



UNIVERSIDAD VERACRUZANA

FACULTAD DE FÍSICA E INTELIGENCIA ARTIFICIAL

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LOS MECANISMOS
ESTRUCTURALES INVOLUCRADOS EN LAS
TRANSFORMACIONES DE FASES EN FLUIDOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTA:
VIRGINIA CARRASCO FADANELLI

DIRECTOR DE TESIS:
DR. ADRIÁN ARTURO HUERTA HERNÁNDEZ

SEPTIEMBRE 27, 2012
XALAPA-ENRÍQUEZ, VERACRUZ, MÉXICO

A mis padres.

Agradecimientos

A mis padres, por haberme dado grandes enseñanzas que me hicieron la persona que soy, por sus denodados esfuerzos para impulsarme en todas las empresas que me he propuesto, por enseñarme a creer en mí y por estar siempre a mi lado.

A mi hermana por su apoyo incondicional, por soportarme en mis malos momentos y por no dejar que abandone la batalla. A mi tía Elena, que con su ejemplo he aprendido a no darme jamás por vencida a pesar de las dificultades. Y a mis tíos, Abraham y Nora, por su apoyo invaluable.

A mis amigas Ale, Helena, Pao, Rosy, Silvia y , por supuesto a mi amigo Juan, con quienes he pasado los mejores momentos de mi vida y cuyas palabras de aliento me han dado ánimos para perseguir mis sueños. A mi amiga Cynthia y a su familia por su compañía y por compartirme sus alegrías y confiar en mí siempre.

A mis queridos amigos, Ángel Reyes, Adrián Álvarez y Ariam Mora por todas las cosas que he aprendido de ellos y por ser mi apoyo cuando más lo necesitaba.

A mis maestros por brindarme su confianza y apoyo durante mis estudios. Especialmente a mi asesor de tesis, el Dr. Adrián Huerta, por todo su apoyo e infinita paciencia y por las oportunidades que me proporcionó, a la Dra. Norma Bagatella que me ha ayudado cuando la he necesitado y por sus enriquecedores comentarios a este trabajo de tesis, a mi tutor académico el Dr. Cuauhtémoc Campuzano por todos sus consejos y enseñanzas. A mis revisores, el Dr. Rodrigo Sánchez y el Dr. Manuel Rodríguez. Al Dr. Andriy Trokhymchuk por sus comentarios, discusiones y todas sus atenciones. Al Dr. Alessandro Taloni y la Dra. Yasmine Meroz por sus valiosas contribuciones a este trabajo y mi aprendizaje.

A mis compañeros y amigos de la carrera, Ruth, Iris, Emmanuel, Hamet, Ricardo, Braulio, Carlos, Eddy, por los agradables momentos que me regalaron y por su ayuda cada vez que me hizo falta.

Índice general

Resumen	5
1. Introducción	7
1.1. Motivación	7
1.2. Descripción	16
1.2.1. Objetivo general	16
1.2.2. Objetivos particulares	16
2. Antecedentes	19
2.1. Ecuación de estado y diagrama de fase	19
2.2. Mecánica estadística	21
2.2.1. Ensamblés	21
2.3. Potenciales de interacción	24
2.4. Función de distribución radial	25
2.5. Fluido de discos duros	26
3. Metodología	29
3.1. Modelo	29
3.2. Método de Monte Carlo	31
3.3. Método de dinámica molecular	32
4. Resultados y discusión	37
4.1. Estructura	37
4.1.1. Orden orientacional	37
4.1.2. Función de distribución radial	39
4.1.3. Fracción de partículas atascadas	43
4.2. Termodinámica	46
4.3. Dinámica	47

4.3.1. Desplazamiento cuadrático medio	47
4.3.2. Función de autodispersión intermedia	52
4.4. Trabajo futuro	57
5. Conclusiones	59
Bibliografía	61
Apéndice A: Resultados preliminares: Caso bidisperso con $R > 1.4$	63
Apéndice B: Polígonos de Voronoi	67
Apéndice C: Cálculo de la presión	69

Resumen

En el presente trabajo se tesis se estudió un sistema bidisperso de discos duros, cuyo caso límite coincide con un sistema de discos duros monodisperso, el cual será usado como referencia a lo largo del texto con objeto de comparar sus diferentes propiedades. Se utilizan herramientas de la mecánica estadística con objeto de describir su comportamiento termodinámico, dinámico y estructural conforme se varía la razón de diámetros. Lo anterior se hizo mediante el uso de simulaciones computacionales.

El objetivo de esta tesis es estudiar el efecto de la frustración del mecanismo de solidificación de discos duros.

Con esto en mente en el Capítulo 1 se introduce al tema las transiciones de fase en sistemas de discos duros, haciéndose un breve recorrido de los resultados que se conocen hasta ahora con el fin de encaminar nuestros resultados en la misma dirección. Se plantea el objetivo general de este trabajo, así como los objetivos particulares.

En el Capítulo 2 se hace una breve revisión de conceptos utilizados, tales como diagramas de fases, potenciales de interacción, la función de distribución radial, etc.

En el Capítulo 3 se expone el modelo y se determinan los parámetros que usamos para la descripción de los resultados, así como una revisión general de los métodos de simulación utilizados, Monte Carlo y de Dinámica Molecular dirigida por eventos.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos: 1) Parámetros de orden orientacional, 2) ecuaciones de estado calculados tanto con simulaciones de Monte Carlo y 3) la dinámica del sistema. Todos los resultados se compararon con los del sistema monodisperso, y por último se muestran algunas propuestas para llevar a cabo en trabajos futuros.

Finalmente, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones de este trabajo y los apéndices necesarios.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se hará una breve reseña histórica de la transición de fase que presenta un modelo de discos duros y sobre la vitrificación. Además se plantearán los objetivos de este trabajo de tesis.

1.1. Motivación

La existencia de una transición fluido-sólido para discos duros a una densidad suficientemente alta, ver Figura 1.1, fue uno de los primeros grandes descubrimientos de las simulaciones computacionales, hecha por Alder y Wainwright hace más de 40 años con un sistema de 870 discos.[1] Este resultado fue sorprendente, ya que sólo la entropía entraba en juego. La energía libre para un sólido de discos duros, dada por $U - TS$, donde U es la energía interna del sistema y es constante, debe ser menor que la del estado líquido, y por tanto podemos concluir que la entropía S debe ser mayor. Conforme el sistema pasa del estado líquido al sólido, la entropía decrece con el ordenamiento de los discos. Sin embargo este decremento está compensado por el incremento de la entropía debida al incremento del volumen libre disponible en el sólido comparado con el del fluido donde las configuraciones aleatorias tienden a atascarse. Por tanto, a altas densidades la fase sólida tiene mayor entropía que el desordenado fluido, y el sólido se convierte en una fase estable[4]. Por lo tanto la transición de fase está dirigida por el cambio en la entropía.

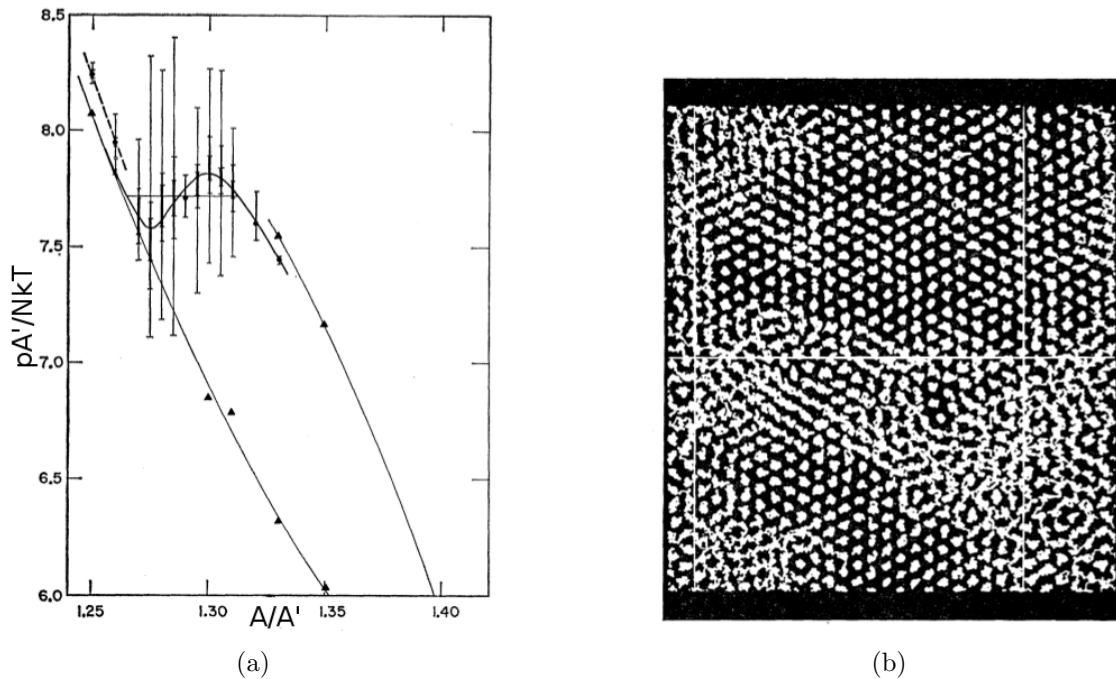


Figura 1.1: (a) Ecuación de estado obtenida por Alder y Wainwright para un sistema de 870 discos duros. (b) Trazas de los centros de partículas en la región de la transición de fase [1].

Éstos y otros estudios sobre la transición de líquido-sólido en un sistema de discos duros llevaron a la conclusión de que se trataba de una transición de primer orden.

Más tarde Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson y Young (KTHNY) proponen que la transición sólido-líquido en lugar de ser de primer orden, consiste en dos transiciones continuas: la primera transición transforma el sólido bidimensional en una fase hexática¹. A densidades más bajas la fase hexática es transformada en una fase fluido usual.

La propuesta más reciente, hecha por Bernard y Krauth, que establece una fase hexática estrecha, que a diferencia de KTHNY, es de primer orden y otra fase líquido-hexática.

¹Una fase hexática es aquella que posee orden traslacional de corto alcance y orden orientacional de cuasi-largo alcance.

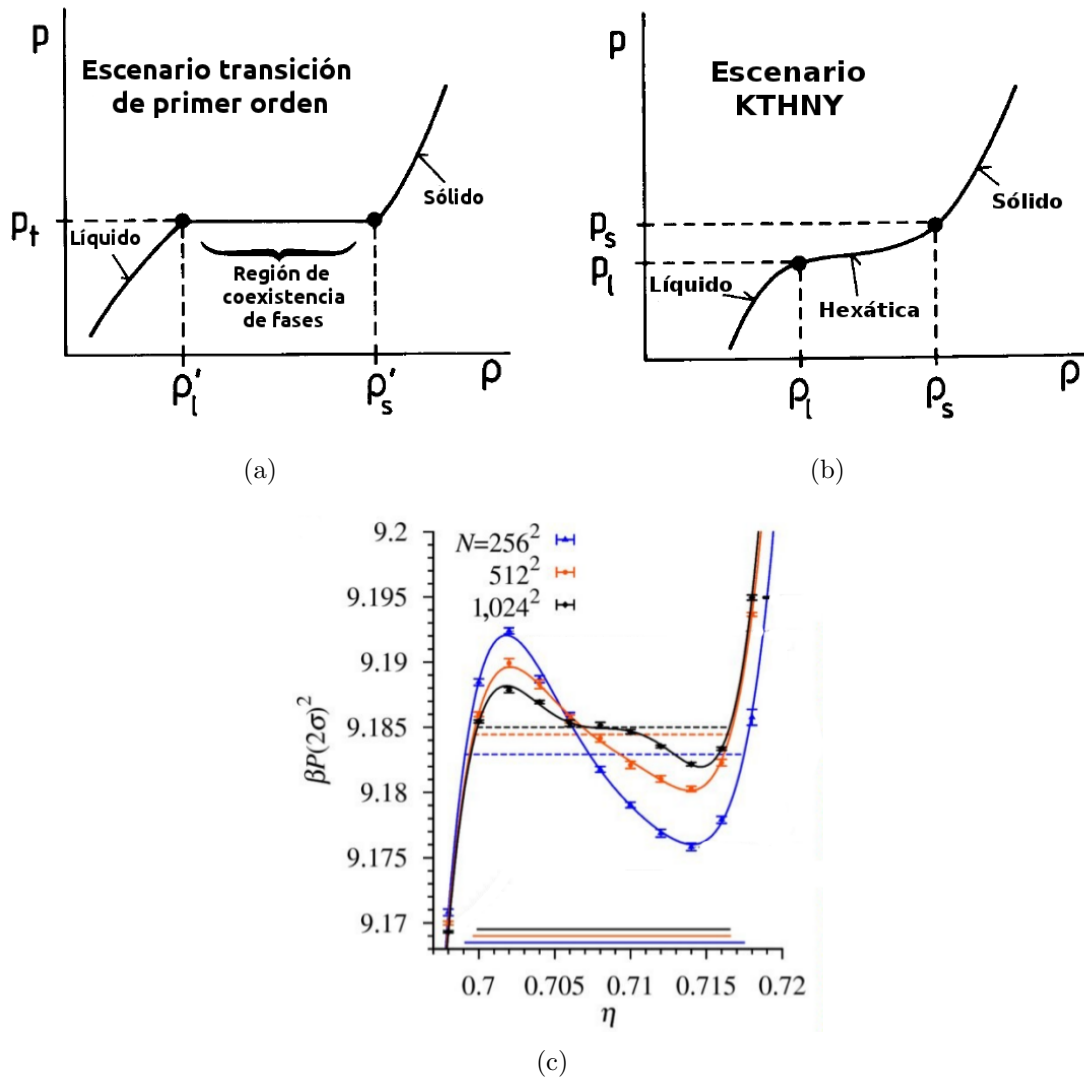


Figura 1.2: Tres diferentes escenarios para la transición de fase: (a) Transición de primer orden (Alder y Wainwright), (b) transición con dos fases continuas (KTHNY), (c) transición que combina las dos anteriores (Bernard y Krauth)[2].

La propuesta KTHNY dio pie a que se comenzara a considerar como punto fundamental para el entendimiento de la transición de solidificación el estudio del orden orientacional del sistema [2].

Hay que notar que en general un cristal está caracterizado tanto por un orden de largo alcance posicional como por un orden de largo alcance orientacional, siendo en discos duros éste último el que ocurre (en dos dimensiones existen teoremas que excluyen el orden posicional). Podemos definir el parámetro de orden orientacional, ψ_6 , como sigue. Imagine una construcción de Voronoi hecha entre los centros de masa de un disco y sus vecinos. Podemos así determinar sin ambigüedades los vecinos más próximos o primeros vecinos para cada configuración, y a la línea que conecta los centros de dos primeros vecinos se llama enlace. Tomando la dirección de un enlace entre el disco k y uno de sus vecinos como dirección de referencia para toda la malla, se define el ángulo entre el enlace que conecta al disco k y a uno de sus primeros vecinos j y la dirección de referencia como ϕ_{jk} . Para una estructura triangular perfecta, ϕ_{jk} será $2\pi/6$ o un múltiplo. Entonces podemos definir ψ_6 como

$$\psi_6 = \left| \frac{1}{6} \sum_{jk} e^{i6\theta_{jk}} \right| \quad (1.1)$$

Para una estructura triangular perfecta $\psi_6 = 1$ para todo k , para una fase desordenada $\langle \psi_6 \rangle$ (el promedio sobre todos los discos) tiende a cero para sistemas infinitos [2].

Lo que se obtiene del cálculo de este parámetro de orden en sistemas de discos duros monodispersos² es que conforme el sistema aumenta su densidad, el valor de ψ_6 aumenta, es decir el sistema tiende a ordenarse en una estructura triangular.

²Todos los discos que conforman el sistema tienen el mismo tamaño y la misma masa.

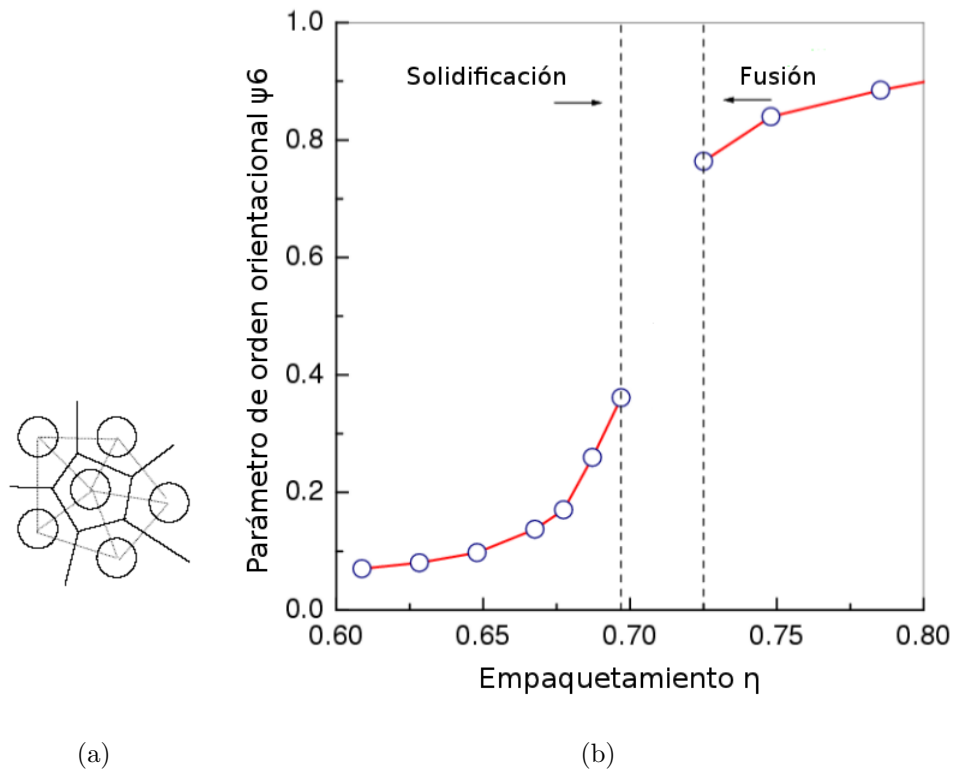


Figura 1.3: (a) Construcción de Voronoi para determinar primeros vecinos en una estructura triangular. (b) parámetro de orden orientacional ψ_6 para discos duros [5].

Por otra parte, Truskett et al, haciendo algunas observaciones sobre la función de distribución radial y sobre el parámetro de orden orientacional del sistema de discos duros, mencionados en el párrafo anterior, llevaron a Truskett a proponer que existía un llamado precursor estructural de orden de la transición de solidificación. Este precursor se manifiesta como un 'hombro' justo antes del segundo pico de la función de distribución radial de un sistema con densidades cercanas a la transición (Figura 1.4). Este pico se hacía visible en empaquetamientos $\eta \approx 0.67$ para discos duros. Este pico también se había detectado en experimentos de muchos líquidos simples. Asociaron la aparición de este 'hombro' con un rasgo de la estructura del fluido a altas densidades y que no se encuentra presente a bajas densidades y que, además, se trataba de un precursor del sólido cristalino; el hombro correspondía a la formación de hexágonos[2] [3].

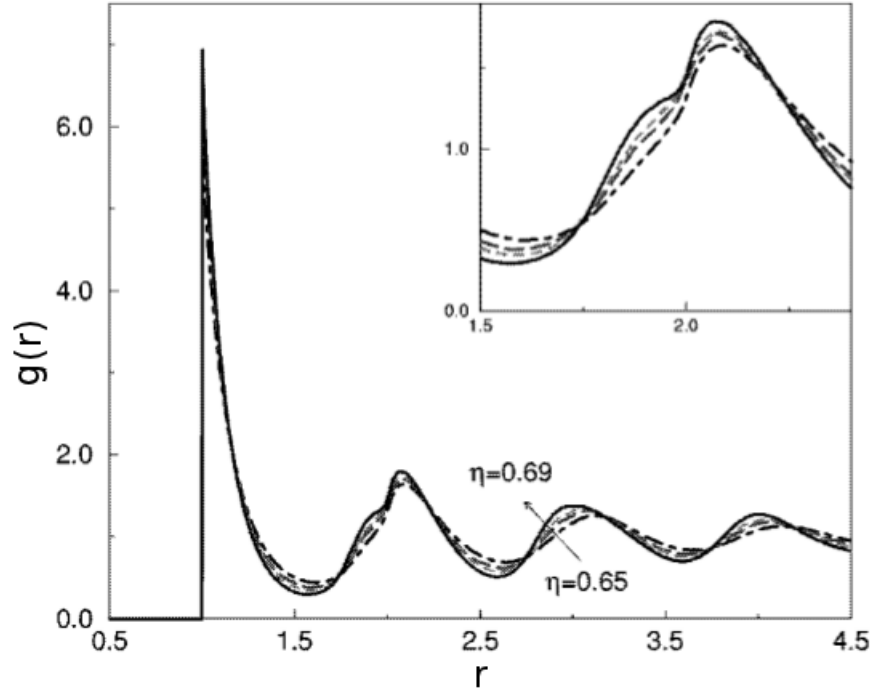


Figura 1.4: Función de distribución radial $g(r)$ para discos duros contra distancia (en unidades de diámetros). Las curvas representan el fluido con $\eta = 0.65, 0.67, 0.68$ y 0.69 obtenidas por Truskett [3].

