



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

DINÁMICA DE CONDENSACIÓN DE PARTÍCULAS ACTIVAS PERSISTENTES

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGÍSTER EN CIENCIAS, MENCIÓN FÍSICA

LEONARDO ANTONIO LEIVA RELMUCAO

PROFESOR GUÍA:
RODRIGO ANTONIO SOTO BERTRÁN

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FELIPE BARRA DE LA GUARDA
PABLO MOYA FUENTES
GUSTAVO DURING HIDALGO

SANTIAGO DE CHILE
2021

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS, MENCIÓN FÍSICA
POR: LEONARDO ANTONIO LEIVA RELMUCAO
FECHA: 2021
PROF. GUÍA: RODRIGO ANTONIO SOTO BERTRÁN

DINÁMICA DE CONDENSACIÓN DE PARTÍCULAS ACTIVAS PERSISTENTES

El objetivo general de esta tesis es estudiar la dinámica de condensación, o separación de fases, en un sistema de partículas activas persistentes, mediante simulaciones numéricas estocásticas, contribuyendo a establecer una teoría termodinámica de no equilibrio. Para ello construimos un modelo, *Persistent Exclusion Process* (PEP), de celda cuadrada en 2 dimensiones, identificamos la formación de clústeres, caracterizamos las transiciones de fase para la existencia de éstos, desde distintas condiciones iniciales y con variados métodos ajustamos, primero el decrecimiento de los clúster, luego el crecimiento de éstos. El ajuste que obtuvimos, además de estar validado cuantitativamente, puede ser explicado cualitativamente de acuerdo a lo que comprendimos del sistema a través de este trabajo.

Dividimos el trabajo en 3 capítulos: el capítulo 1 corresponde a la introducción; luego tenemos el capítulo 2, estudio de las transiciones de fase en un modelo 2D de partículas activas persistentes; por último, el capítulo 3, dinámica de un clúster. En la introducción entregamos los principales conceptos que contextualizan el trabajo de esta tesis y establecemos algunas de las herramientas base que usamos para el resto del trabajo.

El segundo capítulo lo dividimos en dos etapas, la primera describe el modelo de partículas persistentes en celda cuadrada que implementamos, cómo puede formar clústeres y el método que elegimos para detectarlos. La segunda etapa y central del capítulo responde a la pregunta: ¿De qué depende que haya un clúster en el sistema y cómo podemos diferenciar uno estable de uno inestable o metaestable? La respuesta implica identificar los parámetros determinantes en la existencia de un clúster, los cuales son la densidad y persistencia, y, en el espacio de parámetros definido por estos, encontrar los rangos de estabilidad e inestabilidad. Delimitamos estos rangos a través de las transiciones de fase de descomposición espinodal (estabilidad) y de coexistencia (inestabilidad), teniendo metaestabilidad entre ambas. Ambas transiciones las modelamos con una ley de potencias para un parámetro de orden distinto, con un exponente característico calculado a partir de los datos.

El tercer capítulo también tiene dos partes principales. En la primera estudiamos el decrecimiento temporal de los clústeres a partir de datos previos. Modelamos los datos con distintos métodos y obtuvimos leyes de potencias particulares para las distintas etapas del decrecimiento. Dado que nos limitamos a usar los datos previos y la metodología que elegimos reduce los casos que podemos analizar, no podemos asegurar que el resultado sea general, pero damos las herramientas de partida para ampliar el estudio. En la segunda parte utilizamos lo que aprendimos sobre el espacio de parámetros del sistema y las condiciones iniciales que implementamos para favorecer la formación y crecimiento de un único clúster. Luego buscamos un modelo que represente su evolución temporal, resolviendo la ecuación de crecimiento adaptada numéricamente a nuestro modelo, obteniendo como resultado una función sigmoídea. Validamos los resultados para varias densidades e identificamos los rangos de aplicación del modelo, siendo un punto de partida para generalizarlo al crecimiento de varios clústeres.

«-(...) ¿Para que querés los clavos?
-Todavía no lo sé —dijo Oliveira, confuso—. En realidad saqué la lata de clavos y descubrí
que estaban todos torcidos. Los empecé a enderezar, y con este frío, ya ves... Tengo la
impresión de que cuando tenga los clavos bien derechos voy a saber para que los necesito.»
(Rayuela, Julio Cortázar, edición de Alfaguara, p.262)

Agradecimientos

Agradezco a quienes han estado a mi lado durante este proceso formativo que va más allá del desarrollo de esta tesis, y me han ayudado de diversas formas. En primer lugar, a mi mamá, que siempre ha estado ayudándome y acompañándome en la vida. Con ella está mi núcleo familiar más cercano, por el cariño y el espacio en el que fui criado: mi tía Su, la Aileen (la enana), mi abuelito y mi abuelita. Agradezco especialmente mis raíces mapuches por mi abuelito, de las cuales me siento muy orgulloso y haré cuanto pueda por su reivindicación.

A mi profesor guía, Rodrigo Soto, quien ha sido un importante guía en este proceso. Gracias por la paciencia, el tiempo invertido y la consideración. Todo este tiempo de trabajo me ayudó a sentirme capaz de llegar a esta tesis. A Pablo de Castro por el interés y el apoyo constante que me entregó. A toda la gente del núcleo de materia activa que acompañaron el proceso de la tesis directa o indirectamente. Al Nucleo Milenio Física de la Materia Activa y al Fondecyt 1180791 por el financiamiento.

A mi polola, que ha escuchado mis problemas y dudas a través de este tiempo, además de ayudarme con lo que ha podido. A mis amigos y hermanos del colegio: el Pipe, el Lucho y el Bryan, con los que compartimos las noches de juego y de conversaciones. A #queuee [/kwẽu.e/]: el Franquito, el Camilo verde, la Paula, el Edwarwdo, el Andriu, la Dani, la Nico y la Eva, mis primeros amigos en la u, y todo lo que hemos compartido desde entonces: el cine hipster, el club de cocina, el queueween, etc. A mis amigos de la carrera, la Feña, el Guille, la Eva, el Archi, la Pancha, la Macka, Panchito y la Dani. A mi familia extendida: mi tío Tito con la tía Paty, mi tía Marcela con mis primitos, la Kathy, el Ale, la Karen y el Alvarito. A mi Papá, con quién me pude acercar en el último tiempo. A la Licha y al tata Lucho (que ya no está). Al tío Guillermo y al tío Caupi, mis padrinos, que ya no están.

Al baile, sobre todo el tango. También la salsa, la bachata, la cueca y el swing. Son parte importante de mi realización personal en este proceso. A mi maestro de tango y amigo, Cristian, por confiar en mí y darme el apoyo para que yo también creyera en mí. A mis amigos del tango y a La Práctica del Pobre. Al coro de de Ingeniería de la FCFM y quienes pertenecieron mientras estuve allí, por poder ser parte de algo más grande, y por todos los buenos momentos que compartimos. A mi cuchita hermosa Megara, que siempre me deja hacerle cariño, o en su defecto, me deja un rasguño como recuerdo. A mi cuchito, el Bandido, que ya no está. A mis Pokémon (de Pokémon Go) que me acompañan a caminar para relajarme. Al Tae-kwon-do, mis maestros y a mis compañeros. La pandemia me ayudó a formar una rutina de trabajo, pero no es un agradecimiento, sino un recuerdo. Al estallido social por recuperar la fe de que se pueden tener cambios, como tirar a la basura la constitución del 80'.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Materia Activa	1
1.2. Partículas Activas Persistentes	2
1.3. Separación de Fases Inducida por Motilidad (MIPS)	4
1.4. Transiciones de Fase	5
1.5. Nucleación y Descomposición espinodal	8
2. Transiciones de fase en un modelo 2D de partículas activas persistentes	13
2.1. Modelo de Partículas Activas Persistentes	14
2.1.1. Modelo de Celda Cuadrada	14
2.1.2. Método de Detección de Clústeres	16
2.1.3. Valores de los Parámetros	20
2.2. Formación de Clústeres en el Modelo	21
2.2.1. Condición Inicial Homogénea	21
2.2.2. Exploración preliminar del espacio de parámetros	22
2.3. Transición de Fase para la Descomposición Espinodal	22
2.3.1. Condición inicial: Partículas reunidas	24
2.3.2. Estimación de tiempo promedio	25
2.3.3. Parámetro de Orden en la Transición Espinodal	28
2.4. Transición de Fase para la Coexistencia	31
2.4.1. Condición inicial: Semilla de Nucleación	31
2.4.2. Búsqueda de la Masa Crítica	33
2.4.3. Dificultades cerca de la transición: Criterio de metaestabilidad	36
2.4.4. Parámetro de Orden en la Transición de Coexistencia	40
2.5. Exploración extendida del espacio de parámetros	45
2.6. Conclusiones del Capítulo	48
3. Dinámica de un Clúster	52
3.1. Dinámica de Decrecimiento	53
3.1.1. Decrecimiento desde Todas las Partículas Reunidas	53
3.1.2. Ajuste del Decrecimiento	56
3.1.3. Ajuste para la Evaporación	63
3.2. Dinámica de Crecimiento	66
3.2.1. Crecimiento desde una Semilla de Nucleación	66
3.2.2. Crecimiento Poblacional y Modelo Logístico	70
3.2.3. Ecuación de Crecimiento del Clúster	73

3.2.4. Estudio de la generalidad del modelo	84
3.3. Resumen del Capítulo	87
Conclusión	89
Bibliografía	95

Índice de Tablas

2.1.	Parámetros ajustados para la transición espinodal según la función (2.8) para $\alpha = 0.06$, graficados en la Fig. 2.8. La primera fila la obtuvimos dejando los 3 parámetros libres, mientras que la segunda fila tomamos el exponente promedio con el caso $\alpha = 0.03$ (en la figura, las curvas naranja y verde respectivamente). El error se indica entre paréntesis.	29
2.2.	Parámetros ajustados para la transición espinodal según la función (2.8) para $\alpha = 0.03$, graficados en la Fig. 2.9. La primera fila la obtuvimos dejando los 3 parámetros libres, mientras que la segunda fila tomamos el exponente promedio con el caso $\alpha = 0.06$ (en la figura, las curvas naranja y verde respectivamente). El error se indica entre paréntesis.	31
2.3.	Parámetros ajustados para la transición de Coexistencia de fases con la función 2.10 para $\alpha = 0.06$. La Fig. 2.17 tiene las curvas con los parámetros de esta tabla. La primera fila corresponde a dejar los 3 parámetros libres, la segunda fila toma el exponente libre promedio con $\alpha = 0.03$ (Tabla 2.4) y la tercera fila usamos el exponente $l = 0.5$ para comparar. El error se indica entre paréntesis.	43
2.4.	Parámetros ajustados para la transición de Coexistencia de fases con la función 2.10 para $\alpha = 0.03$. La Fig. 2.18 tiene las curvas con los parámetros de esta tabla. La primera fila corresponde a dejar los 3 parámetros libres, la segunda fila toma el exponente libre promedio con $\alpha = 0.06$ (Tabla 2.3) y la tercera fila usamos el exponente $l = 0.5$ para comparar. El error se indica entre paréntesis.	43
3.1.	Parámetros para la función (3.20). En la Fig. 3.20 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. m_{sat} se obtuvo promediando la masa para $t = [2 \times 10^4, 10^5]$. Los otros dos parámetros los ajustamos con el método de Levenberg-Marquardt. El error se indica entre paréntesis.	79
3.2.	Parámetros para la función (3.20) con $\kappa = 0.5$ fijo. En la Fig. 3.20 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. m_{sat} se obtuvo de la misma manera que en la Tabla 3.1. El otro parámetro lo ajustamos con el método de Levenberg-Marquardt. El error se indica entre paréntesis.	79
3.3.	Parámetros ajustados para la función analítica (3.25) que modela el crecimiento de un clúster. En la Fig. 3.21 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. El error se indica entre paréntesis.	82

3.4.	Parámetros para la función (3.20). En las Fig. 3.22 y 3.23 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. m_{sat} se obtuvo promediando la masa para $t = [2 \times 10^4, 10^5]$ para la primera y tercera fila. Para la segunda fila m_{sat} quedó como parámetro libre y, junto a los otros dos parámetros, los ajustamos con el método de Levenberg-Marquardt. El error se indica entre paréntesis.	84
3.5.	Parámetros para la función (3.20) con $\kappa = 0.5$ fijo. En la Fig. 3.20 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. m_{sat} son el segundo y tercer valor de la Tabla 3.4 para $N = 21000$ y 22000 respectivamente. El otro parámetro lo ajustamos con el método de Levenberg-Marquardt. El error se indica entre paréntesis.	85
3.6.	Parámetros ajustados para la función analítica (3.25). En la Fig. 3.21 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. El error se indica entre paréntesis.	86

Índice de Ilustraciones

1.1.	Configuración de spin para una simulación con el modelo de Ising para dos tiempos distintos. El segundo (b) corresponde a aproximadamente 10 veces los pasos de tiempo del primero (a). Notar que la forma entre ambos es bastante similar, salvo que la segunda imagen tiene una escala de largo aproximadamente 3 veces más grande ($\sqrt{10} \approx 3$). Las imagenes fueron sacadas directamente de [1].	5
1.2.	Representación esquemática de mojado de la pared, mojado parcial y pared seca (de izquierda a derecha). Un ejemplo de sistema activo que presenta separación de fases inducida por motilidad, pero por sobre todo, por tener un obstáculo, en este caso, una pared, similar a la nucleación heterogénea. La imagen fue sacada directamente de la Ref. [2].	6
1.3.	Diagramas de fases esquemáticos para las fases sólidas, líquidas y gaseosas. (a) Plano temperatura/presión separando las distintas fases para cada valor de presión y temperatura. El punto C es el punto crítico, donde la fase líquida no es distinguible de la fase gaseosa. (b) Plano volumen/presión con las isotermas para distintas temperaturas. Para el punto crítico $T = T_c$ la curva presenta un punto de inflexión y todas las isotermas bajo el punto crítico ($T < T_c$) son planas en la región de coexistencia. La imagen fue sacada directamente de la Ref. [3].	7
1.4.	Representación esquemática de las curvas de coexistencia (continua) y espino-dal (discontinua) para un fluido o aleación binaria. Los círculos “m” y “u” con sus respectivas flechas representan enfriamientos hacia regiones metaestables e inestables respectivamente. El primer enfriamiento el sistema se ha subenfriado por δT , correspondiente a una supersaturación inicial $\delta c_1 = c_1 - c_A$, a una temperatura $T = T_c - \Delta T$ bajo el punto crítico. La imagen fue sacada directamente de la Ref. [4].	9
1.5.	Energía requerida para formar una burbuja esférica de radio R . La energía tiene un máximo en el radio crítico R_c . La imagen fue sacada directamente de la Ref. [5].	10
2.1.	Esquema del modelo de celda cuadrada con partículas en él. Cada cuadrado en la celda representa un sitio donde puede haber n_{max} partículas. Las circunferencias naranjas representan las partículas y las flechas muestran las direcciones disponibles de la partícula central para moverse en un paso de tiempo. Las mismas direcciones están disponibles para cualquier partícula en el sistema.	16

2.2.	Esquema de estancamiento de partículas para formar un clúster. Si dos partículas se encuentran (a) y, estando juntas, tienen vectores directores apuntando a la otra (b) no se podrán desplazar. Partículas adicionales pueden agregarse si sus vectores directores apuntan a alguna partícula estancada (c).	17
2.3.	Ejemplo de representación en el espacio de la matriz de ocupación para una celda cuadrada y su conversión a un grafo con componente conexa identificada. (a) La matriz de ocupación muestra los sitios ocupados en negro. (b) Cada componente conexa diferente tiene un color distinto. Notar que por las condiciones de borde periódicas hay componentes conectadas por las esquinas.	18
2.4.	Representación de la matriz <i>jammed</i> en el espacio para $L_x = L_y = 3$ y $n_{max} = 3$, con un conjunto de parámetros para los cuales forman clústeres espontáneamente. Luego de identificar la componente conexa asignamos a cada una un peso en color, de manera que las componentes conexas más grande sean más oscuras y destaquen, mientras que las acumulaciones casuales de partículas no se alcanzan a notar. Es necesario destacar que en esta visualización no se distinguen aquellos sitios ocupados por el clúster que tengan distintas cantidades de partículas estancadas.	19
2.5.	Evolución temporal de la masa de los clústeres más grandes (10) para distintas semillas y densidades a partir de la condición inicial homogénea. (a) No forma ningún clúster y (b) forma un clúster, para $\phi = 0.1\bar{6}$ ($N = 20000$). (c) Forma un clúster y (d) forma dos clústeres simultáneamente, para $\phi = 0.175$ ($N = 21000$). (e) y (f) forman varios clústeres simultáneos para $\phi = 0.191\bar{6}$ ($N = 23000$).	23
2.6.	Condición inicial de partículas reunidas para $\phi = 0.116$ (a) y $0.1\bar{6}$ (b) ($N = 14000$ y 20000 respectivamente) en una celda cuadrada de 200×200 . La representación corresponde a la matriz <i>jammed</i> , donde los espacios blancos en los bordes son partículas que se les asignó un vector director hacia el exterior, por lo que están desestancadas.	24
2.7.	Evolución temporal de la masa del clúster más grande de 100 realizaciones (superpuestas) con todas las partículas reunidas para distintas cantidades de partículas (N). Corresponden a $N = 15000$ (a), 16500 (b), 16600 (c) y 16750 (d) ($\phi = 0.125, 0.1\bar{3}, 0.138\bar{3}, 0.13958$ respectivamente). (a) requiere menos de 1.5×10^4 pasos de tiempo para que se evaporen. Los demás son 100 veces más pasos de tiempo (1.5×10^6). (b) evapora todos, (c) evaporan algunos y (d) no evapora ninguno.	26
2.8.	Transición de descomposición espinodal en base al parámetro de orden definido en (2.7) para $\alpha = 0.06$. Las estrellas azules son los datos, la curva naranja y verde son ajustes del parámetro de orden en función de la densidad (ϕ). La curva naranja deja los 3 parámetros libres, mientras que la curva verde toma el exponente promedio de este caso y de la transición con $\alpha = 0.03$ y deja libre los otros parámetros. Sus valores corresponden a la primera y segunda fila de la Tabla 2.1 respectivamente.	29

2.9.	Transición de descomposición espinodal en base al parámetro de orden definido en (2.7) para $\alpha = 0.03$. Las estrellas azules son los datos, la curva naranja y verde son ajustes del parámetro de orden en función de la densidad (ϕ). La curva naranja dejando los 3 parámetros libres, mientras que la curva verde toma el exponente promedio de este caso y de la transición con $\alpha = 0.06$ y deja libre los otros parámetros. Sus valores corresponden a la primera y segunda fila de la Tabla 2.2 respectivamente.	30
2.10.	Dos ejemplos de la condición inicial semilla de nucleación para radios $R = 5$ (a) y 10 (b). Para construirla rellenamos con partículas un núcleo del radio correspondiente, luego pusimos las partículas restantes aleatoriamente en el espacio y les asignamos vectores directores aleatorios, por lo que se generan las irregularidades en los bordes que observamos.	33
2.11.	Evolución temporal del clúster más grande en escala lineal (izq) y logarítmica (der) para 100 realizaciones superpuestas con $\phi = 0.141\bar{6}$ ($N = 17000$) para 3 masas de semilla de nucleación distintos $m_s = 87$ (a y b); 243 (c y d); y 447 (e y f). Ilustran cuando la mayoría desaparece, cuando cerca de la mitad crece y cuando la mayoría crece respectivamente.	35
2.12.	Fracción de semillas evaporadas en función el radio para $\phi = 0.141\bar{6}$ ($N = 17000$), al igual que para Fig. 2.11. Los datos son las estrellas azules, la línea naranja es el ajuste lineal y la estrella verde es la masa crítica. El ajuste lineal permite estimar la masa crítica.	36
2.13.	Evolución temporal del clúster más grande para 100 realizaciones superpuestas en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b) con $\phi = 0.13558\bar{3}$ ($N = 16270$) y $m_s = 951$. En este caso la separación entre los que se evaporan y los que no es muy difusa y el sistema no parece haber alcanzado un estado estacionario, contrario a la Fig. 2.11 donde se destaca una separación clara entre los clústeres que evaporan v/s los que no. Este caso está más cerca a la transición de fase, por lo que requiere un criterio más elaborado de clasificación.	37
2.14.	Distintas evoluciones temporales clasificadas como estables que representan situaciones características: (a) y (b) con $m_s = 951$ se mantiene constantes y fluctúan respectivamente en torno a una masa grande; (c) con $m_s = 999$ fluctúa en torno a una masa grande, pero después se evapora. Para este último se puede interpretar que alcanzó a ser metaestable, pero fue uno de los que evaporó porque existía la probabilidad de que sucediera. Todos son para la misma densidad $\phi = 0.13558\bar{3}$ ($N = 16270$).	38
2.15.	Distintas evoluciones temporales clasificadas como inestables que representan situaciones características: (a) con $m_s = 951$ decrece monótonamente muy rápido; (b) con $m_s = 759$ y (c) $m_s = 1731$ fluctúa y se mantiene constante respectivamente en torno a una masa pequeña; (d) con $m_s = 1443$ decrece monótonamente a pesar de que no alcanza a evaporar. Todos son para la misma densidad $\phi = 0.13558\bar{3}$ ($N = 16270$).	39
2.16.	Fracción de semillas evaporadas en función del radio para $\phi = 0.135$ ($N = 16200$). Los datos son las estrellas azules, la línea naranja es el ajuste cuadrático y la estrella verde es la masa crítica. Éste ajuste permite estimar mejor la masa crítica por la forma que tienen los datos.	41

2.17. Transición de Coexistencia de fases en base al parámetro de orden definido en (2.9) para $\alpha = 0.06$. Las estrellas azules son los datos, la curva naranja, verde y roja son ajustes del parámetro de orden en función de la densidad (ϕ). Los parámetros de las 3 curvas están en la Tabla 2.3. La curva naranja corresponde a dejar los 3 parámetros libres (primera fila de la tabla), la curva verde corresponde al exponente l promedio entre los exponentes libres de $\alpha = 0.06$ y $\alpha = 0.03$ (segunda fila de la tabla) y la curva roja es un ajuste con raíz cuadrada (tercera fila).	42
2.18. Transición de Coexistencia de fases en base al parámetro de orden definido en (2.9) para $\alpha = 0.03$. Las estrellas azules son los datos, la curva naranja, verde y roja son ajustes del parámetro de orden en función de la densidad (ϕ). Los parámetros de las 3 curvas están en la Tabla 2.4. La curva naranja corresponde a dejar los 3 parámetros libres (primera fila de la tabla), la curva verde corresponde al exponente l promedio entre los exponentes libres de $\alpha = 0.03$ y $\alpha = 0.06$ (segunda fila de la tabla) y la curva roja es un ajuste con raíz cuadrada (tercera fila).	44
2.19. Espacio de parámetros definido por (N, α) para $n_{max} = 2$ (a) y 3 (b). Los símbolos representan distintos casos originados de la C.I. aleatoria, mientras que los colores indican distintos casos a partir de la C.I. de partículas reunidas. Se destaca que para (b) con $n_{max} = 3$ observamos un rango de histéresis y de estado homogéneo metaestable en todos los casos, pero que disminuye a medida que aumenta α . Por el contrario, en (b) con $n_{max} = 2$ los rangos son muy reducidos o no los hay.	46
2.20. Diagrama de fases detallado de las transiciones de coexistencia de fases y de descomposición espinodal para $\alpha = 0.03$ (a) y 0.06 (b). Las líneas rojas y azules representan las respectivas transiciones. Además, agregamos los comportamientos del sistema para la condición inicial con todas las partículas reunidas, donde observamos que podemos tener metaestabilidad más allá de las transiciones. Esto es tanto porque el sistema presenta histéresis como por la forma en como definimos las transiciones.	49
3.1. Decrecimiento de un clúster a partir de la condición inicial de todas las partículas reunidas para distintas cantidades de partículas. Cada caso representa distintos casos donde están las 4 etapas: decrecimiento (amarillo), fluctuación en torno a una masa (meta)estable (verde), evaporación (rojo) y fluctuaciones de clústeres muy pequeños (celestes). (a), con $N = 16200$, no alcanza a fluctuar en torno a una masa metaestable. (b), con $N = 16600$, solo presenta las primeras dos etapas. Por último, (c), con $N = 16400$, tiene las 4 etapas. . . .	54
3.2. Decrecimiento de clústeres superpuestos para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.13\bar{6}$ (b) ($N = 16350$ y 16400) a partir de la condición inicial de todas las partículas reunidas. Las evoluciones temporales hasta antes de que se evapore algún caso son comparables porque parten desde una misma condición inicial. Estas evoluciones temporales están acotadas para observar la dinámica de decrecimiento. Para estas densidades en todas las simulaciones se evaporan todos los clústeres, aunque en tiempos muy variados. Algunos de estos casos se alcanzan a observar en esta evolución acotada.	56

3.3. Evaporaciones de clústeres superpuestas para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.13\bar{6}$ (b) ($N = 16350$ y 16400). Corresponde a los mismos datos en los que se basa la Fig. 3.2 pero, a partir del tiempo en el que se evaporan $\tau = t_e - t$, cortamos la evolución posterior e invertimos el tiempo para poder compararlos. Notamos que las diferencias entre las distintas realizaciones comparadas con el tamaño del clúster son mucho más grandes que en el decrecimiento.	57
3.4. Decrecimiento promedio para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.13\bar{6}$ ($N = 16350$ y 16400) (b) desde la condición inicial con todas las partículas reunidas a partir de las evoluciones adaptadas en la Fig. 3.2.	57
3.5. Evaporación promedio para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.13\bar{6}$ (b) desde la condición inicial con todas las partículas reunidas a partir de las evoluciones de la Fig. 3.3.	58
3.6. Decrecimiento promedio para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.13\bar{6}$ (b) desde la condición inicial con todas las partículas reunidas a partir de las evoluciones de 3.3, acotado a un rango donde se puede hacer el ajuste únicamente al decrecimiento. La curva naranja corresponde al ajuste exponencial de (3.1).	59
3.7. Decrecimiento promedio para $\phi = 0.13625$ ($N = 16350$) en escala logarítmica usando (3.5), con $m_e = 350$ para obtener la mejor ley de potencias. Los datos en azul tienen un comportamiento inicial que no corresponde a una recta, pero después de $t = 1000$ si se puede ajustar una ley de potencias. La curva naranja corresponde a una hipérbola ($\beta = -1$), que representa aproximadamente la pendiente de la curva azul.	61
3.8. Decrecimiento promedio en escala lineal y logarítmica para $\phi = 0.13625$ (a) (b) y $0.13\bar{6}$ (c) (d). Los datos en azul y en naranja está el ajuste hiperbólico (3.6) con los parámetros de (3.7) para $\phi = 0.13625$ y (3.8) para $\phi = 0.13\bar{6}$. Notamos que en ambos casos la evolución temprana difiere del modelo, lo cual asociamos a que la condición inicial es artificial y que la masa inicial debería ser infinita para la función hiperbólica.	62
3.9. Evaporación promedio para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.13\bar{6}$ (b) desde la condición inicial con todas las partículas reunidas a partir de las evoluciones de 3.2, acotado a un rango donde se puede hacer el ajuste únicamente a la evaporación. La curva naranja corresponde al ajuste de (3.9).	63
3.10. Evaporación promedio para $\phi = 0.13625$ ($N = 16350$) en escala logarítmica usando (3.11), con $t_0 = 5$ para obtener la mejor ley de potencias. La curva naranja, con una pendiente $\eta = 0.46$ tiene la pendiente más próxima a la curva azul.	64
3.11. Decrecimiento promedio en escala lineal y logarítmica para $\phi = 0.13625$ (a) (b) y $0.13\bar{6}$ (c) (d). Los datos en azul y en naranja está la ley de potencias (3.10) con los parámetros de (3.12) para $\phi = 0.13625$ y (3.13) para $\phi = 0.13\bar{6}$.	65
3.12. Evolución temporal de la masa de los dos clústeres más grandes para $N = 19000$ partículas con $\alpha = 0.06$. Graficamos el segundo clúster más grande para verificar que no haya más de uno. (a) es la evolución completa hasta $t = 10^5$, mientras que (b) está cortada en $t = 10^4$ para apreciar la evolución inicial. En ambos casos se aprecia que ningún clúster (aparte del más grande) alcanza una masa significativa que pueda afectar la evolución temporal.	67

