through the mean virial forces, given by the change on momentum at collision, as:

$$\Xi = -\frac{1}{N\langle v^2 \rangle t} \sum_{c=1}^{N_c(t)} \vec{r}_{i,j} \cdot \Delta \vec{v}_i, \quad (2)$$

which is related to the compressibility factor through  $Z = 1 + \Xi$ . In Eq. (2)  $N$  is the number of particles,  $\langle v^2 \rangle$  is the mean square velocity,  $t$  is the time,  $N_c(t)$  is the total number of collisions at  $t$ ,  $\vec{r}_{i,j}$  is the vector joining the center of the colliding particles  $i, j$ , and  $\Delta \vec{v}_i$  is the change in velocity of particle  $i$ . For the structural properties, RDF was obtained through the standard procedure by determining the mean number of particles at a distance between  $r$  and  $r + dr$  away from one of them, averaging over all particles and events.

In order to obtain equilibrium properties, before the final simulation a stabilization stage was performed, where the system is left to reach the equilibrium ageing by one hundred thousand collisions and verifying that the change in the mean virial forces reaches a stable mean value. Once the system is stable the final configuration was taken as the initial condition for the true simulation. The final simulation stage was proposed to take averages of 100 000 collision steps.

## B. Equation of state, structural properties, and the phase transition

The simulation results for the three dimensional case were validated using some analytic approaches for each branch. For the states in the fluid and metastable fluid phases we compared with the Carnahan–Starling equation of state.<sup>35</sup> The crystal phase was approached with the Hall equation<sup>36</sup> and for the glassy state we used the free volume approach from Speedy.<sup>37</sup> As can be seen in Fig. 1, numerical results are in good agreement with analytic equations, giving enough evidence that the simulation program is working properly. Although the used equations correspond to simple empirical expressions, they provide a good approximation to the general behavior of the system. Recent efforts by Bannerman *et al.*<sup>38</sup> have been made in order to obtain a new and more accurate equation of state, also compatible with the known high order virial coefficients. This reference also provides recent accurate compressibility data from simulations with large systems of about  $10^5$  and  $10^6$  particles, which are compatible with our simulation data (see Fig. 1).

It is worth to mention that, from the same figure, it is possible to note that molecular dynamics drive the system from stable crystal to metastable crystal states for densities below the melting point. Such states are reproducible under the same

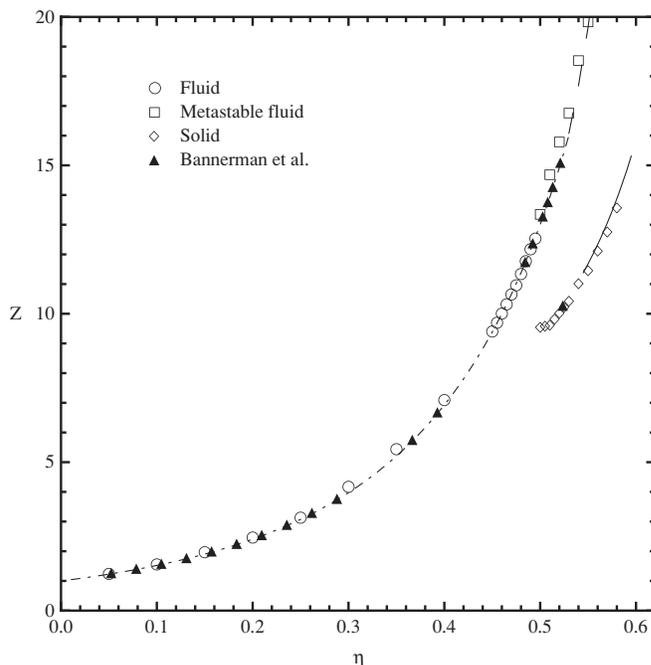


FIG. 1. Compressibility factor  $Z$  for the hard sphere system. The chosen simulation states for each phase are denoted by circles (fluid), squares (metastable states), and diamonds (crystal), simulation results by Bannerman ( $\blacktriangle$ ) and the lines denote the equations of state: Carnahan–Starling (dotted-dashed) (Ref. 35), Speedy (dashed) (Ref. 37), and Hall (continuous) (Ref. 36).

simulation conditions, and the error bars which lie within 1% were not included to avoid overcrowding.

Also for validation purposes the RDF was measured directly from simulations and compared with predictions from the rational function approximation (RFA) method proposed by Yuste and Santos.<sup>39</sup> To compare with our simulations we used the Carnahan–Starling equation of state as input in the RFA scheme, predicting with excellent agreement the RDF's in the fluid phase but losing accuracy close to the freezing point.

Figure 2 shows some results for the RDF in the fluid, metastable, and solid phases. For states just below the freezing point ( $\eta = 0.47$ ), the simulated RDF shows the characteristic shoulder on the second peak, indicating the rising of preceding structures of crystallization. Finally, in the crystalline phase the RDF shows the rise of the peaks corresponding to the FCC structure, in such a way the simulations are giving expected results which can be used for more detailed analysis.

## C. The RDF analysis

The shape of the second peak of the RDF close to the freezing transition has been used in the prediction or analysis of fluid–solid transitions.<sup>30,32</sup> Nevertheless, the changes of the first minimum in the freezing transition, as far as we know, has not been deeply examined and can also carry important information.

To measure the position of the first minimum from our simulation results, which we defined located at position

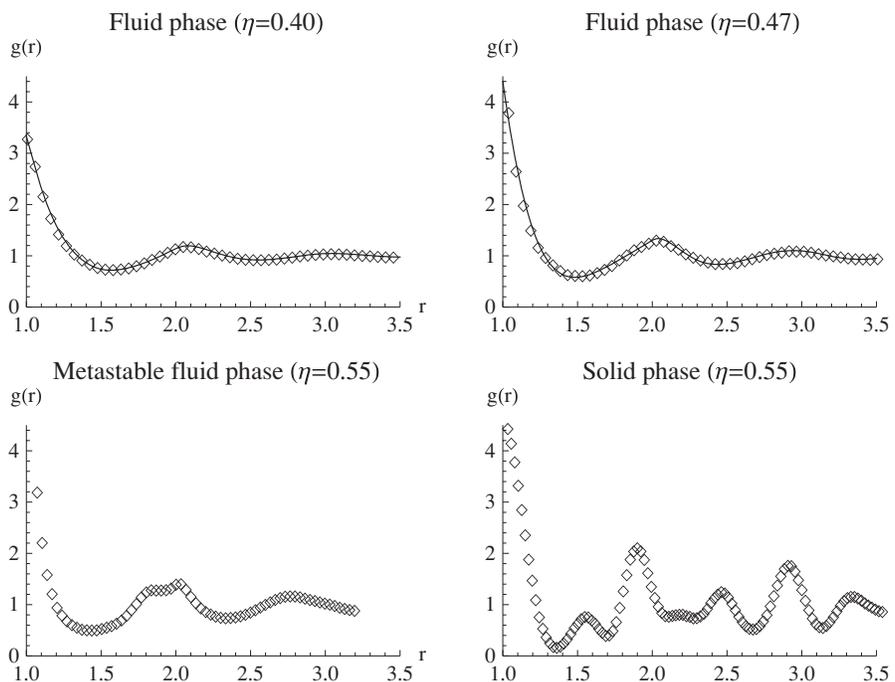


FIG. 2. Simulation (points) and theoretical (line) radial distribution function for densities corresponding to fluid, solid, and metastable states.