Estudios sobre este precursor de orden han indicado que existe un incremento notable en la formación de configuraciones cuasi hexagonales a densidades cercanas a la transición de solidificación[5], [6], [8]. Basados en estas observaciones se ha establecido un parámetro geométrico definido como la distancia entre discos duros (dd), por debajo de la cual un sistema puede rodearse de cuando mucho seis discos, hasta poder estar en contacto de un disco central. Lo anterior puede observarse de manera natural al incrementar la densidad del sistema. Para distancias mayores que ésta, i.e., densidades menores, el disco central puede rodearse con más de seis discos sin poder estar en contacto con todos ellos, por esta razón a este parámetro se llamó región de contacto (rc), [6]. Auxiliados con este parámetro se hizo una propuesta de un mecanismo de cajas que se relacionó con el efecto de congelamiento (“freezing”) y la región de coexistencia de fases equivalente a una transición fluido-sólido en 2D, esto se hizo mediante el atrapamiento de un disco por al menos tres vecinos que impiden su salida[5].

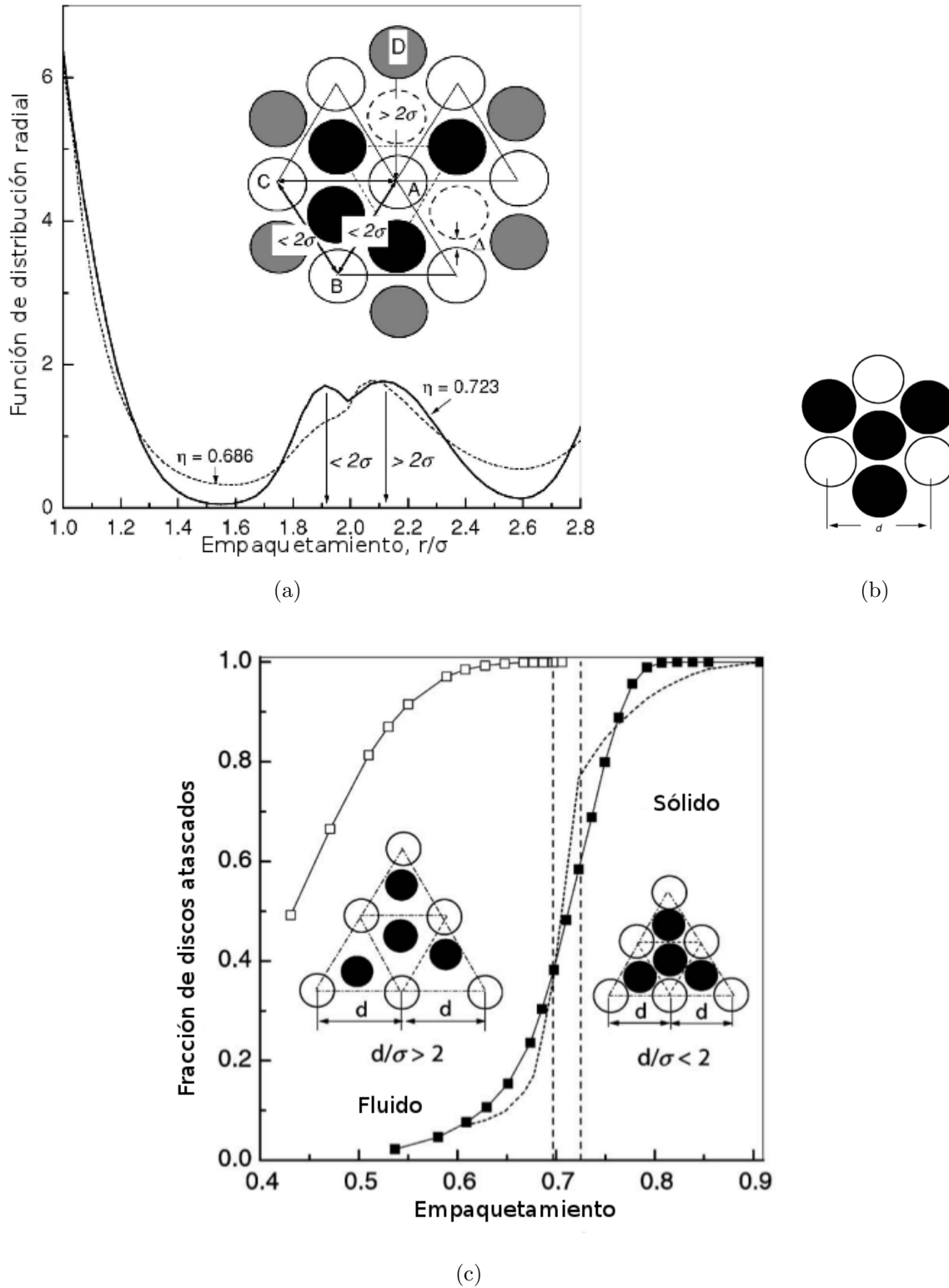


Figura 1.5: Mecanismo de cajas. (a) Representación de una configuración cuasi hexagonal. (b) Celda unitaria triangular formada por primeros vecinos de Voronoi. (c) Fracción de discos atrapados en por tres vecinos alternantes (cuadros llenos) y discos atrapados por seis vecinos (cuadros vacíos)[5].

Todo los estudios mencionados anteriormente están encaminados en entender la transición de solidificación, sin embargo en la naturaleza muchos materiales se hallan en un estado sólido amorfo conocido como vidrio y puede ser obtenido por enfriamiento rápido de un líquido por debajo de la temperatura de vitrificación, T_g , lo cual inhibe la cristalización, Figura 1.6. Hablando someramente, un vidrio es un material fuera del equilibrio, teniendo una estructura molecular desordenada de un fluido y la rigidez de un sólido. Pero la física involucrada en el proceso de la transición vítrea permanece como una de las preguntas más fascinantes sin responder dentro de la física de la materia condensada.

Por esto se han propuesto estudios enfocados en frustrar los mecanismo de solidificación con objeto entender más a fondo la naturaleza de las transiciones. Entre estos trabajos se encuentran el de frustrar el mecanismo por medio de polidispersidad (discos de diferentes tamaños)[17], donde se observó que la polidispersidad a altas densidades produce la desaparición de la transición líquido-sólido en la ecuación de estado e inhibe el desdoblamiento del segundo pico en las funciones de distribución radial del sistema a densidades cercanas a la transición de fase.

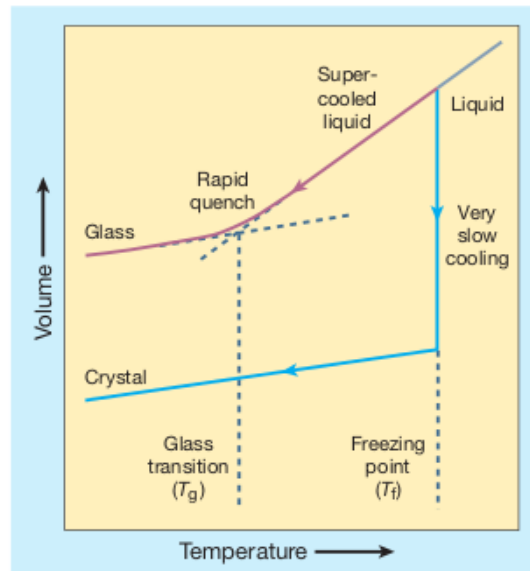
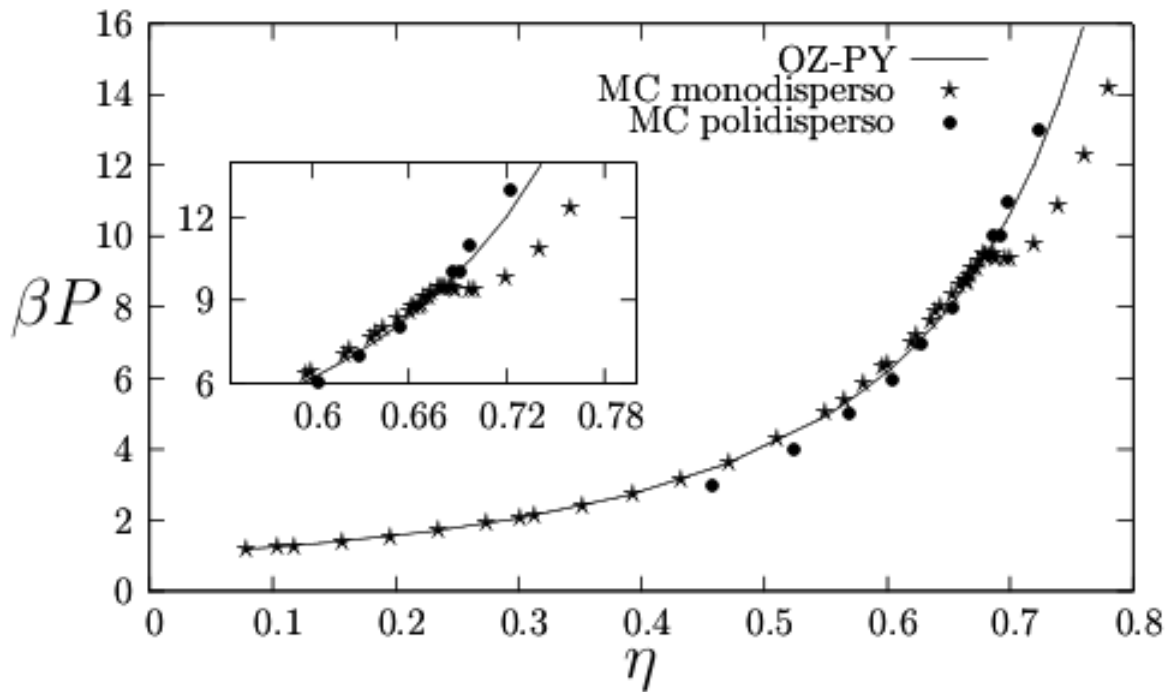
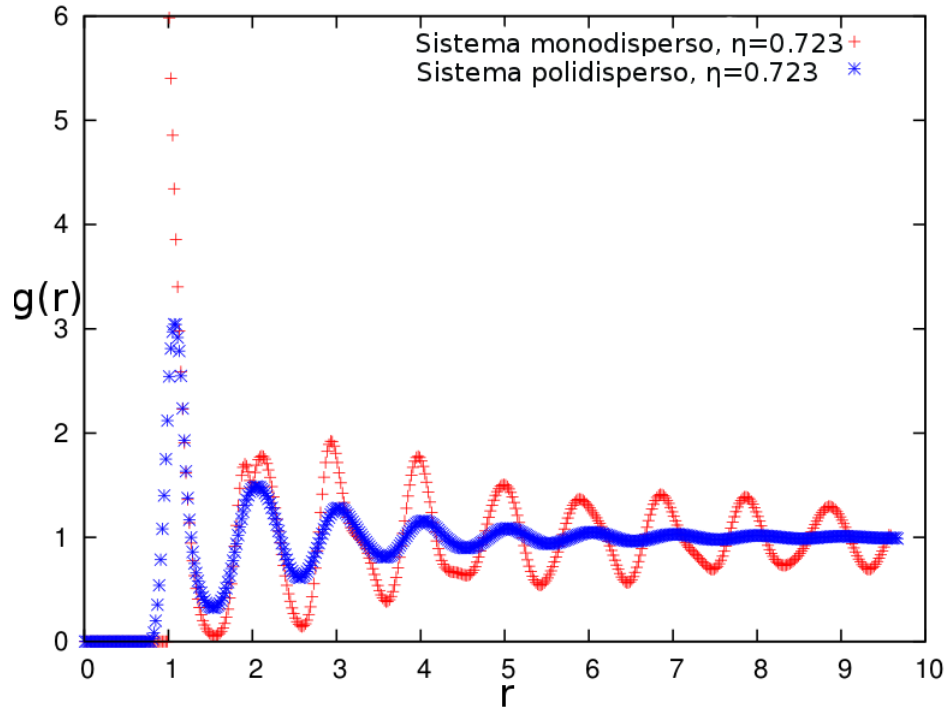


Figura 1.6: Dos caminos de enfriamiento por los cuales un líquido puede solidificar. Uno muy lento que nos lleva con un cambio discontinuo en el volumen a un estado cristalino (curva morada). El otro camino rápido con un cambio continuo volumen que nos lleva a un vidrio (curva azul) [7].



(a)



(b)

Figura 1.7: (a) Ecuación de estado para caso monodisperso (estrellas) y caso polidisperso (círculos). En el recuadro interior, acercamiento a la región de la transición. (b) Función de distribución radial para caso monodisperso (rojo +) y polidisperso (azul *) a densidad cercana a la región de la transición [17].

Los resultados anteriores con sistemas polidispersos de discos duros han producido mucho interés para la frustración del mecanismo de solidificación, sin embargo, este modelo presenta dificultades para un análisis más profundo, debido a que los discos que componen el sistema poseen muchos tamaños. Es por estos motivos que nos hemos interesado en un modelo más simple para abordar la frustración del mecanismo de solidificación. En esta tesis se estudia un sistema bidisperso de discos duros, es decir, sus componentes sólo son de dos tamaños.

1.2. Descripción

En la naturaleza encontramos sistemas tales como soluciones de polímeros, suspensiones coloidales, geles, emulsiones, surfactantes y materia granular. Estos materiales son la base de un gran número de productos industriales muy importantes, así como piezas fundamentales de sistemas biológicos. En la vida diaria tenemos materiales como pinturas, plásticos, medicinas, detergentes, sangre, tintas, etc. Por ello la importancia de estudiar sus propiedades y construir modelos que describan dichos sistemas. Sin embargo, desde el punto de vista de la ciencia básica, toda la riqueza de fenómenos que ocurren en los sistemas mencionados no han sido completamente entendidos.

1.2.1. Objetivo general

En este trabajo de tesis se propone estudiar el efecto de la frustración del mecanismo de solidificación de discos duros propuesto por Huerta et al. [5], mediante un sistema bidisperso. Para lo cual se plantearon los puntos que a continuación se mencionan.

1.2.2. Objetivos particulares

Tenemos tres objetivos particulares:

- Estructura: obtener el parámetro de orden orientacional, ψ_6 , y la función de distribución radial para diferentes razones de diámetros y diferentes empaquetamientos, esto para estudiar los mecanismos de atascamiento.
- Termodinámica: obtener la ecuación de estado para diferentes razones de diámetros, para estudiar cómo repercute la bidispersidad en el comportamiento de fases.
- Dinámica: calcular el desplazamiento cuadrático medio, msd , la función de autodispersión intermedia, F_{self} , para diferentes razones de diámetros y diferentes

empaquetamientos, para estudiar cómo se relacionan los tiempos de relajación con los mecanismos de atascamiento.

Finalmente, en este capítulo hemos presentado una breve reseña desde el descubrimiento de la transición de fase de un sistema de discos duros hasta la forma en que puede vitrificarse. Se mostraron los objetivos de esta tesis. En el siguiente capítulo haremos una introducción de los conceptos de mecánica estadística y algunos sobre teoría de líquidos.

Capítulo 2

Antecedentes

En el presente capítulo se describirán algunos conceptos sobre mecánica estadística y teoría de líquidos.

2.1. Ecuación de estado y diagrama de fase

Los sistemas en equilibrio son aquéllos cuyas propiedades macroscópicas son independientes del tiempo. Estos sistemas son mucho más simples de describir que aquellos sistemas que no se encuentran en equilibrio. Por ejemplo, la presión P de un fluido simple (un gas o un líquido) que consiste de sólo un tipo de componente está determinada por su densidad $\rho = N/V$, y la temperatura T , donde N es el número de partículas y V es el volumen del sistema. Esto es, las cantidades P , T , y ρ no son independientes entre sí, están conectadas por una relación general de la forma:

$$P = f(T, \rho)$$

Esta relación entre estas propiedades macroscópicas del sistema se denomina *ecuación de estado*. Cada una de estas tres cantidades pueden escribirse como función de las otras dos, y el macroestado del sistema está determinado por cualesquiera dos de las tres.

Un diagrama de fase a la representación gráfica de las fronteras entre diferentes estados de la materia de un sistema, en función de las variables elegidas para el estudio del mismo. Cuando en una de estas representaciones todas las fases corresponden a estados de agregación diferentes se suele denominar diagrama de fase.

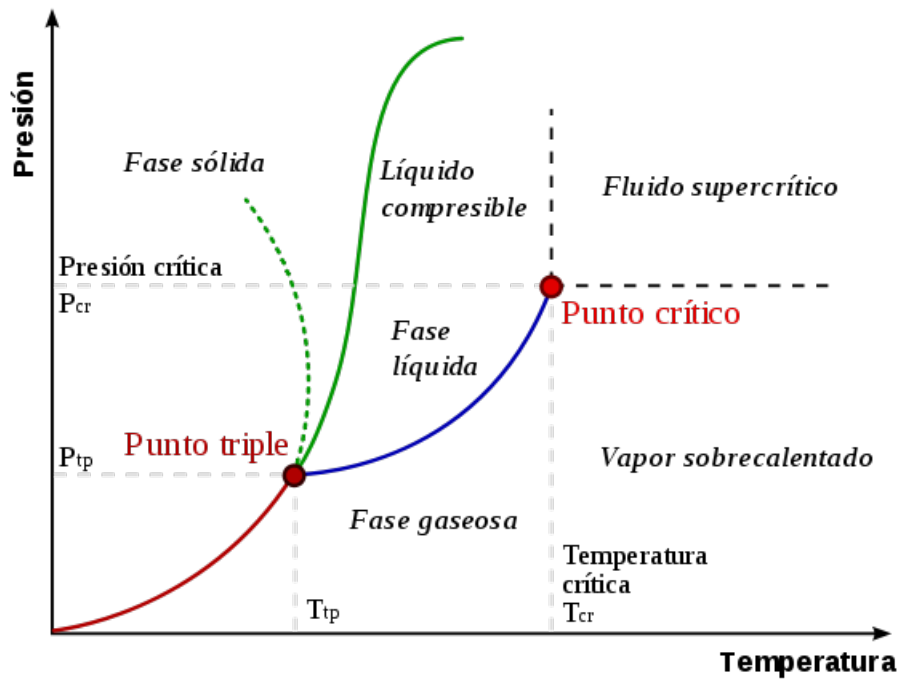


Figura 2.1: Diagrama fase del agua en sus diferentes estados [17].

Estos cambios de estado se denominan transiciones de fase. De manera no rigurosa una transición de fase se define como el cambio brusco de las propiedades macroscópicas de un sistema termodinámico. Así pues, de manera más rigurosa se puede decir que una fase es aquella donde la energía libre de Helmholtz es analítica y por consiguiente una transición de fase se define como el cambio de una fase a otra pasando por un punto no analítico en el potencial de Helmholtz. La misma definición se puede dar con el potencial de Gibbs [19]. Esta definición de transición de fase no hace distinción entre los diferentes tipos de transición de fase, de ahí que Ehrenfest dio una clasificación de las transiciones de fase según la no-analiticidad de la función de Helmholtz. Definió una transición de orden k -ésimo si la derivada k -ésima con respecto a la temperatura de la energía libre era discontinua en el punto de transición. Esta definición no logró satisfacer algunos casos donde las derivadas eran continuas y, sin embargo, no era analítica la función. Esto dio origen a una nueva clasificación. Una transición de primer orden es aquella donde se libera o absorbe calor y en la que hay coexistencia de fases. Una transición de segundo orden es aquella donde no hay calor latente asociado. Hay una forma diferente

de ver las transiciones de fase de manera más general. Esta visión define una transición de fase en cuanto a las rupturas de orden en un sistema. Un ejemplo de transición de fase general se encuentra al estudiar gases de spines unidimensional a temperatura cero en el modelo de Ising; sin embargo estos tipos de transiciones parecen dejar escapar un tipo de fenómeno, la transición vítrea, la cual hasta hoy no se ha podido demostrar que pertenezca a uno u otro tipo de transición de fase [25].