3.13. Ejemplos de evolución temporal de la masa de los dos clústeres más grandes para $N = 18000$ (a), 19000 (b), 20000 (c) y 21000 (d) con $\alpha = 0.06$. Estos casos tienen un clúster no despreciable en parte de la evolución temporal, lo que afecta el crecimiento del más grande. A pesar de que son fenómenos interesantes, como competir por partículas para seguir creciendo, fusiones de clústeres o coexistencia que se puede extender por tiempos largos, los omitimos para este estudio para concentrarnos en el crecimiento de un único clúster. Cada caso afecta de distinta manera el crecimiento del más grande, por lo que ensuciarían la medida si no los descartamos.	69
3.14. Evolución temporal promedio de clúster más grande para $N = 18000$ con $\alpha = 0.06$ y alrededor de 200 realizaciones. Vemos un crecimiento muy rapido al inicio que se estabiliza y luego se ralentiza hasta alcanzar una masa estable.	70
3.15. Evolución temporal promedio del clúster más grande para $N = 18000$ (a), 19000 (b) y 20000 (c) ajustado a la función logística. Observamos que los ajustes, en naranja, difieren considerablemente con la evolución de nuestro sistema.	72
3.16. Evolución temporal promedio del clúster más grande para $N = 18000$. (a) abarca el rango del crecimiento del clúster. (b) se enfoca en el inicio, donde observamos algunas fluctuaciones donde la pendiente podría ser negativa. (c) es de una sección intermedia donde se ve un crecimiento casi constante. (d) muestra cómo, cerca de la saturación, incluso el promedio es muy ruidoso y alcanza pendientes negativas.	74
3.17. Suavización de la evolución temporal promedio del clúster más grande para $N = 18000$. (a) abarca el rango del crecimiento del clúster. (b) se enfoca en el inicio. (c) es de una sección intermedia. Tanto en al inicio como al medio, las diferencias con la suavización son pequeñas, pero evitamos las pendientes negativas. (d) es cerca de la saturación, donde vemos que la suavización es especialmente importante para eliminar el ruido.	76
3.18. Derivada temporal de la masa $\frac{dm}{dt}$ en función de la masa m para $N = 18000$ (a) y 20000 (b) partículas. Observamos una forma similar en ambos casos, por lo que podemos intentar ajustar alguna función $f(m)$ para (3.17). El primer caso se ve más ruidoso debido al crecimiento más corto y a una masa de saturación menor, teniendo una derivada en general menor, apreciando más el ruido en comparación.	77
3.19. Ajuste cúbico (3.19) para la derivada temporal de la masa $\frac{dm}{dt}$ en función de la masa m para $N = 18000$ (a), 19000 (b) y 20000 (c) partículas. Observamos que el ajuste crece más lento al inicio, su máximo no coincide con los datos y al final está por debajo de los datos por lo que este ajuste no es suficientemente bueno.	78
3.20. Derivada numérica suavizada del crecimiento promedio de un clúster en función de la masa con dos ajustes para $N = 18000$ (a), 19000 (b) y 20000 (c) partículas. La curva naranja corresponde al ajuste con exponente libre de (3.20) con los parámetros de la Tabla 3.1. La curva verde corresponde al ajuste con exponente $\kappa = 0.5$ con los parámetros de la Tabla (3.2). Notamos que en los 3 casos los ajustes con exponente libre y 0.5 son muy similares.	80

3.21. Crecimiento promedio de un clúster para $N = 18000$ (a), 19000 (b) y 20000 (c) con el ajuste analítico de (3.25) en verde y el ajuste logístico de (3.16) de la Fig. 3.15 en naranja. Hemos ajustado el parámetro a y c_0 para la curva analítica y sus valores están en la Tabla 3.3. Destacamos que el ajuste analítico está prácticamente por sobre los datos, por lo que la solución analítica es bastante acertada.	83
3.22. Derivada numérica suavizada del crecimiento promedio de un clúster en función de la masa con un ajuste para $N = 21000$. La curva naranja corresponde al ajuste con exponente libre de (3.20) con los parámetros de la primera fila de la Tabla 3.4. Se puede observar que la curva naranja no coincide completamente con los datos en azul, sobre todo al final, donde parece decrecer a una masa de saturación distinta a la que calculamos.	85
3.23. Derivada numérica suavizada del crecimiento promedio de un clúster en función de la masa con dos ajustes para $N = 21000$ (a) y 22000 (b) partículas. La curva naranja corresponde al ajuste con exponente libre de (3.20) con los parámetros de la Tabla 3.4. La curva verde corresponde al ajuste con exponente $\kappa = 0.5$ con los parámetros de la Tabla (3.2). Al igual que el la Fig. 3.20, las curvas con exponente libre y fijo son muy similares.	86
3.24. Crecimiento promedio de un clúster para $N = 21000$ (a) y 22000 (b) con el ajuste analítico de (3.25) en verde y el ajuste logístico de (3.16) de la Fig. 3.15 en naranja. Hemos ajustado el parámetro a y c_0 para la curva analítica y sus valores están en la Tabla 3.6. Notamos que el ajuste analítico está prácticamente por sobre los datos, por lo que la solución analítica es bastante acertada.	86

Capítulo 1

Introducción

1.1. Materia Activa

La materia activa corresponde a aquellos sistemas compuestos por elementos que se autopulsan [6, 7]. Existen diversos ejemplos de estos sistemas, desde suspensiones de bacterias [8, 9, 10, 11, 12], grupos de insectos [13, 14], cardúmenes de peces [15, 16], bandadas de pájaros [17, 18, 19] o incluso multitudes de seres humanos [20], como ejemplos biológicos, hasta sistemas compuestos de partículas autopropulsadas artificiales [21, 22] o los flujos de autos en las carreteras [23]. En estos sistemas la disipación de energía es muy alta, por lo que la mayor parte de la dinámica se debe a que usan energía acumulada internamente para moverse. Esto tiene como consecuencia que son sistemas fuera del equilibrio, por lo que muchas de las herramientas de la termodinámica están limitadas o quedan obsoletas.

Estos sistemas son muy estudiados en los últimos años por la diversidad de ejemplos que podemos observar, de distintas complejidades, pero que tienen algunos comportamientos comunes que no dependen tanto de sus componentes individuales, si no de su comportamiento grupal, como por ejemplo, movimientos colectivos [6, 9, 24, 25, 26, 27], separación de fases inducida por motilidad [28, 29, 30, 31, 32, 2, 33], entre otros. En esta tesis nos centraremos principalmente en separación de fases al formar clústeres.

Las formas de estudiar sistemas de materia activa pueden ser experimentales, teóricas y con simulaciones numéricas. En el ámbito experimental, al ser sistemas complejos compuestos de muchas partículas, es difícil estudiar algunos sistemas en su estado natural, como cardúmenes de peces o bandadas de aves, pero existen algunos métodos en desarrollo, tanto en sus ambientes [19] como en laboratorios [14, 15, 16]. Los sistemas microscópicos pueden ser estudiados en ambientes más controlables, aunque presentan dificultades propias, como la detección de muchas partículas o las limitaciones propias de los equipos, para las cuales se presentan soluciones graduales tanto de técnicas como de tecnología [6].

Para los sistemas activos que identifiquemos, se puede intentar hacer un modelo teórico más o menos detallado que permita reproducir algunos resultados y predecir otros nuevos. Una de las principales características de la materia activa es la persistencia, es decir, la

tendencia a seguir en una dirección, la cual puede cambiar por diversos motivos, de los cuales, podemos resaltar dos, cambios de dirección continuos o cambios abruptos, algunos de los cuales detallaremos en la sección 1.2. Los modelos que se puedan diseñar deben considerar la persistencia de las partículas que buscan representar. Un modelo teórico puede ser de mucha utilidad al replicar y predecir comportamientos de forma considerablemente controlada y reproducible.

1.2. Partículas Activas Persistentes

Las partículas activas son aquellas que componen los sistemas de materia activa, las cuales se caracterizan por moverse autónomamente y tener una dirección privilegiada de movimiento. Anteriormente mencionamos varios ejemplos de sistemas activos, cuyos componentes tienen diversas formas de autopropulsarse, dependiendo del entorno en el que se encuentran, pero todos tienen en común una alta disipación de energía, por lo que deben consumir energía para seguir moviéndose (la cuál, generalmente, tienen almacenada internamente).

Las partículas activas, al autopropulsarse, adquieren una dirección privilegiada de movimiento. Para los animales e insectos típicamente está dada en la dirección de la cabeza. Las partículas de Jano son un ejemplo de partículas activas artificiales y se caracterizan porque su superficie tiene dos (o más) propiedades físicas o químicas, llamadas así en honor al Dios romano Jano, quién tiene dos caras, análogamente a estas partículas. Estas partículas se autopropulsan porque ocurren reacciones químicas desiguales entre las superficies, por lo que una de las caras funciona como dirección privilegiada [21, 22]. En cuanto a las bacterias, gran parte de las que se mueven lo hacen gracias a los flagelos, y la dirección de movimiento es contraria a donde éstos se mueven. Cabe mencionar que no todas las bacterias tienen todos sus flagelos en la misma parte de la célula ni moviéndose simultáneamente [8, 9, 10].

La dirección en la que las partículas activas persistentes se mueven no es fija, si no que puede cambiar principalmente de dos formas cualitativamente distintas: los cambios de dirección pueden ser sutiles y progresivos; o abruptos y aleatorios. Los primeros pueden ser representados como cambios continuos de orientación o alineaciones con los vecinos para sistemas macroscópicos, o difusión rotacional para sistemas microscópicos, mientras que los segundos pueden deberse a estímulos externos como depredadores, para animales o insectos, o *tumbles* para bacterias con flagelo. Los *tumbles* son eventos abruptos de corta duración donde una bacteria desordena y reordena sus flagelos, cambiando repentinamente su dirección de nado [8].

Al modelar las partículas activas persistentes podemos destacar dos modelos muy relevantes: *Active Brownian Particles* (ABP) y *Run-and-Tumble Particles* (RTP) [34, 35]. El primer caso representa mejor la rotación continua de la dirección, mientras que el segundo representa reorientaciones abruptas, como es el caso de las bacterias que se mueven por *run and tumble*, proceso que mezcla carreras en línea recta con los *tumbles*. En estos modelos, las partículas descritas por sus posiciones \vec{r}_i y por sus vectores directores unitarios \hat{s}_i , de manera que el movimiento está descrito por:

$$\frac{d}{dt}\vec{r}_i = v_0\hat{s}_i - \frac{\partial}{\partial r} \sum_{k \neq i} U(\vec{r}_i - \vec{r}_k) \quad (1.1)$$

donde v_0 es la velocidad de autopropulsión y U es un potencial de interacción, usualmente repulsivo de corto alcance. La evolución temporal del vector director \hat{s}_i es distinta para los dos modelos mencionados. Para el modelo de ABP:

$$\frac{d}{dt}\hat{s}_i = \sqrt{2D_r}\hat{s}_i \times \vec{\xi}_i(t) \quad (1.2)$$

donde D_r es el coeficiente de difusión rotacional, $\vec{\xi}$ es un ruido blanco y el producto cruz mantiene la norma del vector director constante. A partir de esto se obtiene que el tiempo de persistencia, es decir, el tiempo típico tras el cual cambia de dirección, es $\tau = 1/(2D_r)$. Por otro lado, para RTP, el vector \hat{s} cambia por un proceso de Poisson a una tasa ν ; el vector director cambia a uno nuevo \hat{s}' con una probabilidad que depende del ángulo entre ambos, $W(\hat{s} \cdot \hat{s}')$. Para este caso, el tiempo de persistencia es $\tau = [\nu(1 - 2\pi \int d\theta \sin \theta \cos \theta W(\cos \theta))]^{-1}$, donde θ es el ángulo entre \hat{s} y \hat{s}' [36].

Si bien las ecuaciones que presentamos para modelar el sistema no tienen un límite de dimensiones, es usual centrarse en solo dos dimensiones porque para los animales e insectos (excepto los que vuelan y nadan) muchos de sus comportamientos están limitados a la superficie en la que se desenvuelven; en sistemas artificiales de coloides activos estos sedimentan, manteniéndose principalmente en 2 dimensiones; y para las bacterias, se ha mostrado que son atraídas hidrodinámicamente por las paredes y tienden a moverse ahí [37, 38]. Las ecuaciones que describen las posiciones y vectores directores mencionadas se aplican a modelos continuos, resolviendo el sistema de ecuaciones para todas las partículas que compongan el sistema.

Alternativamente a estos modelos continuos, están los que son en red para describir los sistemas activos. Este tipo de modelo tienen como ventaja su simplicidad, lo cual ayuda a estudiar y entender mejor su dinámica, al igual que el modelo de Ising permite estudiar el magnetismo a pesar de reducir considerablemente la complejidad del fenómeno que quiere representar. Algunos de estos modelos siguen la idea base del caminante aleatorio, modelo que permite deducir las ecuaciones de difusión a partir del caso discreto [1]. Particularmente el modelo *Persistent Exclusion Process* (PEP) consiste en partículas que se mueven en red [2, 32, 39, 42], donde cada partícula tiene asignada una posición y un vector director que apunta hacia alguna de las posiciones vecinas en la red. En cada paso de tiempo se ordenan aleatoriamente las partículas y, siguiendo ese orden, se revisa si el sitio al que apunta el vector director está disponible, en cuyo caso la partícula cambia a esa nueva posición. Si el sitio está completamente ocupado, la partícula se queda en su lugar original. Entre cada paso de tiempo existe una probabilidad α de que la partícula cambie su dirección privilegiada. Si $\alpha = 1$ recuperamos un modelo con partículas brownianas (no persistentes). Los detalles de la implementación con la metodología adoptada se encuentra en la sección 2.1.1.

1.3. Separación de Fases Inducida por Motilidad (MIPS)

Uno de los fenómenos más llamativo y estudiado dentro de la materia activa es la separación de fases inducida por motilidad (MIPS) [28], la cual ocurre cuando la densidad de un sistema activo es suficientemente alta, provocando una separación de fases debido a la formación de clústeres de partículas [2, 29, 30, 32, 33, 40, 41, 42]. Esto ocurre cuando la velocidad de las partículas móviles disminuye abruptamente a medida que aumenta la densidad local, de manera que la suspensión uniforme se vuelve inestable, llevando a una separación de fases. Una explicación equivalente, pero describiendo el comportamiento individual de las partículas: ocurre cuando las partículas se encuentran y se bloquean mutuamente debido a su tendencia de seguir en la dirección en la cual se están moviendo, siendo la característica principal de este tipo de separación de fases. Si más partículas se suman al estancamiento, aunque las primeras cambien de dirección, no tienen donde moverse. Estos clústeres componen una fase densa que coexiste con una fase menos densa con la cual intercambia partículas constantemente. Esta separación de fases ocurre para densidades menores a las que ocurriría con partículas no activas.

La transición de fase a MIPS para algunos sistemas de partículas activas admite una teoría termodinámica efectiva, con la cual se puede obtener la presión como función de estado [43], una energía del sistema [44] y una expresión para las curvas de coexistencia y/o espinodal [45, 46, 47]. La Ref. [48] muestra que MIPS es suficiente para la formación de clústeres en sistemas experimentales. Otros trabajos [39, 49] muestran que la dinámica de clústeres es consistente con la predicción termodinámica para tiempos largos. En muchos casos se observa *coarsening* durante la separación de fases, teniendo clústeres cuyo crecimiento o cantidad depende como una ley de potencias con el tiempo [50]. *Coarsening* es un proceso por el cual hay un engrosamiento de los patrones que se observan en un sistema. Típicamente podemos observar el sistema en dos tiempos diferentes y observaremos algo muy similar, pero en escala diferente proporcional a una ley potencia del tiempo (ver Fig. 1.1). Un ejemplo cotidiano es al agitar una botella con aceite y vinagre de manera que se mezclen formando gotas pequeñas. A medida que pasa el tiempo, las gotas se van fusionando, formando un patrón de gotas más grueso hasta que el aceite queda en la superficie [1].

Para un modelo PEP en 1 y 2 dimensiones donde las partículas se excluyen completamente se mostró que puede formar clústeres como estado estacionario, pero no coalescen para formar un único gran clúster [42]. Si bien los modelos de partículas activas no superan las 2 dimensiones, existe un parámetro que admite cierta movilidad parcial en otro eje. Este corresponde al máximo de ocupación por sitio n_{max} y permite modelar que las partículas activas pueden superponerse completa o parcialmente, traslapándose en la proyección a un plano, por lo que se observa una ocupación de sitio mayor a 1. Al agregar este parámetro nuevo se obtiene un diagrama de fases enriquecido estudiado en la Ref. [32]: Para 1 dimensión, se pueden identificar 3 fases distintas. Para $n_{max} = 1$ se obtiene un gas de clústeres con tamaños exponencialmente distribuidos y no presenta *coarsening*. Para $n_{max} \geq 3$ y pequeños valores de α hay *coarsening*, apareciendo algunos clústeres que acumulan una fracción importante del total de partículas. Para el mismo valor de ocupación, pero mayores valores de α existe una fase gaseosa con una fracción despreciable de partículas formando clústeres. Finalmente, para $n_{max} = 2$ se presenta una fase intermedia.

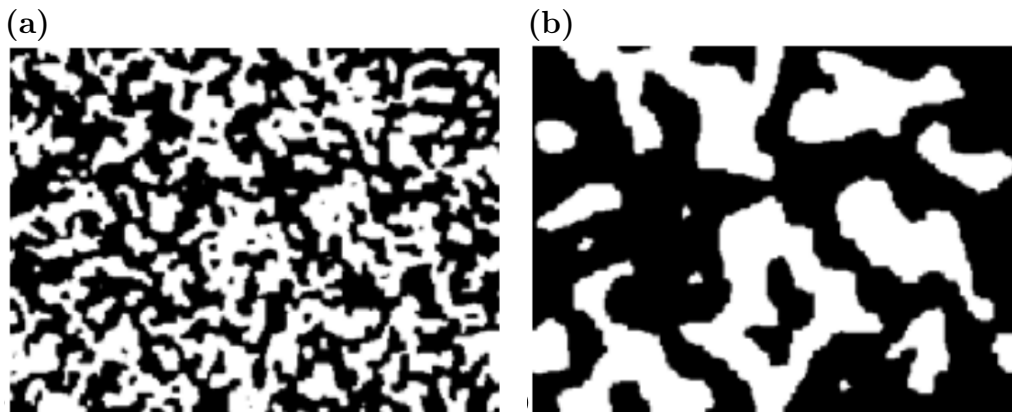


Figura 1.1: Configuración de spin para una simulación con el modelo de Ising para dos tiempos distintos. El segundo (b) corresponde a aproximadamente 10 veces los pasos de tiempo del primero (a). Notar que la forma entre ambos es bastante similar, salvo que la segunda imagen tiene una escala de largo aproximadamente 3 veces más grande ($\sqrt{10} \approx 3$). Las imágenes fueron sacadas directamente de [1].

Otro tipo de separación de fases se puede observar agregando una pared al sistema. En la Ref. [2] se estudió este efecto en un modelo PEP de partículas activas, obteniendo que al incrementar los valores de α el sistema pasa de mojar totalmente la pared, a un mojado parcial y finalmente a un estado en el que la pared no se moja (ver Fig. 1.2). Los valores para los que se observa mojado de la pared son tales que no se formaría un clúster sin la presencia de esta. Posteriormente, para la Ref. [33] se estudiaron las mismas 3 fases (mojado total, parcial, secado) con variaciones de modelos en celda y algunos modelos continuos, encontrando que las transiciones entre estas fases son universales.

1.4. Transiciones de Fase

El proceso por el cual la materia cambia alguna de sus propiedades físicas por un cambio de sus condiciones externas como la presión o la temperatura (entre otras) es una transición de fase. Algunos ejemplos son, del hielo al agua líquida y luego al vapor y viceversa, del ferromagnetismo al paramagnetismo, etc. Existe una gran variedad de estados de la materia con distintas transiciones, donde podemos identificar, por distintos medios, el origen del cambio [1]. De una perspectiva formal, todas las propiedades macroscópicas de un sistema pueden ser deducidas de la energía libre o la función partición, por lo que, siendo las transiciones de fase cambios drásticos en las propiedades de éste, deben corresponder a singularidades en la energía libre [3]. En el límite termodinámico el estudio de las transiciones de fase se trata de encontrar los orígenes y caracterizar esas singularidades.

La transición de fase en la que nos centraremos es la transición de líquido a gas principalmente porque es la que intentamos aplicar al sistema numérico que implementamos, pero hay muchos aspectos generales en las transiciones de fase. Tomaremos en cuenta el espacio de fase de temperatura (T) versus presión (P) y el de presión versus volumen ($v = V/N$) de la Fig. 1.3. De ellos destacamos algunas cosas:

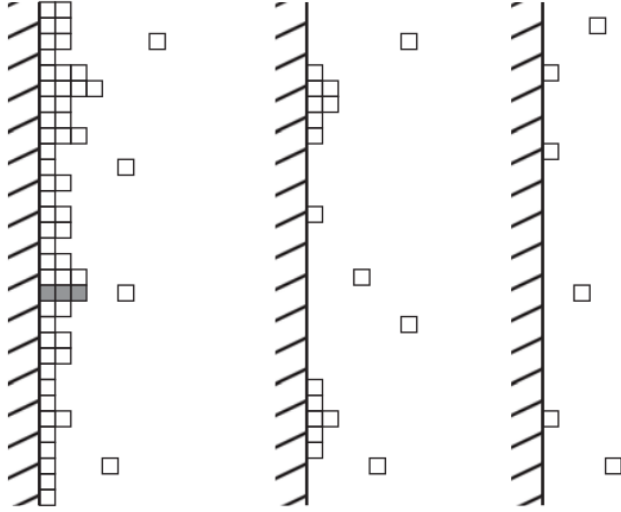


Figura 1.2: Representación esquemática de mojado de la pared, mojado parcial y pared seca (de izquierda a derecha). Un ejemplo de sistema activo que presenta separación de fases inducida por motilidad, pero por sobre todo, por tener un obstáculo, en este caso, una pared, similar a la nucleación heterogénea. La imagen fue sacada directamente de la Ref. [2].

1. En el plano temperatura/presión (T, P) la transición líquido-gas se da a través de la línea que termina en el punto crítico (T_c, P_c) .
2. En el plano volumen/presión (v, P) aparece el intervalo de coexistencia, presentando una mezcla de líquido y gas de densidades $\rho_l = 1/v_l$ y $\rho_g = 1/v_g$ respectivamente a temperaturas $T < T_c$.
3. El punto crítico corresponde al punto donde no se puede distinguir entre ambas fases, por lo que es posible una transición continua entre gas y líquido yendo al rededor del punto crítico.
4. En el punto crítico $(T = T_c)$ la isoterma del plano volumen/presión es la línea discontinua, la cual tiene un punto de inflexión y para todas las isotermas bajo el punto crítico $(T < T_c)$ son planas en la región de coexistencia.
5. Al acercarse al punto crítico la diferencia entre las densidades de las dos fases coexistentes se hace cada vez menor hasta desaparecer $(\rho_g \rightarrow \rho_l \text{ cuando } T \rightarrow T_c)$.

El comportamiento en torno a la vecindad del punto crítico está caracterizado por un conjunto de exponentes críticos. Tomaremos el ejemplo de la transición del paramagnetismo al ferromagnetismo para ejemplificar. Estos materiales se magnetizan espontáneamente bajo la temperatura de Curie (T_c) . Además, presentan una singularidad en la magnetización cuando el campo magnético h va a 0 para $T < T_c$ teniendo una línea de transición discontinua que termina en el punto crítico (dado por la temperatura de Curie), al igual que la transición líquido-gas. Se define un parámetro de orden como una función termodinámica que es distinta en cada fase y que permite distinguirlas. Para un imán la magnetización por spin sin campo magnético sirve como parámetro de orden:

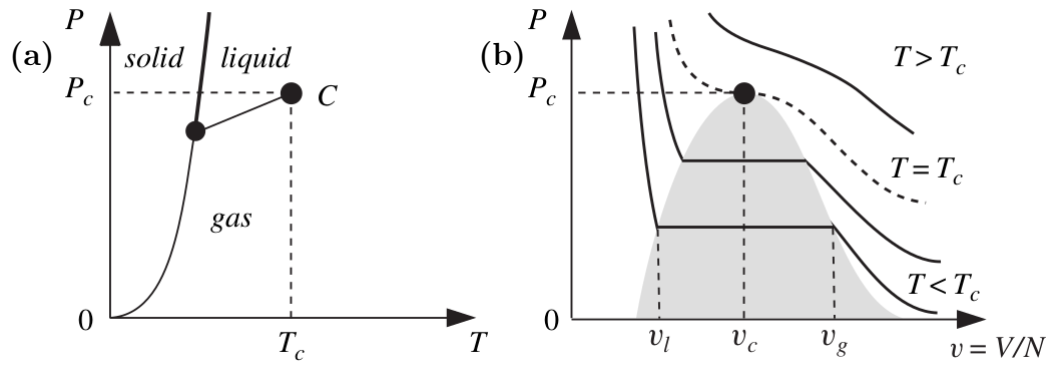


Figura 1.3: Diagramas de fases esquemáticos para las fases sólidas, líquidas y gaseosas. (a) Plano temperatura/presión separando las distintas fases para cada valor de presión y temperatura. El punto C es el punto crítico, donde la fase líquida no es distinguible de la fase gaseosa. (b) Plano volumen/presión con las isothermas para distintas temperaturas. Para el punto crítico $T = T_c$ la curva presenta un punto de inflexión y todas las isothermas bajo el punto crítico ($T < T_c$) son planas en la región de coexistencia. La imagen fue sacada directamente de la Ref. [3].

$$m(T) = \frac{1}{V} \lim_{h \rightarrow 0} M(h, T) \quad (1.3)$$

Con campo magnético $h = 0$, $m = 0$ para un material paramagnético y $m \neq 0$ para uno ferromagnético, y cerca de la transición se comporta de la siguiente manera:

$$m(T, h = 0) \propto \begin{cases} 0 & \text{para } T > T_c \\ |t|^\beta & \text{para } T \leq T_c \end{cases} \quad (1.4)$$

donde $t = (T_c - T)/T_c$ es una temperatura reducida. El comportamiento particular del parámetro de orden a través de la línea de coexistencia se indica tradicionalmente por el exponente crítico β . De una forma similar, las dos fases a lo largo de la línea de coexistencia líquido-gas se diferencian por sus densidades ρ_l y ρ_g y sus diferencias con la densidad del punto crítico $\rho_l - \rho_c$ y $\rho_g - \rho_c$ sirven como parámetros de orden. Cerca del punto crítico, ambas diferencias decaen con un exponente β .

Tomamos en cuenta estas ideas para estudiar un sistema activo que presenta coexistencia de fases. Este sistema de por sí no presenta una energía libre bien definida que nos permita identificar el cambio drástico que una transición de fase conlleva. A pesar de esto, caracterizamos dos transiciones de fase mediante sus exponentes obtenidos de un parámetro de orden que definimos apropiadamente para cada transición según los cambios observados a través de éstas, similar a un exponente crítico. En este trabajo no encontramos un punto crítico dentro de los parámetros que variamos, por lo que no podemos hablar directamente de exponentes críticos. A pesar de ello, las herramientas presentadas en esta sección son muy útiles para estudiar la formación de clústeres observada en este tipo de sistemas y queda pendiente el

profundizar algunos aspectos, como buscar a fondo un punto crítico.