$r = X_{\min}$  and with depth  $g(X_{\min})$ , we decided to fit the first minimum of the RDF with a polynomial function  $f(x)$  of the form:

$$f(x) = \frac{a_0}{x^2} + \frac{a_1}{x} + a_2 + a_3x + a_4x^2 + a_5x^3, \quad (3)$$

to determine the coefficients  $a_i$  by least squares and to obtain the minimum by solving the equation  $f'(X_{\min}) = 0$ . The mean values of  $X_{\min}$  and  $g(X_{\min})$  were associated with the values obtained from for the final averaged RDF. The error bars were obtained computing the mean square difference between the instantaneous (at a time step, averaging only over particles) and the mean values in a sample of the last 1000 configurational states.

Recently, using the short and long range asymptotic behavior from the Percus–Yevick approximation, Trokhymchuk *et al.*<sup>40</sup> derived an accurate analytical equation for  $g(r)$ , and the parametrized relations

$$X_{\min} = 2.0116 - 1.0647\eta + 0.0538\eta^2, \quad (4)$$

$$g(X_{\min}) = 1.0286 - 0.6095\eta + 3.5781\eta^2 - 21.3651\eta^3 + 42.6344\eta^4 - 33.8485\eta^5, \quad (5)$$

for the location of the minimum in the range  $0.1 < \eta < 0.47$ . These expressions were derived only for  $D = 3$ .

The simulation results for  $X_{\min}$  and  $g(X_{\min})$  are presented as functions of the packing fraction in Figs. 3 and 4. For comparison, we have included the predictions derived from the RFA method and Trokhymchuk's expressions represented with continuous and segmented lines in both figures. Although the RFA predictions for  $X_{\min}$  are reasonably accurate while expression (4) shows a better agreement, the result for  $g(X_{\min})$  is remarkable because the simulation data

coincides with both the RFA theory and expression (5) for the whole fluid branch from low densities to the freezing point. Beyond the freezing point, the simulation data split into two, showing a clear difference between the metastable fluid and the metastable crystal branches resembling a second order phase transition. It is important to remark that this change in  $g(X_{\min})$  may not be strictly interpreted as signaling a second order phase transition in a thermodynamic sense, i.e., equality

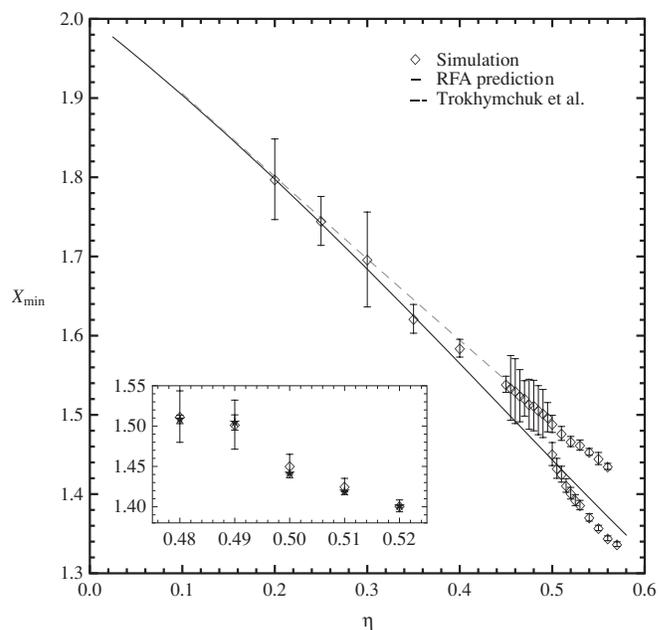


FIG. 3. Comparison for the position of first minimum  $X_{\min}$  of RDF for the hard sphere systems. The continuous line is the result from the RFA method and the dashed line is the Trokhymchuk *et al.* expression given in Eq. (4). Diamonds ( $\diamond$ ) represent our simulation results with 864 particles, and in the inset stars ( $\star$ ) correspond to 2048 particles.

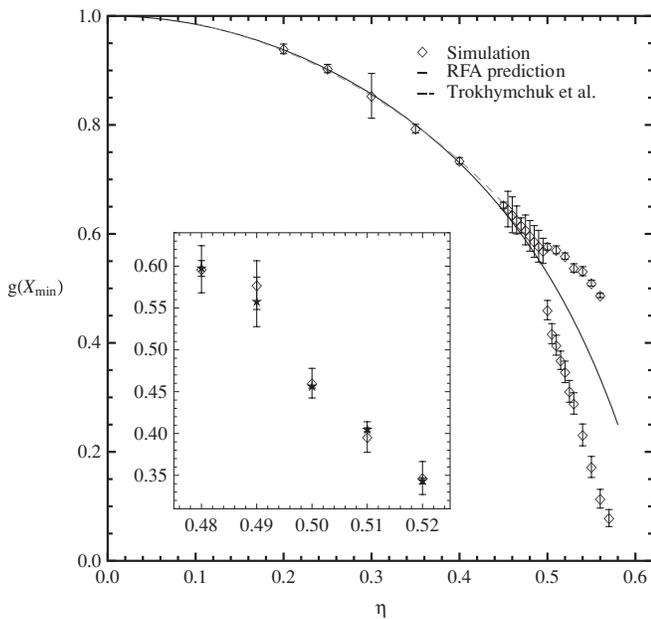


FIG. 4. Behavior of the value  $g(X_{\min})$  with packing fraction for hard spheres: from the RFA method (continuous line), Trokhymchuk *et al.* expression given in Eq. (5) (dashed line), and simulation data for 864 ( $\diamond$ ) and 2048 particles ( $\star$ ).

of pressure and chemical potential in both phases. However, since for hard-core systems the phase transition is purely entropic, one would expect that the changes in structure, such as the one present in  $g(X_{\min})$  may indeed have a bearing on it. Therefore, we assume that the changes on the mean value of  $X_{\min}$  and, in particular,  $g(X_{\min})$  are good indicators for the freezing transition, and that the freezing point can be estimated using interpolation techniques on any of them. However, the use of  $g(X_{\min})$  looks better for that purpose, because the data show a cleaner aspect.

We also studied the influence of the system's size by the inspection of the changes on measurements of  $X_{\min}$  and  $g(X_{\min})$  for a 2048 particles with respect to the 864 particles system. Since the results obtained with 864 particles seems to reproduce well the theoretical estimations in the fluid branch, we choose to increase the system size for selected densities in the metastable crystalline branch, which is as well the most important for our purposes. The comparison is shown in the insets of Figs. 3 and 4, there we observed a maximal deviation of 2% on the mean value and a decrease in the error bars as we increase the number of particles more than double. Then we conclude that the shape obtained for both parameters will remain almost the same with an important raise in the particle number.