2.2. Mecánica estadística

Cualquier sistema macroscópico consta de un número enorme de átomos (mayores a 10^{23}), y las leyes que describen su comportamiento dinámico están bien establecidas. Por tanto nuestro conocimiento de las leyes de la física microscópica debería ser totalmente adecuado para permitirnos, en principio, deducir las propiedades de cualquier sistema macroscópico a partir de sus constituyentes microscópicos. Sin embargo, debido al gran número de dichos constituyentes resulta imposible, incluso con las computadoras más poderosas que tenemos, deducir estas propiedades. Para comprender estos sistemas macroscópicos requerimos de una formulación de conceptos que nos permitan resolver su complejidad. Y éste es el propósito de la mecánica estadística: nos permite estudiar y hacer predicciones sobre las propiedades de estos sistemas.

2.2.1. Ensamblés

Un sistema en termodinámica se define como una parte del universo, este sistema se encuentra delimitado por fronteras a las que se les llaman paredes. Las paredes pueden ser reales o imaginarias y pueden o no tener un tamaño y forma fijos. Los alrededores son el resto del universo que pueden tener efectos significativos para el sistema o pueden ser afectados por el sistema. Así, podemos hablar de un sistema abierto, aquél que puede intercambiar materia con los alrededores, o de un sistema cerrado, que no intercambia materia con los alrededores.

El microestado de un sistema se refiere a las propiedades del seno del sistema tales como la temperatura y la presión. Sólo algunas cuantas cantidades son necesarias para especificar el macroestado del sistema en equilibrio [19].

Un ensamble es el conjunto de todos los microestados, esto es, todos los estados consistentes con las ligaduras con las cuales caracterizamos al sistema macroscópicamente. Su importancia radica en que cuando hacemos una medición macroscópica de un sistema lo que observamos en realidad es el promedio del ensamble y este promedio está completamente determinado por la función de probabilidad P_v y su evolución, la

cual se determina por las características del sistema[21]. Cada función de probabilidad define un ensamble distinto. El promedio del ensamble de cualquier propiedad dinámica A se puede obtener de

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i P_{vi}$$

donde A_i es el valor de A en un estado microestado i , P_{vi} representa la probabilidad de observar el estado i -ésimo estado y los brackets denotan el promedio del ensamble y se asume que $A_{t \rightarrow \infty} = \langle A \rangle$, es decir que el sistema es ergódico¹.

En el límite termodiámico, todos los ensambles son equivalentes y es posible pasar de uno a otro ensamble. La elección de un ensamble para el problema a resolver es completamente por conveniencia. Particularmente nos interesan dos de estos ensambles y se describen a continuación.

Ensamble canónico

El ensamble canónico, o NVT, considera todos los estados con tamaño fijo- con N (número de partículas) y V (volumen) fijos, pero que puede intercambiar energía con el baño térmico que tiene temperatura T . Este ensamble es apropiado para describir un sistema aislado cerrado. Consideremos el caso en que el baño térmico tiene una energía E_B mucho más grande que la energía del sistema E_v y $\Omega(E)$ es el número de microestados del sistema. Además, el baño es tan grande que sus niveles de energía son un continuo y $\frac{d\Omega}{dE}$ está bien definido. La energía del sistema fluctúa porque el sistema está en contacto con el baño, pero la suma $E = E_B + E_v$ es constante. Si el sistema está en un estado definido v , el número de estados accesibles al sistema más el baño es $\Omega(E_b) = \Omega(E - E_v)$. De acuerdo con el principio básico de la mecánica estadística- todos los estados con igual energía son igualmente probables en el equilibrio- la probabilidad en el equilibrio de encontrar al sistema en un estado v es

$$P_v \propto \Omega(E - E_v) = \exp[\ln \Omega(E - E_v)]. \quad (2.1)$$

Como $E_v \ll E$, podemos expandir $\ln \Omega(E - E_v)$ en series de Taylor,

$$\ln \Omega(E - E_v) = \ln \Omega(E) - E_v \left(\frac{d \ln \Omega}{dE} \right) + \dots \quad (2.2)$$

consideramos sólo los dos primeros términos de la expansión, y teniendo que $\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} = \beta = 1/k_b$, con k_b como la constante de Boltzmann, obtenemos

¹Un sistema es ergódico si el promedio temporal es igual al promedio espacial.

$$P_v \propto \exp[-\beta E_v], \quad (2.3)$$

la cual es la ley de distribución canónica o de Boltzmann. La constante de proporcionalidad es independiente del estado específico del sistema y está determinada por la condición de normalización. Entonces

$$P_v = Q^{-1} \exp(-\beta E_v) \quad (2.4)$$

donde

$$Q(\beta, N, V) = \sum_v e^{-\beta E_v}, \quad (2.5)$$

la función $Q(\beta, N, V)$ es llamada la función de partición canónica.

Ensamble isotérmico - isobárico

El ensamble isobárico - isotérmico, o NPT, considera todos los estados con número de partículas N , presión P y puede intercambiar energía con el baño térmico de temperatura T . La función de partición se puede escribir como la suma con sus pesos estadísticos correspondientes de la función de partición del ensamble canónico $Q(\beta, N, V)$ definida anteriormente en la ecuación (2.5), entonces tenemos que

$$\Delta(\beta, N, P) = \sum_i Q(\beta, N, V_i) e^{-\beta P V_i} C \quad (2.6)$$

donde C es la constante de normalización, puede haber muchas elecciones para C que hacen que la función de partición sea no-dimensional, como $C = \beta P$ o $C = N/V$, y en el límite termodinámico las diferencias en las elecciones de C desaparecen. Por tanto la distribución de probabilidad para este ensamble es

$$P_v = \Delta^{-1} \exp(-\beta E_v). \quad (2.7)$$

La función de estado característica de este ensamble es la energía libre de Gibbs $G(N, P, T)$

$$G(N, P, T) = -k_b T \ln \Delta(N, P, T) \quad (2.8)$$

y cuyo potencial termodinámico se relaciona con la energía libre de Helmholtz, que es el logaritmo de la función de partición canónica, F y se define como

$$G = F + PV \quad (2.9)$$

2.3. Potenciales de interacción

Para el estudio de un sistema de partículas es necesario conocer la manera en que éstas interactúan entre sí, ya que son las interacciones entre las partículas las que determinan las propiedades termodinámicas, estructurales, etc. del sistema y están regidas fundamentalmente por dos contribuciones. Una es debida al movimiento térmico de las partículas y que da origen a la energía cinética del sistema y la otra es la que originan las interacciones intermoleculares y que dan lugar a la energía potencial.

La energía potencial de un sistema la podemos escribir en forma general como la suma de una serie de términos:

$$U_N = \sum_{a,i} u_a(i) + \sum_{a,b} \sum_{i<j} u_{ab}(i,j) + \sum_{a,b,c} \sum_{i<j<l} u_{abc}(i,j,l) + \dots$$

donde los índices a, b, c, \dots corresponden a las especies de las partículas y los índices i, j, l, \dots representan el conjunto de coordenadas de cada partícula. El primer término de esta ecuación representa la energía del sistema debido a la presencia de un campo externo, el segundo término es la suma de las interacciones entre parejas, el tercer término es la suma de las interacciones de tercer orden, etc. [14] Para el caso que es de nuestro interés, sistemas homogéneos (no existen campos externos) y donde se desprecian las interacciones a partir del tercer orden, el potencial que rige el sistema queda dado por la suma de las interacciones entre pares.

Si queremos hacer una descripción de las propiedades de un sistema, por ejemplo un líquido, es fundamental elegir un potencial de interacción que sea capaz de reproducir tanto la termodinámica como demás características de este sistema.

El modelo más simple posible para la descripción del estado líquido es un fluido de discos duros (sistema en 2D), donde el potencial entre pares, a una distancia r está dado por:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & \text{para } r \leq \sigma \\ 0, & \text{para } r > \sigma \end{cases} \quad (2.10)$$

donde σ es el diámetro de los discos duros. Este potencial es de corto alcance y nos dice que los discos no pueden penetrarse, cuando se encuentran en contacto y por tanto existe interacción entre los discos, y que cuando no están en contacto no existe interacción, pues el potencial es cero.

Este potencial de discos duros no incluye las interacciones atractivas entre partículas. Este potencial es de nuestro particular interés, debido a que es el más simple para representar un fluido.

2.4. Función de distribución radial

Las funciones de distribución son de gran importancia en el estudio de los fluidos, entre ellas la más utilizada es la función de distribución radial o de distribución de pares. La función de distribución radial, $g(r)$, mide la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia dada r de otra considerada fija, ambas inmersas en el líquido. Esta función mide la correlación entre las partículas, para discos duros está determinada por

$$\rho g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{2\pi r \Delta r}, \quad (2.11)$$

donde $\langle n(r) \rangle$ es el número promedio de partículas en un anillo de anchura Δr a una distancia r de una partícula dada, y $2\pi r \Delta r$ es el área del anillo. Para un sistema uniforme el lado derecho de la ecuación (2.1) es igual a ρ , y por tanto $g(r) = 1$ para un gas ideal.

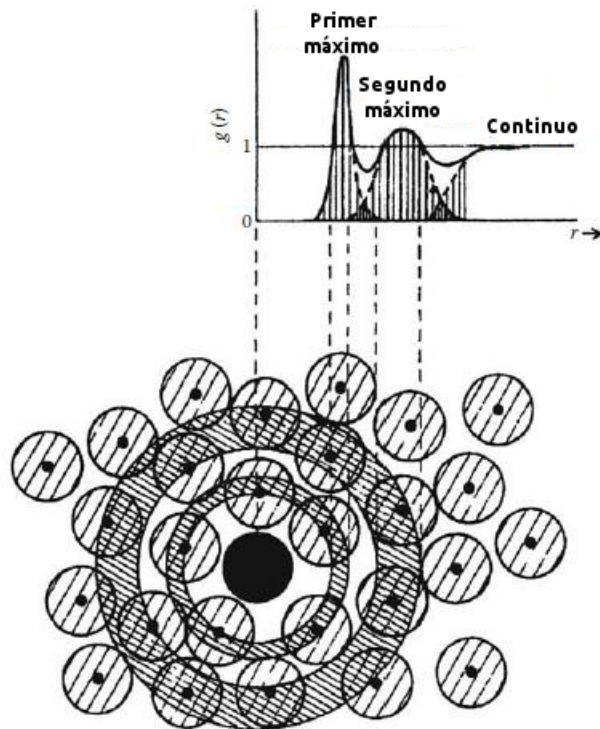


Figura 2.2: Función de distribución radial $g(r)$ en función de la distancia r .

En un fluido real $g(r)$ tiene muchas oscilaciones antes de decaer a la unidad para r grandes. En un cristal la $g(r)$ exhibe máximos relativos para todas las r correspondientes a la periodicidad de la estructura del cristal.

La función de distribución radial es muy importante en la teoría de líquidos por dos razones: primero porque si se asume que la energía potencial total de un sistema de N moléculas es aditiva por pares, entonces todas las propiedades termodinámicas del sistema pueden ser escritas en términos de la $g(r)$. Segundo, dado que puede ser determinada por medio de estudios de difracción de rayos X en líquidos.

2.5. Fluido de discos duros

Para el estudio de las propiedades termodinámicas de los fluidos, tales como la presión p , la densidad ρ y la temperatura T , además de las relaciones que existen entre ellas (ecuación de estado), será necesario comenzar con un modelo simplificado de la realidad. Vamos a considerar en este trabajo, líquidos clásicos, i.e., que cumplen con el criterio de la longitud de onda térmica de de Broglie.

$$\Lambda = \frac{h}{(2pmkT)^{\frac{1}{2}}},$$

con este tratamiento podremos dejar de lado al movimiento térmico al describir dichas propiedades termodinámicas y sólo atribuir las a las interacciones entre las partículas.

El modelo más simple que podemos tener de un fluido es un sistema de discos duros (dos dimensional). Este modelo es una idealización de billares², en espacio libre o en una celda, que se comportan como partículas libres cuando no hay contacto entre ellas o con las paredes de la celda, y obedecen simples reglas de reflexión. El potencial de interacción para este modelo es el dado por la ecuación (2.10).

El estudio de los fluidos de discos duros es de mucho interés ya que proporciona un modelo simple de diversos fenómenos. Por ejemplo, en la farmacología muchos medicamentos se encuentran hechos de polvos o granos. Muchos de estos medicamentos reaccionan al mezclarse con algún otro polvo. Además, algunos fluidos como los coloides y las suspensiones pueden comenzar a estudiarse mediante el análisis de fluidos de discos y esferas duras. Las membranas biológicas también han sido estudiadas con ayuda de resultados sobre los discos duros, así como la estructura de los tallos de las plantas[25].

²Un billar es un sistema en el cual una partícula se mueve libremente y sin aceleración en una determinada región y que al llegar a las fronteras de dicha región colisionan con choques elásticos.

Por último, se ha hecho una revisión sobre los conceptos necesarios para la realización de este trabajo de tesis. En el siguiente capítulo vamos a describir el modelo que hemos utilizado y los métodos de simulación computacional que se ocuparon.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se describirá el modelo que usamos y las condiciones del sistema elegidas, además de exponer los métodos de simulación computacional utilizados.

3.1. Modelo

Lo propuesto en los objetivos de este trabajo es estudiar la frustración del mecanismo de congelamiento y para llevar a cabo dicho estudio se ha elegido como modelo un sistema de discos duros neutros en dos dimensiones. Éste consta de dos tipos de componentes (bidisperso) en condiciones equimolares (igual número de discos grandes que de discos chicos).

Todos los discos poseen una masa m y para determinar la diferencia de los diámetros entre los dos tipos de discos se utiliza un parámetro al cual le hemos denominado δ , de tal forma que los componentes poseen diámetros $\sigma + \delta$ y $\sigma - \delta$ para los discos grandes y chicos, respectivamente, y donde σ representa el diámetro de los discos del sistema monodisperso de referencia. Otro parámetro que también utilizamos es la razón de diámetros, R , definida como $R = (\sigma + \delta)/(\sigma - \delta)$.

Se utiliza también la fracción de empaquetamiento o empaquetamiento o fracción de área, η , definido como la razón del área que ocupan todos los discos entre el área total de la celda de simulación, y que para el sistema monodisperso está dado por $\eta = \frac{NA_d}{A_{celda}}$, donde A_d es el área de cada disco y A_{celda} es el área de la celda de simulación. Como $A_d = \sigma^2\pi/4$, entonces

$$\eta = \frac{\rho\pi\sigma^2}{4},$$

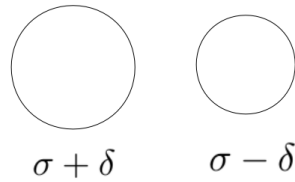


Figura 3.1: Modelo utilizado. La σ corresponde al diámetro de los discos duros del sistema de referencia (monodisperso), δ es el parámetro utilizado para variar el diámetro de los discos de nuestro sistema bidisperso.

siendo ρ la densidad numérica, $\rho = \frac{N}{A_{celda}}$, N es el número total de discos. En el caso de que se quieran estudiar sistemas bidispersos, esto es, que las partículas sean discos de dos diferentes diámetros $\sigma + \delta$ y $\sigma - \delta$, como se muestra en la Figura 3.1, tenemos que

$$\eta = \frac{\rho\pi}{2}(\sigma^2 + \delta^2).$$

Nosotros vamos a considerar el tamaño del sistema de 400 discos y la celda de simulación es una celda rectangular de lados L y l manteniendo que $L = l\sqrt{3}$, comprimiendo la caja durante las simulaciones para variar el empaquetamiento. Se consideraron condiciones periódicas a la frontera, esto es, los discos se mueven hacia afuera desde el fondo de la caja y entran de nuevo a ella por arriba, y los otros discos que entran por un lado justo están saliendo por el lado opuesto. Podemos representarlo como la repetición infinita de la caja sin paredes.

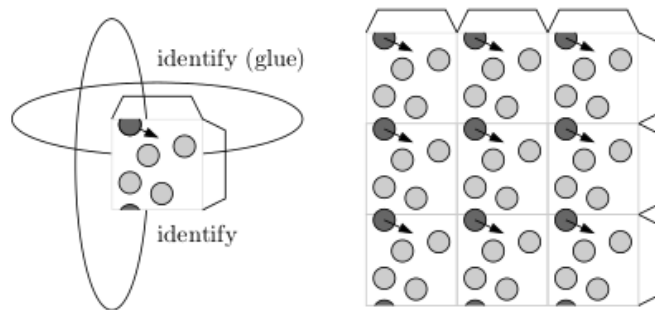


Figura 3.2: Sistema con condiciones periódicas, interpretado como un sistema periódico infinito.

3.2. Método de Monte Carlo

Este método consiste en reemplazar la verdadera dinámica del sistema por un proceso estocástico. Esto nos permite evaluar promedios en forma sencilla en el conjunto canónico. Se empieza con N partículas puntuales en alguna configuración inicial simple, pueden ser distribuidas en los vértices de una red cristalina o en posiciones al azar. Luego se van moviendo las partículas una a una de la siguiente manera. Por ejemplo, para la partícula i -ésima

$$x_i \rightarrow x_i + a\xi_1$$

$$y_i \rightarrow y_i + a\xi_2$$

Donde a (en unidades de σ) es el máximo desplazamiento, ξ_1 y ξ_2 son números al azar, comprendidos entre -1 y 1 . Como resultado del desplazamiento la partícula i tiene la misma probabilidad de encontrarse en cualquier lugar dentro de un cuadro de lado $2a$ alrededor de la posición $\vec{r}_i = (x_i, y_i)$ (en general, se suponen condiciones de periodicidad). Entonces se calcula la energía potencial total del sistema en la posible configuración.

$$\mathcal{V}' = \sum_{i < j} \mathcal{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j),$$

siendo $\mathcal{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ la energía potencial entre pares de partículas.

Si el incremento de la energía es negativo, se acepta el desplazamiento y la partícula 1 se coloca en la nueva posición. Pero si el cambio es positivo, se acepta solamente con la probabilidad $e^{\frac{\Delta\mathcal{V}'}{kT}}$. Con objeto de aceptar las configuraciones dentro de una distribución de Boltzman, se genera un número aleatorio entre 0 y 1, ξ_3 . Si $\xi_3 < e^{\frac{\Delta\mathcal{V}'}{kT}}$ el desplazamiento se acepta, de lo contrario, la partícula se coloca en su posición anterior, como se muestra en la Figura 3.3.

Cualquiera que sea el resultado, se calcula el valor de la magnitud microscópica pertinente A en esta configuración y se le denomina A_1 . El procedimiento se repite con el resto de las partículas, hasta completar el ciclo; luego se inicia otro ciclo. Después de M desplazamientos, el valor medio de A se calcula por

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M A_j \quad (3.1)$$

Esto equivale a pesar estadísticamente cada configuración por el factor de Boltzman $e^{\frac{\Delta U'}{kT}}$, como se mencionó anteriormente.

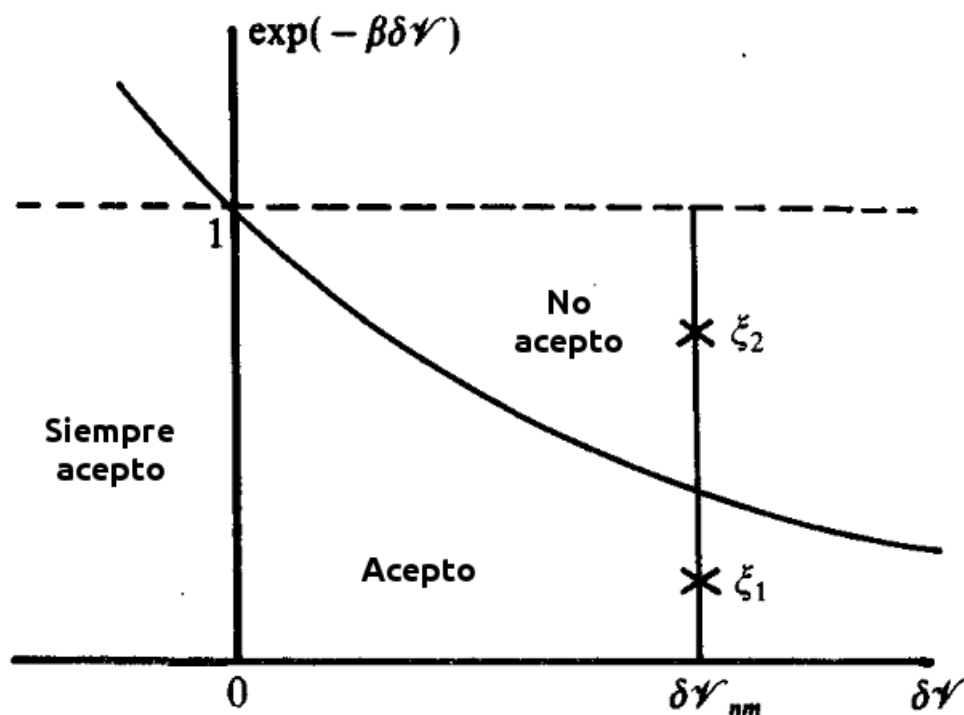


Figura 3.3: Criterio de aceptación de movimientos en el método de Monte Carlo[16].