1.5. Nucleación y Descomposición espinodal

En la sección anterior describimos la transición de fase de líquido-gas y paramagnética-ferromagnética (destacando la primera para efectos de esta tesis), donde se puede observar coexistencia de fases. Las dinámicas por las cuales se produce la transición de fase son la Nucleación y Descomposición Espinodal, las cuales describimos en esta sección, junto con aquellos conceptos relevantes que lo complementen, desde una perspectiva termodinámica. Los sistemas activos son, por esencia, sistemas fuera del equilibrio, por lo que la mayoría de las herramientas de la termodinámica no son aplicables. A pesar de esto, es posible tomar ciertas herramientas para construir una termodinámica efectiva aplicable a un sistema activo particular. Continuando la sección anterior, tomamos algunas ideas sobre nucleación y descomposición espinodal para estudiar, entender y explicar la formación de clústeres en un modelo PEP de partículas activas.

Consideremos un sistema termodinámico rápidamente enfriado desde un estado con solo una fase en equilibrio térmico. El nuevo estado es un estado de no equilibrio con solo una fase, igual al anterior, correspondiente a la condición inicial desde la cual el sistema evolucionará. Esta condición inicial de no equilibrio en el espacio de fases se encuentra dentro de la curva de coexistencia: círculo “m” o “u” y sus respectivas flechas corresponden al estado previo al enfriamiento y después de este respectivamente en la Fig. 1.4, donde la curva continua externa es la curva de coexistencia [4]. El sistema evoluciona desde este estado fuera del equilibrio hacia un nuevo equilibrio termodinámico que consiste en la coexistencia de dos fases. A partir del estado homogéneo ocurren fluctuaciones no lineales que modifican el sistema secuencialmente a estados heterogéneos fuera del equilibrio, formando diversos patrones espontáneos, en su intento por alcanzar el equilibrio. Si el estado final es un estado de equilibrio, como es este caso, sus propiedades son conocidas desde primeros principios. Además, para este fenómeno hay un funcional de energía libre bien definido, pudiendo obtener la fuerza que conduce la evolución dinámica. Para sistemas no lineales cuyo estado final es de no equilibrio, usualmente estos funcionales no existen.

Las fluctuaciones que ocurren a partir del estado homogéneo fuera del equilibrio se distinguen entre dos tipos que caracterizan las etapas iniciales de la separación de fases. La primera es una inestabilidad de amplitud finita, localizada, en forma de gotas, que llevan al decaimiento inicial desde un estado metaestable. La tasa de aparición de estas gotas está determinada por la teoría de nucleación homogénea. La segunda es una inestabilidad de amplitud infinitesimal, no localizada, que lleva a un decaimiento inicial de un estado inestable. Esta última se llama descomposición espinodal. Los círculos “m” y “u” con sus respectivas flechas representan respectivamente ambos casos en el espacio de fases de la Fig. 1.4.

Para describir la nucleación plantearemos un sistema relativamente simple donde puede ocurrir nucleación: un líquido en estado de tensión [5], siendo un equivalente al enfriamiento hasta una zona de metaestabilidad descrito la Fig. 1.4. Sean P y T la presión y temperatura respectivamente, y P_0 la presión a la cual el líquido y el vapor están en equilibrio cuando

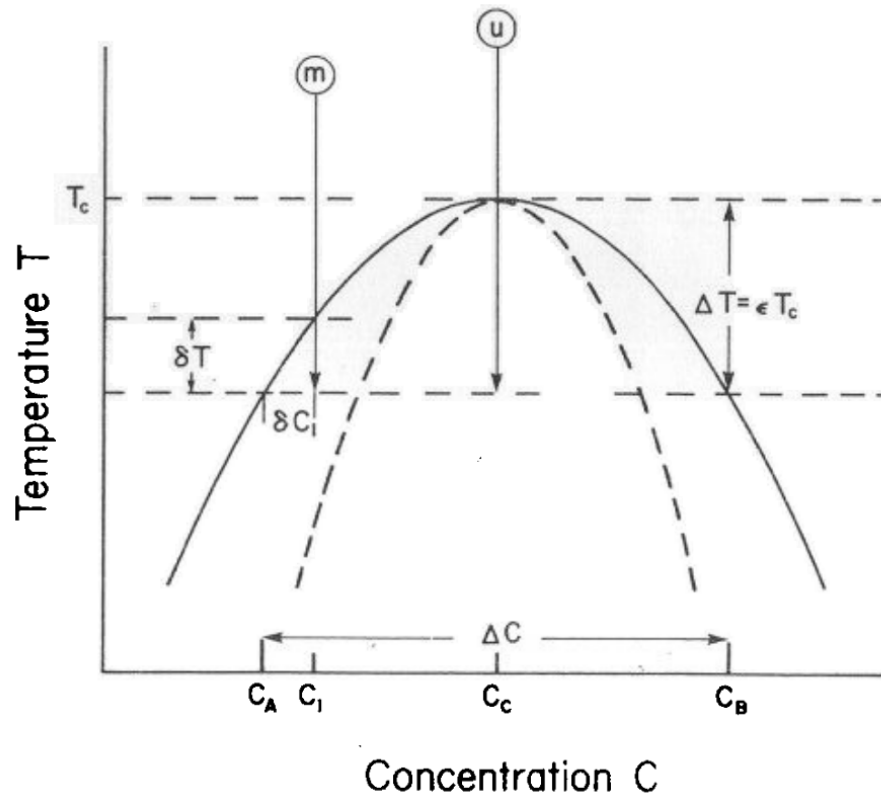


Figura 1.4: Representación esquemática de las curvas de coexistencia (continua) y espinodal (discontinua) para un fluido o aleación binaria. Los círculos “m” y “u” con sus respectivas flechas representan enfriamientos hacia regiones metaestables e inestables respectivamente. El primer enfriamiento el sistema se ha subenfriado por δT , correspondiente a una supersaturación inicial $\delta c_1 = c_1 - c_A$, a una temperatura $T = T_c - \Delta T$ bajo el punto crítico. La imagen fue sacada directamente de la Ref. [4].

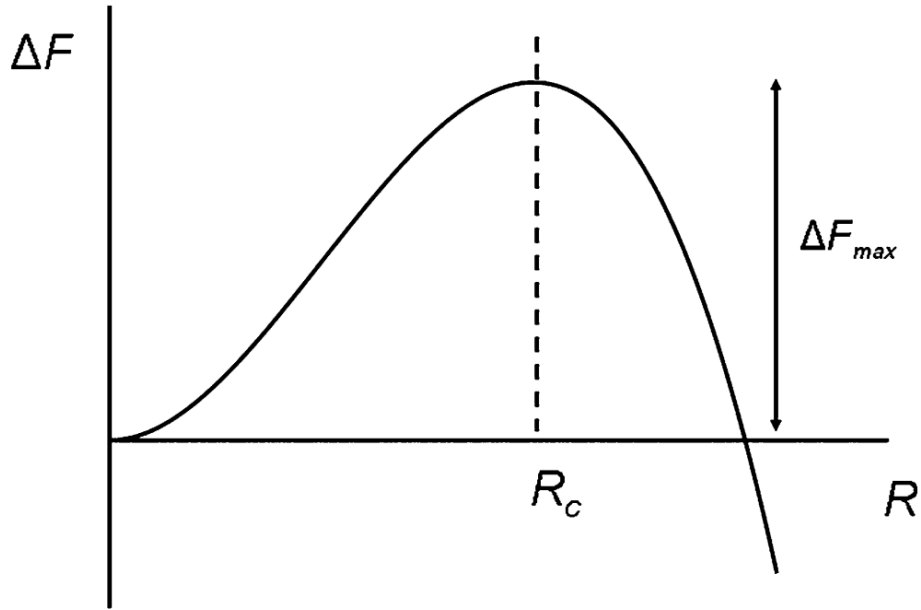


Figura 1.5: Energía requerida para formar una burbuja esférica de radio R . La energía tiene un máximo en el radio crítico R_c . La imagen fue sacada directamente de la Ref. [5].

la temperatura es T . Si en este estado de tensión se forma una pequeña burbuja de vapor existen dos contribuciones para el cambio de energía libre: por un lado, la energía decrece porque la energía por unidad de volumen del vapor es menor que la energía del líquido. Por otro lado, la energía aumenta proporcional a la superficie porque se forma una interfase entre el líquido y el vapor. La forma general que tiene la diferencia de energía para una burbuja de una fase nueva de radio R es:

$$\Delta F = 4\pi R^2 \sigma - \frac{4\pi}{3} R^3 f \quad (1.5)$$

donde σ es la energía superficial por unidad de área entre la fase metaestable original y la nueva fase. f es la energía libre por unidad de volumen, cuyo valor depende de cada transición.

La Fig. 1.5 contiene la forma de esta función, donde observamos que para valores bajos de R , la energía de la interfase proporcional a R^2 domina, haciendo más costosa la formación de burbujas de radios pequeños. Por otro lado, para R grandes, la contribución de energía del volumen, proporcional a R^3 , domina, por lo que la burbuja disminuye su energía al crecer. El crecimiento posterior dependerá de otros factores, como la diferencia de presiones entre las dos fases o el estado de equilibrio que busca alcanzar el sistema. La forma de la función la podemos interpretar como una barrera de energía para que la burbuja crezca, por lo que una burbuja que no la supere desaparecerá. Para este caso genérico, la diferencia de energías alcanza su máximo en $\Delta F_{max} = \frac{16\pi\sigma}{4f^2}$. El radio para el cual alcanza el máximo lo llamamos radio crítico porque tanto si aumenta de tamaño como si disminuye, la energía decrece. Una vez que una burbuja supera esta barrera, es decir, alcanza el radio crítico, podrá crecer y el sistema transitará del estado metaestable a uno estable. Para este caso, $R_c = \frac{2\sigma}{f}$.

La ecuación de la energía libre (1.5) asume que la interfase es una superficie esférica, por lo que las gotas de la nueva fase están completamente rodeadas de la otra fase. Implícitamente considera que no hay impurezas ni obstáculos, por lo que lo llamamos Nucleación Homogénea. Como contra parte, si en el sistema existen impurezas u obstáculos y se forman burbujas en una fase nueva, lo llamamos Nucleación Heterogénea. Cuando existen impurezas u obstáculos dentro de un sistema en una fase metaestable, las burbujas que se generen de la nueva fase tenderán a formarse en torno a éstas al tener un menor coste de energía de interfase. Es más probable (y más fácil) que haya nucleación en las paredes del sistema si las tiene o si es que la fase no es completamente homogénea. Por ejemplo, al hervir agua en una olla, las burbujas de vapor se formarán en el fondo de la olla, porque esta superficie facilita la nucleación de burbujas de vapor de agua. Esto suele ser un problema para experimentos que busquen observar nucleación homogénea o aquellos que simplemente quieran evitar un cambio de fase. Algunos ejemplos para solucionar el problema son pulir las superficies, desarrollar métodos para obtener agua ultrapura, agregar elementos que impidan el cambio de fases, eliminar las paredes haciendo levitar el sistema a estudiar, etc.

El primero en desarrollar una teoría cualitativa exitosa para la descomposición espinodal fue Hillert. Posteriormente, Cahn desarrolló un modelo continuo basado en el de Hillert para caracterizar las etapas tempranas de la descomposición espinodal [4]. Cuando ocurre un enfriamiento desde un estado homogéneo estable hasta una zona donde el estado homogéneo es inestable ocurrirá un cambio de fases no localizado, formando una interfase entre las dos fases coexistentes. El tamaño característico de la nueva fase crecerá en función del tiempo por un proceso de coarsening [51]. Buscaremos principalmente distinguir la nucleación homogénea de la descomposición espinodal en un sistema activo, aunque dicha separación suele ser bastante difusa, sobre todo cuando no hay una teoría termodinámica analítica o cuando los sistemas estudiados son finitos como es este caso.

Los cálculos sobre nucleación presentados tienen limitaciones importantes, algunas de las cuales se abordan complejizando el método. Para efectos de esta tesis nos concentramos en las ideas simples y cualitativas aplicables en un sistema activo, pero que pueden ser perfectamente profundizadas en trabajos futuros. Usamos constantemente sistemas “enfriados” desde una condición homogénea hasta otro y esperamos que evolucione a un estado estacionario que puede ser homogéneo o con separación de fases, y ésta, a su vez, puede ser por nucleación o por descomposición espinodal. Si bien es un sistema fuera del equilibrio, por lo que no hay equilibrio termodinámico, con estabilidad y metaestabilidad nos referimos a estados estacionarios y transientes. También tomamos la idea de un radio crítico para la nucleación en nuestro sistema y, cuando necesitamos que haya cambio de fase, usamos impurezas para tener nucleación heterogénea y facilitar el proceso. Un ejemplo de que se puede facilitar el cambio de fases con obstáculos e impurezas (una pared en este caso) son las Ref. [2, 33], donde, con sistemas activos, algunos muy similares al que implementamos, obtienen una pared mojada (Fig. 1.2) para parámetros que no habría separación de fases.

En esta introducción presentamos los conceptos en que se basa esta tesis, siendo la materia activa el punto de partida. Describimos algunos ejemplos, destacados por su diversidad, y luego abordamos aquellos casos donde los sistemas están compuestos por partículas activas. Estos casos se pueden modelar de diversas maneras con modelos continuos o discretos. En estos sistemas se observa la separación de fases inducida por motilidad para formar clús-

teres. Luego abordamos la transición de fase líquido-gas de un material en torno al punto crítico desde un punto de vista termodinámico y como caracterizarla con un parámetro de orden apropiado, y luego analizamos la dinámica por la cual ocurre la separación de fases cerca de la transición. Las dinámicas son la descomposición espinodal, descrita cualitativa y superficialmente, y la nucleación, caracterizada desde una perspectiva principalmente clásica.

Los sistemas termodinámicos pueden ser entendidos y caracterizados en su totalidad. De esto se pueden obtener los análisis descritos de transiciones de fase, parámetro de orden en torno al punto crítico y las dinámicas de separación de fases, pero para sistemas fuera del equilibrio, como los sistemas activos, no se sabe si se puede caracterizar de la misma manera, ya que no se cumplen algunos principios básicos de la termodinámica. A pesar de esto, es posible construir leyes de tipo termodinámica para describir las fases que se presentan. Tanto en experimentos, como en modelos continuos y discretos podemos observar cambios de fase y transiciones (esta tesis es un ejemplo de ello), por lo que también se puede construir este tipo de leyes comparables. Nosotros tomamos los conceptos planteados en este capítulo y los aplicamos de una forma adaptada a un modelo discreto con la intención de contribuir al entendimiento de la termodinámica de no equilibrio en nuestro sistema y esperando que esta pueda ser de utilidad para estudiar otros sistemas fuera del equilibrio, particularmente sistemas activos. Identificamos fases en nuestro caso que pueden ser comparables a las fases gaseosas y líquidas, y cuyas dinámicas de separación de fases son similares (cualitativamente) a la nucleación y la descomposición espinodal.

Capítulo 2

Transiciones de fase en un modelo 2D de partículas activas persistentes

El objetivo de este capítulo es explorar el espacio de parámetros de un modelo en 2 dimensiones de partículas activas persistentes para encontrar los rangos donde puede formarse un clúster estable o metaestable. Para ello definimos el modelo, los parámetros que son determinantes para la formación de clústeres, dos transiciones de fases: la primera para saber para qué parámetros un clúster es completamente estable (la cual asociamos a la descomposición espinodal); la segunda para asegurar al menos la metaestabilidad del clúster (la cual asociamos a la coexistencia de fases); y una exploración superficial y cualitativa del espacio de parámetros complementaria a las transiciones de fase.

La sección 2.1 de este capítulo se enfoca en describir el modelo que usamos. Definimos el modelo, con sus parámetros característicos y sus interacciones, a partir de las cuales puede llegar a formar clústeres (2.1.1), explicamos el método elegido para detectar clústeres abordando algunas complicaciones iniciales y las soluciones escogidas (2.1.2) y precisamos los valores de los parámetros del modelo que se mantienen fijos o varían muy poco (2.1.3). La sección 2.2 describe con detalle como se forman clústeres y que parámetros pueden influir en ello. Definimos la primera condición inicial que implementamos, la Condición Inicial Homogénea (2.2.1), y realizamos una exploración preliminar del espacio de parámetros en base a esta condición inicial (2.2.2).

En la sección 2.3 describimos la transición a descomposición espinodal para tener un clúster estable y la metodología que escogimos para determinar donde está. Definimos la Condición Inicial con Partículas Reunidas para estudiar la transición (2.3.1), un método para calcular mejor el observable que usamos para caracterizar la transición de fase (2.3.2), definimos el parámetro de orden para la transición, lo calculamos y ajustamos un modelo con un exponente característico para estimar la transición de fase (2.3.3).

Posteriormente en la sección 2.4 estudiamos la transición para la coexistencia de fase para encontrar los parámetros hasta los cuáles podemos tener un clúster, aunque sea metaestable. Construimos la condición inicial para estudiar la transición (2.4.1), elegimos y calculamos el observable que nos permite caracterizar la transición (2.4.2), identificamos las dificultades de

precisar la transición y las soluciones (con sus limitaciones) que encontramos para ello (2.4.3), y definimos el parámetro de orden, lo calculamos y, por último, hicimos varios ajustes (2.4.4). La sección 2.5 presenta una exploración superficial extendida del espacio de parámetros que complementa las transiciones de fase calculadas.

Por último, en la sección 2.6 resumimos todos los resultados del capítulo, describimos que aspectos son relevantes de estudiar y sacamos algunas conclusiones parciales que nos permitieron continuar con el capítulo 3, además de comentar las observaciones que puede ser interesante estudiar con profundidad, pero esta tesis no alcanza a estudiar.

2.1. Modelo de Partículas Activas Persistentes

La materia activa abarca una gran variedad de sistemas con distintos tamaños, componentes, interacciones, fenómenos, etc [6]. Independiente de sus diferencias particulares, existen similitudes relevantes que pueden ser modeladas de maneras semejantes a pesar de que los sistemas en los que se inspiran puedan ser cualitativamente diferentes, por lo que los resultados y predicciones a partir de los modelos diseñados no dependen tanto de sus diferencias. A medida que se busque reproducir comportamientos más específicos a través de un modelo, éste dejará de ser tan generalizable, aunque aún pueden ser encontradas ciertas características universales más allá del modelo o sistema escogido. Tanto tener un modelo generalizable como estudiar un sistema con un modelo específico son perspectivas muy estimulantes para trabajar en esta área. Nosotros nos centraremos en el primer caso, escogiendo un modelo muy simplificado que nos permita sacar conclusiones que no dependan tanto de las características detalladas de un sistema.

Elegir un modelo simple, además de ser generalizable, tiene otra ventaja: permite ser estudiado con mayor detalle a través de simulaciones, ya que cada cálculo individual no es tan costoso (computacionalmente). Podemos explorar espacios de parámetros con bastante precisión, de varias dimensiones, gran cantidad de partículas y con la estadística pertinente dado lo aleatorio de este tipo de sistemas.

2.1.1. Modelo de Celda Cuadrada

Escogimos un modelo PEP de celda cuadrada de dos dimensiones $L_x \times L_y$ donde cada partícula i ocupa solo un sitio con coordenadas (x_i, y_i) . Cada uno de los $L_x L_y$ sitios tendrá $n_{(x,y)}$ partículas hasta un máximo de n_{max} ($n_{(x,y)} = 0$ si está desocupado). Con $n_{(x,y)}$ podemos construir la matriz de ocupación M de dimensiones $L_x \times L_y$, representando el espacio, indicando cuántas partículas hay en cada sitio. Dentro de este sistema habrá N partículas, cuyo número está limitado por la cantidad de sitios disponibles ($N \leq L_x L_y n_{max}$). El modelo completo está implementado en `python` y usamos diversas librerías complementarias en el proceso. Definimos la fracción de ocupación ϕ como la cantidad de partículas dividida por el total de sitios de partículas disponibles $\phi = N / (n_{max} L_x L_y)$. Siendo proporcional a la densidad (si multiplicamos por la masa individual de cada partícula), nos referimos a esta última

pero usaremos ϕ como parámetro. Es necesario mencionar que ϕ es el parámetro físico de interés, mientras que N es el parámetro de control de nuestras simulaciones, por lo que en algunos casos tratamos con este último por simplicidad

. Las condiciones de borde son periódicas para estudiar el grueso del sistema, y no favorecer la nucleación heterogénea en las paredes [2, 33].

En la Fig. 2.1 ilustramos algunas partículas insertas en la celda cuadrada y precisamos, con las flechas amarillas, las direcciones a las cuales se puede mover la partícula central en cada paso de tiempo: arriba, abajo o a los lados. La misma lógica aplica para cualquier partícula en el sistema. Su movimiento depende de que el sitio que va a ocupar esté libre ($n_{x,y} < n_{max}$). Si el sitio no está libre, la partícula no podrá moverse. Además de las coordenadas (x_i, y_i) , cada partícula tiene un vector director s_i y un indicador j_i . El vector director representa la dirección privilegiada con la que modelamos el comportamiento de una partícula activa: en cada paso de tiempo la partícula podrá moverse en la dirección de dicho vector. Antes de que la partícula se mueva, existe la probabilidad de que cambie su vector director a cualquiera de las direcciones posibles (incluida la que antes tenía). Dicha probabilidad la definimos como α , tomando un valor real entre 0 y 1. Complementariamente, definimos la persistencia como $1/\alpha$. Tomaremos como parámetro relevante α , pero las explicaciones y análisis estarán basadas en la persistencia. Es un análogo al cambio de dirección de algunas bacterias como la *e. Coli*, llamado *tumble*. El indicador j_i representa si la partícula está estancada (*jammed*) o no. Está definido para cada partícula por:

$$j_i = \begin{cases} 1, & \text{se movió en el paso anterior} \\ 0, & \text{no se movió en el paso anterior} \end{cases} \quad (2.1)$$

Cuando una partícula i intenta moverse a un sitio completamente ocupado se quedará en el sitio en el que está y su indicador *jammed* j_i pasará de 0 a 1. Por el contrario, si una partícula estaba quieta y se mueve, j_i pasará de 1 a 0. En cualquier otro caso, la partícula mantiene el valor que tenía antes.

En la Fig. 2.2 ilustra de forma básica como puede ocurrir el estancamiento de partículas: En primer lugar, dos partículas (o más) van en direcciones contrapuestas (a). Luego ambas partículas se encuentran, manteniendo el mismo vector director (b). Como no se pueden atravesar, mientras su dirección privilegiada no cambie, no podrán moverse, ya que el sitio está ocupado (para $n_{max} > 1$ es necesario que haya n_{max} en un sitio para que una partícula no pueda moverse a dicho sitio). Cualquier partícula adicional que vaya en la dirección donde están las partículas quietas puede estancarse también de la misma manera (c). Si ocurre varias veces, las partículas rodeadas no podrán moverse aunque cambien de dirección. La probabilidad de que esta secuencia ocurra es más grande en este sistema de partículas persistentes por tener una dirección privilegiada: cuanto menor sea el valor de α , menos probable que la partícula cambie de dirección, favoreciendo su estancamiento. Este proceso en este modelo permite la formación de clústeres y el indicador *jammed* (j_i) permite filtrar aquellas partículas que estén en el proceso de formación de clústeres de aquellas que no. Teniendo en cuenta esta interacción entre partículas individuales que puede formar clústeres, estudiamos el sistema y el espacio de parámetros para los cuales la formación de clústeres ocurre

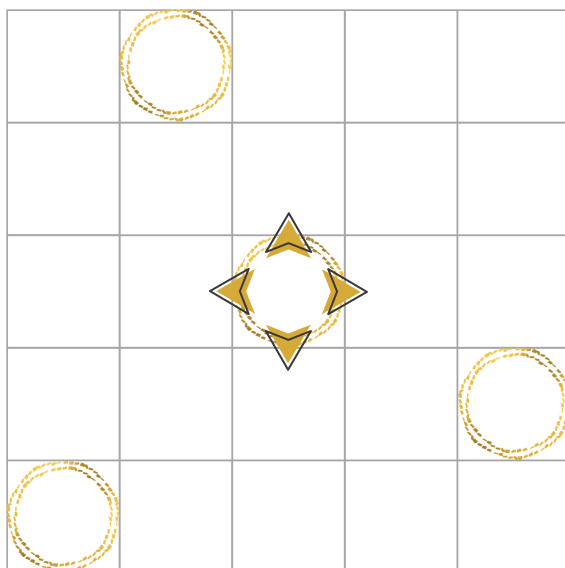


Figura 2.1: Esquema del modelo de celda cuadrada con partículas en él. Cada cuadrado en la celda representa un sitio donde puede haber n_{max} partículas. Las circunferencias naranjas representan las partículas y las flechas muestran las direcciones disponibles de la partícula central para moverse en un paso de tiempo. Las mismas direcciones están disponibles para cualquier partícula en el sistema.

espontáneamente, con alguna ayuda, o no ocurre a pesar de favorecerlo.

2.1.2. Método de Detección de Clústeres

Luego de describir la interacción y el proceso base por el cual se forman clústeres en nuestro modelo es necesario definir qué entenderemos como clúster, cómo los identificamos en la simulación y cómo mejoramos la detección de estos. Un clúster consiste en una aglomeración de partículas, por lo que en nuestro sistema buscamos diferenciar una acumulación en comparación a un gas de partículas. Para ello buscamos donde hay muchas partículas contiguas.

Teniendo un sistema discreto y ordenado podemos tomar la matriz de ocupación (M) o su representación en el espacio, pensarla como un grafo y buscar la componente conexa: cada sitio ocupado es un vértice y una arista se genera cuando hay un par de sitios contiguos ocupados, de manera que podemos identificar un grafo conexo como todos los vértices entre los que se pueda llegar a través de alguna arista conectada. La Fig 2.3 muestra la matriz de ocupación en el espacio (a), donde los sitios negros son los sitios ocupados y los blancos los desocupados. Luego tenemos la misma imagen, pero distinguiendo las componentes conexas (b). Se puede observar que hay 4 componentes conexas distintas: negra, roja, amarillo oscuro y amarillo claro. Cada componente por separado puede ser identificada como un clúster distinto. Notamos especialmente que la componente roja pertenece a una única por las condiciones de borde periódicas. En términos simples, esta será la forma en la que diferenciaremos un clúster de otro, pero es necesario hacer la aclaración que en algunos casos haremos la distinción de

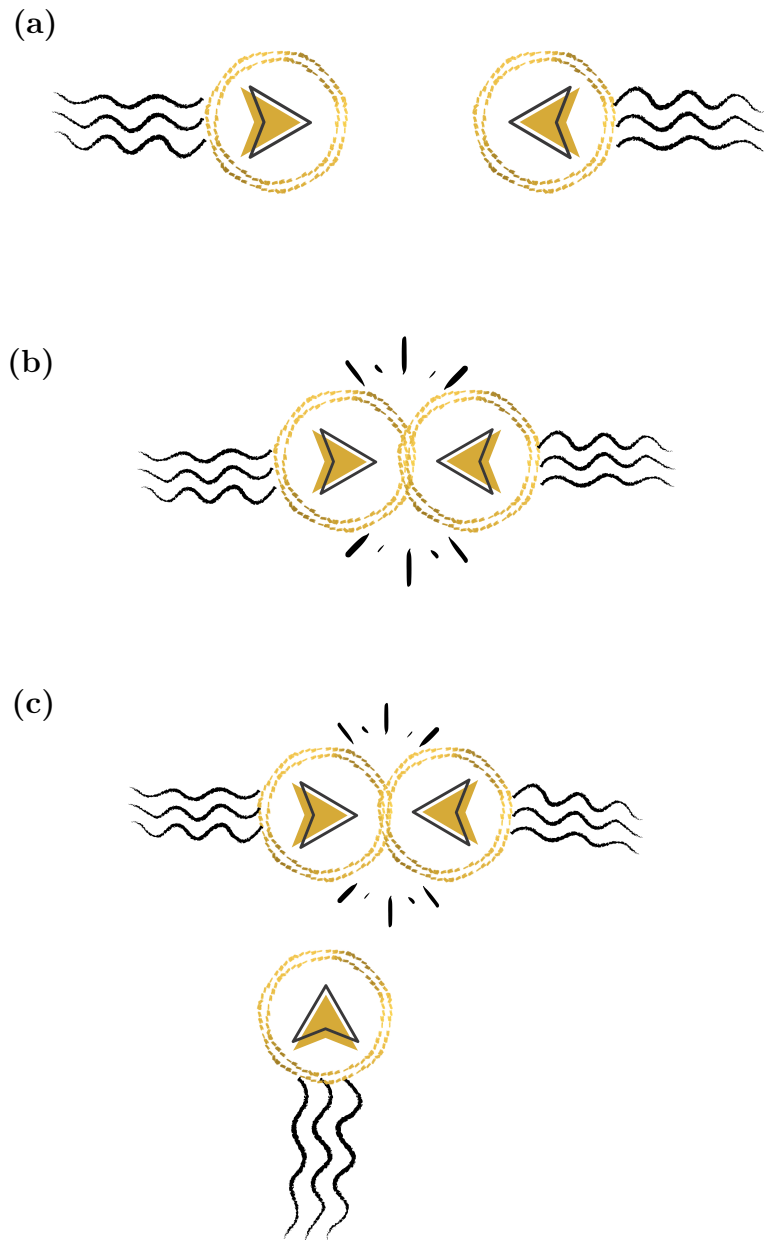


Figura 2.2: Esquema de estancamiento de partículas para formar un clúster. Si dos partículas se encuentran (a) y, estando juntas, tienen vectores directores apuntando a la otra (b) no se podrán desplazar. Partículas adicionales pueden agregarse si sus vectores directores apuntan a alguna partícula estancada (c).