To estimate the freezing point from the simulation data, as a first approximation, we fit the simulation data of  $g(X_{\min})$  with two second order polynomials for the fluid and the metastable solid branches. The intersection between these polynomials gives an estimation of the freezing point ( $\eta_F$ ). From the equations of state for fluid states, the corresponding coexistence reduced pressure is computed as  $p_F^* = \eta_F Z(\eta_F) / V_{\text{sph}}$  and the extrapolation to the crystalline states determines the melting density  $\eta_M$ . These results were com-

pared with previously reported values in Table I, showing that although the estimation is rough the technique gives comparable results.

From this analysis we conclude that:

- (1) Our simulations reproduce the stable branches of the phase diagram, as well as the metastable branches.
- (2) The RFA predictions for the position of the first minimum give, compared with simulations, good qualitative and quantitative results for the fluid phase up to the freezing point. Beyond this point, it is not compatible with the metastable branches.
- (3) The analysis of the behavior of the first minimum on the RDF and the reasonable agreement of the estimated values with previous known results, suggest that these properties can be used to estimate the freezing point in an empirical way.

In the next section we will discuss an extension of the numerical method, to approximate the freezing point for systems at higher dimensions, examining the first minimum in the RDF of HHS from four to seven dimensions, focusing on a quantitative analysis for the value  $g(X_{\min})$ .

### III. THE EXTENSION TO THE CASE OF $D$ DIMENSIONAL HARD HYPERSPHERE

Based on the computational algorithm to simulate the hard sphere system,<sup>10</sup> we made an extension to the  $D$ -dimensional hard hypersphere systems following the same simulation technique used by Michels and Trappeniers<sup>3</sup> for  $D = 4$  and  $D = 5$ . The computational code was designed to be extended to any dimension just by changing a library, which includes all mathematical operations that depend on dimension. In this way the program use exactly the same dynamics on multidimensional spaces.

For an arbitrary dimension  $D$ , the generalization of the reduced density of a collection of hyperspheres of diameter  $\sigma$  is defined as  $\rho = N\sigma^D / V$  and allows us to define a generalized packing fraction by  $\eta = \rho V_{\text{sph}D}$ , where  $V_{\text{sph}D}$  is the volume of a hypersphere of unit diameter, which is given by:

$$V_{\text{sph}D}(\sigma = 1) = \frac{(\pi/4)^{D/2}}{\Gamma(1 + D/2)} \sigma^D,$$

where  $\Gamma$  denote the usual gamma function.

The simulation box used for all numerical experiments is an hypercube of side  $L$  with periodic boundary conditions and volume  $V = L^D$ . To start from a crystalline state we choose to divide the simulation hypervolume in  $N_c$   $D$ -type primitive hypercells of side  $l$  in each direction, such that  $V = (N_c l)^D$ . For a  $D$ -type lattice, the primitive hypercell contains  $N_D = 2^{D-1}$  spheres, and therefore, the number of particles in the simulation box as a function of  $N_c$  and  $D$  is  $N_p = 2^{D-1} N_c^D$ . In Table II we present the explicit numbers of particles in the simulation box for dimensionality between three an seven and  $N_c = 1$  to  $N_c = 4$ . Under this scheme the growth in the number of particles is geometrical, and do the simulation very costly as the primitive cells and dimensionality increase.

TABLE II. Number of particles in a  $D$ -type lattice as a function of the dimensionality  $D$  and the hypercubic cell size  $N_c$ .

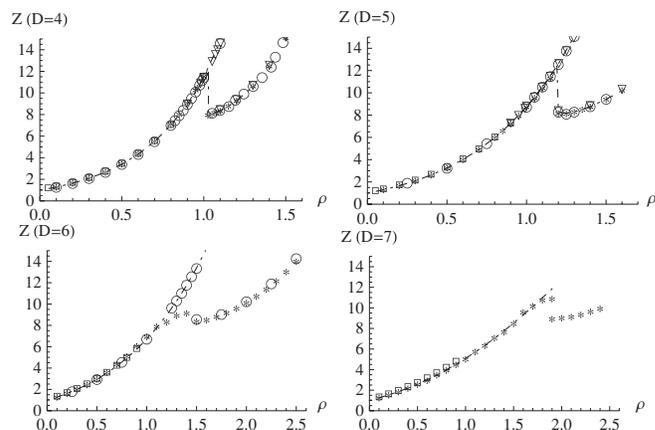
D	$N_c$			
	1	2	3	4
3	4	32	108	256
4	8	128	648	2048
5	16	512	3888	16384
6	32	2048	23 328	131 072
7	64	8192	139 968	1 048 576

For the present simulations, and again to keep a reasonable balance between computing time and being able to examine a wide density range, the initial configurations were chosen as shown in Table III.

To validate our numerical results we considered recent simulation data from Skoge *et al.*,<sup>27</sup> van Meel *et al.*,<sup>29</sup> and Lue *et al.*<sup>41</sup> The simulations of Skoge *et al.* were done for four and five dimensions with a maximum number of particles of 32 768 and 124 416, respectively. On the other hand, the simulations of van Meel *et al.* were for four, five, and six dimensions, using a maximum number of particles of 4096, 3888, and 2048 for the same  $D$ -lattices as initial states. Finally, Lue *et al.* examined the solid lattices ( $D4$  and  $D5$ ) from event-driven molecular dynamics (10 000 and 16 807 particles, respectively), and the metastable fluid phases by Monte Carlo simulations (from 4096 to 10 000 and 3125 to 7776 particles, respectively). Compared with these simulations the set of particles we used is very small. However it has been noted<sup>25</sup> that, in the case of the compressibility factor at dimensions as high as  $D = 7$ , the comparison of numerical results with 64 particles are in good agreement with the simulations of systems of the order of thousands of particles. This may be confirmed in Fig. 5, which shows the comparison with our simulation data. Size effects are very small for  $D = 4$  and  $D = 5$ . For  $D = 6$ , these changes seems to be small but may be important. Therefore, we also made a simple examination of how the size of the sample affects the measurement of the value  $g(X_{\min})$  for the case  $D = 6$ , for which we use the smaller samples. Considering not only the hypercubic primitive cell ( $N_p = 32$ ), but also the rectangular simulation cells where one of the sides of the simulation cell is composed by two primitive cells ( $N_p = 64$ ) and the case where two sides have two primitive cells ( $N_p = 128$ ), to estimate the changes for a density close to the freezing point ( $\rho = 1.3$ ). On the RDF one can notice first that, the larger sample is reflected in general as a smoother distribution. On the other hand, the evolution of the estimations of  $g(X_{\min})$  in time shows that the mean value converges with differences of the order of 2% between sys-

TABLE III. Number of hypercells for simulation.