El método de Monte Carlo y sus variantes han sido diseñados específicamente para calcular magnitudes en el estado de equilibrio. No puede dar ninguna información respecto de la manera que el sistema alcanza el equilibrio, ya que el acercamiento al equilibrio es impuesto por la computadora en la forma de un proceso estocástico y no como resultado de la dinámica propia del sistema. El método de Monte Carlo es de gran utilidad cuando se aplica a un sistema de discos duros, pues un desplazamiento es rechazado cuando hay superposición entre los discos [15].

3.3. Método de dinámica molecular

Este segundo método es más poderoso y permite obtener mucha más información del sistema estudiado. Consiste en resolver las ecuaciones de Newton para un sistema de muchos cuerpos. En este caso nos interesa el método de dinámica molecular para sistemas de discos duros, que tiene un tratamiento cualitativamente diferente al aplica-

do a aquellos sistemas de cuerpos suaves. Cuando la distancia entre dos partículas es igual a un diámetro, entonces decimos que colisionan: las velocidades cambiarán repentinamente, en una forma específica, dependiendo del modelo que se estudie. El primer propósito del programa de simulación es establecer el tiempo, las parejas de partículas que colisionan, y todos los parámetros de impacto, para cada colisión del sistema, en orden cronológico. El esquema general puede resumirse como sigue:

1. Localizar la siguiente colisión.
2. Mover todas las partículas a su nueva posición que ocurra una colisión.
3. Implementar la dinámica de la colisión para cada par de partículas que chocan.
4. Calcular cualquier propiedad de interés (calculando el promedio antes de volver al paso 1).

Un programa para resolver la dinámica molecular de discos duros tiene dos funciones: calcular los tiempos de colisión y la implementación de dinámicas bajo las cuales ocurren estas colisiones.

Primero consideremos dos discos, i y j , de diámetro σ y masa m , cuyas posiciones en un tiempo t son r_i y r_j y cuyas velocidades son v_i y v_j . Si estas partículas colisionan al tiempo $t + t_{ij}$, entonces se va a satisfacer la siguiente ecuación:

$$|\vec{r}_{ij}(t + t_{ij})| = |\vec{r}_{ij} + \vec{v}_{ij}t_{ij}| = \sigma$$

donde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ y $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$. Si definimos $b_{ij} \equiv \vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij}$, entonces la ecuación anterior se convierte en

$$v_{ij}^2 r_{ij}^2 + b_{ij} t_{ij} + t_{ij}^2 - \sigma^2 = 0$$

que es una ecuación cuadrática en t_{ij} . Si $b_{ij} > 0$, entonces las moléculas están separándose unas de otras y no colisionarán. Si $b_{ij} < 0$, se cumple que $b_{ij}^2 - v_{ij}^2(r_{ij}^2 - \sigma^2) < 0$ y las raíces son complejas y, por tanto, no habrá colisión. Si $b_{ij}^2 - v_{ij}^2(r_{ij}^2 - \sigma^2) > 0$, entonces tenemos dos soluciones, de las cuales la más pequeña corresponde a una colisión real:

$$t_{ij} = \frac{(-b_{ij} - [b_{ij}^2 - v_{ij}^2(r_{ij}^2 - \sigma^2)]^{\frac{1}{2}})}{v_{ij}^2}$$

Ahora analicemos la dinámica de las colisiones. Los cambios en las velocidades de cada par de partículas que chocan están regidos completamente por la conservación de la energía y del momento lineal y que, además, de que el impulso actúa sobre la línea

recta que une los centros de las partículas. Por conservación de momento lineal total y la energía (cinética), y asumiendo masas iguales, el cambio de la velocidad $\delta\vec{v}_i$, es tal que [16]

$$\begin{aligned}\vec{v}_i(\text{antes}) &= \vec{v}_i(\text{después}) + \delta\vec{v}_i \\ \vec{v}_j(\text{antes}) &= \vec{v}_j(\text{después}) + \delta\vec{v}_j\end{aligned}$$

Aplicando la ecuación de conservación de la energía tenemos

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}(m_i v_i^2 + m_j v_j^2) &= \frac{1}{2}(m_i v_i^f{}^2 + m_j v_j^f{}^2) \\ m_i v_i^2 + m_j v_j^2 &= m_i v_i^f{}^2 + m_j v_j^f{}^2\end{aligned}\tag{3.2}$$

Aplicando la ecuación de conservación del momento tenemos

$$\begin{aligned}m_i \vec{v}_i + m_j \vec{v}_j &= m_i \vec{v}_i^f + m_j \vec{v}_j^f \\ m_i(\vec{v}_i^f - \vec{v}_i) &= m_j(\vec{v}_j - \vec{v}_j^f) \\ m_i \delta\vec{v}_i &= -m_j \delta\vec{v}_j\end{aligned}\tag{3.3}$$

donde $\delta\vec{v}_i$ es la diferencia entre la velocidad después del choque y antes del choque de la partícula i , análogamente con $\delta\vec{v}_j$.

De (4.3) tenemos que

$$\vec{v}_i^f = \delta\vec{v}_i + \vec{v}_i\tag{3.4}$$

$$\vec{v}_j^f = \delta\vec{v}_j + \vec{v}_j\tag{3.5}$$

Sustituyendo (4.4) y (4.5) en (4.1) y considerando $\vec{v}_j^2 = v_j^2$ y $\delta^2\vec{v}_i = \delta^2 v_i$ obtenemos

$$\begin{aligned}m_i v_i^2 + m_j v_j^2 &= m_i(\delta\vec{v}_i + \vec{v}_i)^2 + m_j(\delta\vec{v}_j + \vec{v}_j)^2 \\ m_i v_i^2 + m_j v_j^2 &= m_i(\delta^2 v_i + 2\delta\vec{v}_i \cdot \vec{v}_i + v_i^2) + m_j(\delta^2 v_j + 2\delta\vec{v}_j \cdot \vec{v}_j + v_j^2) \\ m_i \delta^2 v_i + 2m_i \delta\vec{v}_i \cdot \vec{v}_i + m_j \delta^2 v_j + 2m_j \delta\vec{v}_j \cdot \vec{v}_j &= 0\end{aligned}\tag{3.6}$$

Sustituimos (4.3) en (4.6)

$$m_i \delta^2 v_i + 2m_i \delta\vec{v}_i \cdot \vec{v}_i + \frac{m_i^2}{m_j} \delta^2 v_i - 2m_i \delta\vec{v}_i \cdot \vec{v}_j = 0$$

dividiendo toda la ecuación por m_i nos queda

$$\delta^2 v_i + 2\delta\vec{v}_i \cdot \vec{v}_i + \frac{m_i}{m_j} \delta^2 v_i - 2\delta\vec{v}_i \cdot \vec{v}_j = 0$$

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{m_i}{m_j}\right) \delta^2 v_i + 2\delta \vec{v}_i \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}_j) &= 0 \\ \left(\frac{m_i + m_j}{m_j}\right) \delta^2 v_i + 2\delta \vec{v}_i \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}_j) &= 0 \\ \delta^2 v_i &= -\frac{2m_j \delta \vec{v}_i \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}_j)}{m_i + m_j} \\ \delta^2 v_i &= -\frac{2m_j (\delta \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i - \delta \vec{v}_i \cdot \vec{v}_j)}{m_i + m_j} \\ \delta^2 v_i &= -\frac{2m_j \vec{v}_{ij}^{\parallel}}{m_i + m_j} \end{aligned}$$

evaluado ahora en el momento del impacto. Entonces, $\delta \vec{v}_i$ es simplemente el negativo de la proyección de \vec{v}_{ij} a lo largo de la dirección de \vec{r}_{ij} , denotada por \vec{v}_{ij}^{\parallel} [16].

Finalmente en este capítulo hemos descrito tanto el modelo como los métodos computacionales utilizados. En el siguiente capítulo se muestran los resultados obtenidos por medio de las simulaciones computacionales y se hace una discusión de los mismos.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Debido a que este trabajo está encaminado a cumplir con el objetivo general presentado en la subsección 1.2.1, dividiremos nuestros resultados en dos partes:

1. Los correspondientes a valores de δ , donde se cumpla que R tenga valores menores a aproximadamente 1.4.
2. Los correspondientes a valores de δ , donde se cumpla que R tenga valores mayores a aproximadamente 1.4.

Se observó que en el caso 1 el sistema bidisperso frustra la transición de solidificación cristalina tal como se había previsto, cuyos resultados se detallan a lo largo de este capítulo, y del cual se está elaborando un artículo. En el caso 2 notamos que el sistema no frustra la transición de solidificación cristalina, algo que no se tenía considerado y por ello no se estudió en su totalidad, pero queda como un interesante trabajo a futuro. Se muestran algunos resultados de este caso en el Apéndice A.

4.1. Estructura

4.1.1. Orden orientacional

Estos resultados se obtuvieron con un programa Monte Carlo con implementación de teselación de Voronoi (ver Apéndice B) inicialmente hecho para el sistema monodisperso y adaptado para fines de este trabajo.

La Figura 4.1 muestra el comportamiento de ψ_6 (ver sección 1.1) en función del empaquetamiento para diferentes valores de δ , en dirección de la flecha $\delta = 0, 0.2, 0.5, 0.7, 0.8$ y 0.9 . Las líneas punteadas en $\eta = 0.69$ y $\eta = 0.723$ indican la región de la transición del

sistema monodisperso, la línea en $\eta = 0.65$ indica el empaquetamiento al cual aparece el hombro en el segundo máximo de la $g(r)$ del sistema monodisperso. La gráfica interior muestra el comportamiento de la ψ_6 en función de las razones de diámetros correspondientes a los valores de δ estudiados, $R = 1, 1.04, 1.1, 1.15, 1.17, 1.2$, para diferentes empaquetamientos, de arriba a abajo $\eta = 0.60, 0.62, 0.64, 0.66, 0.68, 0.69, 0.723$. La línea punteada en $R = 1.15$ indica el valor de la rc .

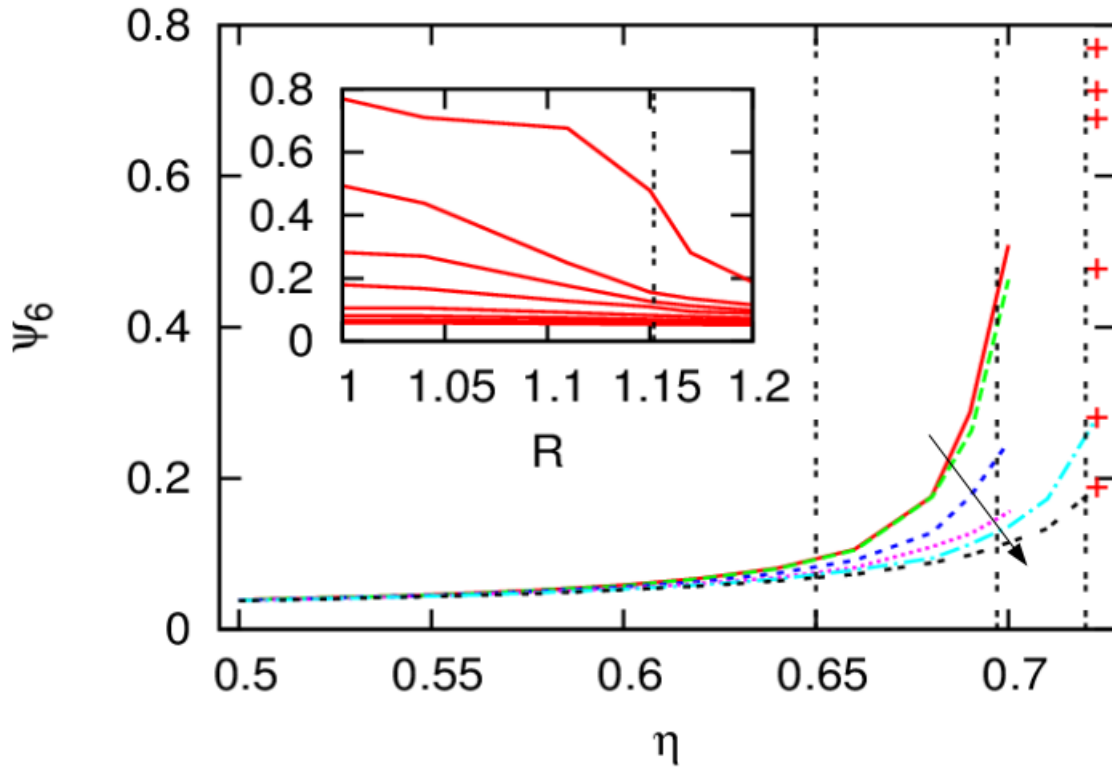


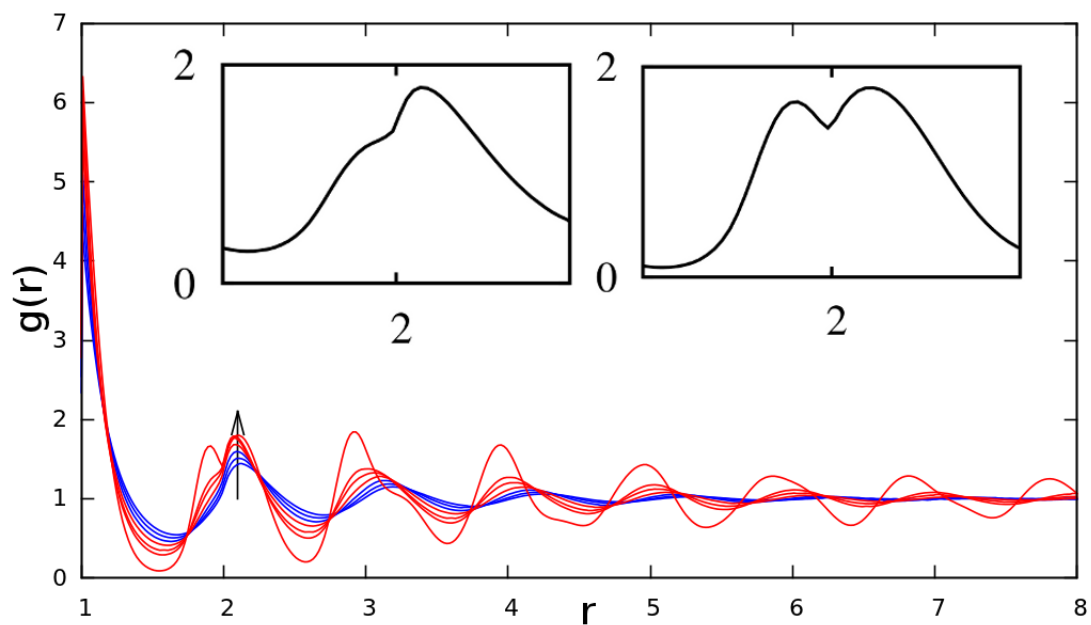
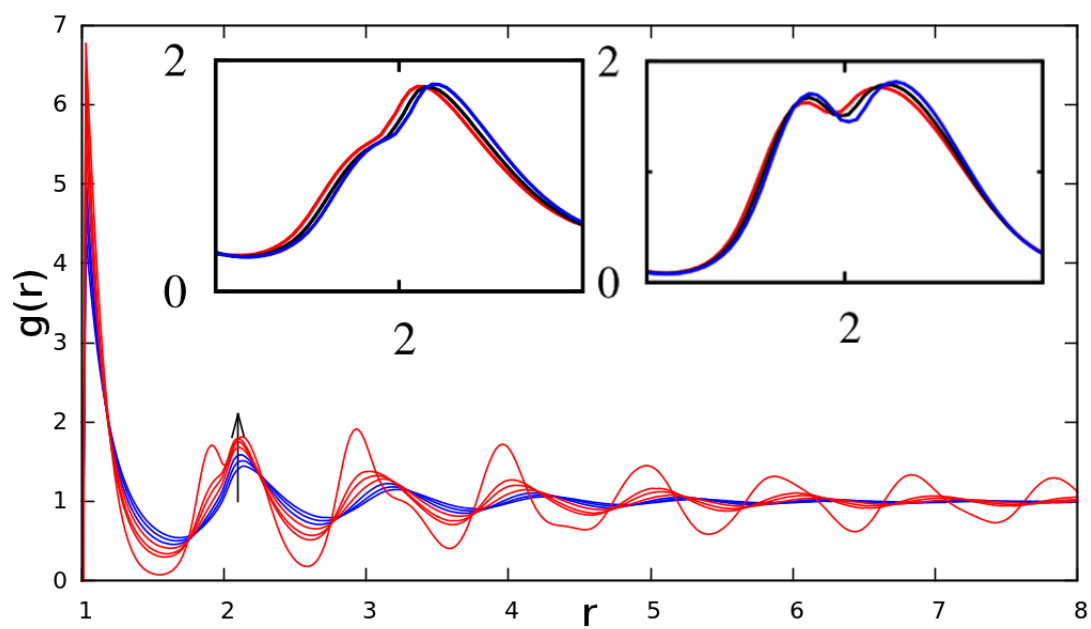
Figura 4.1: Parámetro de orden orientacional ψ_6 como función del empaquetamiento η para diferentes valores de δ , en dirección de la flecha $\delta = 0, 0.2, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9$. Las líneas punteadas en $\eta = 0.69$ y $\eta = 0.723$ indican la región de la transición en el sistema monodisperso. La línea en $\eta = 0.65$ muestra el empaquetamiento al cual aparece el hombro en el segundo máximo de la $g(r)$ del sistema monodisperso. La gráfica interior muestra ψ_6 en función de las razones de diámetro correspondientes a los valores de δ estudiados para diferentes empaquetamientos, de arriba a abajo $\eta = 0.60, 0.62, 0.64, 0.66, 0.68, 0.69, 0.723$, la línea punteada en $R = 1.15$ indican el valor de la rc .

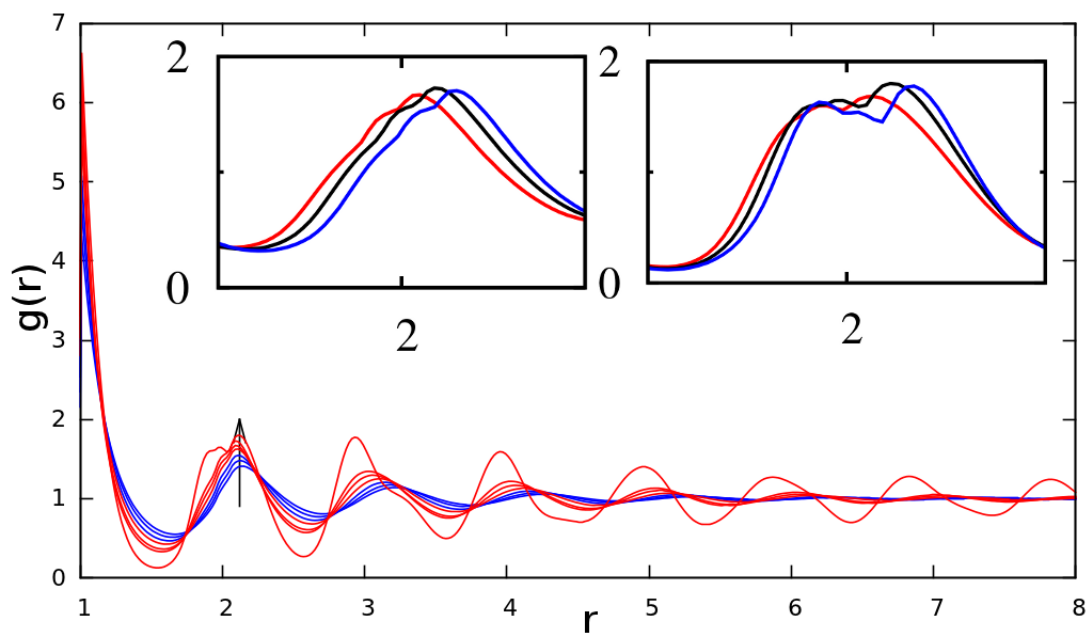
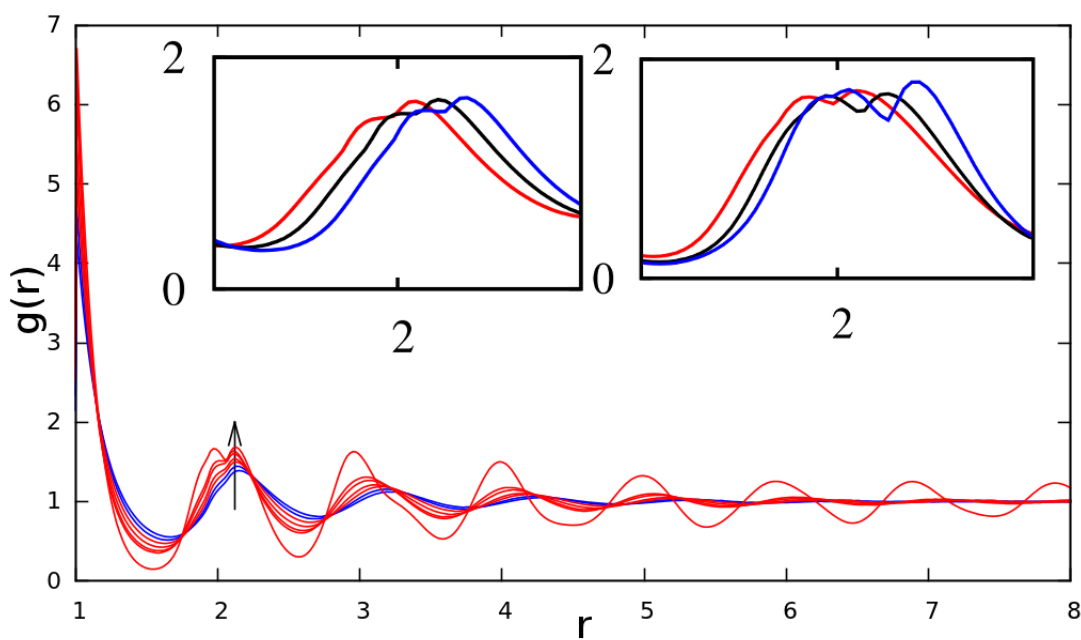
Para valores de η menores a aproximadamente 0.65 tanto el sistema monodisperso como el bidisperso tienen un valor de ψ_6 casi igual y ambos sistemas se encuentran casi completamente desordenados; para valores mayores comparando con el sistema monodisperso observamos que a mismos empaquetamientos, el incremento en el valor de δ disminuye el valor de ψ_6 . Lo mismo podemos observar de la gráfica interior, pues para un empaquetamiento fijo, el sistema es menos ordenado conforme aumentamos las razones de los diámetros de los discos del sistema, por lo que podemos decir que el sistema tiende a desordenarse globalmente conforme incrementa el valor de δ , es decir si la diferencia de tamaños de los discos es mayor.