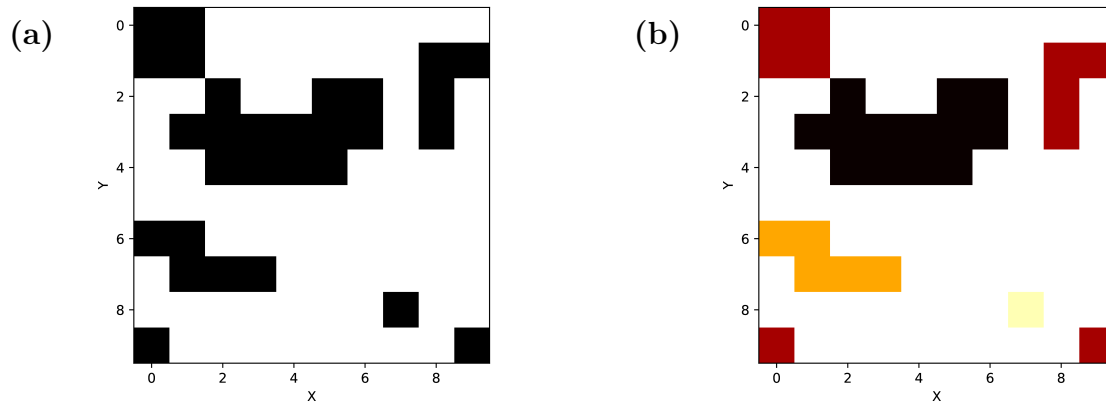


Figura 2.3: Ejemplo de representación en el espacio de la matriz de ocupación para una celda cuadrada y su conversión a un grafo con componente conexas identificada. (a) La matriz de ocupación muestra los sitios ocupados en negro. (b) Cada componente conexas diferente tiene un color distinto. Notar que por las condiciones de borde periódicas hay componentes conectadas por las esquinas.

un clúster como aquella componente conexas que supere cierta masa o cantidad de partículas del clúster que definiremos apropiadamente de aquellos que no alcancen dicha masa.

Definiremos la masa de un clúster m como la cantidad de partículas que lo componen. Como todas las partículas son iguales, bastaría con multiplicar por una masa individual para que tenga dimensiones apropiadas, pero por simplicidad, lo dejaremos como adimensional. Los clústeres que observamos pueden tener masas muy diferentes, aunque para las densidades de partículas que trabajamos identificamos una gran cantidad con masas muy pequeñas, representando partículas individuales moviéndose, o algún estancamiento casual que, en la gran mayoría de los casos, desaparecerá en unos pocos pasos de tiempo. Además de estos pequeños, puede haber algunos (si lo hay, son muy pocos) con masa más grande. Los primeros no son muy trascendentes, por lo que podemos filtrarlos de varias formas, entre las cuales están tomar una masa umbral o seleccionar los n clústeres con masa más grande. Si queremos distinguir un clúster suficientemente grande es más útil usar una masa umbral, pero si queremos la evolución temporal incluyendo antes de que un clúster pequeño crezca para formar un clúster es mejor seleccionar los más grandes aunque sus masa estén por debajo de lo que consideraríamos un clúster.

El método que utilizamos, descrito anteriormente, no individualiza cada clúster, solo individualiza los clústeres distinguibles en un paso de tiempo usando la matriz de ocupación. Al ordenarlos por las masas más grandes podemos hacer el seguimiento de un clúster, ya que en general, no tendrán variaciones tan bruscas de masas. Debemos tener cuidado cuando hay más de un clúster de masa similar, porque, a menos de que miremos las matrices de ocupación en cada paso de tiempo, no podremos saber si uno más pequeño ha pasado a ser el más grande. Otra situación a tener en cuenta es cuando se fusiona un clúster que está muy cerca de otro o cuando uno se divide en dos más pequeños. Es necesario tener en cuenta este tipo de situaciones para, dependiendo de lo que se quiera estudiar o medir, descartar estos casos. En general buscamos que haya un único clúster dentro del sistema para simplificar el

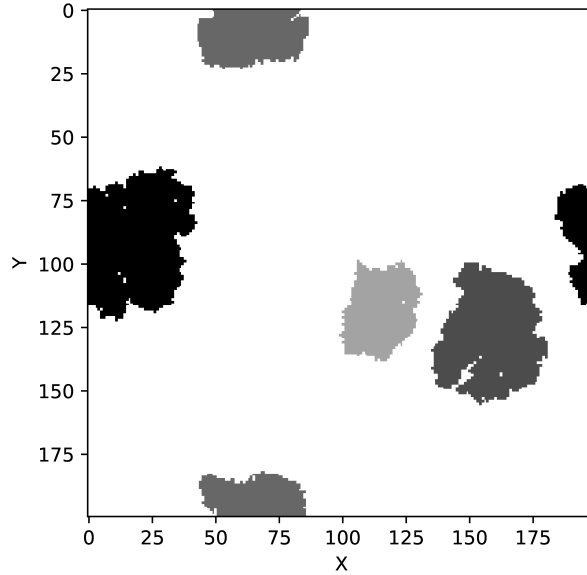


Figura 2.4: Representación de la matriz *jammed* en el espacio para $L_x = L_y = 3$ y $n_{max} = 3$, con un conjunto de parámetros para los cuales forman clústeres espontáneamente. Luego de identificar la componente conexa asignamos a cada una un peso en color, de manera que las componentes conexas más grande sean más oscuras y destaquen, mientras que las acumulaciones casuales de partículas no se alcanzan a notar. Es necesario destacar que en esta visualización no se distinguen aquellos sitios ocupados por el clúster que tengan distintas cantidades de partículas estancadas.

estudio. Una vez entendamos en detalle como se comporta un clúster individualmente, sería más fácil estudiar qué sucede cuando se forman varios. Por esto, buscamos entender también cuándo es menos probable que se forme más de un clúster.

Hasta ahora consideramos que la detección de clústeres se puede hacer con la matriz de ocupación. Alternativamente usamos la matriz *jammed* o de estancamiento J , que corresponde a la matriz de ocupación quitando todas las partículas que no están estancadas. Similar a la matriz de ocupación, nos queda una matriz de $L_x \times L_y$ que podemos usar como grafo para buscar la componente conexa. Además, para la representación en el espacio de esta matriz, hemos asignado la masa del clúster como indicador para la visualización, obteniendo una escala de grises para distintos tamaños: si tiene más masa se ve más oscuro, como observamos en la Fig. 2.4.

La razón para utilizar esta matriz por sobre la de ocupación es que hay partículas alrededor del clúster que fluctúan, pero que no necesariamente le pertenecen. Además podría haber una partícula por sitio (sobre todo para $n_{max} > 1$) en una amplia zona moviéndose cada una independientemente. Este caso sería identificado como un clúster por pertenecer a un grafo conexo, pero en realidad son partículas de paso solamente, que no están formando un clúster. Hay varias formas en las que se puede evitar contar este tipo de casos. Por simplicidad preferimos limpiar la medición filtrando solo los que están estancados, además de ser una forma práctica de evitar ensuciar la medida.

2.1.3. Valores de los Parámetros

Fijamos algunos parámetros para todo el trabajo. El tamaño del sistema que elegimos es $L_x = L_y = 200$. La distancia recorrida promedio de una partícula antes de cambiar de dirección es $1/\alpha$, por lo que α tiene que ser tal que una partícula alcance movimiento difusivo dentro de las dimensiones L_x y L_y . Más aún, suponiendo que haya un clúster en el sistema, las partículas deben alcanzar régimen difusivo dentro del espacio disponible (reducido por el clúster). Tomando en cuenta esto, usamos $\alpha = 0.06$ en la mayoría de los casos y $\alpha = 0.03$ para comparar resultados, salvo en la sección 2.5, donde agregaremos $\alpha = 0.09$. Aclaremos el uso de un valor o el otro.

Vale la pena comparar este valor de persistencia con un ejemplo real de partículas activas. En nuestro caso, los modelos PEP son más representativos de las partículas que hacen *run-and-tumble* debido a los intervalos de desplazamiento en línea recta intercalados con cambios de dirección. El ejemplo característico de este tipo de comportamiento es la *E. coli*. Esta bacteria (en su estado silvestre) está compuesta de una célula en forma de barra de alrededor de $2.5 \mu\text{m}$ de largo y $0.8 \mu\text{m}$ de diámetro y de varios flagelos que rotan en sentido horario cuando están nadando en línea recta, pero que, al cambiar de dirección, se desordenan (*tumble*) [8]. En una solución isotrópica (los detalles y las condiciones ambientales están en la Ref [52]) se observó que los intervalos en las carreras distribuyen exponencialmente, con los más cortos siendo los más abundantes. El tiempo promedio de una carrera es aproximadamente 1 s y la velocidad promedio es $21.22 \mu\text{m/s}$. A partir de esto, podemos hacer una comparación con nuestro modelo. Como en cada sitio cabe 1 bacteria, entonces miden lo mismo. En una carrera promedio una bacteria recorrería $21.2 \mu\text{m}$ u 8.48 sitios. Por otro lado, $1/\alpha$ es el tiempo promedio que tarda una partícula en cambiar su dirección, mientras que en cada unidad de tiempo puede avanzar un sitio, por lo que, para $\alpha = 0.06$ y 0.03 recorrerían $16.\bar{6}$ y $33.\bar{3}$ respectivamente. Para la mayoría de nuestro trabajo, por lo tanto, las carreras promedios de nuestras partículas son el doble de largas bajo esa comparación simple. A pesar de esto, las bacterias tienen comportamientos variables en distintas condiciones, desde la temperatura, hasta al agregar nutrientes (o gradientes de estos), por lo que los valores mencionados no son absolutos ni únicos, si no que es solo una comparación como referencia para este trabajo.

Por último, tomamos $n_{max} = 3$, porque para una dimensión se mostró que a partir de este valor los estados más estables son un gas de partículas o un único clúster en función de la densidad de partículas [32]. Si bien el resultado obtenido corresponde a una dimensión menos que nuestro modelo, es una cota mínima para esperar un único clúster como estado más estable y no un gas de clústeres. En la sección 2.5 exploramos cualitativamente el comportamiento del sistema para $n_{max} = 1$ y 2 .

En resumen,

$$\begin{aligned} L_x &= 200 \\ L_y &= 200 \\ n_{max} &= 3 \\ \alpha &= 0.06 \text{ ó } 0.03 \end{aligned} \tag{2.2}$$

2.2. Formación de Clústeres en el Modelo

En esta sección planteamos qué esperamos que ocurra con el sistema en base a algunos parámetros del sistema, una exploración inicial de estos y las conclusiones preliminares que sirven como base para el objetivo de este trabajo. El sistema escogido basado en un modelo PEP de celda cuadrada descrito en la sección 2.1.1 presenta una interacción entre partículas que puede formar clústeres partiendo de un arreglo de partículas aleatoriamente distribuidas. La interacción se basa en que las partículas no se pueden traspasar, por lo que se estancan. Para que ocurra el estancamiento es necesario que haya, como mínimo, $2n_{max}$ partículas.

Si bien el estancamiento de partículas puede ocurrir con muy pocas, la formación de clústeres requiere que se agreguen más después de que ocurre un estancamiento. Para bajas densidades pueden ocurrir varios estancamientos que se desestancarán al no haber tantas partículas que se agreguen. Para altas densidades puede haber varios estancamientos simultáneamente e incluso formar varios clústeres a la vez. Por otro lado, mientras más grande sea el sistema, la probabilidad de que las partículas suficientes se encuentren disminuye. En resumen, a mayor densidad (ϕ), mayor probabilidad de que se estancuen. La noción de alta o baja densidad por ahora es cualitativa, pero buscamos volverla cuantitativa a medida que exploramos los parámetros.

En un sistema con partículas sin persistencia ($\alpha = 1$) se forman clústeres de la forma explicada. Por otro lado, un sistema con persistencia infinita ($\alpha = 0$) podría estancarse con el mínimo de partículas si se espera suficiente tiempo, ya que una vez que se estancuen no se separarán. Para esta persistencia se necesita una densidad de partículas mucho menor para formar un clúster (solo necesitamos la cantidad de partículas con las cuales definamos que se forma un clúster, porque eventualmente se juntarán todas). Teniendo en cuenta los dos extremos para estos parámetros, inferimos que, a mayor persistencia (menor α) mayor probabilidad de formar clústeres. Podríamos cambiar el modelo para obtener extremos distintos, como favorecer el cambio de dirección cuando las partículas se estancan, pero no abordaremos esto en este trabajo.

Los parámetros α y ϕ son, por lo tanto, los más relevantes (sin ser redundantes) para nuestro modelo y estudiamos la formación de clústeres en función de dichos parámetros.

2.2.1. Condición Inicial Homogénea

En el análisis preliminar explicamos cómo afectan α y ϕ en la formación del clúster. Mencionamos que los casos anteriores parten desde un arreglo de partículas aleatoriamente distribuidas. En adelante, a esta condición inicial la llamaremos condición inicial homogénea y la diferenciaremos de otros casos. Esta condición inicial consiste en poner todas las partículas (N) con coordenadas aleatorias. Una por una les asignamos las coordenadas (x_i, y_i) , verificando que no esté completamente ocupado el espacio asignado ($n_{(x_i, y_i)} \leq n_{max}$). Si está ocupado se vuelven a asignar coordenadas aleatorias para esa partícula individual hasta que se pueda poner en un espacio desocupado. La dirección del vector director se asigna posteriormente, de forma aleatoria. La llamamos condición inicial homogénea porque a gran escala

no podemos diferenciar entre dos porciones del mismo tamaño del sistema por la aleatoriedad de este.

Tomamos en consideración la limitación técnica de que no puede ser realmente aleatorio eligiendo la semilla aleatoria, usando siempre una distinta al hacer estadística, pudiendo también replicar los casos que sean interesantes para estudiarlos en detalle si fuera necesario.

2.2.2. Exploración preliminar del espacio de parámetros

Usamos la condición inicial homogénea para recorrer el espacio de parámetros (α y ϕ) y encontrar para qué parámetros se puede tener un clúster espontáneamente y para cuáles no. Para ello obtuvimos los 10 clústeres más grandes para cada caso, de manera tal que podemos observar si hay uno o más clústeres de un tamaño considerablemente superior a los otros. Luego de variar inicialmente α se optó por fijarlo en $\alpha = 0.06$ para delimitar el rango de estudio donde observamos la formación de clústeres, aunque dependiendo de los resultados podíamos considerar usar otro valor. Las simulaciones realizadas en esta etapa tienen una duración de $T = 1.5 \times 10^4$ pasos de tiempo por ser solo una etapa de exploración, en el rango de $N = [19000, 24000]$ partículas, o, equivalentemente, $\phi = [0.11\bar{6}; 0.18\bar{3}]$, variando 1000 partículas cada vez. Para cada densidad elegida se realizaron alrededor de 4 simulaciones con semillas aleatorias distintas. Con esta exploración inicial, graficada en la Fig. 2.5, observamos que a partir de $\phi = 0.1\bar{6}$ podemos tener un clúster (b), pero aún hay casos donde no se alcanza a formar ninguno (a). Para $\phi = 0.175$ tenemos casos en los que se forma un clúster (c) y otros en los que se alcanzan a formar dos (d). Por último, para $\phi = 0.191\bar{6}$ siempre se forma más de uno (e y f). Las densidades corresponden a $N = 20000, 21000$ y 23000 respectivamente.

Los 3 casos distinguibles que observamos podrían ejemplificar distintos estados para el sistema: cuando no se forma ningún clúster el sistema no alcanza una densidad para que haya una separación de fases; cuando se forma un único clúster la separación de fases ocurre en un punto en particular del espacio como en la nucleación, gracias a las fluctuaciones del sistema; cuando se forman varios clústeres simultáneos o ligeramente desfasados ocurre una separación de fases parecida a la descomposición espinodal debido a que el estado homogéneo es inestable. Las densidades a partir de las cuales podemos observar que ocurre cada caso en la Fig. 2.5 funcionan como una referencia al ser pocas realizaciones y tiempos cortos de simulación, a partir de la cual podemos estudiar en detalle.

2.3. Transición de Fase para la Descomposición Espinodal

Con el objetivo de estudiar la dinámica de crecimiento del clúster, buscamos primero la densidad mínima para la cual la separación de fases sea lo más estable, de manera que podamos tener un clúster estable también. Esto es equivalente a buscar la transición a la descomposición espinodal, ya que el estado homogéneo sería inestable [4]. Para ello usamos una condición inicial distinta que permita asegurar la estabilidad del clúster a tiempos largos, ya que no nos sirve la condición homogénea porque puede tardar mucho en formar uno y

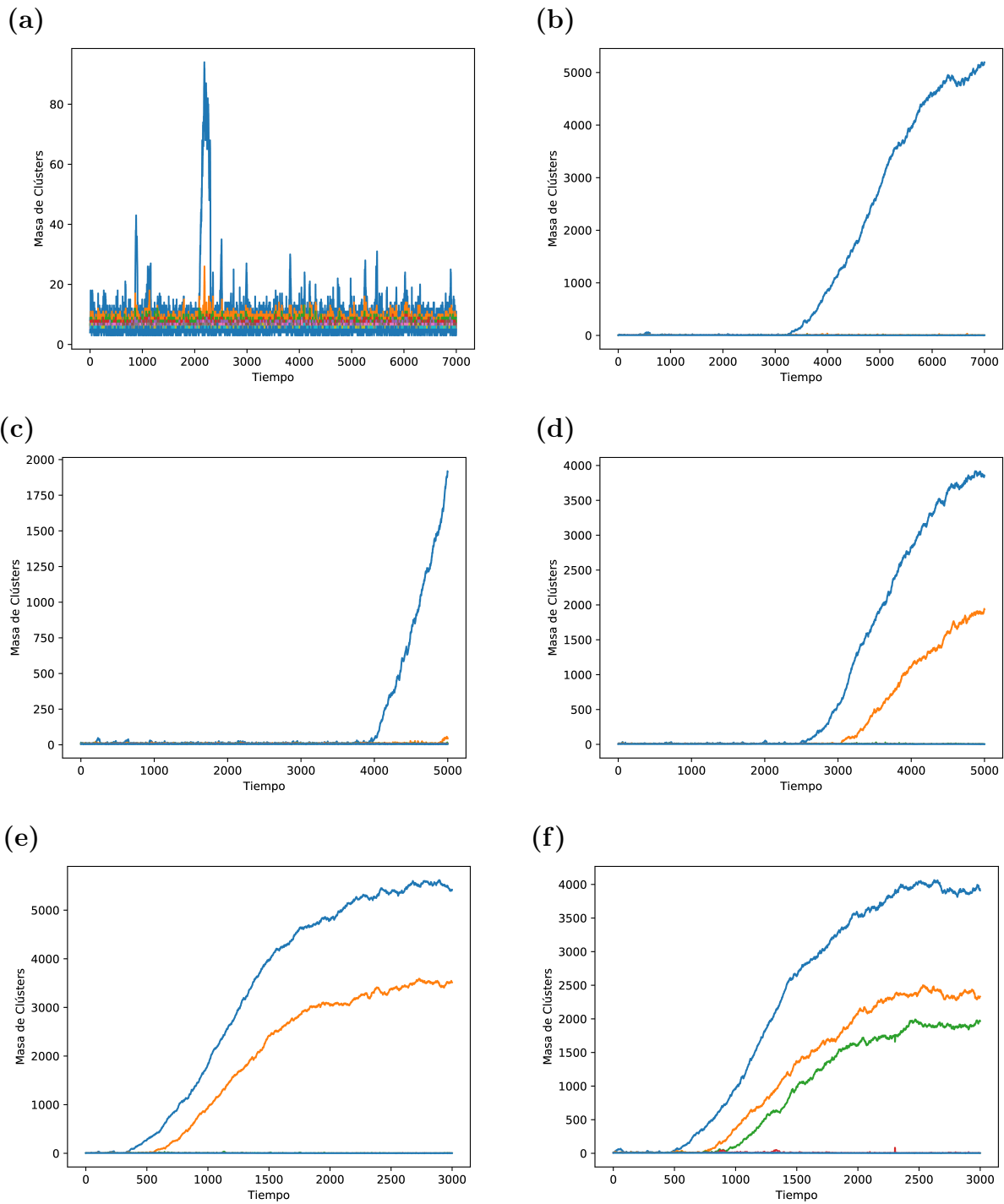


Figura 2.5: Evolución temporal de la masa de los clústeres más grandes (10) para distintas semillas y densidades a partir de la condición inicial homogénea. (a) No forma ningún clúster y (b) forma un clúster, para $\phi = 0.1\bar{6}$ ($N = 20000$). (c) Forma un clúster y (d) forma dos clústeres simultáneamente, para $\phi = 0.17\bar{5}$ ($N = 21000$). (e) y (f) forman varios clústeres simultáneos para $\phi = 0.191\bar{6}$ ($N = 23000$).

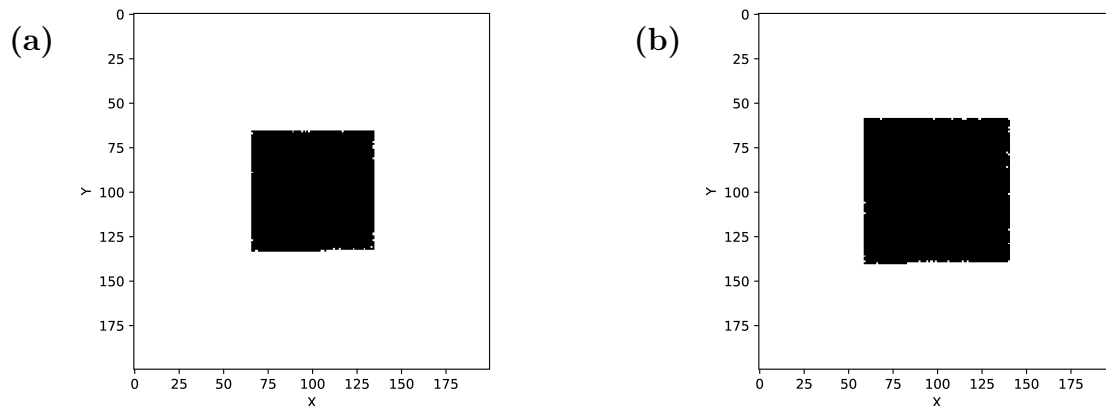


Figura 2.6: Condición inicial de partículas reunidas para $\phi = 0.116$ (a) y $0.1\bar{6}$ (b) ($N = 14000$ y 20000 respectivamente) en una celda cuadrada de 200×200 . La representación corresponde a la matriz *jammed*, donde los espacios blancos en los bordes son partículas que se les asignó un vector director hacia el exterior, por lo que están desestancadas.

depende mucho de la aleatoriedad del sistema.

2.3.1. Condición inicial: Partículas reunidas

Desde la condición inicial aleatoria es difícil que se forme un clúster cerca de la transición de fase de la misma manera que es difícil que ocurra la nucleación en un sistema homogéneo aunque el cambio de fase sea lo más estable. Esto se puede explicar al compararlo con la Teoría Clásica de Nucleación, donde hay una barrera en la “energía libre” del sistema que dificulta alcanzar el mínimo global (separación de fases) desde un mínimo local (estado homogéneo), como se ve en la Fig. 1.5 [5]. Podemos interpretar que ocurre algo similar para un sistema fuera del equilibrio. Esta dificultad de formar un clúster propia de un sistema homogéneo la podemos evitar si usamos una condición inicial distinta que nos permita asegurar la estabilidad del clúster.

La condición inicial que elegimos es poner todas las partículas reunidas desde un comienzo, para luego dejar que evolucione el sistema. La forma en que pusimos todas las partículas reunidas es un cuadrado como se ve en la Fig. 2.6, ubicando partículas secuencialmente desde el centro hacia afuera en sentido antihorario. En la figura observamos dos casos con distintas cantidades de partículas $N = 14000$ y 20000 ($\phi = 0.116$ y $0.1\bar{6}$ respectivamente). Notamos que no son cuadrados simétricos debido a la forma en como rellenamos con partículas, además de tener hoyos en los bordes, que representan lugares donde las partículas no están estancadas y no forman parte del clúster. Esta elección de ubicar las partículas fue por simplicidad y es arbitraria, porque no nos interesa especialmente la evolución en los primeros pasos de tiempo, donde sí importaría la forma que escojamos. Es relevante reconsiderarlo si es que se quiere observar la evolución temprana o si el sistema tiene muy pocas partículas, donde la forma inicial tiene repercusión en la evaporación del clúster.

A partir de esta condición inicial, como tenemos las partículas concentradas en un espacio limitado, muchas partículas abandonan el clúster rápidamente para ocupar el resto del espacio. Cabe mencionar que esto no ocurre si la densidad del sistema es cercana a 1, ya que tendremos percolación con un clúster que atraviese todo el espacio. Nos mantendremos alejados de esto porque, como mencionamos anteriormente al elegir la persistencia (α) queremos que nuestras partículas alcancen régimen difusivo y si hay percolación, no lo podemos asegurar. A medida que el clúster que fabricamos pierde partículas, su velocidad de decrecimiento disminuye hasta estabilizarse en torno a una masa de equilibrio o evaporarse completamente. Si ocurre lo primero y el clúster se mantiene fluctuando en torno a dicha masa podemos decir que es estable. Hipotéticamente deberíamos esperar infinito tiempo para asegurar la estabilidad, pero será necesario elegir un tiempo de simulación razonable para concluir.

De la misma manera que desde una condición inicial aleatoria es difícil que el sistema forme un clúster cerca de la transición, un clúster puede ser un estado metaestable por debajo de la transición, por lo que existe una situación intermedia donde el clúster alcanza una masa de equilibrio transitoria para evaporarse después de esperar suficiente. Si el clúster es inestable el tiempo que tardará en evaporarse (t_e) será corto. Si el clúster es metaestable el tiempo de evaporación será finito ($t_e < \infty$). Por último, si el clúster es estable, el tiempo de evaporación será $t_e = \infty$. De este modo, la transición de fase ocurrirá cuando el tiempo de evaporación $t_e \rightarrow \infty$. Siendo un sistema estocástico, hicimos aproximadamente 100 realizaciones para cada par de parámetros (α, ϕ) y calculamos el promedio del tiempo de evaporación $\langle t_e \rangle$. Diremos que un clúster es estable para un par de parámetros fijos si es que el promedio del tiempo de evaporación tiende a infinito ($\langle t_e \rangle \rightarrow \infty$). La Fig. 2.7 muestra ejemplos significativos para distintas densidades: un caso donde se evapora rápido (a), uno donde tarda mucho pero se evaporan todos (b), otro donde se evaporan algunos (c) y el último donde no se evapora ninguno (d).