$D$	$N_c$	$N_c^D$	No. of particles
4	2	16	128
5	2	32	512
6	1	1	32
7	1	1	64

FIG. 5. Comparison of measured  $Z$  ( $\star$ ) for a set of particles given in Table III with data from van Meel *et al.* ( $\circ$ ), Skoge *et al.* (continuous line), Bishop *et al.* ( $\square$ ), Lue *et al.* ( $\nabla$ ), and Padés  $Z_{[4,5]}$  (segmented line).

tems of  $N_p = 32$  and  $N_p = 64$  particles, while the differences between  $N_p = 64$  and  $N_p = 128$  are less than 0.5%. It seems that as we increase the dimensionality, the growth of the system size affect less the equilibrium properties. For  $D = 7$ , the comparison is possible only with simulation data in the fluid branch, however, we believe the behavior of  $g(X_{\min})$  for larger simulation system will be close to the one we have obtained.

For the whole range of densities, our values of the compressibility factor displayed in Fig. 6, show for all examined dimensions a similar qualitative behavior to the  $D = 3$  case. Simulation data agree with reported equations of state up to  $D = 7$  for the fluid phase. In particular for Fig. 6, the

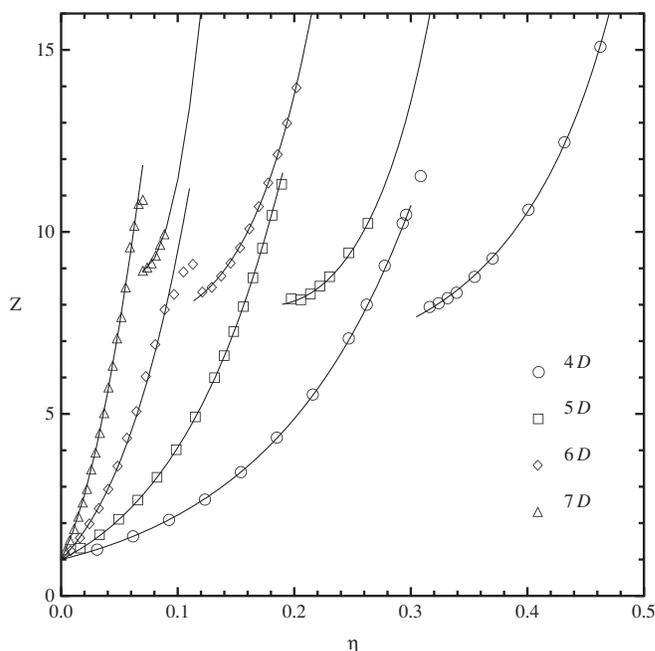
FIG. 6. Compressibility factor for  $D = 4, 5, 6$ , and  $7$  as obtained by molecular dynamics simulations (dots) compared with the reported semiempirical equations of state by Bishop *et al.* (Ref. 25 and 42) (lines) and fits (Eq. (7) and coefficients of Table IV) to the respective crystalline branches.

TABLE IV. Fitting parameters for the equation of state  $Z_C$  for the crystalline branch.

	$\eta_{CP}$	$\rho_{CP}$	$c_0$	$c_2$	$c_2$
4	0.61685	2.0	14.6452	-18.6503	9.07211
5	0.46526	2.82843	16.0717	-16.0419	6.36201
6	0.37295	4.6188	11.7468	-7.02387	2.46827
7	0.29530	8.0	17.3448	-9.86783	2.56618

continuous lines that reproduce the fluid phase were chosen to be a Padés  $Z_{[4,5]}$  of the form:

$$Z_{[4,5]}(\rho) = \frac{1 + p_1\rho + p_2\rho^2 + p_3\rho^3 + p_4\rho^4}{1 + q_1\rho + q_2\rho^2 + q_3\rho^3 + q_4\rho^4 + q_5\rho^5}, \quad (6)$$

which is known to be accurate up to  $D = 9$  using the coefficients  $\{p_i\}$  and  $\{q_i\}$  determined by Bishop *et al.*<sup>25,42</sup>

For the crystalline branch, and for dimensions  $D > 3$ , we propose that one accurate fit is given by:

$$Z_C(\rho) = \frac{c_0 + c_1\rho + c_2\rho^2}{1 - \rho/\rho_{CP}}, \quad (7)$$

where  $\rho_{CP}$  is the close packed density. To be compatible with the reported equations of state, this proposal is expressed in terms of reduced density but may be rescaled to packing fraction. The fit of our simulation data gives the values of  $c_0$ ,  $c_1$ , and  $c_2$  shown in Table IV, and the values of  $\rho_{CP}$  (or  $\eta_{CP}$ ) were obtained from the lattice catalog of Nebe and Sloane.<sup>43</sup>

Other works use the functional form by Speedy:<sup>44</sup>

$$Z_{CS\rho} = \frac{D}{1 - \rho/\rho_{CP}} - \frac{a_{Sp}(\rho/\rho_{CP} - b_{Sp})}{\rho/\rho_{CP} - c_{Sp}},$$

where the values of  $a_{Sp}$ ,  $b_{Sp}$ , and  $c_{Sp}$  are fitting constants. Both expressions are equally valid, and fit very well the crystalline branch. However, the proposed Eq. (7) seems to yield to better agreement for the metastable crystal branch.

The structural properties are analog to the  $D = 3$  case, showing the same disorder-to-order transition once the density increases and the system changes from fluid to metastable solid phase.

In the analysis of the values of  $g(X_{\min})$  for  $D = 4-7$  shown in Fig. 7, it is remarkable that the analogy to a second order phase transition seems to be still valid for all examined dimensions. Therefore, we applied the same numerical method used for  $D = 3$  in the estimation of the freezing points for  $D = 4-7$ , i.e., through a numerical fit of two polynomials of order three to the mean values. The uncertainty was estimated taking into account the error bars of  $g(X_{\min})$ . The results of this procedure are in Table VI under the label (polynomial fitting) PF. The estimated values up to  $D = 5$  could be compared with previous estimations by Michels and Trappenier,<sup>3</sup> Luban *et al.*,<sup>45</sup> and recent results by Van Meel *et al.*<sup>29</sup> (see columns 1,2, and 3 in Table VI). For all the treated dimensions we compared also with the theoretical result of Xian-Zhi,<sup>15</sup> which are based on a mean field cage theory, and may be summarized in the general expression:

$$\rho_f = \frac{\rho_{CP}(1 + 2D)}{2 + 2D\rho_{CP}\sigma^D}, \quad (8)$$

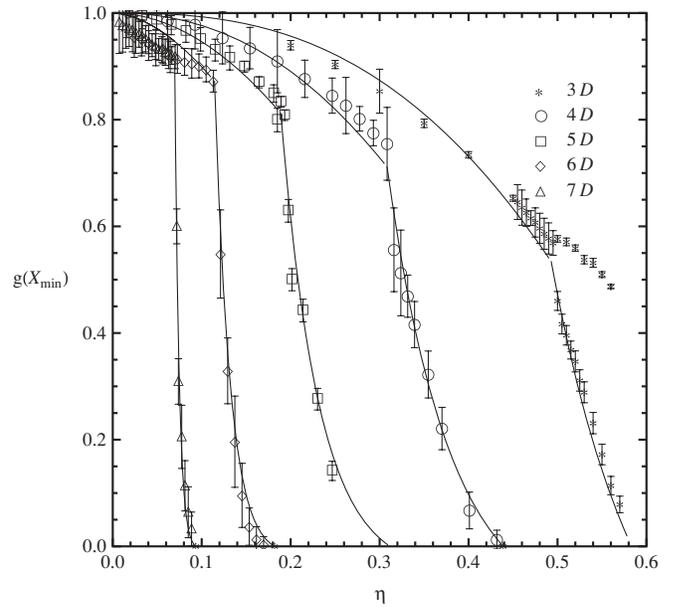


FIG. 7. Comparison of numerical simulation values of  $g(X_{\min})$  (dots) with proposed expressions (9) and (10) for  $D = 3, \dots, 7$ .