4.1.2. Función de distribución radial

La Figura 4.2 muestra la función de distribución radial, $g(r)$, contra distancia r (en unidades de σ) para los casos (a) $\delta = 0$, (b) 0.02, (c) 0.05, (d) 0.07, (e) 0.09 y (f) 0.166, correspondientes a $R = 1, 1.04, 1.11, 1.15, 1.20$ y 1.4 , respectivamente, a diferentes η . Para todas las gráficas las líneas azules corresponden a empaquetamientos a los cuales se muestra el desdoblamiento del doble pico en el segundo máximo de la $g(r)$. En las figuras de (a) a la (f) se muestran 7 curvas $g(r)$ que corresponden a $\eta = 0.60, 0.62, 0.64, 0.66, 0.68, 0.69$ y 0.723 y la flecha indica el incremento de η . Cabe mencionar que estas $g(r)$ no hacen distinción entre tipo de disco, es decir, sólo nos interesa la distancia centro - centro y no vemos el tipo de disco. Para todas las gráficas de la (a) a la (f) las gráficas interiores son una ampliación del segundo máximo de la $g(r)$ a $\eta = 0.69$ (*izquierda*) y $\eta = 0.723$ (*derecha*); línea azul $g_{gg}(r)$ para disco grande-grande, línea negra $g_{cc}(r)$ para disco chico-chico, línea roja $g_{gc}(r)$ para disco grande-chico.

Se observa que las oscilaciones a largas distancias se pierden conforme aumenta el valor de δ , por ejemplo, para $\delta = 0.166$, las oscilaciones prácticamente ya han desaparecido cuando $\eta = 0.723$. Lo cual es consistente con los resultados de ψ_6 , explicado en la sección 4.1.1, pues al haber un desorden global del sistema al aumentar el valor de δ , las oscilaciones a largo alcance (que significan un orden global del sistema) deben desaparecer. Sin embargo, sigue presentándose desdoblamiento del segundo máximo para todos los valores de δ estudiados, como se ve en las gráficas internas. Esto puede deberse a que a pesar de que el sistema bidisperso logra desordenarse globalmente, localmente se siguen formando *clusters* cristalinos, responsables del doble pico observado. También se observa que cuanto mayor es el valor de δ menor es el empaquetamiento al cual aparece el hombro en el segundo máximo.

(a) $\delta = 0, R = 1$ (b) $\delta = 0.02, R = 1.04$

(c) $\delta = 0.05, R = 1.11$ (d) $\delta = 0.07, R = 1.15$

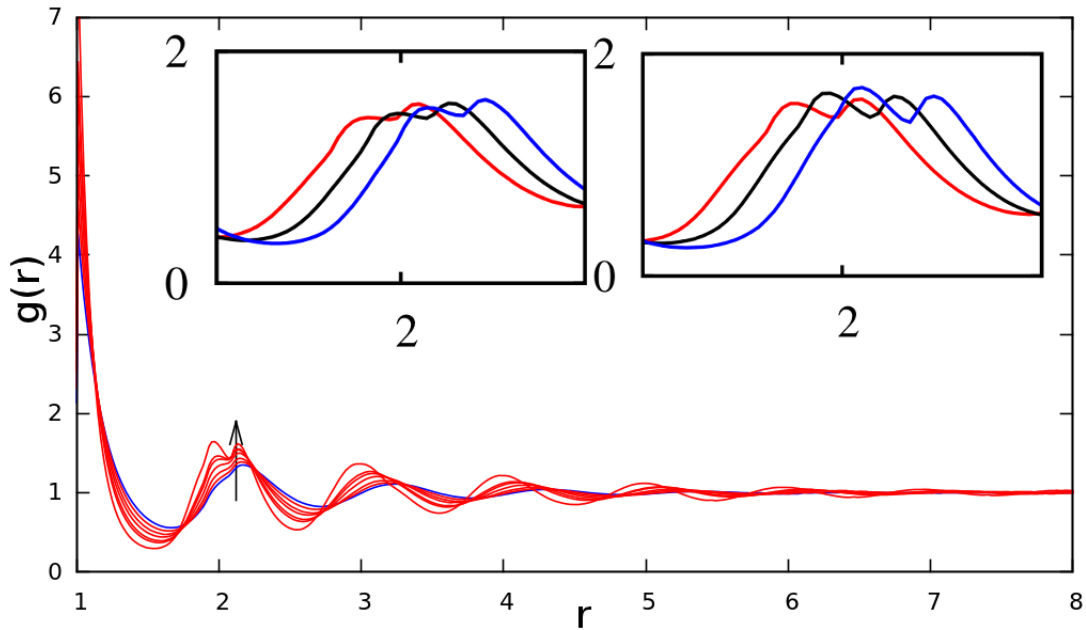
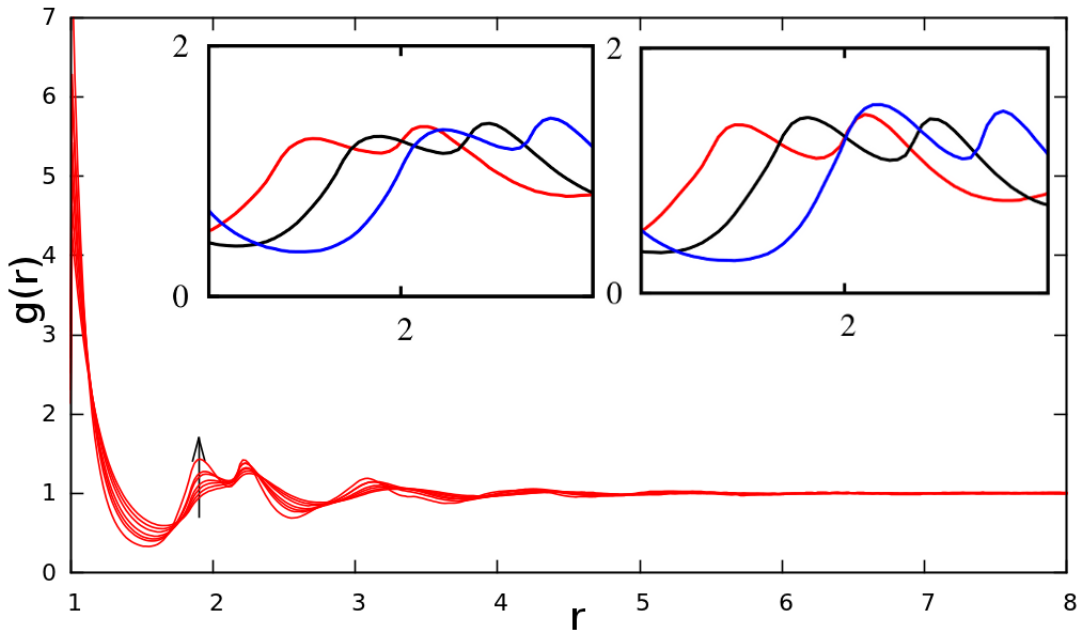
(e) $\delta = 0.09, R = 1.2$ (f) $\delta = 0.166, R = 1.4$

Figura 4.2: Funciones de distribución radial para los valores de δ indicados para $\eta = 0.60, 0.62, 0.64, 0.66, 0.68, 0.69, 0.723$, η aumenta en la dirección de la flecha. Las gráficas interiores son una ampliación del segundo máximo de la $g(r)$ a $\eta = 0.69$ (izquierda) y $\eta = 0.723$ (derecha); línea azul $g_{gg}(r)$ para disco grande-grande, línea negra $g_{cc}(r)$ para disco chico-chico, línea roja $g_{gc}(r)$ para disco grande-chico.

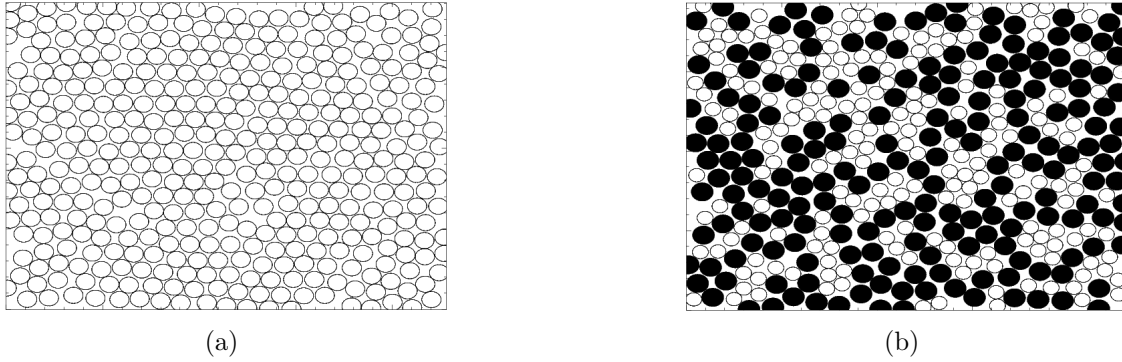
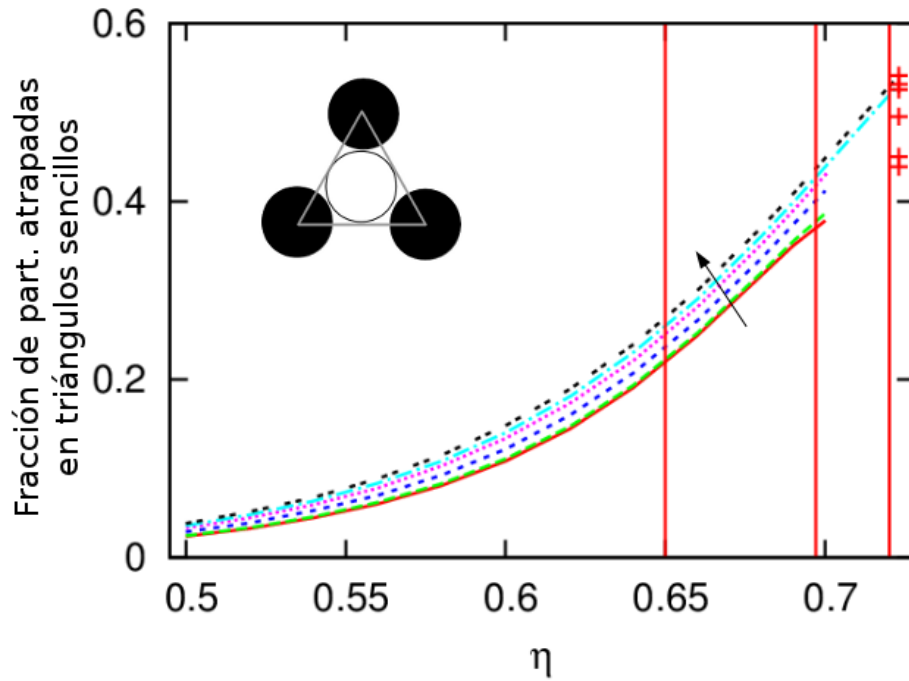


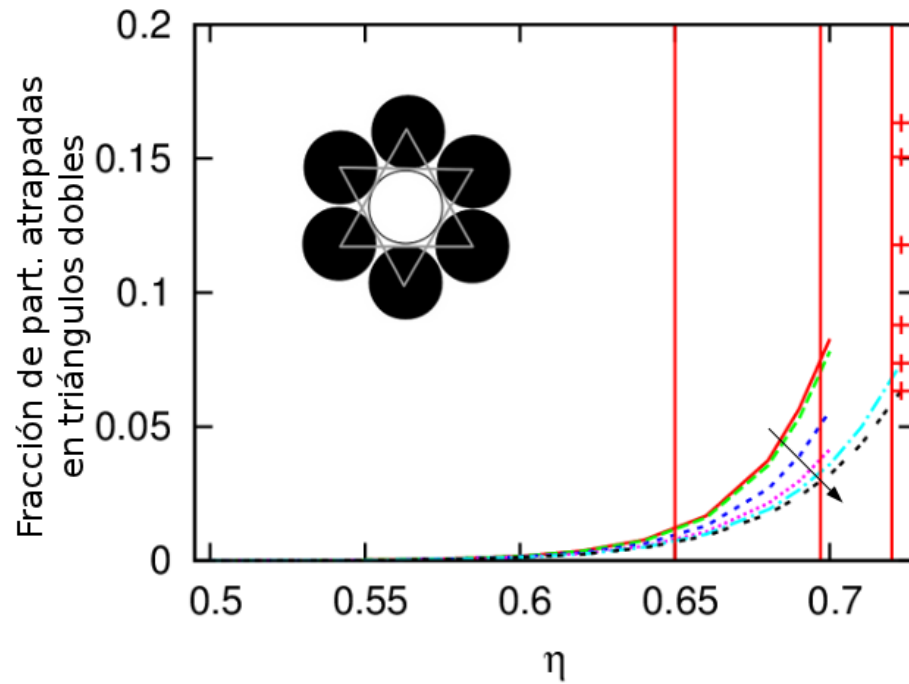
Figura 4.3: Configuraciones en $\eta = 0.723$ para (a) sistema monodisperso, $\delta = 0$ ($R = 1$) y (b) sistema bidisperso (en negro los discos grandes) con $\delta = 0.166$ ($R = 1.4$).

4.1.3. Fracción de partículas atascadas

Para tratar de entender mejor la razón por la cual en el sistema binario las oscilaciones a largo alcance tienden a desaparecer, pero la existencia del segundo pico persiste, se calculó la fracción de discos atrapados por una caja triangular sencilla y la fracción de discos atrapados por una caja triangular doble en función del empaquetamiento. Esto se logró por medio de la teselación de Voronoi e implementandola condición de que uno de los discos se encontraban rodeado por tres discos a una distancia menor que 2 se marcaran como disco atrapado por caja sencilla y si se encontraba rodeado por seis a una distancia menor que dos se contaba como disco atrapada en caja doble. Los resultados se muestran en la Figura 4.4, donde las líneas verticales en $\eta = 0.69$ y $\eta = 0.723$ indican la región en la que sucede la transición y la línea en $\eta = 0.65$ se muestra para indicar la aparición del hombro en el segundo máximo de la $g(r)$ del sistema monodisperso, Las flechas indican la dirección en la cual incrementa el valor de δ (0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.09 y 0.166).



(a)



(b)

Figura 4.4: (a) Fracción de discos atrapados por una sola triangular sencilla. (b) Fracción de discos atrapados por una caja triangular doble. En ambas gráficas las líneas verticales en $\eta = 0.69$ y $\eta = 0.723$ indican la región de la transición de fase para el sistema monodisperso y la línea en $\eta = 0.65$ se muestra para indicar la aparición del hombro en el segundo máximo de la $g(r)$ del sistema monodisperso. Las flechas indican la dirección en la cual incrementa el valor de δ y con $\delta = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.09, 0.166$.

Observamos que comparado con el sistema monodisperso, la fracción de discos atrapados por una caja triangular sencilla aumenta con el incremento del valor de δ . Sin embargo, ocurre lo contrario con la fracción de discos atrapados por una caja triangular doble, ésta disminuye cuando el valor de δ aumenta. Lo cual significa que si la diferencia entre tamaños de partículas es grande la estructura cristalina se rompe.

El aumento en la fracción de cajas triangulares sencillas puede favorecer la formación de cajas dobles, pero sólo a distancias cortas, lo cual daría lugar a la aparición del hombro en el segundo máximo de las $g(r)$. La tendencia a la pérdida de las oscilaciones a largo alcance se puede atribuir a la disminución de los discos atrapados en cajas dobles. Las cajas triangulares sencillas pueden favorecer la formación de *clusters* cristalinos, como se puede apreciar en la Figura 4.3, pero no son lo suficientemente estables como para tener una correlación de largo alcance como en un cristal macroscópico. A partir de lo discutido en la sección 4.1.1 y lo observado en la Figura 4.1 la disminución en el orden global del sistema se puede atribuir a que la cantidad de discos atrapados en cajas dobles disminuye.

4.2. Termodinámica

La termodinámica se obtuvo con simulaciones de Monte Carlo Metrópolis escrito en lenguaje de programación FORTRAN originalmente hecho para el sistema monodisperso y para fines de este trabajo modificado para el sistema bidisperso. El ensamble utilizado fue un NPT, y se fijó que $\sigma = kT = 1$.

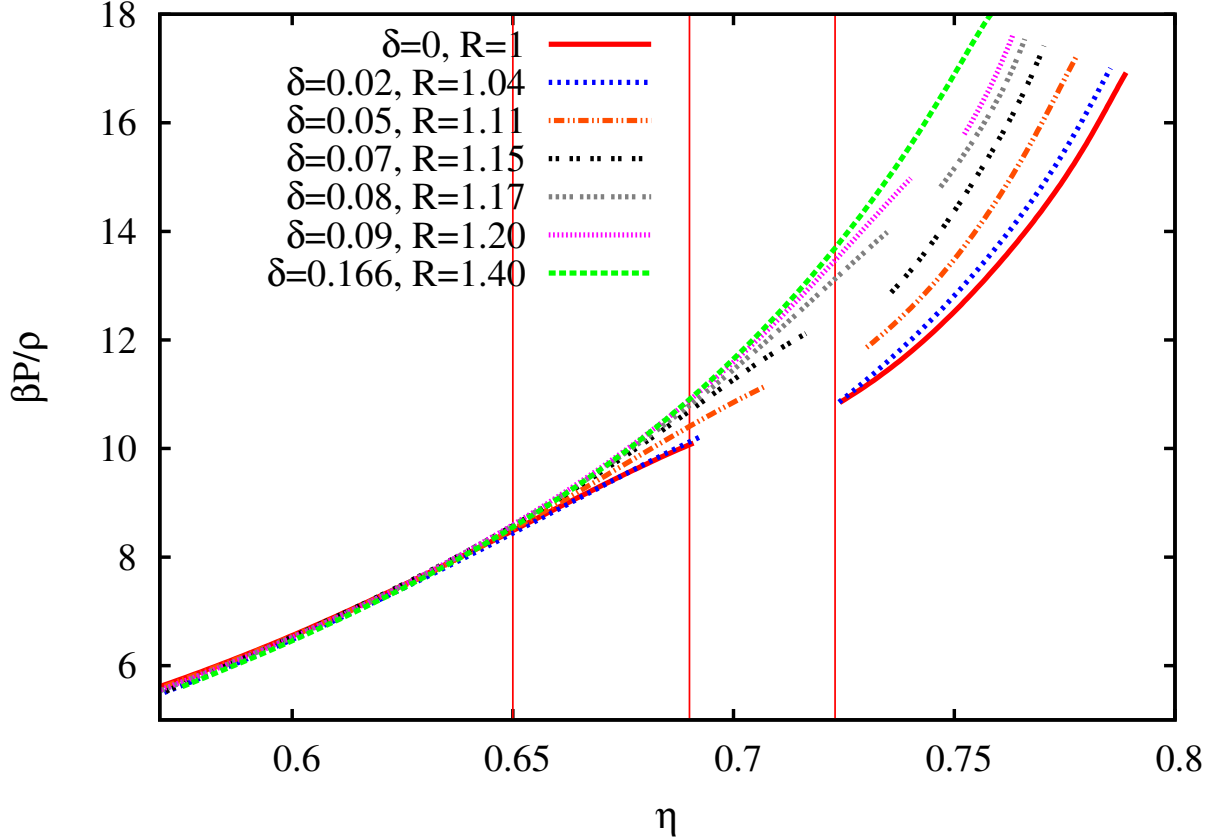


Figura 4.5: Ecuación de estado para diferentes valores de η . Las líneas verticales en $\eta = 0.69$ y $\eta = 0.723$ indican la región de la transición de solidificación cristalina, la línea en $\eta = 0.65$ indica el empaquetamiento al cual aparece el hombro en el segundo máximo de la $g(r)$ del sistema monodisperso. Se varían δ y R como se indica en la figura.