Estando lejos de la transición de fase los tiempos de evaporación no son tan grandes, por lo que es suficiente hacer simulaciones relativamente cortas. A medida que nos acercamos es necesario extenderlas: obtenemos simulaciones para un rango de densidades con cierto tiempo de simulación T , luego hacemos simulaciones más largas para un rango entre las densidades donde se evaporan solo algunos y donde no se evapora ninguno, repitiendo el proceso. De esta manera aumentamos el largo de las simulaciones progresivamente desde $T = 1.5 \times 10^4$ hasta $T = 1.5 \times 10^6$ pasos de tiempo. Para los tiempos más largos optamos por guardar la masa del clúster más grande cada 100 pasos de tiempo para que no tarde tanto la simulación y porque no es tan relevante lo que pasa entre 100 pasos de tiempo para los órdenes de magnitud que trabajamos. Estos datos no serían útiles si es que se quisiera obtener con precisión cómo se evapora. Para las densidades en las que se evaporan todos promediamos los tiempos de evaporación, para los cuales no se evapora ninguno tomamos el tiempo como infinito y en los que se evaporan algunos hicimos un trato especial descrito en la siguiente subsección.

2.3.2. Estimación de tiempo promedio

En los casos en los que no se evaporan todos podemos calcular un promedio parcial, pero no es del todo confiable porque estaremos omitiendo tiempos de evaporación más grandes que aumentarán el promedio. Es por esto que hicimos una estimación suponiendo que la probabi-

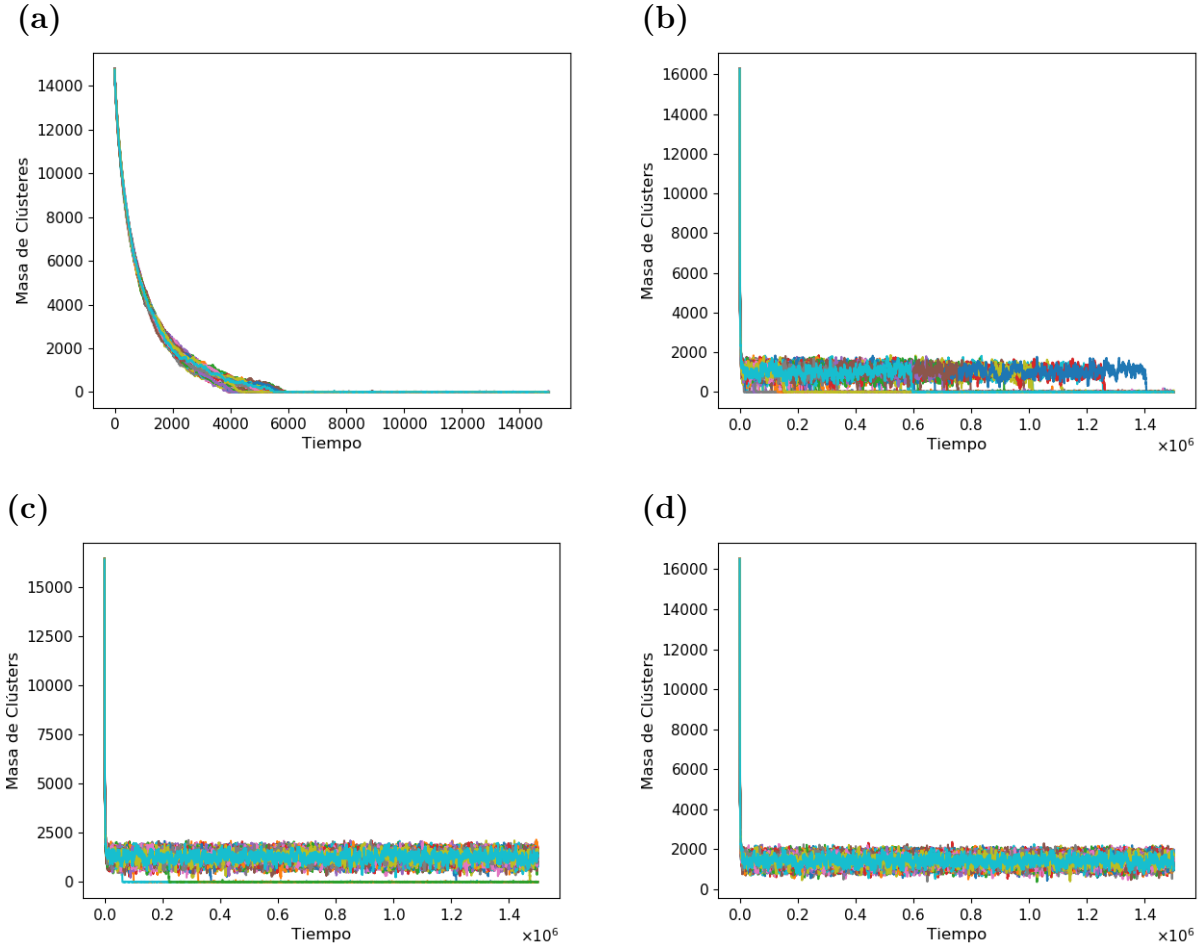


Figura 2.7: Evolución temporal de la masa del clúster más grande de 100 realizaciones (superpuestas) con todas las partículas reunidas para distintas cantidades de partículas (N). Corresponden a $N = 15000$ (a), 16500 (b), 16600 (c) y 16750 (d) ($\phi = 0.125, 0.1\bar{3}, 0.138\bar{3}, 0.13958$ respectivamente). (a) requiere menos de 1.5×10^4 pasos de tiempo para que se evaporen. Los demás son 100 veces más pasos de tiempo (1.5×10^6). (b) evapora todos, (c) evaporan algunos y (d) no evapora ninguno.

alidad de que evapore distribuye como una exponencial, pero que está truncada superiormente por el tiempo de la simulación T :

$$P(t) = \begin{cases} Ae^{-t/\tau} & \text{si } t < T \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (2.3)$$

donde A es una constante de normalización, t es el tiempo y τ es el tiempo promedio de evaporación (la incógnita). La distribución está truncada para $t > T$ porque no tenemos datos para esos tiempos.

El tiempo promedio de evaporación medido con los datos hasta T finito es $\langle t_e \rangle$, y está dado por:

$$\langle t_e \rangle = \frac{\int_0^T te^{-t/\tau} dt}{\int_0^T e^{-t/\tau} dt} \quad (2.4)$$

Desarrollando las integrales obtenemos:

$$\langle t_e \rangle = \tau - \frac{T}{e^{T/\tau} - 1} \quad (2.5)$$

La ecuación (2.5) no tiene solución analítica para τ , pero como $\langle t_e \rangle$ es dato porque es el tiempo promedio de los datos que tenemos con esta distribución truncada, podemos resolver numéricamente para saber cuánto vale el tiempo promedio τ .

Esta aproximación tiene una falencia importante: no pondera la cantidad de datos que tenemos con respecto a los que nos faltan. Si tenemos pocas evaporaciones cerca de la transición, sabemos que el promedio debe ser muy grande, pero nuestro promedio parcial será relativamente pequeño y la estimación nos puede dar un tiempo promedio de evaporación incluso más pequeño al de una densidad para la cual se evaporaron todas. A pesar de que sabemos que el tiempo de evaporación será finito, este tiempo sería mucho más grande que los tiempos de nuestras simulaciones, por lo que es infinito en términos prácticos.

Tomando en cuenta lo anterior, nuestro tiempo promedio de evaporación $\langle t_{evap} \rangle$ lo definimos como

$$\langle t_{evap} \rangle = \begin{cases} \langle t_e \rangle & \text{todos evaporan} \\ \tau & \text{evapora más de la mitad} \\ \infty & \text{evapora menos de la mitad} \end{cases} \quad (2.6)$$

Más adelante describimos los rangos donde trabajamos en detalle para el cálculo de la transición de fase, pero en esta sección comentaremos dónde aplicamos las respectivas aproximaciones dentro de esos mismos rangos. Las densidades donde aplicamos la aproximación son $\phi = \{0.1375, 0.13791\bar{6}\}$ ($N = \{16500 \text{ y } 16550\}$) y $\phi = 0.07375$ ($N = 8850$) para $\alpha = 0.06$ y 0.03 respectivamente. Por otro lado, tomamos el tiempo de evaporación como infinito porque menos de la mitad evaporaban para $\phi = \{0.138\bar{3}, 0.13875, 0.191\bar{6}\}$ para $\alpha = 0.06$ y $\phi = 0.0741\bar{6}$ ($N = 8900$) para $\alpha = 0.06$.

2.3.3. Parámetro de Orden en la Transición Espinodal

Nuestra transición de fase ocurrirá cuando $\langle t_{evap} \rangle \rightarrow \infty$, por lo que definimos nuestro parámetro de orden como:

$$O(\phi) = \frac{1}{\langle t_{evap} \rangle(\phi)} \quad (2.7)$$

tal que $O(\phi) \rightarrow 0$ en la transición. El rango de interés que elegimos para estudiar en detalle es $\phi = [0.125; 0.140]$ ($N = [15000, 16800]$) para $\alpha = 0.06$. La Fig. 2.8 muestra el parámetro de orden (estrellas azules) en función de la densidad para el rango mencionado.

Podemos observar una transición abrupta inicialmente pero que se suaviza antes de llegar a $1/\langle t_{evap} \rangle = 0$. Dado que el método que elegimos para obtener el parámetro de orden no nos permite acercarnos más a 0, el uso de una aproximación y, sobre todo, que el sistema es finito, la transición es suave, pero si tuviéramos condiciones ideales (alcanzar tamaños y tiempos infinitos) esperaríamos una transición abrupta [53]. Tomando en cuenta esto, hicimos un ajuste del parámetro de orden para la transición de fase donde se omiten algunos datos que serían consecuencia del sistema finito. El ajuste que escogimos:

$$O(\phi) = d(\phi_c - \phi)^n \quad (2.8)$$

Mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt buscamos los parámetros de esta función que ajusten mejor a los datos. Para esta etapa nos limitamos a usarlo mejorando algunos cálculos al limitar el rango del ajuste o entregando parámetros relativamente cerca de los del ajuste final, pero no detallamos sobre el método en sí mismo ni sus limitaciones porque funciona suficientemente bien para estos datos. En el siguiente capítulo, en la sección 3.1.2 entregamos una discusión detallada de porque el método puede ser insuficiente y en qué condiciones, siendo necesario buscar alternativas. En la Fig. 2.8 además de los datos del parámetro de orden definido en (2.7) con estrellas azules, tenemos los ajustes de las curvas naranja y verde usando el ajuste de (2.8). Con el intervalo $\phi = [0.128; 0.136]$, los parámetros ajustados para la curva naranja están en la primera fila de la Tabla 2.1. Notamos que este intervalo deja fuera los valores para los cuales aproximamos el tiempo de evaporación en la sección 2.3.2.

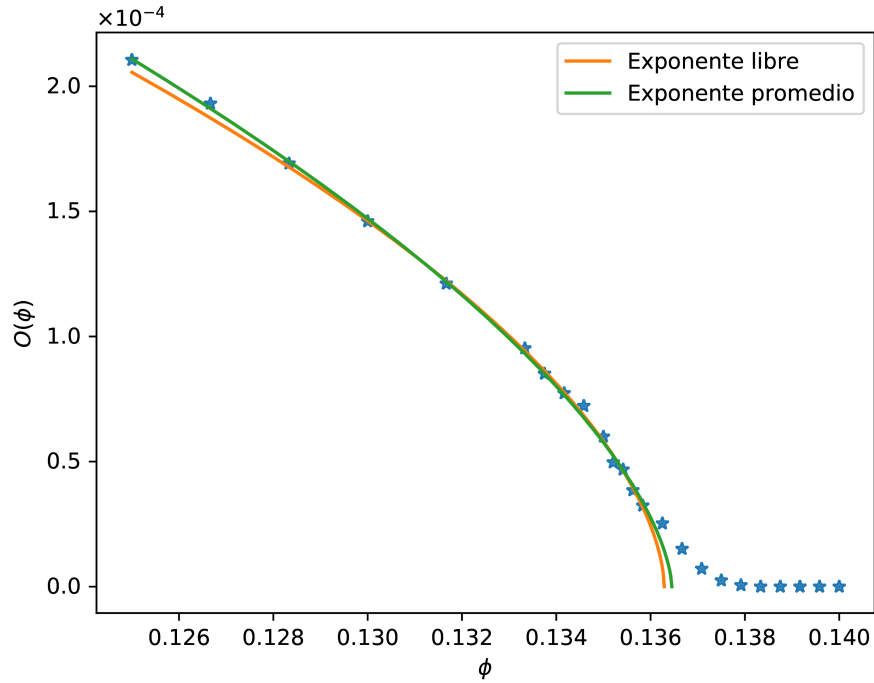


Figura 2.8: Transición de descomposición espinodal en base al parámetro de orden definido en (2.7) para $\alpha = 0.06$. Las estrellas azules son los datos, la curva naranja y verde son ajustes del parámetro de orden en función de la densidad (ϕ). La curva naranja deja los 3 parámetros libres, mientras que la curva verde toma el exponente promedio de este caso y de la transición con $\alpha = 0.03$ y deja libre los otros parámetros. Sus valores corresponden a la primera y segunda fila de la Tabla 2.1 respectivamente.

	d	ϕ_c	n
Libre	0.0028(1)	0.13629(8)	0.58(2)
n promedio	0.0034(1)	0.13645(4)	0.62(3)

Tabla 2.1: Parámetros ajustados para la transición espinodal según la función (2.8) para $\alpha = 0.06$, graficados en la Fig. 2.8. La primera fila la obtuvimos dejando los 3 parámetros libres, mientras que la segunda fila tomamos el exponente promedio con el caso $\alpha = 0.03$ (en la figura, las curvas naranja y verde respectivamente). El error se indica entre paréntesis.

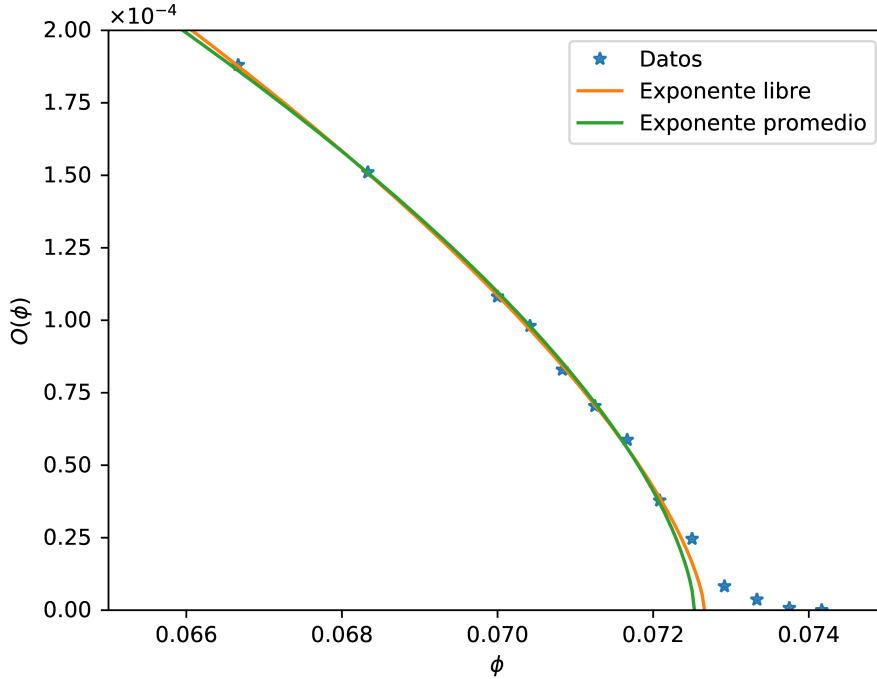


Figura 2.9: Transición de descomposición espinodal en base al parámetro de orden definido en (2.7) para $\alpha = 0.03$. Las estrellas azules son los datos, la curva naranja y verde son ajustes del parámetro de orden en función de la densidad (ϕ). La curva naranja dejando los 3 parámetros libres, mientras que la curva verde toma el exponente promedio de este caso y de la transición con $\alpha = 0.06$ y deja libre los otros parámetros. Sus valores corresponden a la primera y segunda fila de la Tabla 2.2 respectivamente.

Para este ajuste, no todos los parámetros tienen la misma importancia. Por un lado ϕ_c nos dice la densidad a partir de la cual el clúster es estable. Este valor estará fuertemente relacionado con α , por lo que no sería una característica determinante de la transición de fase. Para el caso de d , siendo solo una constante, no podríamos especular que caracterice la transición de fase, si no que tendría que ver con dimensiones del sistema o geometría. En cambio n es la forma en cómo se da la transición cerca del valor crítico, es decir, es un exponente característico para la transición de fase [3]. Si encontráramos que este exponente funciona también para la misma transición pero con otros parámetros ϕ y α podríamos concluir que la transición tiene un comportamiento general.

Para caracterizar la transición de fase a través del exponente n estudiamos esta misma transición pero con otro valor para la persistencia. Elegimos $\alpha = 0.03$ para que estuviera suficientemente lejos del valor anterior pero que el camino libre medio de una partícula no le haga cruzar el sistema completo sin alcanzar el régimen difusivo. En torno a la transición de fase con $\phi = [0.0583; 0.0742]$ ($N = [7000, 8900]$) obtuvimos el parámetro de orden (2.7) en la Fig. 2.9 junto con el ajuste de (2.8), igual que para la persistencia anterior. La Tabla 2.2 contiene el ajuste con los 3 parámetros libres (d , ϕ_c y n), correspondiente a la curva naranja de la figura.

	d	ϕ_c	n
Libre	0.0058(7)	0.07266(7)	0.67(2)
n promedio	0.0046(1)	0.07253(3)	0.62(3)

Tabla 2.2: Parámetros ajustados para la transición espinodal según la función (2.8) para $\alpha = 0.03$, graficados en la Fig. 2.9. La primera fila la obtuvimos dejando los 3 parámetros libres, mientras que la segunda fila tomamos el exponente promedio con el caso $\alpha = 0.06$ (en la figura, las curvas naranja y verde respectivamente). El error se indica entre paréntesis.

En principio no es el mismo exponente, pero considerando que son 3 parámetros libres, la posibilidad de que coincidan con exactitud es baja. Decidimos usar el promedio de los exponentes n de ambos casos y comprobar si ajustan lo suficientemente bien, de manera que tenemos un parámetro ajustable menos. Los parámetros de los nuevos ajustes están en las Tablas 2.1 y 2.2 en la segunda fila para cada caso y en las Fig. 2.8 y Fig. 2.9 como las curvas verdes en cada caso. Destacamos que la diferencia entre ambos ajustes no es tan grande y el beneficio de reducir la cantidad de parámetros libres es mucho mayor, por lo que podemos decir que este exponente promedio representa la transición de fase. De todas formas queda abierta la posibilidad de mejorar la medida y el método para caracterizar con mayor certeza la transición de fase.

2.4. Transición de Fase para la Coexistencia

En un sistema donde puede ocurrir una separación de fases, como es nuestro caso al formar un clúster, existe un rango de parámetros para los cuales el estado homogéneo se puede mantener a pesar de que el estado más estable sea la coexistencia de fases. Para nuestro sistema observamos, en la sección 2.3, que con densidades ϕ por debajo de la transición espinodal aún podemos tener coexistencia al tener un clúster por un tiempo finito. Dependiendo de las condiciones que sean generadas, se podría estudiar su dinámica de crecimiento.

Desde la condición inicial homogénea es más difícil estudiar un clúster metaestable, porque será improbable que se forme, mientras que, de usar la condición inicial con todas las partículas reunidas nos interesaría la dinámica a tiempos cortos, esperando que el clúster evapore muy rápido cuando el clúster sea inestable, pero esta condición inicial tiene una evolución temporal temprana asociada a lo arbitrario de su construcción, además, dicha evolución está limitada por la dinámica individual de las partículas: solo las del borde pueden encontrar espacio para moverse y despegarse, por lo que al inicio no depende de si el clúster es inestable o no. Es necesario encontrar otra condición inicial que facilite estudiar esta transición [4, 5].

2.4.1. Condición inicial: Semilla de Nucleación

Observamos que la formación de clústeres a partir de la condición inicial homogénea ocurre desde pequeños núcleos de partículas que se juntan. Estos núcleos crecen hasta formar un clúster o desaparecen si no alcanzan una masa suficientemente grande. Podemos interpretar

que la separación de fase podría ser por nucleación. Tomamos herramientas de la Teoría Clásica de Nucleación para favorecer el proceso de formación de clústeres y para dar una explicación, si es consistente con la teoría, a lo que observamos.

La nucleación homogénea ocurre cuando, a partir de un sistema en una fase homogénea, se forman núcleos de una nueva fase. Es difícil que ocurra porque hay una barrera de energía, como en la Fig. 1.5 de la introducción, en el sistema al intentar compensar la energía de la nueva fase (menor) con la energía de la interfase (mayor). Esta barrera se supera cuando el núcleo de la nueva fase alcanza el radio crítico que depende de cómo sea el sistema. Es difícil que se genere espontáneamente cerca de la transición, pero se puede facilitar alcanzar esta barrera con paredes o impurezas, al disminuir el costo energético de una nueva interfase. En nuestro caso, los clústeres que se forman deben superar un tamaño para seguir creciendo. Bajo la transición de fase espinodal el clúster es un estado metaestable, por lo tanto, es un mínimo local en comparación al estado homogéneo que sería un mínimo global. Por estas razones, la probabilidad que se forme un clúster en este rango de parámetros es muy baja. Para alcanzar el mínimo local (clúster metaestable) tenemos que facilitar la formación de este mediante una condición inicial heterogénea.

La nucleación heterogénea se da en un sistema que contiene impurezas, bordes u obstáculos. Para el sistema resulta menos costoso energéticamente generar un cambio de fase alrededor de dichas heterogeneidades. De la misma manera, en nuestro sistema, si creamos una heterogeneidad facilitaremos que alcance un mínimo local y que forme un clúster metaestable. La impureza que creamos como condición inicial es un núcleo de partículas de radio R , a la cual llamamos semilla de nucleación, mientras que las demás partículas las ubicaremos aleatoriamente. La Fig. 2.10 muestra dos ejemplos de condiciones iniciales con radios de semilla distintos, donde podemos observar que la forma es parecida a un círculo, pero debido a que las partículas fluctúan en los bordes, perteneciendo o no al clúster, los bordes son irregulares. En los clústeres espontáneos observados estos bordes desiguales son muy usuales, pero a grandes rasgos, podemos reconocer una tendencia cualitativa a la circularidad.

Estudiamos la evolución temporal de la semilla de nucleación, distinguiendo principalmente si crece y se mantiene por algún tiempo o si solo se evapora. Estando en un rango donde es metaestable, aunque la semilla crezca, desaparecerá después de esperar suficiente tiempo, por lo que no nos interesa esperar demasiado. El tamaño de la semilla que usamos puede ser variado discontinuamente dado que el sistema es discreto espacialmente. Su radio está estrictamente relacionado con la cantidad de partículas que lo componen inicialmente y la geometría específica de la semilla de nucleación también está determinada por esto. La forma específica no será especialmente relevante al estar limitada a una celda cuadrada, salvo ser lo más parecido posible a un círculo.

Es relevante tomar en consideración que existe un transiente entre lo que tomamos como radio de condición inicial y el tamaño/forma/masa efectiva. Esto ocurre porque la condición inicial se construye ubicando las partículas dentro del radio elegido, pero se le asigna un vector director aleatorio, al igual que todas las otras partículas (similar a las otras condiciones iniciales). De esta forma, en el primer paso de tiempo algunas partículas se estancan, dando la forma y la masa inicial efectiva del clúster, mientras que otras partículas se escapan (esto también aplica para las partículas aleatorias alrededor). Esto puede variar bastante en

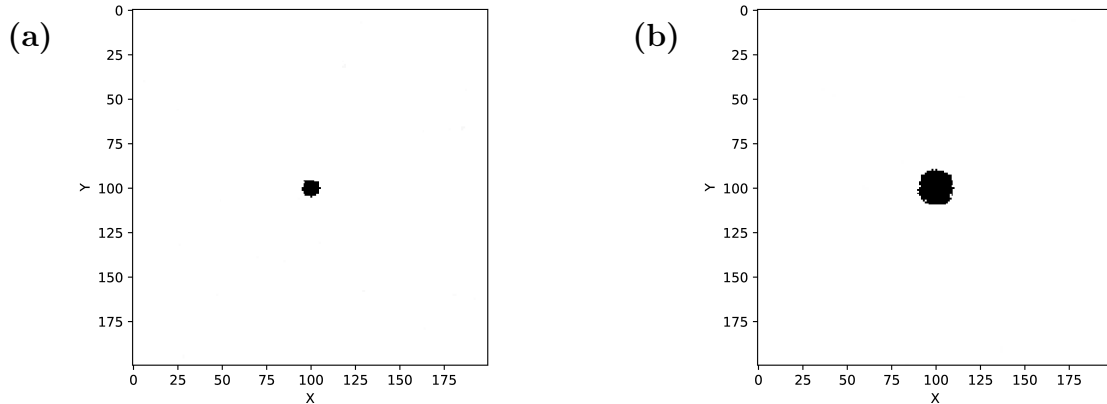


Figura 2.10: Dos ejemplos de la condición inicial semilla de nucleación para radios $R = 5$ (a) y 10 (b). Para construirla rellenamos con partículas un núcleo del radio correspondiente, luego pusimos las partículas restantes aleatoriamente en el espacio y les asignamos vectores directores aleatorios, por lo que se generan las irregularidades en los bordes que observamos.

distintas simulaciones aleatorias, por lo que nos quedamos con el radio de la semilla como parámetro, o la masa de semilla equivalente. Lo mismo ocurre para todas las partículas reunidas, pero no es tan relevante porque se evita considerar este transiente. En este caso tenemos en cuenta que existe cuando estudiamos muy cerca el tiempo inicial.

Al dejar evolucionar la semilla son dos los aspectos medibles y controlables que nos permiten predecir cualitativamente los resultados: El tamaño; a mayor tamaño, mayor probabilidad que crezca. Y los parámetros (ϕ y α); aumentando ϕ y/o disminuyendo α necesitaremos semillas cada vez más pequeñas para que se forme un clúster. Lo contrario ocurre cerca de la transición. Si estamos por debajo de esta no importa que tan grande sea la semilla, se evaporará de todas formas. Usamos esto para caracterizar nuestra transición de fase, pero antes será necesario determinar algún observable para definir el tamaño de una semilla.

2.4.2. Búsqueda de la Masa Crítica

El tamaño de una semilla de nucleación lo podemos relacionar con el radio de la semilla (R), pero también se puede relacionar por la cantidad de partículas que están dentro del radio de la semilla. A esto último lo llamaremos masa de la semilla m_s , que es distinta a la masa del clúster (m) porque esta última cuenta las partículas estancadas solamente. Ambas definiciones para el tamaño de la semilla son equivalentes en lo que representan, pero la masa de la semilla tiene una utilidad práctica distinta al definir un parámetro de orden para la transición de fase para la coexistencia.