Again the values of  $\rho_{CP}$  were taken from Ref. 43. The agreement with our results is good until  $D = 6$  and lie in the same order of magnitude up to  $D = 7$ .

#### IV. DISCUSSION

Following the work of Rohman and Santos,<sup>46</sup> it is possible to approximate the RDF of HHS fluids in odd dimensions using an RFA method. Therefore, by this method the changes on the first minimum of the RDF can be tracked as a function of the packing fraction and the dimensionality. Unfortunately, this procedure is possible only numerically, but can give more information on what is observed in simulations. A numerical inspection of the predictions of the RFA method for  $D = 5$  to  $D = 9$  suggests that the value of  $g(X_{\min})$  may be expressed by a function of  $\eta$  and  $D$  which should comply with the following characteristics: (i) in the limit of low packing fractions, the value of  $g(X_{\min})$  must tend to one, (ii) the value of (ii) should decrease with density following a power law, and (iii) the dimension modulates the width of the curve. A simple expression that meets these requirements is:

$$g(X_{\min}) = g_{\min L}(\eta, D) = 1 - D\eta^\alpha, \quad (9)$$

where the coefficient  $\alpha$  may depend on  $D$ . Using this equation to fit the numerical predictions of the RFA method for  $D = 3, 5, 7$ , and  $9$ , it is possible to establish that  $\alpha$  must have a tendency that, approximately, follows an equation of the form:

$$\alpha(D) = \alpha_0 D^{-\alpha_1},$$

where the two parameters involved best fit the predictions with the values  $\alpha_0 = 1.59243$  and  $\alpha_1 = 0.5686$ . The advantage of deriving these relations is that expression (9) may be assumed to be valid also for even dimensions, where no predictions are available from the RFA method and, therefore,

TABLE V. Fitting coefficients for  $g_{\text{MinC}}(\eta, D)$ .

d	b	c	d
3	7.559	-0.487	-0.425
4	10.422	-0.296	-0.131
5	20.715	-0.182	0.048
6	30.999	-0.112	-0.049
7	42.107	-0.067	-0.053

may be used to compare all the simulation data obtained. Such comparison is shown in Fig. 7, where Eq. (9) was used to evaluate the continuous lines approaching the simulation points in the fluid phase. Clearly, they provide us the good estimations both qualitatively and quantitatively for all of them.

The value of  $g(X_{\text{min}})$  in the crystalline branch cannot be evaluated yet from any theoretical scheme, but examining with some detail the simulation data at even and odd dimension, one can note that the curves present an exponential decay with density. It is also reasonable to expect that  $g(X_{\text{min}})$  goes to zero at some finite packing fraction lower than the close packing  $\eta_{\text{CP}}$ . Therefore, we propose the following general expression:

$$g_{\text{MinC}}(\eta, D) = D^{-b(\eta+c)} + d, \quad (10)$$

where the parameters  $b$ ,  $c$ , and  $d$  depend on  $D$  and may be obtained as the best fit to the simulation data, giving the values included in Table V.

The changes observed for the parameters can be reproduced with exponential functions of  $D$ . The best fitting expressions to the data in Table V are

$$b(D) = 8.942 + 0.00461e^{1.420D},$$

$$c(D) = -2.059e^{-0.485D},$$

$$d(D) = -0.000945 - 7.082e^{-D}.$$

It is remarkable to note that as  $D$  increases, the parameter  $b$  increases fast, indicating that the curve corresponding to the metastable crystalline states decreases faster for higher dimensions, and at the limit  $D \rightarrow \infty$  the curve changes in a discontinuous way indicating the collapse of the freezing and melting point to the same value.

Equations (9) and (10) can also be used to estimate the freezing point, by solving the equation  $g_{\text{MinL}}(\eta, D) = g_{\text{MinC}}(\eta, D)$ . Clearly, the solution cannot be algebraic but

TABLE VI. Comparison of freezing ( $\eta_F$ ): previous reported values, theoretical prediction from MFCT, recent estimations by Van Meel, and computed values from PF and derived UR.

$\eta_F$					
$D$	Previous simulation	MFCT (Ref. 15)	Van Meel (Ref. 28)	PF	UR
3	0.494 (Ref. 11)	0.494	0.494	0.488(5)	0.492
4	0.308 (Ref. 3)	0.308	0.288	0.304(1)	0.308
5	0.194 (Ref. 3)	0.169	0.174	0.190(1)	0.189
6		0.084	0.105	0.114(2)	0.114
7		0.039		0.0702(2)	0.0696
8		0.017			0.0427

TABLE VII. Coexistence reduced pressure ( $p_F^*$ ) computed from the CS equation of state for  $D = 3$  and Padés form Bishop *et al.* for  $D = 4, 5, 6, 7$ .

$D$	$p_F^*$		
	Previous simulation	PF	UR
3	11.779	11.202	11.668
4	11.418	11.008	11.469
5	14.315	13.433	13.184
6		16.668	17.0318
7		22.597	22.1569

anyway provides a semiempirical method to determine the freezing point for arbitrary dimensions. A list of estimated values for the freezing point computed with the simple, the polynomial fit used before (PF), and the universal relations (UR) given by Eqs. (9) and (10) are presented in Table VI.

The results summarized in Table VI show that the use of semiempirical equations improve the estimation of the freezing point, at least for  $D = 4$  and  $D = 5$ , where previous simulations and theoretical approaches are available. For  $D > 6$ , our estimation always lies above the theoretical predictions but no other simulations results are available.

In addition, with the estimated freezing points we can extrapolate the melting point and the transition pressure using the equations of state given in Eqs. (6) and (7) for fluid and crystal phases, and using the condition of equal pressure in the coexistence region. The resulting values are in Tables VII and VIII, where, although being extrapolations, may give very good results compared with the previous simulations up to  $D = 6$ . Again, an improvement in the approach may be remarked from the semiempirical solution. This means that the scheme of chosen equations of state and the implicit equation for the freezing point is consistent with the present available data.