En la Figura 4.5 se muestran la ecuación de estado de la presión $\beta P/\rho$ contra el

empaquetamiento η , para diferentes valores de δ . El sistema monodisperso presenta una transición de solidificación, entre aproximadamente $\eta = 0.69$ y $\eta = 0.723$ y que se discutió en la sección 1.1.

El efecto termodinámico o macroscópico del mecanismos de cajas al aumentar el valor de δ del sistema se observa en el recorrimiento de la región de la coexistencia de fase para empaquetamientos mayores. Para $\delta = 0.09$ ($R = 1.2$) aún se observa una región de coexistencia pequeña, mientras que para $\delta = 0.166$, $R = 1.4$ ya no presenta transición para los empaquetamientos estudiados y el sistema ha dejado de ser cristalino y fluye como un líquido, lo que coincide con lo que se dice en [2].

Como se discutió en la sección 4.1.2, la tendencia a la desaparición de la transición puede estar relacionada con la frustración de la formación de cajas triangulares dobles. El sistema bidisperso frustra la cristalización debido aparentemente a la disminución de la formación de dichas cajas.

4.3. Dinámica

Con objeto de observar cómo influye la bidispersidad en la dinámica del sistema se calculó a partir de simulaciones con dinámica molecular dirigida por eventos (event driven molecular dynamics), realizadas en lenguaje FORTRAN, el desplazamiento cuadrático medio (msd) y las funciones de autodispersión intermedia (self intermediate scattering function, F_{self}) tanto para el sistema monodisperso como para el bidisperso a diferentes densidades con propósitos de comparación. La manera en que se obtiene la presión por medio del teorema del virial se presenta en el Apéndice C.

4.3.1. Desplazamiento cuadrático medio

El desplazamiento cuadrático medio (msd) para la partícula i -ésima se define por

$$msd(t) = \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \rangle \quad (4.1)$$

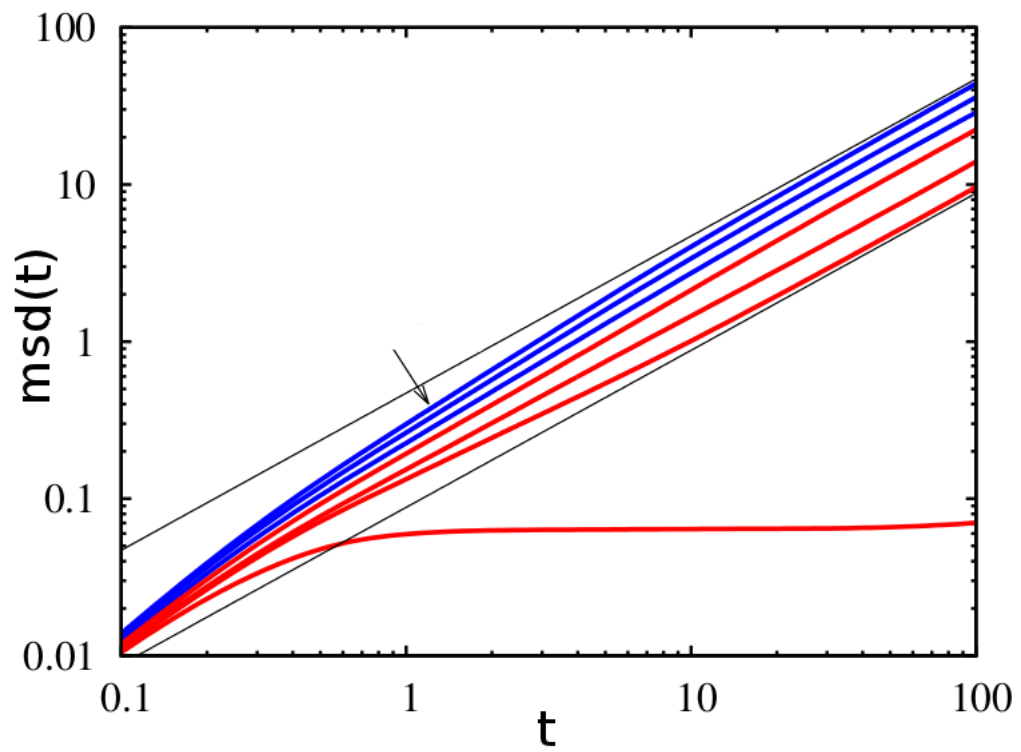
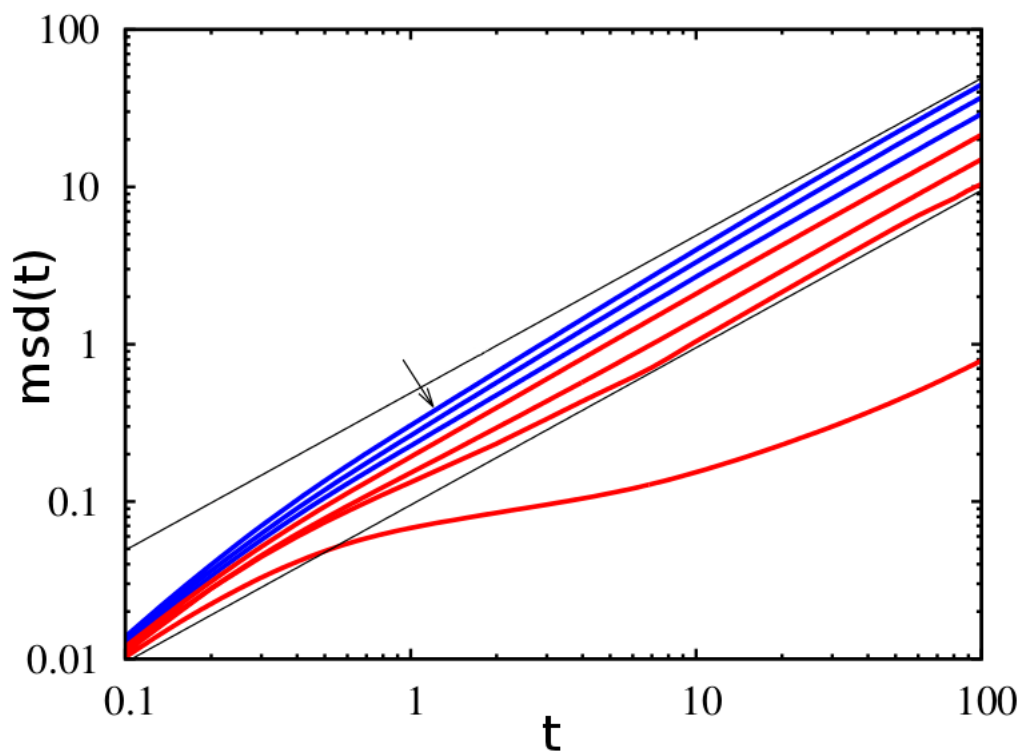
donde $\vec{r}_i(t)$ es la posición de la partícula al tiempo t y $\vec{r}_i(0)$ es su posición inicial. Es muy importante, ya que nos proporciona información de las propiedades difusivas del sistema. Si el sistema es un sólido entonces el valor del $msd(t)$ alcanza un valor asintótico, mientras que si se trata de un fluido incrementa con el tiempo.

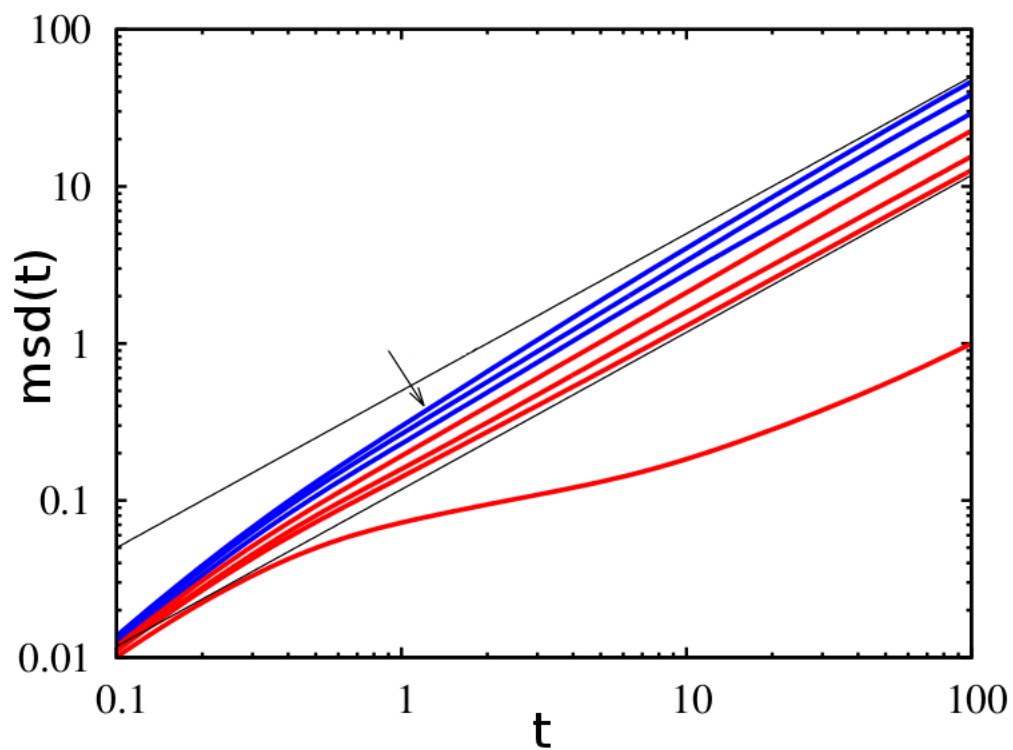
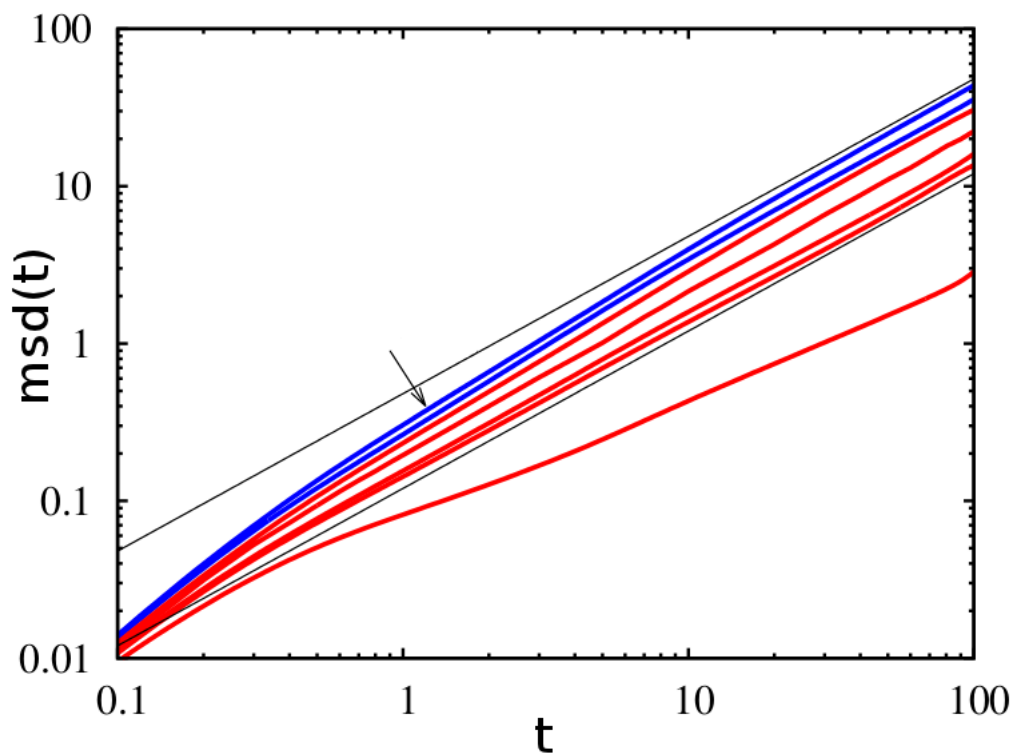
El $msd(t)$ depende de la velocidad de las partículas y de la cantidad de colisiones entre ellas. El número de colisiones depende a su vez del tiempo medio transcurrido entre cada colisión y de la distancia media recorrida, llamada distancia media libre l . Para el caso de un sistema difusivo se espera que la ecuación (4.1) se proporcional a t .

En la Figura 4.6 se muestra el desplazamiento cuadrático medio, msd , en función del tiempo en escala logarítmica para (a) $\delta = 0$, (b) 0.02, (c) 0.05, (d) 0.07, (e) 0.09 y (f) 0.166 a diferentes empaquetamientos $\eta = 0.60, 0.62, 0.64, 0.66, 0.68, 0.69$ y 0.723 en dirección de la flecha. Los msd en rojo corresponden a los empaquetamientos a los cuales se observa ya la existencia del hombro en el segundo máximo de todas las $g(r)$. Los msd en azul corresponden a los empaquetamientos a los cuales no se observa el hombro, que corresponde a la notación de la Figura 4.2. Las líneas en negro son rectas con pendiente igual a 1 y nos sirven como guía para observar el comportamiento difusivo. Para el sistema monodisperso, Figura 4.6(a), se observa que con el incremento en el empaquetamiento η el sistema pasa de tener un comportamiento balístico a un comportamiento difusivo hasta presentar una meseta en $\eta = 0.723$ que corresponde al empaquetamiento para el cual el sistema se encuentra en fase sólida. Sin embargo, se observa que el msd presenta una parte subdifusiva, donde las gráficas tienen pendientes comprendidas entre 1 y 2, a partir de aproximadamente $\eta = 0.65$ volviéndose más subdifusivo conforme nos acercamos a $\eta = 0.723$.

El msd del sistema bidisperso no hace distinción entre tipo de partícula, porque el msd de los discos grandes o chicos no produce alguna diferencia significativa. Se observa en las Figuras 4.6 (b), (c), (d), (e) y (f) una situación similar para el caso monodisperso para tiempos pequeños, sin embargo la meseta que presenta el msd en empaquetamientos cercanos a la transición disminuye considerablemente conforme aumentamos el valor de δ . Para $\delta = 0.16$ la meseta ha desaparecido.

La parte subdifusiva de los msd tiende a desaparecer conforme aumentamos el valor de δ . Y como vimos en la Figura 4.4(b) la fracción de discos en cajas dobles disminuye también, entonces al aumentar la bidispersidad del sistema, esto es, al incrementar en valor de δ estarían frustrándose la formación de cajas triangulares dobles, y por tanto el comportamiento subdifusivo de los msd disminuiría también, tal como se observa. Si los discos sólo están bloqueados o atrapados por tres vecinos, como se puede apreciar en la Figura 4.3(b), éstos pueden salir más fácilmente, ya que las dichas cajas tienen una vida media corta, y así se moverán como en un fluido.

(a) $\delta = 0, R = 1$ (b) $\delta = 0.02, R = 1.04$

(c) $\delta = 0.05, R = 1.11$ (d) $\delta = 0.07, R = 1.15$

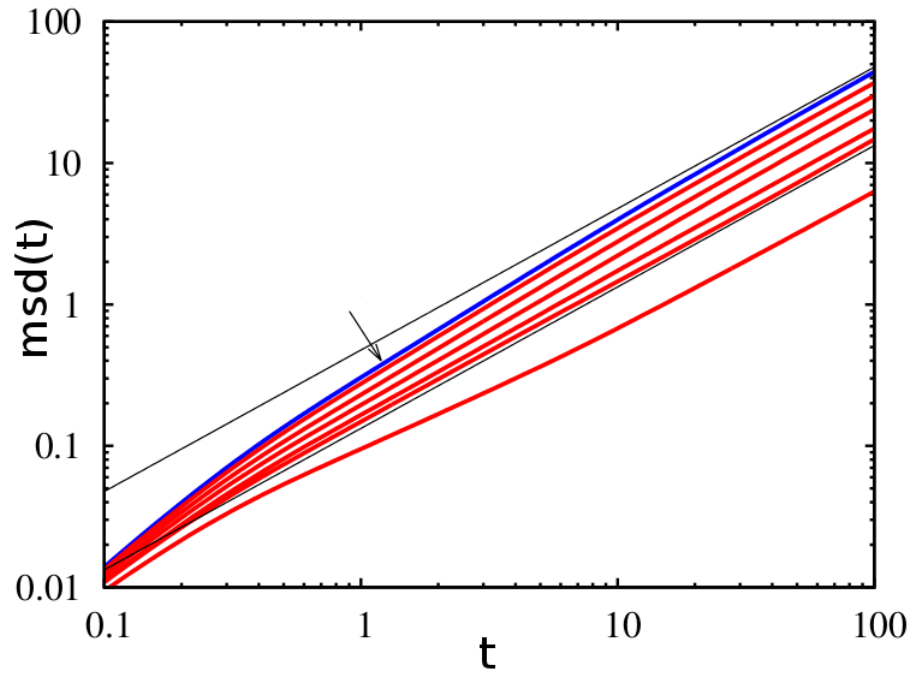
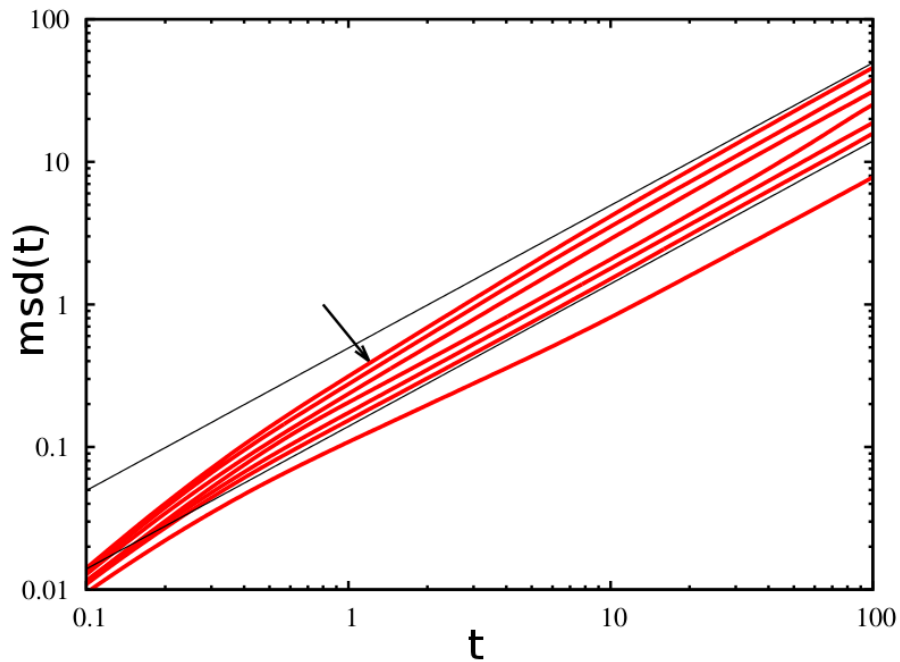
(e) $\delta = 0.09, R = 1.2$ (f) $\delta = 0.166, R = 1.4$

Figura 4.6: Desplazamiento cuadrático medio, $msd(t)$, en función del tiempo en escala logarítmica para diferentes valores de δ . Con empaquetamientos: $\eta = 0.60, 0.62, 0.64, 0.66, 0.68, 0.69$ y 0.723 en dirección de la flecha. Los msd en rojo corresponden a los empaquetamientos a los cuales se observa ya la existencia del hombro en el segundo máximo de todas las $g(r)$. Los msd en azul corresponden a los empaquetamientos a los cuales no se observa el hombro. Las líneas en negro son rectas con pendiente igual a 1 para mostrar el comportamiento difusivo.