Como las evoluciones temporales individuales de nuestro sistema son bastante aleatorias, y para un mismo tamaño de semilla el sistema puede evolucionar de maneras muy distintas, necesitamos establecer un criterio que tome en cuenta el azar, pero no dependa de éste. Podemos observar del modelo de teoría clásica de nucleación que la diferencia de energía

tiene un máximo en el radio crítico. Un núcleo de la nueva fase de ese radio tiene igual probabilidad que caiga en el mínimo local, desapareciendo, o que caiga al mínimo global y crezca. Definimos entonces nuestro radio crítico R_c como el radio de la semilla tal que sea igual de probable que crezca a que desaparezca y nuestra masa crítica m_c como la masa de la semilla correspondiente a ese radio crítico.

Para ϕ y α fijos, elegimos una masa de semilla para obtener aproximadamente 100 simulaciones. Contamos pasado cierto tiempo cuantas crecieron y cuantas desaparecieron. El criterio para determinar que una semilla desapareció es que baje de cierta masa umbral m_u fijado mediante observación: los clústeres pierden mucha masa y muy rápido bajo 100 partículas. Cualquier semilla que baje de este umbral se considera evaporada para evitar contar aquellos casos en los que se forme un clúster desde un estado homogéneo posterior. Para esta sección $m_u = 30$, pero puede ser variado si es que se quiere tomar radios de semilla especialmente pequeños.

Luego variamos la masa de la semilla para encontrar en qué valor la mitad de los clústeres crecen. En la Fig. 2.11 mostramos la evolución temporal para 3 masas de semilla de nucleación distintas para una misma cantidad de partículas ($N = 17000$ o $\phi = 0.141\bar{6}$) en escala normal a la izquierda y logarítmica a la derecha. Cada uno representa un caso significativo: el primero cuando muy pocas crecen (a), el segundo cuando casi la misma cantidad crece en comparación con las que desaparecen (c) y el último es cuando casi todas crecen (e). En estos casos se nota mucho la diferencia de las semillas que crecen o desaparecen y no se mezclan después que pasa el tiempo. La escala logarítmica sirve para resaltar la diferencia entre las semillas que crecen y las que no, además de poder observar la evolución, sobre todo en el caso intermedio.

Dejando fijo $\alpha = 0.06$ recorrimos un rango de densidades ϕ mayormente por debajo de la transición de estabilidad encontrada en (2.1). Para cada ϕ hicimos las simulaciones para un rango de masas de semilla, buscando su masa crítica. Las masas de semilla que podemos abarcar y que cambian efectivamente la cantidad de partículas iniciales sin afectar la simetría de la semilla son discretas (por ser una red cuadrada) y no es seguro que coincida que una masa de semilla crezca la mitad de las realizaciones, por lo que es necesario hacer una interpolación, obteniendo una masa crítica estimada.

La Fig. 2.12 para $\phi = 0.141\bar{6}$ (misma densidad que en Fig. 2.11) observamos la fracción de semillas evaporadas en función de la masa de la semilla. Para tamaños menores las semillas desaparecen casi en su totalidad mientras que para las mayores la mayoría no evapora. Entre medio podemos ajustar una recta para estimar para qué radio o masa de semilla la fracción de semillas evaporadas es 0.5, es decir, para estimar nuestra masa crítica m_c . No hay una razón específica para preferir este ajuste más que por ser la interpolación más simple posible. Por lo mismo usamos solo los valores de la vecindad para que la aproximación lineal sea válida. En este caso particular, los puntos bajo $m_s = 147$ y sobre $m_s = 339$ se alejan de un ajuste lineal. Los datos están con estrellas azules y la línea naranja es el ajuste lineal graficado solo entre los datos considerados en el ajuste. La línea horizontal negra esta en 0.5 y la estrella verde corresponde a cuando el ajuste intersecta con la línea horizontal, es decir, la masa crítica. De esta manera podemos aproximar la masa crítica para cada ϕ .

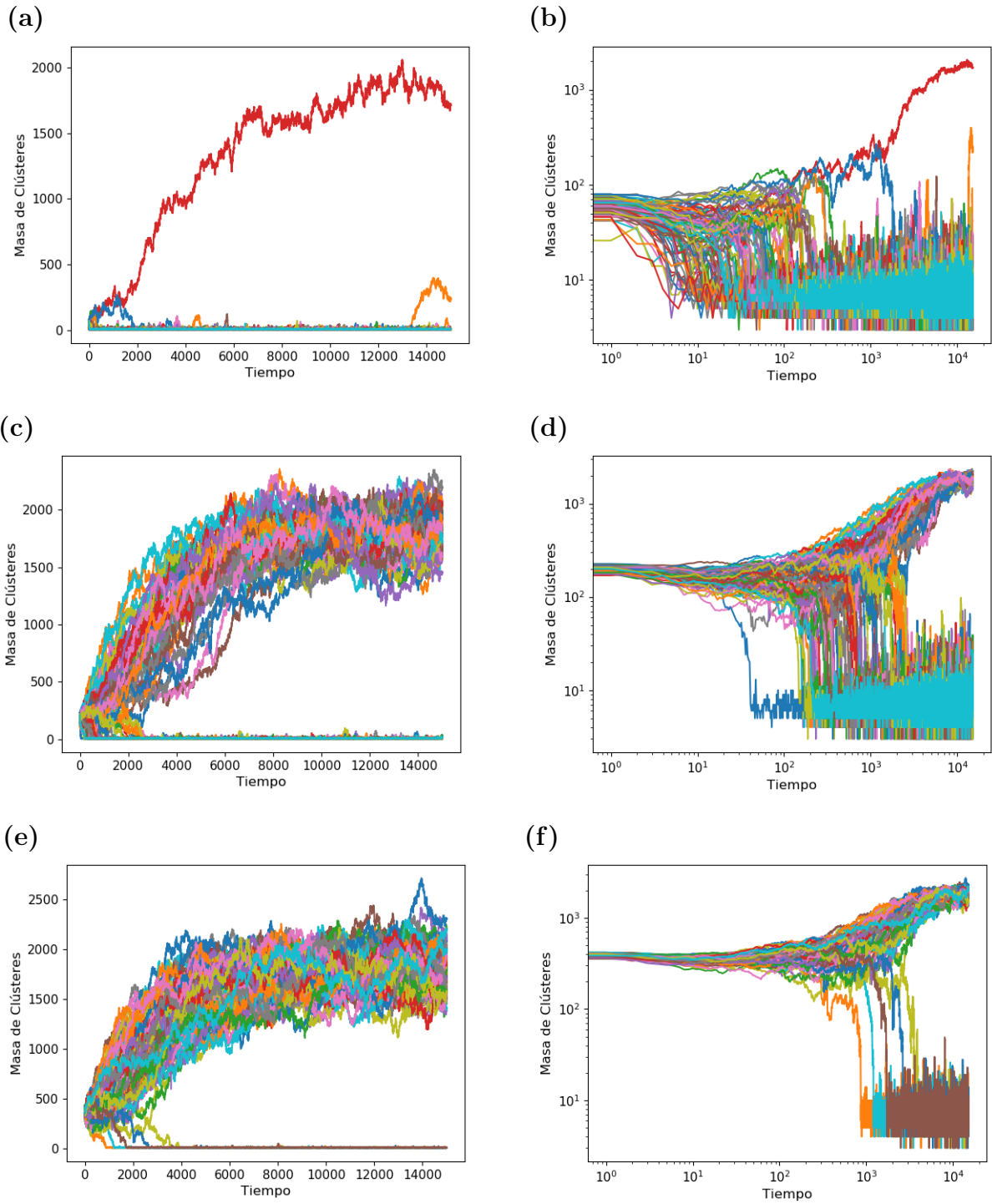


Figura 2.11: Evolución temporal del clúster más grande en escala lineal (izq) y logarítmica (der) para 100 realizaciones superpuestas con $\phi = 0.141\bar{6}$ ($N = 17000$) para 3 masas de semilla de nucleación distintos $m_s = 87$ (a y b); 243 (c y d); y 447 (e y f). Ilustran cuando la mayoría desaparece, cuando cerca de la mitad crece y cuando la mayoría crece respectivamente.

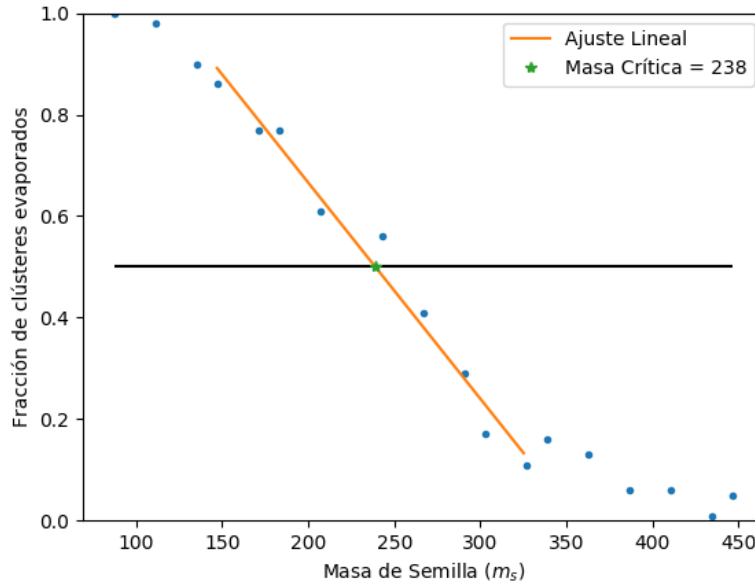


Figura 2.12: Fracción de semillas evaporadas en función del radio para $\phi = 0.141\bar{6}$ ($N = 17000$), al igual que para Fig. 2.11. Los datos son las estrellas azules, la línea naranja es el ajuste lineal y la estrella verde es la masa crítica. El ajuste lineal permite estimar la masa crítica.

2.4.3. Dificultades cerca de la transición: Criterio de metaestabilidad

Lejos de la transición de coexistencia es sencillo realizar un ajuste de la misma forma que en la Fig. 2.12, pero a medida que nos acercamos a la transición la pendiente del ajuste disminuye, haciendo que la masa crítica sea más sensible a los datos, por lo que es necesario ser más cuidadosos al contar los clústeres no evaporados. Como mostramos en los casos de la Fig. 2.11 la separación es bastante clara entre los que se evaporan y los que no, además que es muy raro que se evaporen clústeres que crecieron o que crezcan clústeres donde ya se había evaporado la semilla. Para ϕ más bajos esta diferencia es cada vez menos clara, lo cual es previsible porque los clústeres podrán evaporarse espontáneamente con mayor probabilidad. No basta, por lo tanto, contar cuantos se evaporan posterior a cierto tiempo de corte, porque la masa crítica será fuertemente dependiente de éste, induciendo un error metodológico.

En la Fig. 2.13 observamos el caso $\phi = 0.13558\bar{3}$ ($N = 16270$), una densidad cercana a la transición de fase, donde casi no hay una separación evidente entre los clústeres que se evaporan o se van a evaporar con los metaestables, contrario a lo que observamos en la Fig. 2.11. En la escala logarítmica resaltamos que este caso está en un transiente para alcanzar un estado estacionario. Podríamos concluir que las simulaciones deben ser más extensas, pero tomando en cuenta que estamos buscando la densidad mínima para la coexistencia de fases, este estado es localmente estable, por lo que, si esperamos más tiempo se evaporará inevitablemente. Debemos encontrar una forma distinta de estudiar esta transición de fase.

Es necesario distinguir un clúster metaestable de uno inestable estableciendo criterios que

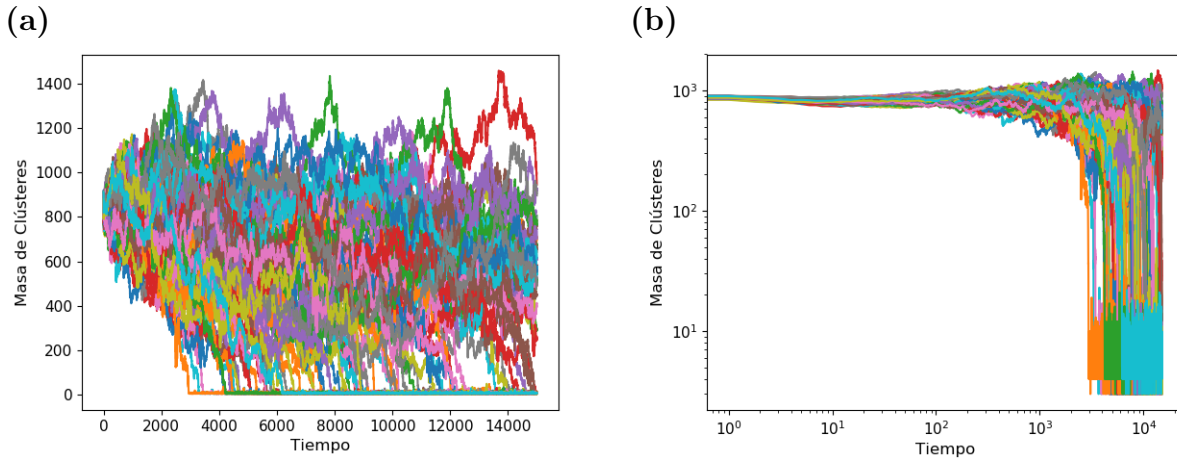


Figura 2.13: Evolución temporal del clúster más grande para 100 realizaciones superpuestas en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b) con $\phi = 0.13558\bar{3}$ ($N = 16270$) y $m_s = 951$. En este caso la separación entre los que se evaporan y los que no es muy difusa y el sistema no parece haber alcanzado un estado estacionario, contrario a la Fig. 2.11 donde se destaca una separación clara entre los clústeres que evaporan v/s los que no. Este caso está más cerca a la transición de fase, por lo que requiere un criterio más elaborado de clasificación.

los diferencien. Para ello observamos individualmente sus evoluciones temporales. Podemos clasificar dependiendo de si se evapora o no en el rango de tiempo estudiado usando distintos criterios, como por ejemplo, si es monótonamente creciente/decreciente o fluctuante, si fluctúa mucho entre distintas masas o si se mantiene en una masa más o menos constante, en torno a qué masa se mantiene “constante” o fluctúa, entre otros. Cada uno de estos criterios pueden tener distinta importancia relativa en cada caso particular. Siendo varios factores a considerar simultáneamente, establecimos una clasificación no binaria para clasificar cada caso desde muy inestable a muy estable (en estricto rigor, nos referimos a metaestable).

La Fig. 2.14 muestra casos particulares de clústeres clasificados como estables con condiciones iniciales no necesariamente iguales (distinta masa de semilla) pero con la misma densidad $\phi = 0.13558\bar{3}$ ($N = 16270$). Los criterios para clasificarlos como estables son: (a) se mantiene estable a una masa constante grande (relativa a los que tienen la misma densidad); (b) fluctúa bastante pero se mantiene en torno a una masa grande; (c) se ve similar a (b) al principio, haciendo parecer que alcanzó la estabilidad, pero después se evapora. Como cualquier clúster tiene la probabilidad de evaporarse independiente de que pueda ser metaestable por las fluctuaciones propias del sistema, podemos interpretar que fue éste el caso entre toda la estadística que hicimos.

Por otro lado, la Fig. 2.15 muestra casos particulares de clústeres clasificados como inestables similar a la Fig. 2.14. Los criterios para clasificarlos como inestables son: (a) decrece rápido y casi monótonamente; (b) oscila pero lo hace en torno a una masa pequeña, para evaporarse al final; (c) se mantiene casi constante durante la última parte pero en torno a una masa pequeña, para evaporarse al final; (d) decrece casi monótonamente. Si bien no alcanza a evaporarse en el tiempo de la simulación, tiene una tendencia sostenida y parte de un radio bastante grande.

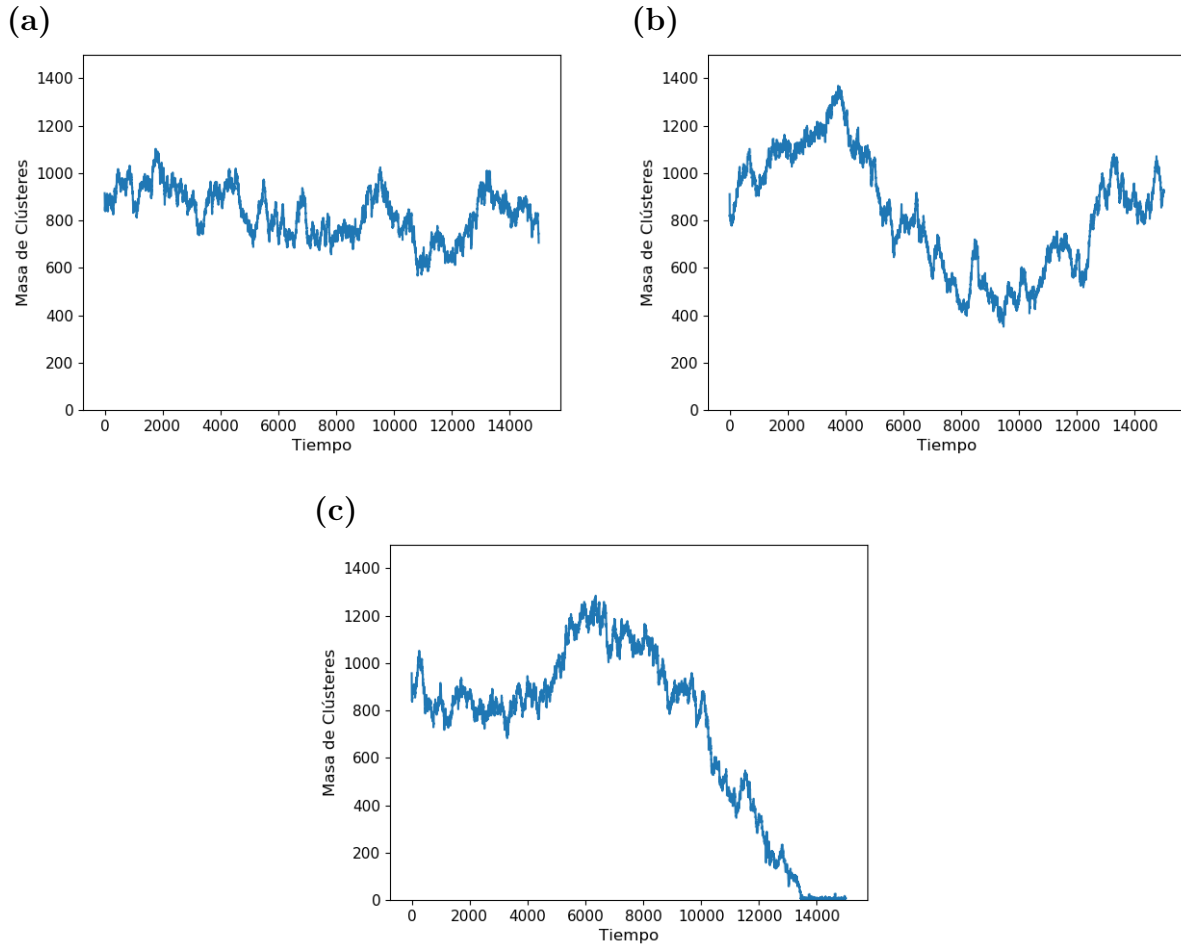


Figura 2.14: Distintas evoluciones temporales clasificadas como estables que representan situaciones características: (a) y (b) con $m_s = 951$ se mantiene constantes y fluctúan respectivamente en torno a una masa grande; (c) con $m_s = 999$ fluctúa en torno a una masa grande, pero después se evapora. Para este último se puede interpretar que alcanzó a ser metaestable, pero fue uno de los que evaporó porque existía la probabilidad de que sucediera. Todos son para la misma densidad $\phi = 0.13558\bar{3}$ ($N = 16270$).

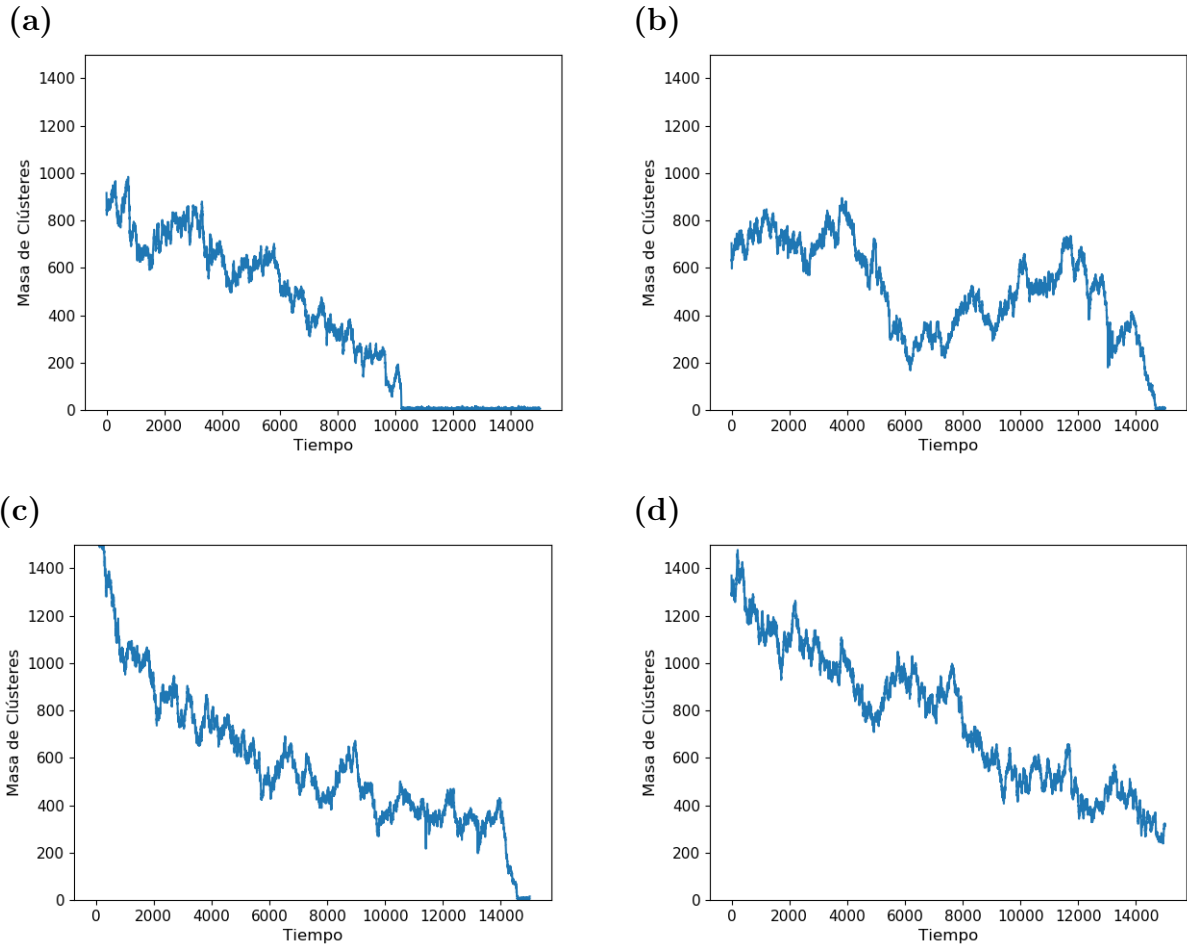


Figura 2.15: Distintas evoluciones temporales clasificadas como inestables que representan situaciones características: (a) con $m_s = 951$ decrece monótonamente muy rápido; (b) con $m_s = 759$ y (c) $m_s = 1731$ fluctúa y se mantiene constante respectivamente en torno a una masa pequeña; (d) con $m_s = 1443$ decrece monótonamente a pesar de que no alcanza a evaporar. Todos son para la misma densidad $\phi = 0.13558\bar{3}$ ($N = 16270$).

Estos casos los presentamos de manera ilustrativa para mostrar los criterios de forma clara y separada. No todos los casos cumplen un único criterio o tienen una diferencia tan marcada. Muchos casos mezclan criterios contrapuestos o son tan sutiles que la clasificación es, al menos dudosa. Es por esto que se escogió una clasificación no binaria (estable v/s inestable), si no que por matices, a partir de la cual se clasifica binariamente. La clasificación va de 1 a 6, donde 1 es claramente estable y 6 es claramente inestable. Esta clasificación permite pulir el método al separar en extremos los más evidentes (como los casos ilustrados) y separar luego los más difíciles. Además permite revisar los elementos de las clasificaciones menos extremas para validar o replantear los casos que están en esas categorías.

Tomando en consideración la cantidad de datos a clasificar, ya que se necesitan bastantes puntos para obtener la masa crítica (m_c) para una densidad ϕ específica, como se ve en la Fig. 2.12, y para cada uno de esos puntos se clasifican 100 casos, ocasionalmente es necesario revisar lo que ya fue clasificado porque el criterio en los casos intermedios va variando sutilmente. Para efectos de este trabajo el resultado depende parcialmente del criterio humano de quien revisa, pero podría automatizarse. No dilucidamos un método efectivo para hacerlo por lo fluctuante que es cada evolución temporal y la variedad de criterios. Queda abierta esta línea de trabajo, aunque también queda abierta la pregunta de si es necesario o productivo buscar una forma por ser un sistema especialmente aleatorio y fluctuante en torno a la transición.

Si bien el método descrito permite estudiar más cerca de la transición y valida mejor los resultados que solo esperando un tiempo arbitrario para contar los clústeres evaporados, mientras más nos acercamos a la transición más difícil es hacer la clasificación con matices. No podremos, por lo tanto, obtener datos en la transición misma o inmediatamente después como en la sección anterior. Discutiremos esto más adelante, pero aprovechamos de plantear algunas de las limitaciones de este método.

Para los valores lejos de la transición hicimos un ajuste lineal al estimar la masa crítica como se ve en la Fig. 2.12, pero a medida que se aumenta el tamaño de la semilla la condición inicial no cambia demasiado (es muy similar a usar la condición de todas las partículas reunidas) y no hay tanta diferencia en la evolución. Esto provoca que en vez de tender a 0 la fracción de partículas evaporadas, tienda a un valor superior, como se ve en la Fig. 2.16, por lo que el ajuste lineal ya no es lo más confiable. Usamos, por lo tanto, un ajuste cuadrático, obteniendo una aproximación más confiable para la masa crítica.

2.4.4. Parámetro de Orden en la Transición de Coexistencia

La búsqueda de la masa crítica (m_c) estaba motivada por obtener un observable para caracterizar la transición de fase. Si el clúster es muy estable, no importa que tan pequeña sea la semilla de nucleación porque crecerá espontáneamente (de hecho, sin poner una semilla podría formarse un clúster por cuenta propia), por lo que tanto el radio crítico como la masa crítica tienden a 0 ($m_c \rightarrow 0$). Por el contrario, si el clúster es muy inestable, no importa que tan grande sea la semilla de nucleación, se evaporará espontáneamente, por lo que $m_c \rightarrow \infty$. La transición de fase ocurrirá en el segundo caso. Por esto definimos el parámetro de orden como:

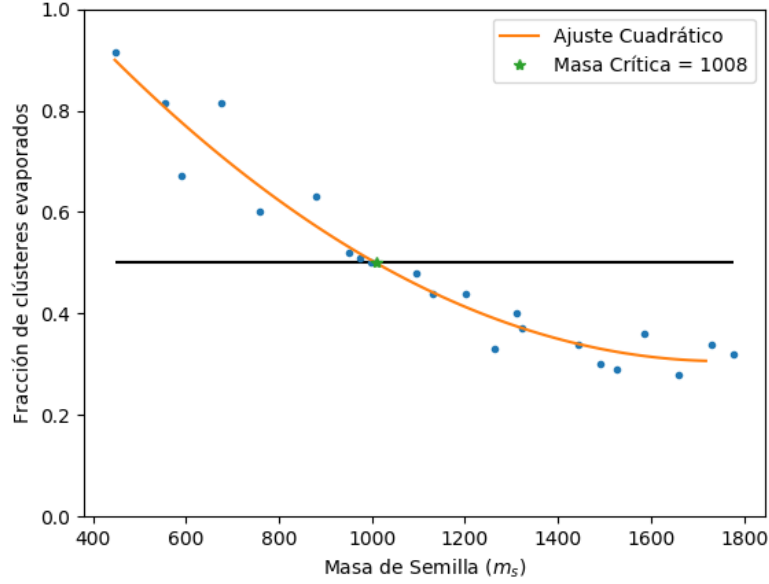


Figura 2.16: Fracción de semillas evaporadas en función del radio para $\phi = 0.135$ ($N = 16200$). Los datos son las estrellas azules, la línea naranja es el ajuste cuadrático y la estrella verde es la masa crítica. Éste ajuste permite estimar mejor la masa crítica por la forma que tienen los datos.

$$Q(\phi) = \frac{1}{m_c(\phi)} \quad (2.9)$$

Como mencionamos anteriormente, tanto el radio crítico (R_c) como la masa crítica (m_c) representan lo mismo y son equivalentes por definición, por lo que (2.9) podría definirse en función de R_c en vez de m_c . La razón para escoger la masa es por la magnitud que pueden alcanzar ambos parámetros y lo representativos que son con el tamaño de la semilla. Para la cantidad de partículas que existen alrededor de esta transición el máximo radio que se puede alcanzar es $R \approx 40$, por lo que el parámetro de orden que podríamos definir tendría un valor mínimo de $1/R_c \approx 0.25$ a pesar de ser un clúster de tamaño considerable. Por otro lado, la masa de la semilla puede tener un valor $m_s \approx 16000$, teniendo un parámetro de orden que puede alcanzar valores de $1/m_c \approx 6.25 \times 10^{-5}$. Por esta razón, el parámetro de orden definido con la masa crítica (2.9) representa mejor la transición de fase.