It is important to remark that the freezing packing fractions, estimated using any of the strategies described, change as a function of  $D$  following an exponential decay, and fit very precisely the function  $\eta_F(D) = 2.103e^{-0.482D}$ . It is not clear whether it is possible to ensure that this relation will be the same for  $D$  out of the examined range. In particular, for  $D = 1$  and  $D = 2$  it extrapolates to  $\eta_F(1) = 1.298$  and  $\eta_F(2) = 0.802$ , which do not correspond to the known values ( $\eta_F = 1$  for  $D = 1$  and  $\eta_F = 0.69$  for  $D = 2$ ). On the other hand, the intersection of relations (9) and (10) gives the values  $\eta_F = 1.215$  and  $\eta_F = 0.756$ , respectively. Also for  $D > 7$ , the tendency cannot be settled as the definitive one.

TABLE VIII. Melting ( $\eta_M$ ) packing fraction (By extrapolation of  $p^*$  to crystalline branch).

$\eta_M$				
$D$	Simulation	Van Meel (Ref. 28)	PF	UR
3	0.545	0.545	0.537	0.542
4	0.337	0.337	0.368	0.374
5	0.206	0.206	0.242	0.240
6	0.138	0.138	0.146	0.147
7			0.086	0.085

At this point, we have presented evidence that the use of the properties of the radial distribution function at the first minimum can be regarded as an empirical method to estimate the freezing point in HHS fluids. However, it is not clear why the position and the height of the first minimum of the RDF in the crystal and the fluid branches could be connected with the freezing point for all dimensionalities. The answer is not at all simple, but some properties of the three dimensional fluid may give some insights.

In a hard sphere system the fluid–solid transition happens, either when the rise or decrease of the free volume allows the formation or destruction of cages. The properties of such cage formation determine whether the fluid form crystals or glasses. In fact, the concept of the dynamical formation of cages has been already used to approach the phase diagrams of hard disks and spheres.<sup>47</sup> In our case our MD simulations began from spheres placed in an FCC lattice (for the crystal branch) and high packed random states (metastable branch), and we control the packing fraction by changing the diameter of the spheres. As is usual, this kind of simulations do not allow to achieve the coexistence branch because of the finite size of the samples,<sup>27</sup> therefore, the crystal branch obtained includes a metastable region between the melting and the freezing points, where cages must be present preserving some of the crystalline order observed in the RDF. When the density decreases, the state where those crystalline structures melt could correspond to a state where particles leave the cages, and this happens very close to the freezing density.

The value of  $X_{\min}$  has been usually related with the mean number of first neighbors. The integral of the RDF in a spherical volume of radius  $X_{\min}$  times the density should, in principle, approach this number. In fact, the more packaged the system is, the better approach we get (at least for the crystal branch). In this context  $X_{\min}$  may be interpreted as the mean radius of a spherical volume that contains the first neighbors around a given sphere.

What we observe in Fig. 3 is that the states in the crystalline metastable branch approaching the freezing point are still FCC structures, where first neighbors are confined in average in a sphere of radius lower than  $\sqrt{2}$  times the diameter, a volume in which an ideal close-packed crystal may contain up to the second neighbors. It seems that once this volume surpasses this value, the metastable states quickly “melt”. Interestingly enough of the packing fraction at which this “melting” occurs coincides with that of the freezing point.

Recently Kumar and Kumaran<sup>48</sup> found, using a Voronoi neighbor statistics, the change on the first neighbor number  $C_1$  as a function of the packing fraction for the hard sphere system. They generated hard sphere structures using the NVE Monte Carlo (MC) and annealed Monte Carlo (AMC) methods, to obtain configurations in two branches, one where crystallization is allowed and another where not. A plot of  $C_1$  as a function of  $\eta$ , given in the last reference, shows a behavior similar to our Fig. 3, where for the fluid phase  $C_1$  has a smooth decay when the packing fraction increases, starting from values above 15.5 at low densities. Once the number of first neighbors is around 14.5, the structures obtained by MC begin

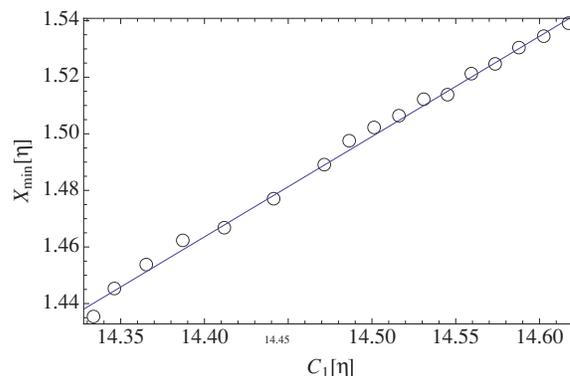


FIG. 8. Comparison between values of the first neighbor number obtained in Ref. 48 and the radius of first minimum for the liquid–liquid metastable branch.

the crystallization and show a sudden decrease indicating the freezing transition. They obtain a value of  $C_1$  for crystalline configurations close to 14 instead of the expected 12, because a slight perturbation of the position in the centers of a pair of molecules may transform a vertex in a surface introducing second neighbors to the Voronoi count. Annealed structures do not crystallize and lead to random dense structures that may be compared with our metastable fluid branch.

To inspect the relation among  $C_1$  in Ref. 48 and  $X_{\min}$  we produced Figs. 8 and 9, relating both variables. In Fig. 8 we put together both values assuming that the AMC simulations generate configurations in the same metastable fluid branch our work does. From the figure, a proportional relation between both quantities in the region of packing fractions close to the freezing point is clear. For configurations obtained from NVE (MC) one may obtain Fig. 9 comparing with the crystal branch of our  $X_{\min}$  results, where we note that for comparison we moved each function to center, both in their respective freezing packing fraction, which are close, but are different estimations. Despite the differences on simulation methods it is possible to presume that in both cases (more clearly in the metastable branch), there is a linear proportion between  $C_1$  and  $X_{\min}$  in the vicinity of the freezing point. The sudden change on  $X_{\min}$  is proportional to the change on the number of first neighbors, indicating that any remaining cages in the metastable states are opening.

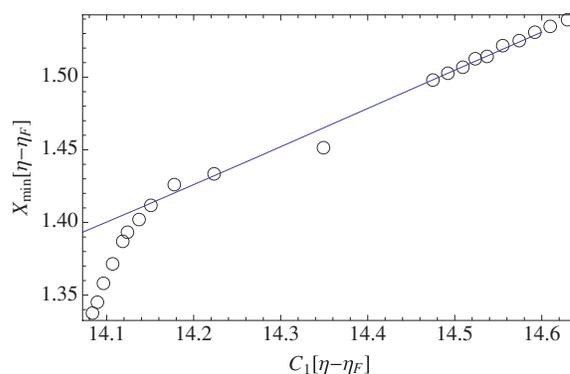


FIG. 9. Comparison between values of the first neighbor number obtained in Ref. 48 and the radius of first minimum for the liquid–crystal branch.

If we put together the last elements, we can interpret that the changes in  $X_{\min}$  and  $g(X_{\min})$  close to the freezing transition are directly related with the critical changes on the cages present in the system. A critical number of first neighbors and a critical radius define either the formation or the destruction of the cages. In other words, the dynamical formation of cages, in the context cited by Kreamer and Naumis,<sup>47</sup> may give the effect observed in the first minimum of the RDF.