4.3.2. Función de autodispersión intermedia

La función de autodispersión intermedia (Self intermediate scattering function, F_{self}) es una medida muy utilizada en el estudio de las fases líquidas densas, está definida por

$$F_{self} = \frac{1}{N} \sum_j \langle \exp(-i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]) \rangle$$

donde \vec{q} es un número de onda y $\vec{r}_j(t)$ es la trayectoria de la partícula j de un sistema de N partículas. Esta medida es ampliamente usada en coloides, ya que se puede obtener por medio de experimentos de dispersión de luz y es, esencialmente, una medida de la descorrelación temporal de los vectores de onda posicionales. En coloides densos y líquidos sobreenfriados, se puede obtener a partir de la F_{self} la relajación debida a la formación de cajas (caging) por medio de una relajación en dos pasos: (1) la relajación rápida β (tiempos cortos) que corresponde a la difusión dentro de la caja seguida de (2) la relajación α (tiempos largos) correspondiente al tiempo que le toma a la partícula difundirse fuera de la caja.[23]

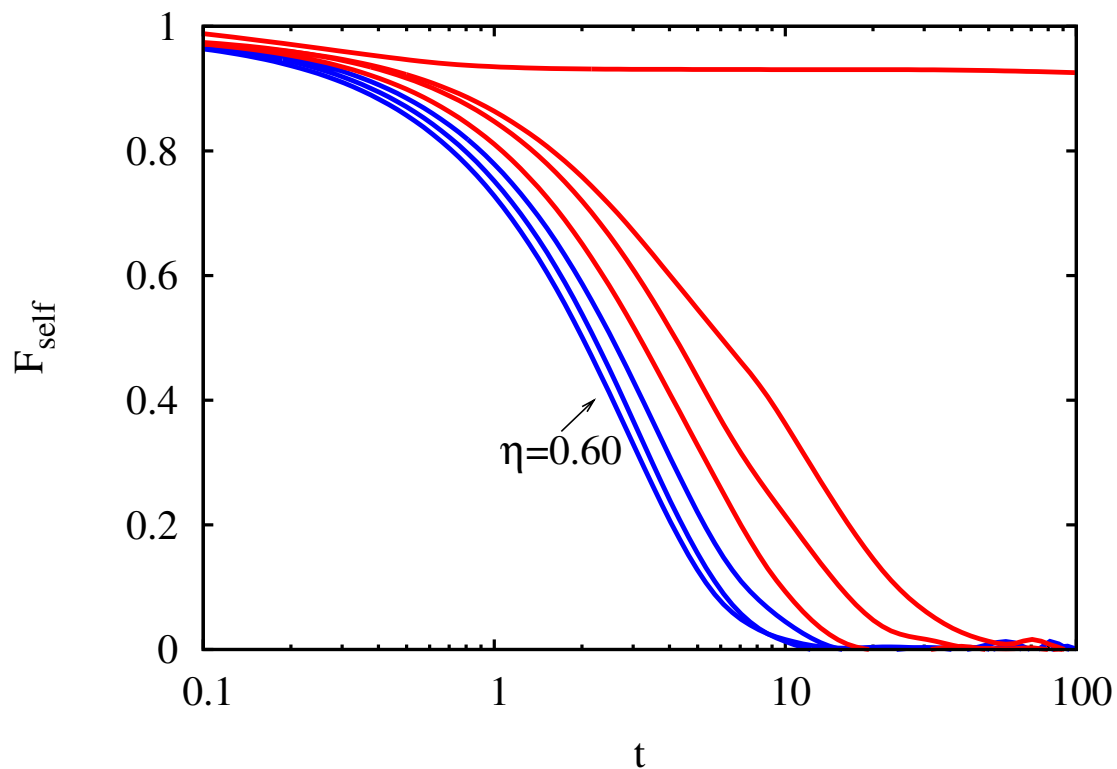
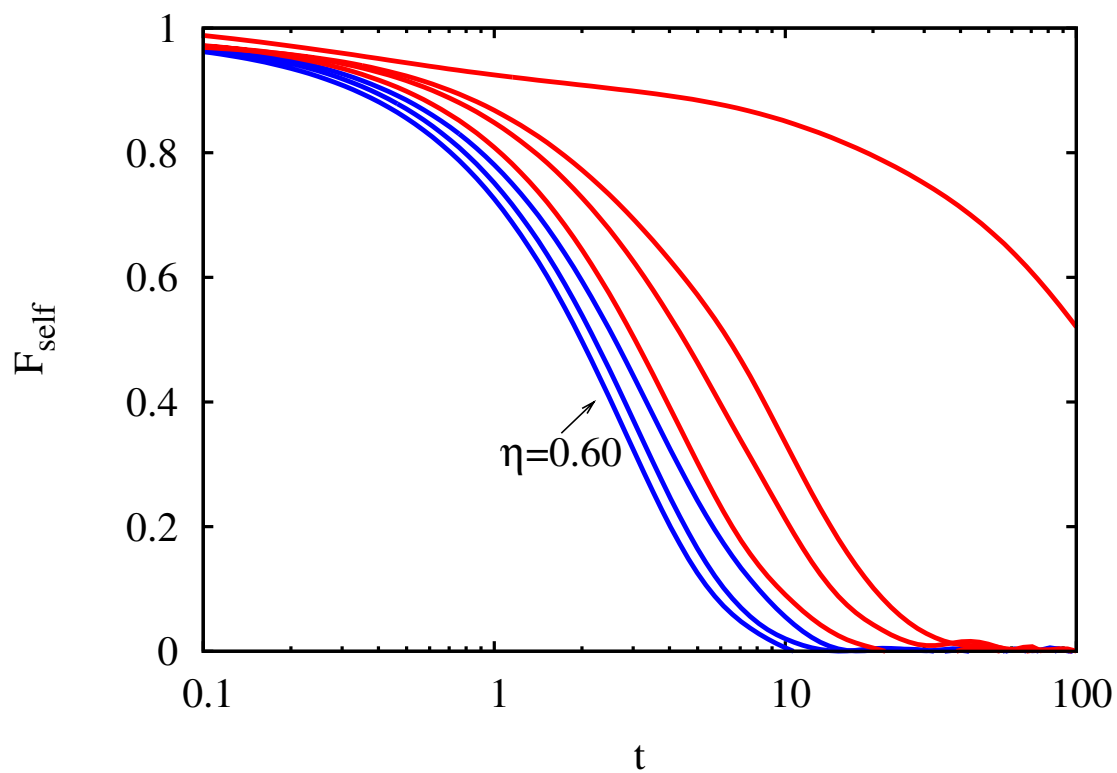
Para el cálculo de las F_{self} se ha utilizado un valor de $qD = 2.14$ para todos los casos reportados en [23].

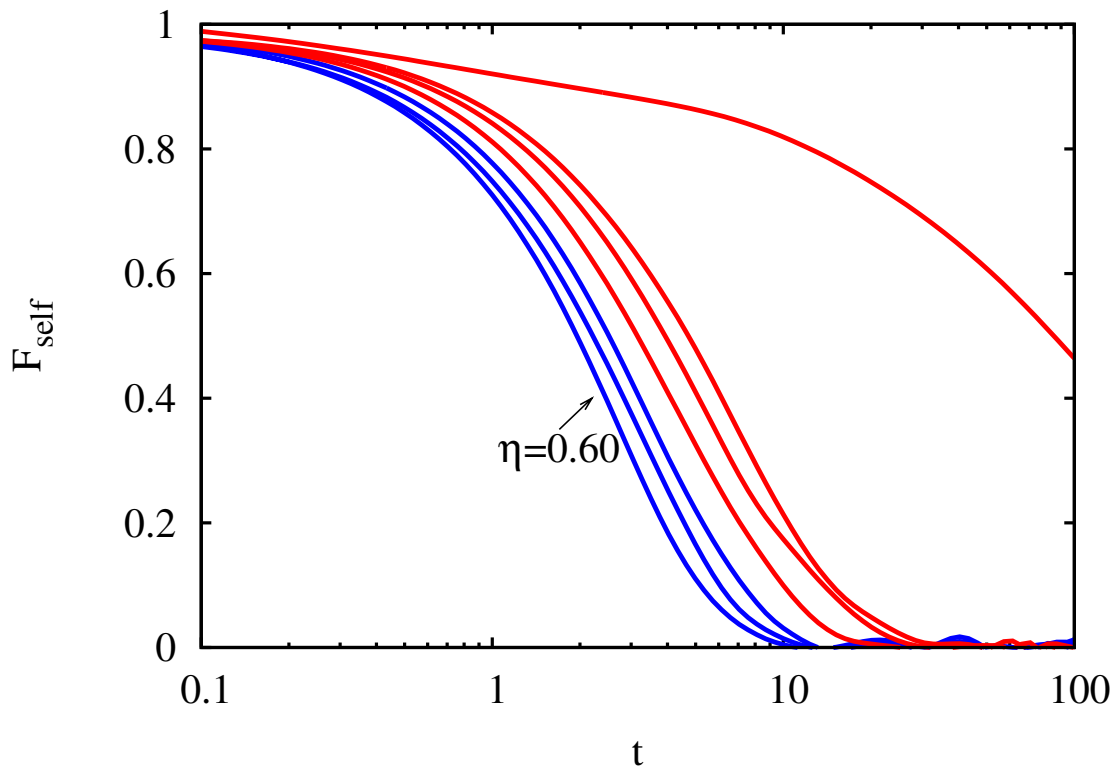
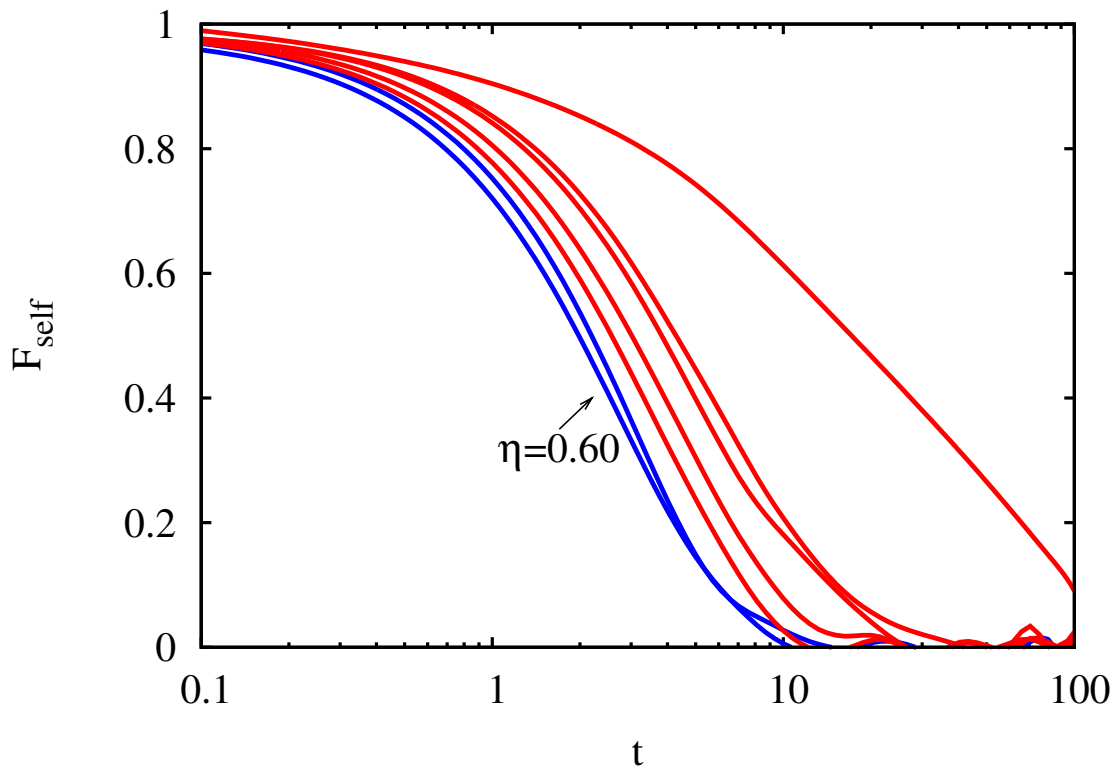
En la Figura 4.7 se muestra la función de autodispersión intermedia, F_{self} , en función del tiempo en escala logarítmica para (a) $\delta = 0$, (b) 0.02, (c) 0.05, (d) 0.07, (e) 0.09 y (f) 0.166 a diferentes empaquetamientos, en dirección de la flecha $\eta = 0.60, 0.62, 0.64, 0.66, 0.68, 0.69$ y 0.723 . Las F_{self} en rojo corresponden a los empaquetamientos a los cuales se observa ya la existencia del hombro en el segundo máximo de la $g(r)$. Las F_{self} en azul corresponden a los empaquetamientos a los cuales no se observa el hombro.

Para el sistema monodisperso, Figura 4.7 (a), se observa que las F_{self} son muy estrechas para empaquetamientos menores o iguales a $\eta = 0.69$, el decaimiento β (definido al inicio de esta sección) que presentan es mucho menor, esto es consistente con los resultados que observamos en la Figura 4.4(b); para esos empaquetamientos el sistema encuentra en estado líquido y casi no existen discos atrapados en cajas triangulares dobles y por tanto éstos pueden fluir, teniendo por tanto un decaimiento α (definido al inicio de esta sección) mucho menor. Conforme nos acercamos a la región de la transición el tiempo de relajamiento β aumenta y en $\eta = 0.723$ alcanza un valor casi constante; los discos se encuentran atrapados dentro de cajas triangulares dobles y sólo pueden moverse dentro de estas cajas, pero no pueden salir o tardan mucho en hacerlo justo como se observa en la Figura 4.3(a).

Por ejemplo para $\eta = 0.69$ con $\delta = 0$ la F_{self} tiende a cero para $t \approx 70$ y para $\delta = 0.166$ la F_{self} tiende a cero para $t \approx 40$ por lo que se observa que para el sistema

bidisperso tanto los tiempos de relajación α como los β disminuyen comparados con los del sistema monodisperso. La disminución en la fracción de discos atrapados en cajas triangulares dobles coincide con la disminución de estos tiempos de relajación. Que a su vez pueden dar lugar a la desaparición de la transición de fase que observamos en la Figura 4.5.

(a) $\delta = 0, R = 1$ (b) $\delta = 0.02, R = 1.04$

(c) $\delta = 0.05, R = 1.11$ (d) $\delta = 0.07, R = 1.15$

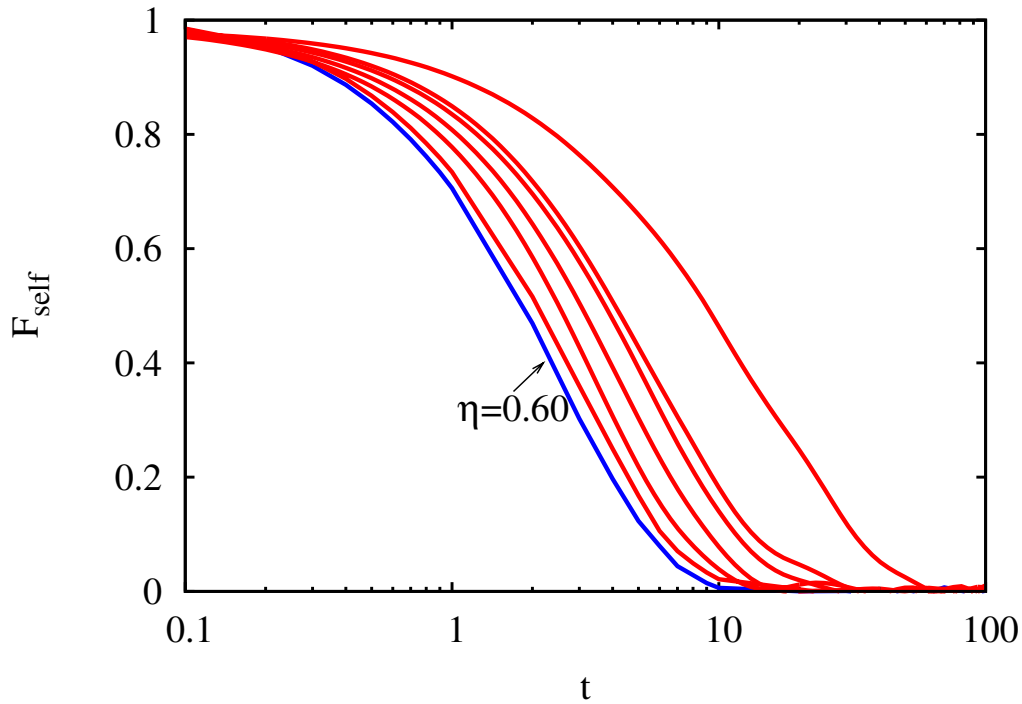
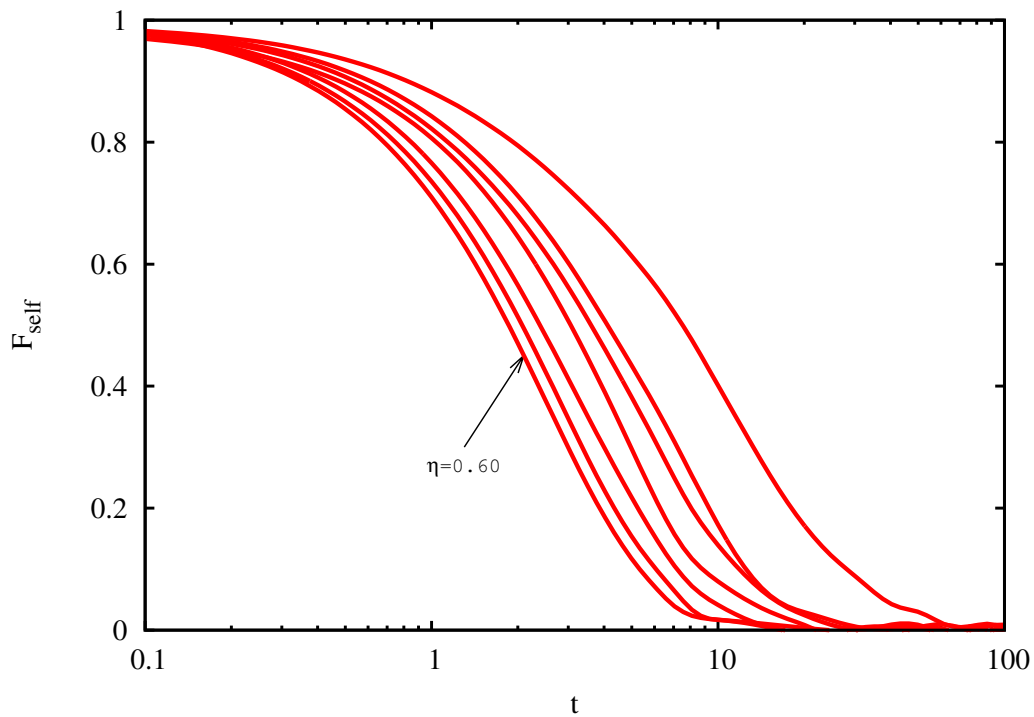
(e) $\delta = 0.09, R = 1.2$ (f) $\delta = 0.166, R = 1.4$

Figura 4.7: Función de autodispersión intermedia, F_{self} , en función del tiempo en escala logarítmica para diferentes valores de δ . El empaquetamiento aumenta en dirección de la flecha con: $\eta = 0.60, 0.62, 0.64, 0.66, 0.68, 0.69$ y 0.723 . Las F_{self} en rojo corresponden a los empaquetamientos a los cuales se observa ya la existencia del hombro en el segundo máximo de la $g(r)$. Las F_{self} en azul corresponden a los empaquetamientos a los cuales no se observa el hombro.

4.4. Trabajo futuro

Como trabajo futuro se plantea lo siguiente:

- El cálculo de la ecuación de estado por teoría de celdas para un sistema bidisperso para compararlo con los resultados de las simulaciones.
- La descripción dinámica de las heterogeneidades en sistemas binarios.
- El tiempo libre medio y su relación con los desplazamientos cuadráticos medios y el efecto de atascamiento en sistemas binarios, en colaboración del Dr. Alessandro Taloni y la Dr. Yasmine Meroz.
- El cálculo de las propiedades termodinámicas y dinámicas de un sistema de discos duros monodisperso con un potencial tipo barrera para poder determinar cómo influye la temperatura en el mecanismo de cajas.

Capítulo 5

Conclusiones

En este capítulo se exponen las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos.