Estudiamos la transición de fase para $\alpha = 0.06$ en un rango de densidades $\phi = [0.1\bar{3}; 0.148\bar{3}]$ ($N = [16000, 17800]$) en la Fig. 2.17. Observamos que en este caso es más abrupta (se observa en un rango menor de densidades) que la transición espinodal de la sección 2.4. En este caso puede ser estimada gracias a lo abrupto del cambio en el parámetro de orden, a pesar de tener menos puntos en torno a la densidad crítica. En comparación a la transición previa agregamos que no se puede explorar tan en detalle por las dificultades de análisis descritas en la sección 2.4.3, a pesar de que mejoramos su estudio. Para sistemas fuera del equilibrio la dificultad de estudiar las transiciones exactas es algo usual, por lo que no significa un

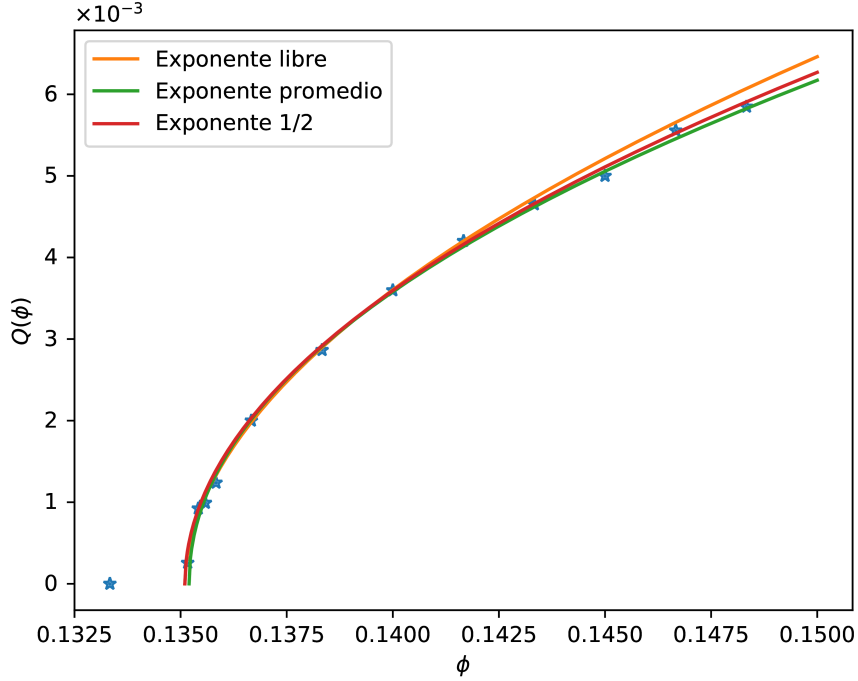


Figura 2.17: Transición de Coexistencia de fases en base al parámetro de orden definido en (2.9) para $\alpha = 0.06$. Las estrellas azules son los datos, la curva naranja, verde y roja son ajustes del parámetro de orden en función de la densidad (ϕ). Los parámetros de las 3 curvas están en la Tabla 2.3. La curva naranja corresponde a dejar los 3 parámetros libres (primera fila de la tabla), la curva verde corresponde al exponente l promedio entre los exponentes libres de $\alpha = 0.06$ y $\alpha = 0.03$ (segunda fila de la tabla) y la curva roja es un ajuste con raíz cuadrada (tercera fila).

impedimento de avanzar, si no una acercamiento a entender el sistema.

El ajuste que escogimos para esta transición, similar a (2.8) es

$$Q(\phi) = a(\phi - \phi_c)^l \quad (2.10)$$

donde los parámetros a , ϕ_c y l son parámetros ajustables en el rango $\phi = [0.1\bar{3}; 0.141\bar{6}]$ ($N = [16000, 17000]$). Con este ajuste hicimos las curvas naranja, verde y roja de la Fig. 2.17. Los respectivos parámetros ajustados están en la primera fila de la Tabla 2.3. Notamos el ajuste en naranja, correspondiente a tener los 3 parámetros libres, coincide bastante bien. El ajuste se hizo con un rango más pequeño, ya que los valores lejanos a la transición no necesariamente ajustarán tan bien. Es por eso que se aleja de los últimos datos.

Como explicamos en el análisis de la transición de fase anterior, el exponente tiene una importancia mayor para el ajuste en comparación con los otros parámetros. Es por esta razón que estudiamos la misma transición con la misma metodología para $\alpha = 0.03$, ya que

	a	ϕ_c	l
Libres	0.058(6)	0.13512(3)	0.52(2)
l promedio	0.047(1)	0.13520(5)	0.48(3)
l = 0.5	0.051(1)	0.13513(2)	0.5

Tabla 2.3: Parámetros ajustados para la transición de Coexistencia de fases con la función 2.10 para $\alpha = 0.06$. La Fig. 2.17 tiene las curvas con los parámetros de esta tabla. La primera fila corresponde a dejar los 3 parámetros libres, la segunda fila toma el exponente libre promedio con $\alpha = 0.03$ (Tabla 2.4) y la tercera fila usamos el exponente $l = 0.5$ para comparar. El error se indica entre paréntesis.

	a	ϕ_c	l
Libres	0.051(6)	0.07175(2)	0.44(2)
l promedio	0.064(1)	0.07166(3)	0.48(3)
l = 0.5	0.072(2)	0.07169(3)	0.5

Tabla 2.4: Parámetros ajustados para la transición de Coexistencia de fases con la función 2.10 para $\alpha = 0.03$. La Fig. 2.18 tiene las curvas con los parámetros de esta tabla. La primera fila corresponde a dejar los 3 parámetros libres, la segunda fila toma el exponente libre promedio con $\alpha = 0.06$ (Tabla 2.3) y la tercera fila usamos el exponente $l = 0.5$ para comparar. El error se indica entre paréntesis.

conocemos la transición a descomposición espinodal para usarla como referencia. Estudiamos el rango de densidades $\phi = [0.07; 0.075]$ ($N = [8400, 9000]$), obteniendo los resultados de la Fig. 2.18. Las estrellas azules muestran los datos, mientras que las curvas muestran los ajustes hechos a partir de (2.10). La Tabla 2.4 contiene los ajustes para las 3 curvas, cuyo rango ajustado es el rango completo que estudiamos.

Notamos que los exponentes no son muy parecidos, pero al tener 3 grados de libertad difícilmente coincidirán todos. Por esto calculamos el promedio entre ambos exponentes y realizamos los ajustes respectivos en ambos casos, correspondiendo a las curvas verdes de las Fig. 2.17 y Fig. 2.18. Los parámetros ajustados para $\alpha = 0.06$ y $\alpha = 0.03$ están en la segunda fila de la Tabla 2.3 y la Tabla 2.4 respectivamente. Por último, tomando en cuenta lo cercano que es el exponente promedio a una raíz, agregamos el respectivo ajuste con la curva roja para ambas figuras, con los parámetros en la tercera fila de sus respectivas tablas.

Observamos que para $\alpha = 0.06$ (Fig. 2.17) no difieren los ajustes salvo en los datos más alejados de la transición. Cabe destacar que los ajustes se hicieron en el mismo rango, por lo que podríamos concluir que el exponente promedio es incluso mejor que el anterior, además de decir que los puntos más alejados de la transición aún se comportan como parte de la transición. Por otra parte, para $\alpha = 0.03$ el ajuste con el exponente promedio no coincide del todo bien en los primeros puntos. A pesar de esto, la forma es bastante similar y pareciera que si ajustáramos la intersección con el eje en ϕ a un valor ϕ_c distinto, el ajuste funcionaría mejor. No parece ser tan sensible, por lo tanto, a variaciones en el exponente, a diferencia de variaciones en ϕ_c . Con las curvas rojas podemos pensar que el exponente pareciera ser una raíz $l \approx 1/2$, pero no podemos concluir con certeza, ya que un rango importante de exponentes coinciden suficientemente bien.

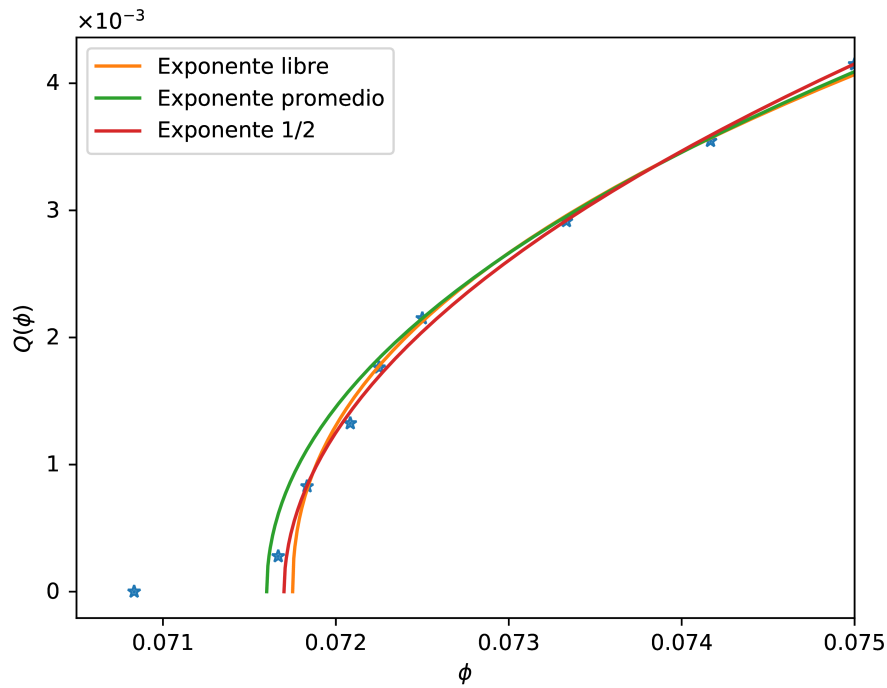


Figura 2.18: Transición de Coexistencia de fases en base al parámetro de orden definido en (2.9) para $\alpha = 0.03$. Las estrellas azules son los datos, la curva naranja, verde y roja son ajustes del parámetro de orden en función de la densidad (ϕ). Los parámetros de las 3 curvas están en la Tabla 2.4. La curva naranja corresponde a dejar los 3 parámetros libres (primera fila de la tabla), la curva verde corresponde al exponente l promedio entre los exponentes libres de $\alpha = 0.03$ y $\alpha = 0.06$ (segunda fila de la tabla) y la curva roja es un ajuste con raíz cuadrada (tercera fila).

2.5. Exploración extendida del espacio de parámetros

En la sección 2.2.2 describimos una exploración preliminar del espacio de fases en base a la condición inicial homogénea. Con pocas realizaciones observamos el comportamiento del sistema en función de la densidad, obteniendo un rango aproximado donde podría haber un clúster. Complementariamente, teníamos la hipótesis de que el sistema presentaría histéresis y que para valores menores de la densidad podríamos observar un clúster estable usando una condición inicial distinta. Esto lo confirmamos posteriormente al implementar la condición inicial con todas las partículas reunidas (sección 2.3.1) y obtener clústeres para ϕ menores. A modo de complemento y para extender el conocimiento del espacio de parámetros realizamos una exploración cualitativa, sin mucha estadística y clasificando los resultados según la observación. Cabe mencionar que estos cálculos y análisis los obtuvimos posteriores a gran parte de los resultados del capítulo 3, sirviendo como complemento para algunos de los resultados finales.

El espacio de parámetros que exploramos en esta sección está definido por α , ϕ , como había sido hasta ahora, y agregamos n_{max} como variable. Para esta etapa usamos 3 valores de $\alpha = 0.03, 0.06$ y 0.09 , para la ocupación por sitio $n_{max} = 1, 2$ y 3 . Estos valores de n_{max} son particularmente interesantes para complementar lo que sabemos para 1 dimensión del trabajo de la Ref. [32]. La densidad la variamos en un rango amplio saltándonos de 1000 partículas cada vez, dejando fijo el par de parámetros α y n_{max} , para observar los distintos estados que podamos observar en cada caso. Hicimos el recorrido para dichos parámetros tomando dos condiciones iniciales distintas: la condición inicial homogénea y con partículas reunidas. Para cada trio de parámetros con cada condición inicial hicimos 10 simulaciones.

Para la primera condición abarcamos desde cuando no se forma ningún clúster hasta cuando en todos los casos se forma más de un clúster. Inicialmente solo nos interesaba que se formara un único clúster, pero la diferencia con los que siempre forma más de uno resultó particularmente interesante. En cuanto a la segunda condición inicial exploramos desde aquellos casos donde el clúster se evaporaba completamente muy rápido hasta cuando el clúster no evaporara. Notamos que los datos para la condición con todas las partículas reunidas con $n_{max} = 3$ y para $\alpha = 0.03$ y 0.06 ya los tenemos en el análisis de la transición a descomposición espinodal (sección 2.3), aunque la mayor variedad está en rangos intermedios a los que exploramos en este caso.

Los resultados de esta exploración están en la Fig. 2.19, separados por los valores de $n_{max} = 2$ y 3 . En el eje x e y ubicamos la cantidad de partículas y α respectivamente. Para las dos condiciones iniciales usamos distinta simbología. Con la C.I. aleatoria usamos símbolos: los triángulos representan cuando no se formó un clúster en ningún caso; las cruces son aquellos cuando se formó al menos uno; los rombos indica cuando se forma más de uno en al menos un caso; las estrellas indican cuando todos los casos hay varios clústeres; las “X” señala un caso donde se forman clústeres a menudo pero se evaporan rápidamente. Para la C.I. reunidas usamos colores: en color azul están los casos donde el clúster es estable; en color amarillo cuando se mantiene un tiempo en una masa más o menos constante (metaestable); y el rojo cuando se evapora rápidamente (inestable).

Notamos, a partir del espacio de fases, que el sistema presenta histéresis (tal y como lo

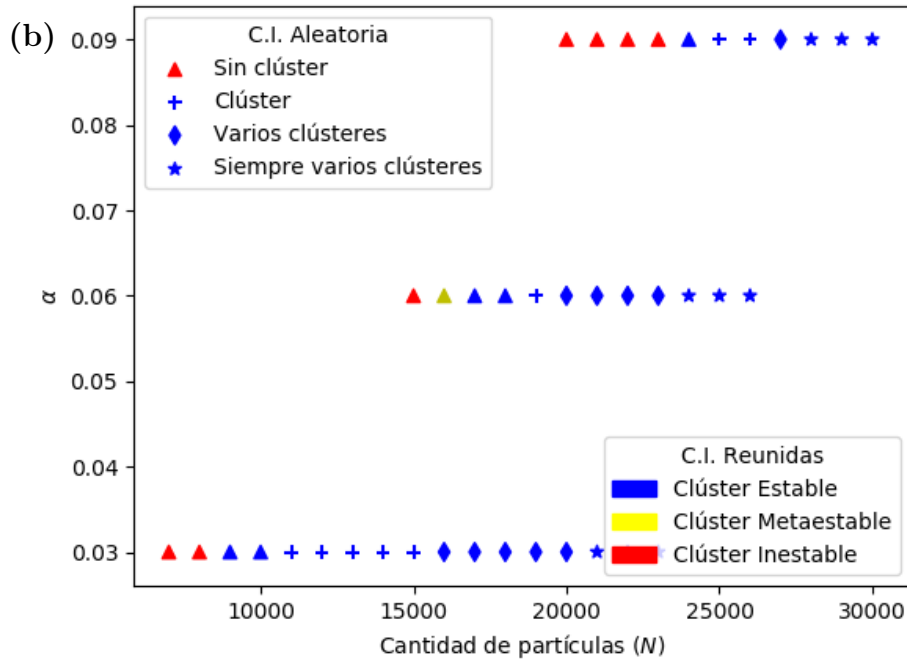
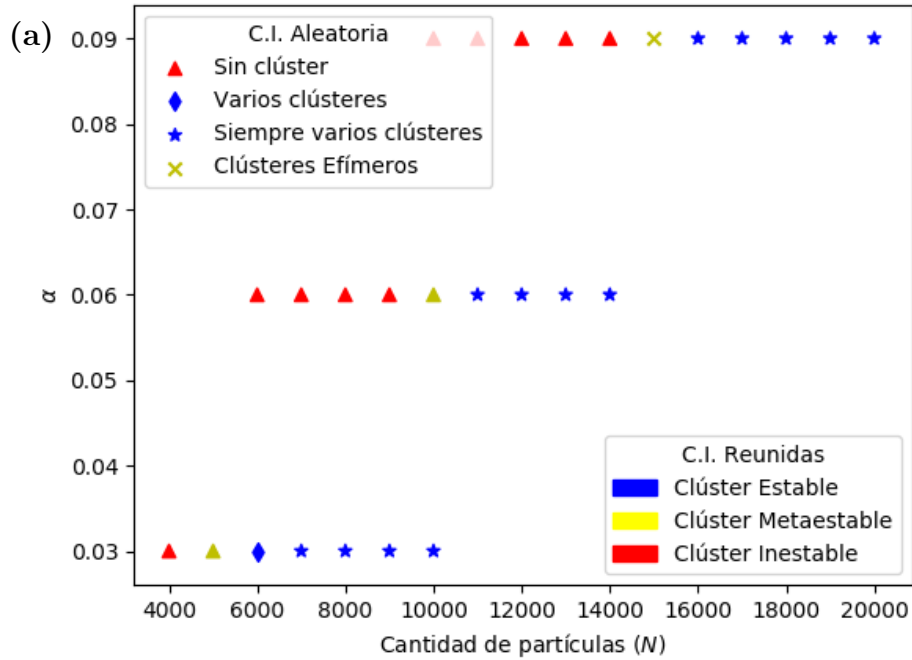


Figura 2.19: Espacio de parámetros definido por (N, α) para $n_{max} = 2$ (a) y 3 (b). Los símbolos representan distintos casos originados de la C.I. aleatoria, mientras que los colores indican distintos casos a partir de la C.I. de partículas reunidas. Se destaca que para (b) con $n_{max} = 3$ observamos un rango de histéresis y de estado homogéneo metaestable en todos los casos, pero que disminuye a medida que aumenta α . Por el contrario, en (b) con $n_{max} = 2$ los rangos son muy reducidos o no los hay.

observamos y mencionamos previamente). Destacamos especialmente que para $n_{max} = 3$, desde C.I. reunidas tenemos clústeres estables para casos donde desde C.I. aleatoria no se forma ninguno. Para $n_{max} = 2$ la situación cambia, ya que prácticamente coincide que no hay clúster donde tampoco se forma espontáneamente. Aún así hay un margen que concuerda con la metaestabilidad, lo cual refuerza que hay histéresis. A pesar de esto, podemos plantear que existe, en el espacio de parámetros, una zona donde no hay histéresis. Esto podría reforzarse con el hecho de que el rango de desfase entre un clúster estable y uno espontáneo para $n_{max} = 3$ es cada vez menor a medida que aumenta α .

Por otro lado, podemos identificar que, desde la condición inicial aleatoria, hay algunos casos que el estado homogéneo es metaestable. Estos corresponden a las cruces, rombos y “X”. Este último caso es particular, por lo que lo discutiremos más adelante. Nos centraremos principalmente en las cruces y rombos, que comprenden el rango entre que se forma al menos un único clúster hasta antes que todos los casos formen varios clústeres. El rango nos interesa principalmente porque podemos tener un único clúster espontáneo (aunque no necesariamente se cumple en todos los casos), y podríamos estudiar su dinámica de una forma más sencilla. Por un lado, $n_{max} = 2$ el rango es muy reducido, con $\alpha = 0.03$ tenemos que solo en $N = 6000$ no en todos los casos se forman varios clústeres, en $\alpha = 0.06$ abruptamente pasa de no formarse ninguno a formarse varios espontáneos siempre y para $\alpha = 0.09$ tenemos que con $N = 15000$ se forman clústeres regularmente, para luego evaporarse (la “X” en el gráfico). No tenemos demasiados detalles respecto a este nuevo estado, pero es, cualitativamente distinto a los demás. Valdría la pena estudiar si es una transición a un gas de clústeres pequeños. Por otro lado, con $n_{max} = 3$ los rangos donde puede haber un clúster espontáneo son mucho mayores, pero a medida que aumenta α se vuelve significativamente menor.

El rango de metaestabilidad del estado homogéneo permite que exista un único clúster. El proceso por el que se forman los clústeres (sea único o no) dentro de este rango es la nucleación. Al observar que el rango de nucleación es cada vez más pequeño, y que, en paralelo, el rango de histéresis es menor, podría significar que estamos llegando a un punto donde no hay metaestabilidad y la separación de fases ocurre espontáneamente en todo el espacio por descomposición espinodal. Es posible que estemos cerca de un punto crítico donde no hay diferencia entre la nucleación y la descomposición espinodal.

Mencionamos, por último, que usamos una metodología similar para $n_{max} = 1$, pero el espacio de parámetros no tenía tanta variedad de estados. Observamos siempre un gas de clústeres, donde la masa de los más grandes no era significativamente mayor a los demás. El tamaño de los clústeres crecía sostenidamente con la densidad, manteniendo el hecho de que siempre hay muchos de tamaños similares. Luego, si superábamos cierta densidad, el sistema parecía percolar, es decir, el clúster más grande alcanzaba a abarcar desde un extremo a otro extremo, ya que la masa del clúster más grande empezaba a crecer. Esto sucedía para cuando la cantidad de partículas ocupaba más de la mitad del espacio (sobre $N = 20000$). Para determinar esta transición sería necesario implementar un código que permita encontrar un clúster que percole (o no), lo cual es significativamente distinto a lo que hemos estado trabajando en esta tesis, además de ser densidades bastante superiores a las usuales. Puede ser interesante estudiar el tema, pero escapa a los objetivos de este trabajo.

2.6. Conclusiones del Capítulo

En este capítulo hemos descrito con detalle nuestro modelo, cómo forma clústeres y hemos obtenido rangos de parámetros para los cuáles existe uno. Esto lo logramos al reconocer los parámetros que son determinantes en la dinámica para la acumulación de partículas. Establecidos dichos parámetros, identificamos para cuáles existen clústeres y los variamos hasta encontrar los límites donde puede haber uno. Desarrollamos un método para buscar las transiciones de fase para tener un clúster completamente estable o uno metaestable, estudiando un rango de parámetros en torno a estas en detalle. Complementariamente hicimos un recorrido ampliado del espacio de parámetros que nos entrega más información sobre el contexto donde se encuentran dichas transiciones de fase.

Las transiciones de fase las estudiamos para dos valores de la probabilidad de cambio de dirección, $\alpha = 0.03, 0.06$, variando la cantidad de partículas (ϕ) en el rango entre dos casos donde observamos estados distintos. Queda pendiente estudiar más valores de α para completar el espacio de parámetros o dejar fijo ϕ para algún valor cerca de la transición y variar α . El estudio de estas transiciones es bastante costoso computacionalmente, y no siendo el foco central de esta tesis, si no que un paso intermedio, es posible y queda pendiente un estudio más completo.

Para los valores de α que estudiamos tenemos el diagrama de fases en la Fig. 2.20: con $\alpha = 0.03$ (a) los valores de ϕ críticos para la transición de coexistencia $\phi_{coex} = 0.0716$ y para la transición espinodal $\phi_{esp} = 0.07253$ (líneas roja y azul respectivamente); similarmente, para $\alpha = 0.06$ (b) los valores de ϕ críticos para la transición de coexistencia $\phi_{coex} = 0.1352$ y para la transición espinodal $\phi_{esp} = 0.13645$ (secciones 2.3.3 y 2.4.4). Para ambos α , bajo los respectivos valores de ϕ_{coex} no habrá clúster espontáneamente, y cualquiera que se construya artificialmente se evaporará. En la figura, además de las transiciones en sí mismas, graficamos lo que ocurre con el sistema desde la condición inicial con todas las partículas reunidas. Esto permite observar, por una parte, que la evolución del sistema se ve influida por la condición inicial, ya que, a pesar de estar debajo de la transición de coexistencia de fases (línea roja), aún podemos tener un clúster metaestable si formamos un clúster con todas las partículas al inicio. Por otra parte, para aquellos casos metaestables por sobre la transición a descomposición espinodal, donde podemos decir que el estado homogéneo es inestable, no podemos dejar de lado que, para el cálculo de la densidad crítica, omitimos algunos datos debido a la suavización de la curva por ser un sistema finito (ver Fig. 2.8 y 2.9). Estas definiciones de las transiciones están basadas en la metodología descrita pero no son absolutas, sobre todo considerando el contexto, un sistema fuera del equilibrio.