For higher dimensions something similar may be happening, but without a doubt in a more complicated context. For example, while the  $D_4$  and  $D_5$  lattices seems to be the densest packings for  $D = 4$  and  $D = 5$ , in dimension  $D = 6$  the  $E_6$  lattice is more compact than  $D_6$ .<sup>49</sup> In 2006, Skoge *et al.*<sup>27</sup> found that for random jammed states, the first minimum of the RDF for  $D = 3, 4, 5$  is close to where the cumulative coordination number equals the kissing number of the densest lattice, giving some clues that packing phenomena may present analog properties at least up to  $D = 5$ . However, in a more recent work Van Meel *et al.*<sup>28</sup> studied the effect of frustration on random packed structures in  $D = 4$ , finding that in this system crystallization is slower than in  $D = 3$  because the geometrical frustration is surprisingly stronger than in  $D = 3$ , and that the similarity between the kissing number and the number of first neighbors can be explained by a wide first peak of the RDF, that accommodates nonkissing neighbors in polytetrahedral clusters. Beyond these achievements the problem of dynamical formation of cages in the freezing and melting transition is not yet examined deeply and neither the relation with the first minimum of the RDF. In our point of view it is still an open problem that deserves some future work.

In addition, it is also possible to trace a path to a thermodynamic interpretation of the observed effects. This may be achieved through the examination of the entropy. In another recent work of Kumar and Kumaran,<sup>50</sup> the configurational entropy of hard spheres was examined using the volume distribution of Voronoi cells. There they found a relation between the information entropy of the distribution and the excess entropy of the hard sphere fluid, which we have approximately fitted in Fig. 10. One may note that such results can be very well reproduced from our results if we define an excess free-volume-like entropy per particle as:

$$\frac{s^E}{K_B} = \lambda \log(V_{\min}(1 - \eta)/V_0), \quad (11)$$

where  $V_{\min} = (4\pi/3)X_{\min}^3$  is the spherical volume corresponding to  $X_{\min}$ , and therefore,  $V_{\min}(1 - \eta)$  is the mean available volume of a sphere within the first neighbor cell. The parameter  $\lambda$  is chosen to be  $\lambda = 3$  in accordance with the proportionality constant between the information and excess entropies found by Kumar and Kumaran and  $V_0$  left as a free-parameter with a value  $V_0 = 40.45$ . From the comparison, shown also in Fig. 10, it is clear that both results must be related, and therefore, this definition is fully compatible with the information entropy derived from Voronoi statistics. From here we can derive two conclusions for the system  $D = 3$ : first, Figs. 3 and 4 may be taken as two expressions of the freezing transition in the entropy-density plane; second, as a consequence, the changes at freezing density are not continuous because an entropy gap appears

between the last metastable crystalline state and the first fluid state. Kumar and Kumaran<sup>50</sup> report for the entropy gap an estimation of  $\Delta s/K_B \sim 0.92$  which corresponds, using Eq. (11), in the  $X_{\min}$  space to a gap  $\Delta X_{\min} \sim 0.15$ . The gap we observe in our simulations is lower than  $\Delta X_{\min} \sim 0.05$ . Both of them are small in the scale of  $X_{\min}$  and of the order of the error bars, allowing a good accuracy for the estimation of the freezing density if a continuous change is assumed at the freezing point. Since Kumar and Kumaran use the same form of Eq. (11) for  $D = 2$  and  $D = 3$  with  $\lambda = D$ , we believe the same situation will apply for  $D > 3$ , and Eq. (11) could be generalized for arbitrary  $D$  (with  $V_0$  a function of  $D$ ) as

$$\frac{s^E(D)}{K_B} = D \log[V_{\min}(1 - \eta)/V_0(D)]. \quad (12)$$

This could be the reason why the estimation method for the freezing point through  $X_{\min}$  and  $g(X_{\min})$  seems to work also for the examined dimensions. We plan to perform a further and deeper analysis of the entropy properties of hypersphere systems in future work.

## V. SUMMARY AND CLOSING REMARKS

We have studied the problem of freezing in HHS fluids through molecular dynamics simulation from  $D = 3$  to  $D = 7$ , obtaining data for the compressibility factor and the RDF in dense liquid states close to the freezing and crystal metastable states, below the melting density. We found that the changes with density of the first minimum of the RDF, in all examined dimensions, follow a tendency where the three branches seems to converge to a single point. The packing fraction where this transition takes place is a good approximation to the previously estimated freezing points at  $D = 3, 4$ , and  $5$ , giving more elements to affirm that such

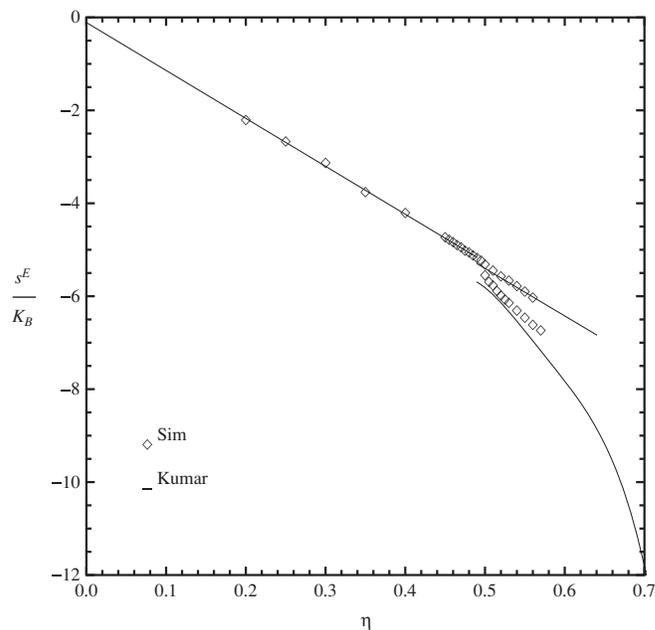


FIG. 10. Comparison of hard spheres excess entropy as computed from Eq. (11) using values of  $X_{\min}$  obtained from simulations (labeled Sim), results from Voronoi cell distribution from Ref. 50 (labeled Kumar).

values are close to the correct ones. Assuming that the same structural changes occur in higher dimensions we applied the method in our results for  $D = 6$  and  $D = 7$ , obtaining new estimations of the freezing packing fractions that could be, in the future, confirmed with different theoretical and numerical techniques. The proposed method was also formulated in a semiempirical scheme, using the RFA method of Rohrman and Santos<sup>46</sup> to obtain the first minimum of the RDF numerically in the fluid phase and finding the intersection with empirical relations in the crystal phase. General relations for the value of the RDF in the first minimum, as a function of the dimension and the packing fraction were proposed, giving also very good approximations to known values for the freezing points.

Although the sets of particles used in this work are small, we are confident that the results describe the overall system behavior. Previously, it was noted that for dimension  $D = 7$ , the equation of state is well described even for a small set of particles ( $N = 64$ ). A simple comparison of the  $g(r)$  properties shows that the influence of the system size is reflected as a slower convergence and a more noisy numerical result, but the mean value of  $g(X_{\min})$  seems to be consistent for different sizes of the system. However, a more detailed analysis may clarify this conjecture.