1. El sistema presenta una disminución en el valor del parámetro de orden, ψ_6 , conforme aumenta el valor de δ . El sistema se desordena de manera global con el incremento en el valor de δ .
2. Se observó un incremento en la fracción de discos atrapados en cajas triangulares sencillas y una disminución en la fracción de discos atrapados en cajas triangulares dobles conforme aumenta el valor de δ . También se observó la aparición del doble pico en el segundo máximo de las funciones de distribución radial para todos los valores de δ estudiados y la tendencia a la desaparición de las oscilaciones a largo alcance de las funciones de distribución radial con el incremento en el valor de δ . En base a esto, concluimos que la tendencia a la desaparición de las oscilaciones de largo alcance en las $g(r)$ es debida a que el número de discos atrapados en cajas triangulares dobles disminuye, y sólo pueden formarse *clusters* cristalinos, pero que no son lo suficientemente estables para formar un cristal macroscópico. Estos *clusters* cristalinos dan lugar a la aparición de oscilaciones a corto alcance y a la aparición del segundo pico de la $g(r)$.
3. Hemos asociado la disminución de la región de coexistencia con la frustración de la formación de cajas triangulares dobles, conforme aumenta el valor de δ , hasta que para $\delta = 0.166$, $R = 1.4$ desaparece para los empaquetamientos estudiados.
4. Se observó que la meseta que presenta los desplazamientos cuadráticos medios disminuye conforme aumenta el valor de δ . Esto debido probablemente a que los discos ya no quedan atrapados en cajas dobles y por lo tanto pueden escapar más

fácilmente de las cajas sencillas y fluir. Esto también explica la disminución en el comportamiento subdifusivo de los msd observado.

5. La función de autodispersión intermedia, F_{self} , del sistema monodisperso presenta tiempos de decaimiento β rápidos para cuando el sistema se encuentra en empaquetamientos en los cuales se observa una fracción de discos atrapados en cajas dobles, cuando empezamos a aumentar η se comienzan a formar dichas cajas y el msd pasa a tener un comportamiento difusivo cerca de la región de la transición.
6. El sistema bidisperso frustra la transición de fase por medio de la frustración de la formación de cajas dobles, para valores de R no mayores a aproximadamente 1.4. Sin embargo no frustra el mecanismo de cajas como se había esperado, ya que el desdoblamiento del segundo pico de las $g(r)$ se sigue presentado.

Bibliografía

- [1] B. J. Alder and T.E. Wainwright, Physical Review, Vol. 127, 2, (1962).
- [2] K. Binder, et al, J. Phys., CM 14 (2002)
- [3] Truskett et al., Structural precursor to freezing in hard-disk and hard-sphere systems, Phys. Rev. E 58, 3083 (1998).
- [4] J. Tobochnik et al, Entropy-driven phase transitions, Computers in Physics, 11. (1997)
- [5] Huerta, A., Henderson, D and Trokhymchuk A., Freezing of two-dimensional hard disks, Phys. Rev. E 74, 061106 (2006).
- [6] Huerta, A., G. Naumis, G., Role of Rigidity in the Fluid-Solid Transition, Phys. Rev. Lett. 90, 14 145701-1 (2003); Huerta, A., Tesis de Doctorado UNAM (2003).
- [7] Salvatore Torquato, Hard knock for thermodynamics, Nature, 405, (2000), págs. 521-522.
- [8] Huerta, A. et al., Attraction-driven disorder in a hard-core colloidal mono- layer, J. Chem. Phys. 120, 3 (2004).
- [9] Huerta, A. Trokhymchuck, A., Estudio preliminar (2010).
- [10] Gast, A.P., Russel, W.B. Phys. today, 24-30 (1998); Bolhuis, P., et al, Phys. Rev. E, 50, 4880 (1994); Tejero, C.F., Phys. Rev. Lett., 73, 752 (1994); Kaplan, AW. Phys. Rev. Lett. 72, 582 (1994) and Phys. Rev. Lett., 73, 2793 (1994).
- [11] Malescio, G., Pellicane, G., Nature Materials, 2, 97 (2003); Glaser, MA. et al., EPL, 78, 46004 (2007).

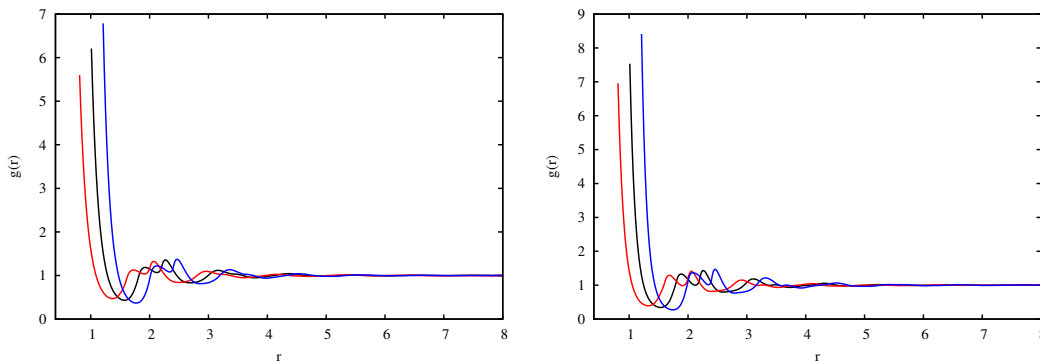
- [12] Wang, Z., et al., J. Chem Phys. 132, 154501 (2010); Han, Y., Phys. Rev. E, 77, 041406 (2008); D.A. Sessoms et al. Phil. Trans. R. Soc. A 367, 5013 (2009)
- [13] Santana-Solano, J. et al., Phys. Rev. Lett. 87, 038302 (2001); Phys. Rev. E 65, 021406 (2002); Phys. Rev. Lett. 95, 198301 (2005).
- [14] Huerta A., Modelado mecánico-estadístico y simulación computacional de fluidos con asociación química, Tesis de maestría UNAM (2004).
- [15] Antonio Eduardo Rodríguez y Roberto Emilio Caligaris, Teoría estadística de fluidos simples en equilibrio, Monografía no. 16, Secretaría general de la Organización de los Estados Unidos Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C. 1987.
- [16] M.P. Allen and D.J. Tildesley, Computer simulation of liquids, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [17] Vicente S. J., Estudio sobre el comportamiento vítreo de un sistema de discos duros. Una aproximación utilizando ecuaciones integrales. Tesis de Licenciatura. Asesores: Dr. Adrián Huerta, Dra. Norma Bagatella. Universidad Veracruzana (2009).
- [18] J.P. Hansen y I.R. McDonald, Theory of simple liquids, Academic Press, 1986.
- [19] Huang Kerson, "Statistical Mechanics", John Wiley and Sons, 1987, pp 208.
- [20] F.Reif, Fundamentals of statistical mechanics and thermal physics, McGraw- Hill Company, 1965.
- [21] D. Chandler, Introduction to modern statistical mechanics, Oxford University Press, 1987.
- [22] W. Krauth, Statistical Mechanics: Algorithms and Computations, Oxford University Press, 2006.
- [23] P.M. Reis et al., Caging Dynamics in a Granular Fluid, Phys. Rev. Lett. PRL 98, 188301 (2007).
- [24] Robin J. Speedy, Glass transition in hard disc mixtures, J. Chem. Phys. Vol. 110, No. 9 (1999).
- [25] Solórzano K. R., Transiciones de fase y efectos de atascamiento en fluidos simples. Tesis Licenciatura. Asesor: Gerardo García Naumis, UNAM.

Apéndice A: Resultados preliminares del caso bidisperso con $R > 1.4$

Estructura

Función de distribución radial

En la Figura 5.1 se muestran las funciones de distribución radiales para los valores de $\delta = 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$, correspondientes a $R = 1.5, 2.33, 4, 9$ respectivamente, para $\eta = 0.69$ y $\eta = 0.723$. Se observa que el sistema presenta de nuevo oscilaciones a largo alcance con el incremento en el valor de δ . También se observa el desdoblamiento del hombro en el segundo máximo para todos los valores de δ .



(a)

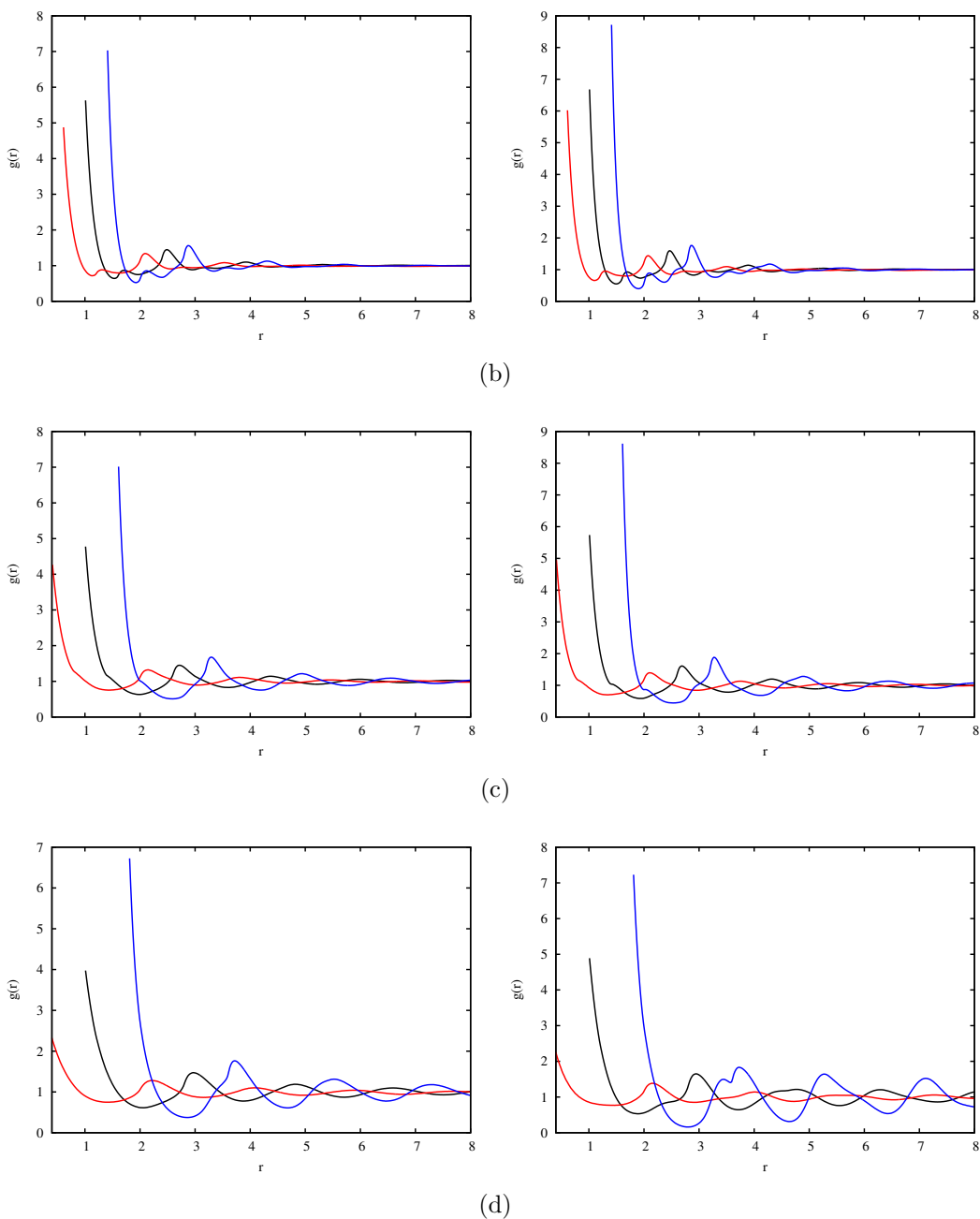


Figura 5.1: Función de distribución radial para $\eta = 0.69$ (columna derecha) y $\eta = 0.723$ (columna izquierda). Para (a) $\delta = 0.20$, (b) $\delta = 0.040$, (c) $\delta = 0.60$ y (d) $\delta = 0.80$; línea azul $g(r)$ para disco grande-grande, línea roja $g(r)$ para disco chico-chico, línea negra $g(r)$ para disco grande-chico.

Termodinámica

En la Figura 5.2 se muestra la ecuación de estado para diferentes valores de δ , se muestran para comparación la ecuación para el sistema monodisperso ($\delta = 0$, $R = 1$) y el caso bidisperso $\delta = 0.166$, $R = 1.4$, mencionados en la sección 4 para comparación. Se observa que para valores de $\delta > 0.166$, $R > 1.4$, la presión disminuye en comparación con el sistema donde se ha frustrado la cristalización, conforme se incrementa el valor de δ . Sin embargo ya no presentan transición de fase. Se podría pensar que al aumentar δ la ecuación de estado del sistema tendería de nuevo a la ecuación del sistema monodisperso, sin embargo vemos que no sucede así, los discos pequeños tienen un efecto aún sobre los discos grandes. Esto puede deberse a que lo que se varía es el tamaño de los discos, pero su masa permanece igual. No se ha estudiado este caso, pero resultaría un interesante trabajo a futuro.

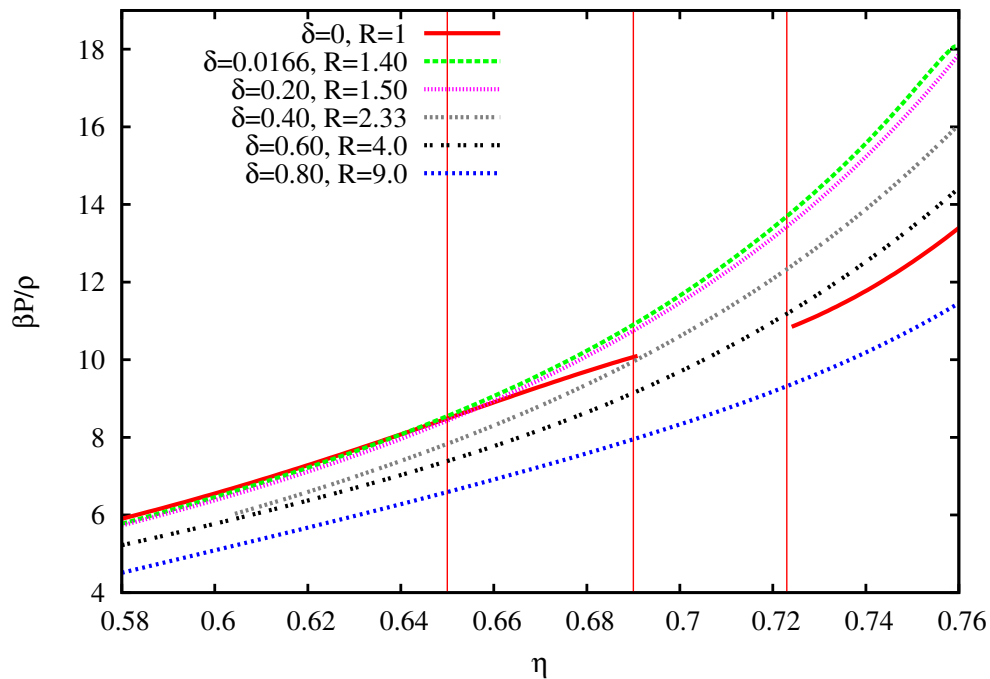


Figura 5.2: Ecuación de estado para diferentes valores de η . Las líneas verticales en $\eta = 0.69$ y $\eta = 0.723$ indican la región de la transición de solidificación cristalina y la línea en $\eta = 0.65$ indica el empaquetamiento al cual aparece el hombro en el segundo máximo de la $g(r)$ del sistema monodisperso.

Apéndice B: Polígonos de Voronoi

Para poder medir el parámetro de orden orientacional de un sistema es necesario definir qué son los vecinos cercanos. En particular, por ejemplo, en un cristal hexagonal, los vecinos cercanos son los primeros 6 vecinos de cada disco. En general en una red los vecinos cercanos son aquellos con los que se tiene un solo enlace. En un caso más general, donde no hay conexiones entre las partículas y éstas se encuentran en forma desordenada no existe una buena definición de vecinos cercanos. Una manera de decidir quiénes son los vecinos cercanos es mediante lo que se conoce como polígonos de Voronoi. Dado un conjunto de n puntos en el plano, el polígono o región de Voronoi $V(p_i)$ para el punto p_i se define como:

$$V(p_i) = \{x : |p_i - x| \leq |p_j - x|, \forall j \neq i\}$$

Estos polígonos también se pueden formar al unir cada punto de un arreglo con sus vecinos cercanos mediante una línea, después se sacan las mediatrices de cada segmento, las intersecciones de estas mediatrices forman unos polígonos (ver Figura 5.3). De esta manera relacionamos los polígonos de Voronoi con los vecinos cercanos. Algunas de las propiedades topológicas más importantes de estos polígonos son:

- a) Todas las regiones de Voronoi son convexas o infinitas.
- b) La unión de todas las regiones de Voronoi es el plano.
- c) Un polígono de Voronoi es infinito si su generador pertenece a la envolvente convexa.
- d) Para cualquier punto del plano, el punto generador más cercano es aquél que forma la región polar donde dicho punto se encuentra.
- e) Si se toma como centro de un círculo cualquier punto del plano y se traza una circunferencia que pase por un solo punto generador, dicho punto es interior a una región de Voronoi. Si toca exactamente a dos puntos generadores, separa exactamente a dos regiones de Voronoi, es decir, ese punto es parte de un eje de Voronoi. Si se puede dibujar una circunferencia que toque a tres o más puntos generadores, es un vértice de Voronoi, esto es, la intersección de dos ejes de Voronoi.

f) Para cada vértice de Voronoi, existe un único círculo centrado en dicho vértice y que pasa por tres generadores (o más en el caso de que existan degeneraciones) y dicho círculo es el mayor de todos los círculos que puede construirse sin que contenga dentro a otro generador distinto del tomado como centro del círculo.[25]

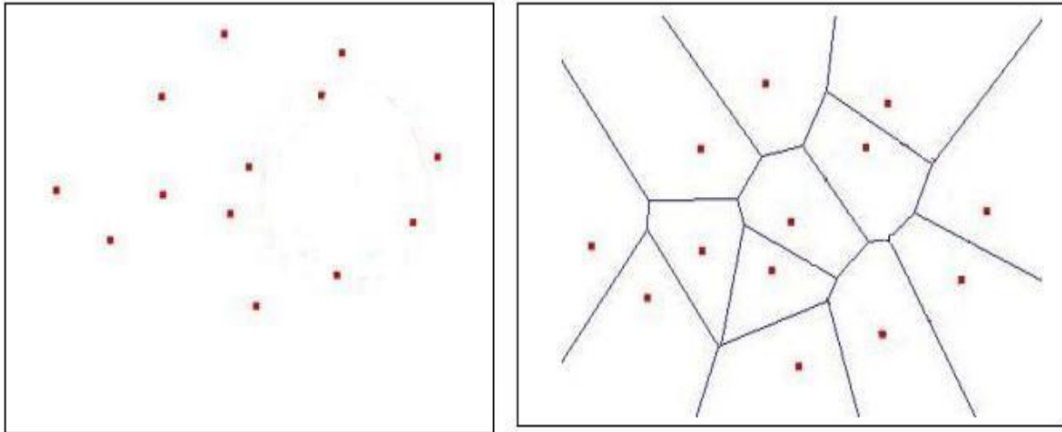


Figura 5.3: Polígonos de Voronoi de un arreglo de puntos.[25]

Apéndice C: Cálculo de la presión

La temperatura y la presión pueden ser calculadas usando el teorema del virial, que puede expresarse en forma de equipartición generalizada:

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = k_B T \quad (5.1)$$

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = k_B T \quad (5.2)$$

para cualquier coordenada generalizada q_i o momento p_i . En el caso atómico, en dos dimensiones, debemos sumar $2N$ términos de la forma $\frac{p_i^2}{m_i}$, obteniendo

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{m_i} \right\rangle = 2\langle E_k \rangle = 2Nk_B T$$

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{m_i} \right\rangle = \langle E_k \rangle = Nk_B T$$

Es conveniente definir una función de temperatura cinética instantánea

$$T_{inst} = \frac{K}{Nk_B} = \frac{1}{2Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{m_i}$$

cuyo valor promedio sea igual a T . Para un sistema de N átomos, sujeto a ligaduras moleculares internas holonómicas, el número de grados de libertad será $2N - N_c$, donde N_c es número total de ligaduras. Por tanto

$$T_{inst} = \frac{2K}{(2N - N_c)k_B} = \frac{1}{(2N - N_c)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{m_i}$$

Para calcular la presión partimos de (2.6). Cada una de las derivadas de las coordenadas en (2.6) es el negativo de una componente de la fuerza \vec{f}_i sobre alguna molécula i , sumando sobre las N moléculas tenemos

$$-\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \nabla_{\vec{r}_i} V \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i^{tot} \right\rangle = -Nk_B T$$

Donde \vec{f}_i^{tot} es la suma de las fuerzas intermoleculares y externas. Esto último está relacionado con la presión externa, como puede verse considerando el efecto de las paredes del contenedor sobre el sistema:

$$\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \right\rangle = -PV$$

Si definimos el “virial interno” W

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \nabla_{\vec{r}_i} V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i = W$$

Con lo que obtenemos

$$PV = Nk_B T + \langle W \rangle$$

Definimos ahora una función de “presión” instantánea

$$P_{inst} = \rho k_B T_{inst} + \frac{W}{V} = P^{id} + P^{ex}$$

cuyo valor promedio es simplemente la presión P del sistema.[16]