An entropy analysis revealed that the properties of  $X_{\min}$  and  $g(X_{\min})$  may be related with the changes in the excess entropy of the system and that a small gap between the fluid and the crystalline metastable branches exists, but the size of it is small enough to allow the use of the proposed numerical method to obtain the estimations of the freezing density with good accuracy.

Finally, it is worth to mention that the method of tracking the minimum of the RDF is reliable for the examined cases, but as we increase the dimensionality there is an effect of flatness in the fluid RDF and sharpness in the the crystal RDF, collapsing all minima close to 1 in the fluid phase and close to 0 in the crystal phase, and therefore, the accurate determination of the position and height of either the maximum or minimum becomes more difficult.

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the financial support of DGAPA-UNAM through the project IN-109408-2. One of the authors, C.D.E., acknowledges CONACyT for financial support through Grant No. 171940. We also want to thank Professor Mariano López de Haro for helpful comments.

<sup>1</sup>F. H. Ree and W. G. Hoover, *J. Chem. Phys.* **40**, 2048 (1964).

<sup>2</sup>E. Leutheusser, *Physica A* **127**, 667 (1984).

<sup>3</sup>J. P. J. Michels and N. J. Trappeniers, *Phys. Lett.* **104**, 425 (1984).

<sup>4</sup>B. C. Freasier and D. J. Isbister, *Mol. Phys.* **42**, 927 (1981).

<sup>5</sup>M. Luban and A. Baram, *J. Chem. Phys.* **76**, 3233 (1982).

<sup>6</sup>C. G. Joslin, *J. Chem. Phys.* **77**, 2701 (1982).

<sup>7</sup>*Theory and Simulation of Hard Sphere Fluids and Related Systems*, edited by A. Mulero, Lecture Notes in Physics (Springer, New York, 2008), Vol. 753.

<sup>8</sup>R. Finken, M. Schmidt, and H. Löwen, *Phys. Rev. E* **65**, 016108 (2001).

<sup>9</sup>B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).

<sup>10</sup>B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **33**, 1439 (1960).

<sup>11</sup>B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).

<sup>12</sup>W. W. Wood and J. D. Jacobson, *J. Chem. Phys.* **27**, 1207 (1957).

<sup>13</sup>W. G. Hoover and F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **49**, 3609 (1968).

<sup>14</sup>E. G. Noya, C. Vega, and E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* **128**, 154507 (2008).

<sup>15</sup>Xian-Zhi Wang, *J. Chem. Phys.* **122**, 044515 (2005).

<sup>16</sup>P. Tarazona, *Phys. Rev. A* **31**, 2672 (1985).

<sup>17</sup>W. A. Curtin and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **32**, 2909 (1985).

<sup>18</sup>A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **39**, 4701 (1989).

<sup>19</sup>J. F. Lutsko and M. Baus, *Phys. Rev. A* **41**, 6647 (1990).

<sup>20</sup>Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 980 (1989).

<sup>21</sup>Z. Cheng, P. M. Chaikin, W. B. Russel, W. V. Meyer, J. Zhu, R. B. Rogers, and R. H. Ottewill, *Mater. Des.* **22**, 529 (2001).

<sup>22</sup>G. Bryant, S. R. Williams, and L. Qian, *Phys. Rev. E* **66**, 060501 (2002).

<sup>23</sup>M. Robles, M. López de Haro, and A. Santos, *J. Chem. Phys.* **120**, 9113 (2004).

<sup>24</sup>D. J. González, L. E. González, and M. Silbert, *Mol. Phys.* **74**, 613 (1991).

<sup>25</sup>M. Bishop and P. A. Whitlock, *J. Stat. Phys.* **126**, 299 (2007).

<sup>26</sup>M. Bishop, N. Clisby, and P. A. Whitlock, *J. Chem. Phys.* **128**, 034506 (2008).

<sup>27</sup>M. Skoge, A. Donev, F. H. Stillinger, and S. Torquato, *Phys. Rev. E* **74**, 041127 (2006).

<sup>28</sup>J. A. Van Meel, D. Frenkel, and P. Charbonneau, *Phys. Rev. E* **79**, 030201 (2009).

<sup>29</sup>J. A. Van Meel, B. Charbonneau, A. Fortini, and P. Charbonneau, *Phys. Rev. E* **80**, 061110 (2009).

<sup>30</sup>T. M. Truskett, S. Torquato, S. Sastry, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. E* **58**, 3083 (1998).

<sup>31</sup>J. P. Hansen and L. Verlet, *Phys. Rev.* **184**, 151 (1969).

<sup>32</sup>H. R. Wendt and F. F. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1244 (1978).

<sup>33</sup>M. Bishop, P. A. Whitlock, and D. Klein, *J. Chem. Phys.* **122**, 074508 (2005).

<sup>34</sup>C. D. Estrada, *Study of the System of Brownian Hard Spheres*, M. Sc. thesis, Posgrado en Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, 2005.

<sup>35</sup>N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).

<sup>36</sup>K. R. Hall, *J. Chem. Phys.* **57**, 2252 (1972).

<sup>37</sup>R. J. Speedy, *J. Chem. Phys.* **100**, 6684 (1994).

<sup>38</sup>M. N. Bannerman, L. Lue, and L. V. Woodcock, *J. Chem. Phys.* **132**, 084507 (2010).

<sup>39</sup>S. B. Yuste and A. Santos, *Phys. Rev. A* **43**, 5418 (1991).

<sup>40</sup>A. Trokhymchuk, I. Nezbeda, J. Jirsak, and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **123**, 024501 (2005).

<sup>41</sup>L. Lue, M. Bishop, and P. A. Whitlock, *J. Chem. Phys.* **132**, 104509 (2010).

<sup>42</sup>M. Bishop and P. A. Whitlock, *J. Chem. Phys.* **123**, 014507 (2005).

<sup>43</sup>G. Nebe and N. J. A. Sloane, "A catalogue of lattices," <http://www2.research.att.com/~njas/lattices/>.

<sup>44</sup>R. J. Speedy, *J. Phys. C* **10**, 43874 (1998).

<sup>45</sup>M. Luban and J. P. Michels, *Phys. Rev. A* **41**, 6796 (1990).

<sup>46</sup>R. D. Rohrmann and A. Santos, *Phys. Rev. E* **76**, 051202 (2007).

<sup>47</sup>A. S. Kraemer and G. G. Naumis, *J. Chem. Phys.* **128**, 134516 (2008).

<sup>48</sup>V. S. Kumar and V. Kumaran, *J. Chem. Phys.* **123**, 074502 (2005).

<sup>49</sup>J. H. Conway and N. J. A. Sloane, *Sphere Packings, Lattices and Groups* (Springer-Verlag, New York, 1998).

<sup>50</sup>V. S. Kumar and V. Kumaran, *J. Chem. Phys.* **123**, 114501 (2005).