Si queremos estudiar la dinámica de crecimiento de un clúster es conveniente evitar estar por debajo de la densidad ϕ_{coex} , porque es muy probable que no crezcan. Entre ϕ_{coex} y ϕ_{esp} es posible que tengamos clústeres espontáneamente si esperamos suficiente tiempo, pero podemos facilitar que se genere uno partiendo de una semilla de nucleación y, dependiendo de su tamaño, tendrá una alta probabilidad de crecer. En la exploración extendida del espacio de parámetros en la Fig. 2.19 observamos un rango amplio donde podemos tener uno o más de un clúster creciendo simultáneamente. Es mucho más fácil estudiar solo uno porque la dinámica de crecimiento puede verse muy afectada si es que dos de ellos están compitiendo por crecer al absorber partículas o si se fusionan. Por último, para valores por sobre ϕ_{esp}

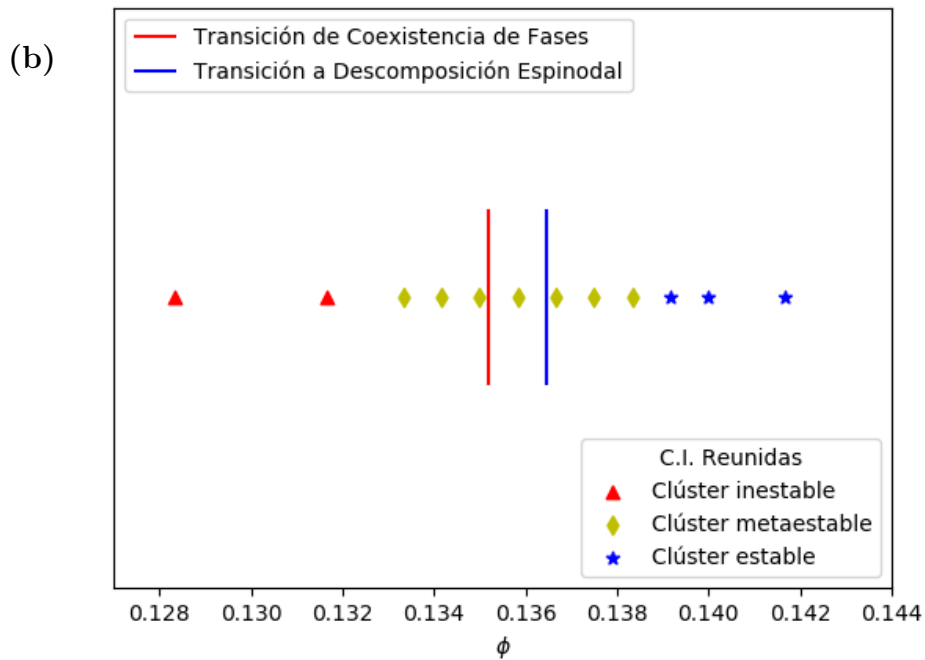
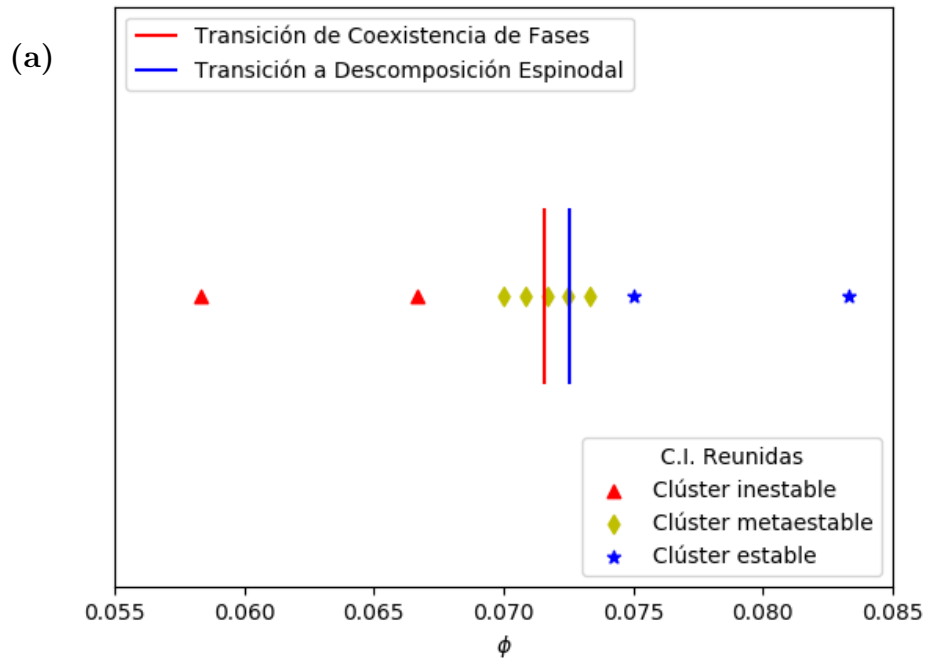


Figura 2.20: Diagrama de fases detallado de las transiciones de coexistencia de fases y de descomposición espinodal para $\alpha = 0.03$ (a) y 0.06 (b). Las líneas rojas y azules representan las respectivas transiciones. Además, agregamos los comportamientos del sistema para la condición inicial con todas las partículas reunidas, donde observamos que podemos tener metaestabilidad más allá de las transiciones. Esto es tanto porque el sistema presenta histéresis como por la forma en como definimos las transiciones.

aseguramos que un clúster sea el estado más estable y una vez que se forme es improbable que se evapore. Tomamos en cuenta esto para estudiar el crecimiento de un clúster en el siguiente capítulo, considerando la zona de parámetros por sobre ϕ_{esp} y con una semilla de nucleación como condición inicial.

Para facilitar el estudio de solo un clúster usamos la condición inicial semilla de nucleación. Esto será discutido en detalle en el siguiente capítulo, pero su uso fue posible al observar y entender los comportamientos de este capítulo. En prácticamente ningún caso que tuviéramos una semilla de nucleación distinguible (semillas o núcleos de menos de 30 partículas no pueden diferenciarse del bulto del sistema) se formaba otro clúster, y si lo hacían, alcanzaban masas despreciables en comparación con el más grande. Esto se debe a que la probabilidad de que se forme un núcleo de tamaño crítico depende de la densidad, pero cuando ya existe un clúster la densidad efectiva disminuye, dejando menos partículas disponibles para formar otros, por lo que la probabilidad de que se forme un nuevo núcleo disminuye. Esto nos sirve como base y punto de partida muy útil para estudiar el crecimiento.

En cuanto a las transiciones de fase, pudimos comprobar y experimentar que los cambios no son abruptos y que muchas veces no podemos encontrar la transición exacta, pero sí podemos tener una idea cercana de donde está (los valores de las transiciones son referenciales). El tipo de transición afecta qué tan cerca de esta podemos llegar, por ejemplo, en nuestra transición espinodal pudimos hacer un barrido muy detallado y le dimos forma tanto antes como después de la transición, pero debíamos esperar tiempos infinitos si queríamos obtenerla con completa exactitud. Por otro lado, observamos una suavización del parámetro de orden debido a que el sistema es finito. Esto hacía que la transición fuera imprecisa respecto a nuestro modelo particular, pero podíamos truncar esos datos y obtener una estimación de la transición independiente del tamaño del sistema. Se podría comprobar los resultados usando un sistema más grande con el mismo α .

Para la transición de coexistencia es un poco distinto, ya que es mucho más abrupta. A pesar de que podríamos esperar tener una suavización más allá de la transición estimada, el comportamiento y la metodología elegida hace prácticamente imposible observarla. Por un lado, como observamos y discutimos en la sección 2.4.3, la clasificación de metaestabilidad no es simple. Es necesario ponderar diversos criterios por el tipo de transición que estudiamos. Esto podría ser automatizado para que no dependa del criterio de un observador humano, pero al menos en lo que observamos, no hay una forma clara de automatizarlo. No está demás aclarar lo complicado que es pensar en automatizarlo por los diversos criterios y por lo ruidoso de las evoluciones temporales. Por otro lado, a medida que las semillas de nucleación se hacen más grandes, la diferencia entre cada caso es menor. Esto se debe a que ya no son núcleos si no que son clústeres que llegan a tener la mayor parte de las partículas del sistema. Agregar algunas partículas más no hace gran diferencia relativa, por lo tanto es como partir prácticamente de la misma condición inicial. Por estas razones, esta transición no es tan precisa y estamos limitados a aproximarnos a ella.

Por último, el estudio extendido del espacio de fases nos dio un contexto general para las transiciones de fase. Complementado con las transiciones específicas y la Fig. 2.20 observamos que hay una dinámica variada más allá de las propias transiciones de fase que definimos. Estas funcionan como una referencia importante para estudiar la dinámica de un único clúster, pero

aún así podemos favorecer ciertas respuestas del sistema con una condición inicial apropiada. Por otra parte, a pesar de que no encontramos un punto crítico en el espacio de fase donde no podamos diferenciar la coexistencia de la descomposición espinodal, este podría estar presente en un espacio de parámetros más extenso. Sería muy útil estudiar en este espacio extendido, implementar una metodología cuantitativa y comprobar o descartar la existencia de un punto crítico.

Capítulo 3

Dinámica de un Clúster

En el capítulo 2 estudiamos las transiciones de descomposición espinodal y de coexistencia. La forma en como las definimos y estudiamos permite obtener el rango de parámetros en los cuales podemos estudiar el crecimiento de un clúster. El objetivo de este capítulo es estudiar la dinámica de un clúster usando los resultados del capítulo anterior, y está dividido en dos partes principales, en primer lugar usamos algunas evoluciones temporales obtenidas previamente para estudiar la dinámica de crecimiento y, en segundo lugar, con los resultados de las transiciones de fase estudiamos el crecimiento de los clústeres.

La sección 3.1 se enfoca en estudiar la dinámica de decrecimiento de un clúster partiendo desde la condición inicial todas reunidas usando los datos de la sección 2.3. Identificamos las partes de la evolución temporal, destacando el decrecimiento desde la condición inicial y la evaporación total del clúster y promediamos los datos recopilados para ambas etapas (3.1.1). Luego nos enfocamos solo en el decrecimiento, buscando primero un ajuste simple que coincida para después mejorar el ajuste usando una ley de potencias (3.1.2). Finalmente nos enfocamos en la evaporación total usando una metodología similar al decrecimiento, pero con funciones y parámetros distintos (3.1.3).

La sección 3.2 se centra en la dinámica de crecimiento de un único clúster a partir de una semilla de nucleación pequeña en un rango de parámetros donde el clúster sea estable. Basándonos en los resultados de la transición espinodal de la sección 2.3 y apoyándonos en la condición inicial semilla de nucleación de la sección 2.4.1, inducimos la formación de un único clúster estable, repetimos muchas veces el proceso para tener una estadística confiable, verificamos que solo exista un clúster (descartando los casos en los que no) y promediamos las evoluciones temporales para observar el comportamiento general (3.2.1). Tomando como base el promedio obtenido, planteamos el modelo logístico como un candidato a ajuste para explicar el comportamiento, presentando tanto el modelo de la ecuación diferencial como la función solución de esta (3.2.2). El modelo logístico no funciona bien para el crecimiento de nuestros clústeres, por lo que nos apoyamos en la ecuación diferencial que le da origen y planteamos un método que nos da una ecuación propia para el sistema, encontrando una solución analítica y la ajustamos a los datos (3.2.3). Luego intentamos validar los resultados con otras densidades, verificando que el comportamiento es consistente, pero que no se puede extender demasiado ya que el rango donde podemos tener un único clúster es acotado (3.2.4).

Por último, la sección 3.3 presenta las conclusiones del capítulo.

3.1. Dinámica de Decrecimiento

Comenzamos nuestro estudio de la dinámica de un clúster usando los datos que ya tenemos. Esto nos permite encontrar, si es que existen, comportamientos comunes por sobre la aleatoriedad del problema, además de probar y mejorar métodos de análisis de datos. Nos facilita también elegir las simulaciones que usaremos para estudiar la dinámica de crecimiento. Aprovechamos las simulaciones de la condición inicial de todas las partículas reunidas (sección 2.3.1) porque parten de una condición cuya evolución que, inicialmente, no depende tanto de la aleatoriedad ya que todos van a perder partículas durante un considerable transcurso de tiempo, y porque tenemos mucha estadística para estudiar.

3.1.1. Decrecimiento desde Todas las Partículas Reunidas

Desde la condición inicial con todas las partículas reunidas (ver Fig. 2.6) estudiamos la dinámica de decrecimiento. Para ello buscamos puntos de comparación entre las dinámicas de crecimiento individuales y escogemos las evoluciones temporales que sean comparables. En la Fig. 2.7 del capítulo anterior podemos identificar 3 casos distintos de evolución del clúster: decrecimiento progresivo hasta evaporarse completamente; decrecimiento hasta alcanzar una masa estable y fluctuaciones en torno a esta; y un caso intermedio, con decrecimiento hasta una masa metaestable, para, después de un tiempo de fluctuaciones en torno a esta, evaporarse. El caso en que se evaporan solo algunos clústeres entra en este último caso, ya que faltaría esperar más tiempo para que los que no se evaporen lo terminen haciendo.

A partir de esta separación podemos identificar 4 etapas en la dinámica que pueden estar o no presentes en cada caso:

1. Decrecimiento desde la condición inicial
2. Fluctuación en torno a una masa (meta)estable
3. Evaporación
4. Fluctuación de clústeres muy pequeños

En la Fig. 3.1 observamos algunas evoluciones temporales donde se distinguen las 4 etapas. La elección de estos casos destaca aquellos donde estén presentes todas de aquellos donde no lo están.

El decrecimiento desde la condición inicial es interesante porque la evolución depende de la forma en como las partículas empiezan a ocupar el espacio que tienen disponible hasta que la fase gaseosa se equilibra con la fase de clúster, incluyendo cuando el equilibrio es la evaporación de este. Veremos, por tanto, como el sistema alcanza su estado estacionario mediante la separación de fases. Debemos tener presente de todas formas que en los primeros pasos de tiempo la evolución se ve influida porque las partículas están en un cuadrado, que

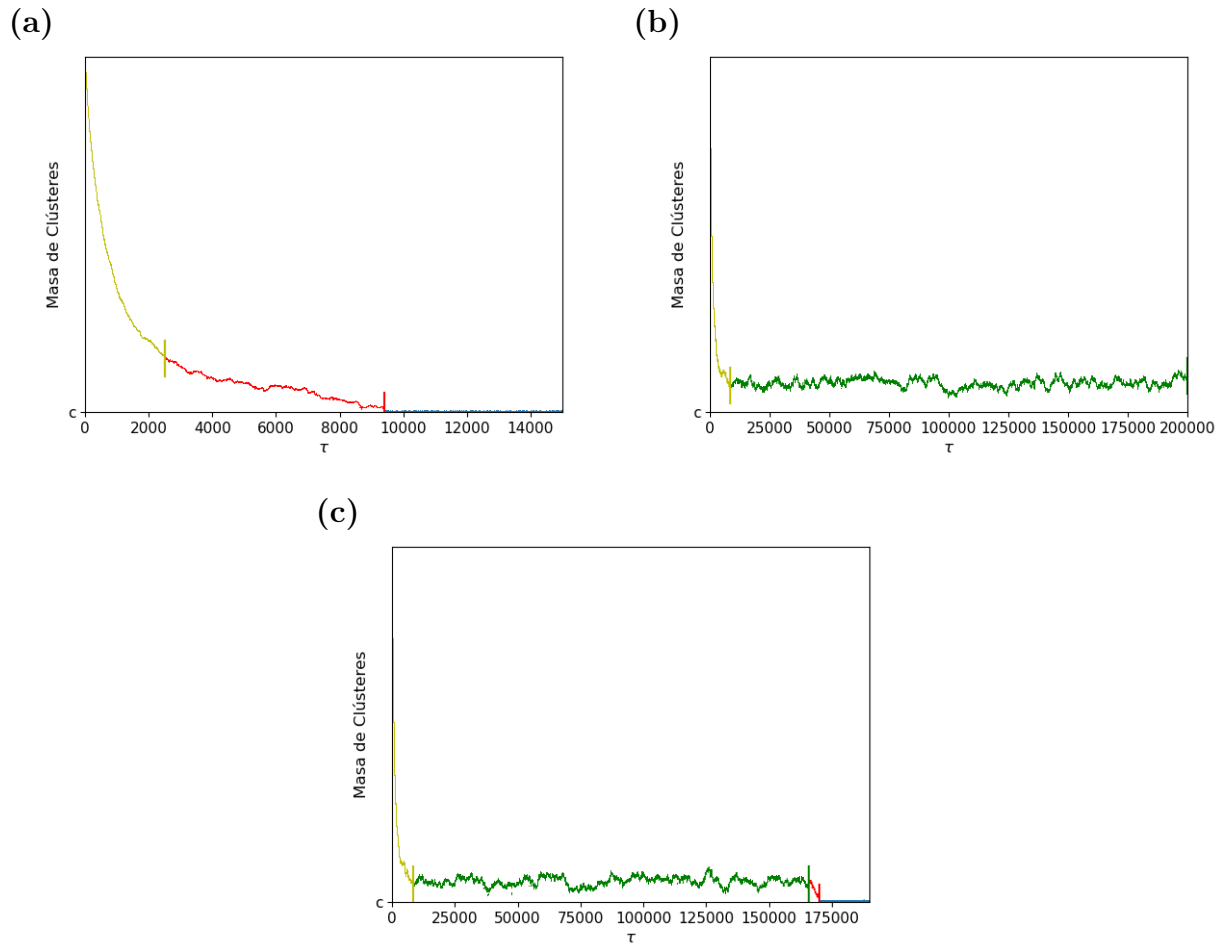


Figura 3.1: Decrecimiento de un clúster a partir de la condición inicial de todas las partículas reunidas para distintas cantidades de partículas. Cada caso representa distintos casos donde están las 4 etapas: decrecimiento (amarillo), fluctuación en torno a una masa (meta)estable (verde), evaporación (rojo) y fluctuaciones de clústeres muy pequeños (celeste). (a), con $N = 16200$, no alcanza a fluctuar en torno a una masa metaestable. (b), con $N = 16600$, solo presenta las primeras dos etapas. Por último, (c), con $N = 16400$, tiene las 4 etapas.

como comentamos anteriormente, es una condición arbitraria. La fluctuación en torno a una masa estable o metaestable es interesante tanto por el promedio en torno al cual fluctúa como por la forma en que lo hace. Nos enfocamos más en lo primero para relacionarlo con la masa final del decrecimiento (cuando corresponde). Estudiar las fluctuaciones puede ser un poco más complejo y requiere pensar con más profundidad, pero en esta etapa buscamos más un análisis preliminar para afinar los métodos, y en caso de encontrar algo interesante, estudiarlo en detalle.

La evaporación es relevante ya que nos permite precisar lo evidente: cuándo hay un clúster y cuándo no. Si lo estudiamos desde el momento en el que se evapora hasta cuando está en la masa metaestable (en reversa), podemos identificar el momento en el que irremediamente se va a evaporar, además de pensar de qué depende. Podemos estudiar si tiene aspectos en común, por sobre la aleatoriedad, y si ocurre de una forma generalizable. Por último, podríamos comparar con el proceso inverso de formación de clústeres desde una condición homogénea o desde una semilla, pudiendo favorecer las condiciones para alcanzar una masa estable o metaestable. Por último, la fluctuación de clústeres muy pequeños son interesantes si se forma uno más grande a partir de dichas fluctuaciones. Para las densidades estudiadas no se vuelven a formar una vez se han evaporado, por lo que esta etapa no presenta lo que la haría interesante.

Por lo tanto, nos centramos en estudiar las etapas de decrecimiento desde la condición inicial y la evaporación. Para facilitar el estudio buscamos aquellas evoluciones en las que se pueda separar claramente la evaporación del decrecimiento, lo cual ocurre cuando fluctúan en torno a una masa metaestable. De esta forma estudiamos cada etapa independiente de la otra. Una vez que tengamos estudiadas las etapas por separado podríamos volver atrás y estudiar los casos en los que no fluctúa en torno a una masa estable, comparando las etapas de decrecimiento y evaporación cuando son consecutivas. En general las simulaciones más largas son las más útiles bajo este criterio porque son las que requieren más pasos de tiempo para que un clúster se evapore, pero como las simulaciones más largas guardan un paso cada 100 para que no tomaran tanto tiempo, estas no nos servirán porque la evolución es muy sensible dentro de los intervalos que se salta: Se pierde información de la evolución en los pasos de tiempo que no guarda. Tomando en cuenta todo esto, las densidades que estudiamos en esta parte son $\phi = 0.13625$ y $0.13\bar{6}$ ($N = 16350$ y 16400 respectivamente) con $\alpha = 0.06$ fijo.

Para el decrecimiento, la condición inicial para todos los casos con una misma cantidad de partículas coinciden, como se ve en la Fig. 3.2. Para la evaporación no funciona igual, ya que cada caso se evapora dependiendo de lo aleatoria de la simulación en si misma y no hay forma de predecir exactamente el tiempo en el que se evapora (poner una semilla idéntica para obtener el mismo resultado no cuenta), como vimos en la sección 2.3.3, donde cada realización evaporaba en distinto tiempo, por lo que usamos el tiempo promedio para el parámetro de orden 2.8. Para comparar solo la evaporación buscaremos el tiempo en el que se evapora cada una individualmente (estos datos son los mismos que usamos para el cálculo del parámetro de orden de la transición espinodal), eliminamos la evolución posterior a la evaporación e invertiremos el tiempo. De esta manera podemos superponer las evaporaciones independiente de cuánto tarda en evaporarse cada uno. En la Fig. 3.3 graficamos las evaporaciones superpuestas para las dos densidades que usamos. Observamos que hay bastante

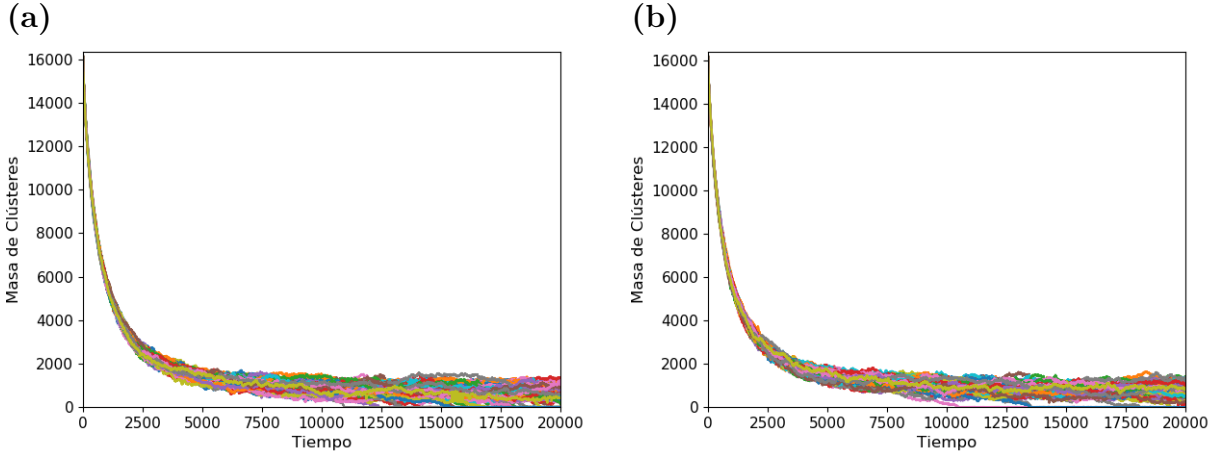


Figura 3.2: Decrecimiento de clústeres superpuestos para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.13\bar{6}$ (b) ($N = 16350$ y 16400) a partir de la condición inicial de todas las partículas reunidas. Las evoluciones temporales hasta antes de que se evapore algún caso son comparables porque parten desde una misma condición inicial. Estas evoluciones temporales están acotadas para observar la dinámica de decrecimiento. Para estas densidades en todas las simulaciones se evaporan todos los clústeres, aunque en tiempos muy variados. Algunos de estos casos se alcanzan a observar en esta evolución acotada.

dispersión en las evoluciones y esta aumenta considerablemente cuando hay simulaciones que evaporan rápido porque se alcanza a apreciar el decrecimiento desde todas las partículas reunidas.

A partir de los datos de ambas figuras (Fig. 3.2 y Fig. 3.3) obtuvimos el decrecimiento y evaporación promedios, los cuales podemos intentar ajustar para encontrar un comportamiento general. La Fig. 3.4 muestra el decrecimiento para las densidades $\phi = 0.13625$ y $0.13\bar{6}$ ($N = 16350$ y 16400) y la Fig. 3.5 la evaporación promedio para las mismas densidades. Estudiamos ambas etapas por separado de distintas maneras, comenzando con el decrecimiento.

3.1.2. Ajuste del Decrecimiento

Antes de intentar encontrar un ajuste para el comportamiento debemos tener presente que estudiamos el promedio de algo, por lo que hay comportamientos que se observan de una forma en el promedio pero no son representativos de las dinámicas individuales. Es el caso del decrecimiento progresivo que se observa en la Fig. 3.4, donde parece que lentamente la masa converge a 0, pero si miramos la Fig. 3.2 notamos que las primeras evaporaciones ocurren bastante temprano mientras que otros fluctúan en torno a una masa metaestable por tiempos mayores. Debemos restringir el análisis hasta antes de que se empiece a evaporar el primero. De igual manera, existen casos en la Fig. 3.3 donde se aprecia el decrecimiento desde la condición inicial. Es necesario acotar la evaporación promedio hasta antes de observar el decrecimiento inicial.

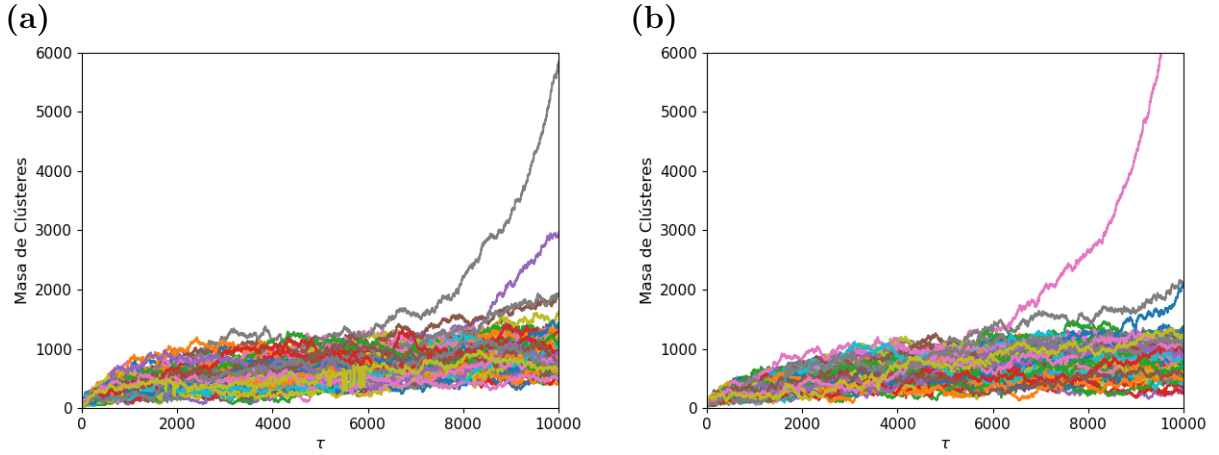


Figura 3.3: Evaporaciones de clústeres superpuestas para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.136\bar{6}$ (b) ($N = 16350$ y 16400). Corresponde a los mismos datos en los que se basa la Fig. 3.2 pero, a partir del tiempo en el que se evaporan $\tau = t_e - t$, cortamos la evolución posterior e invertimos el tiempo para poder compararlos. Notamos que las diferencias entre las distintas realizaciones comparadas con el tamaño del clúster son mucho más grandes que en el decrecimiento.

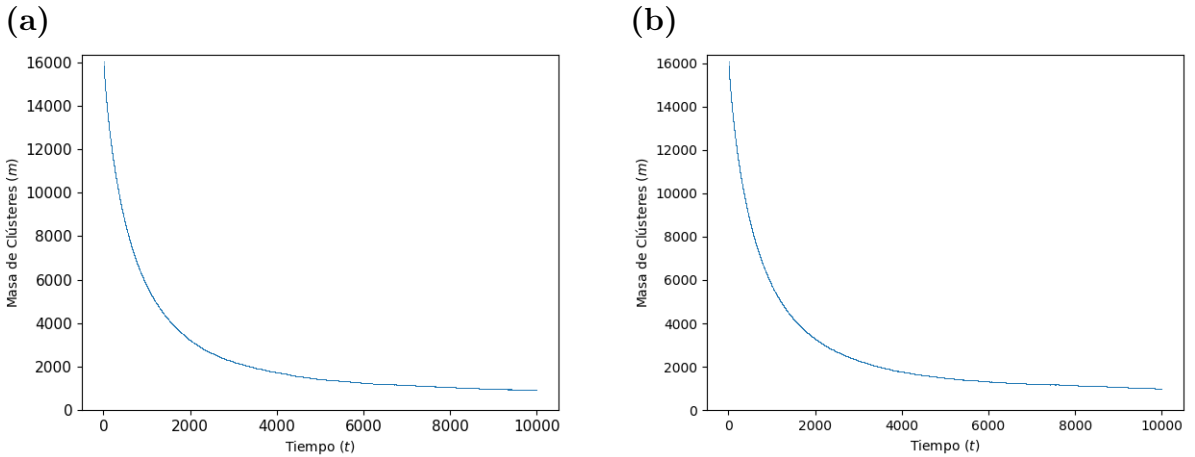


Figura 3.4: Decrecimiento promedio para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.136\bar{6}$ ($N = 16350$ y 16400) (b) desde la condición inicial con todas las partículas reunidas a partir de las evoluciones adaptadas en la Fig. 3.2.

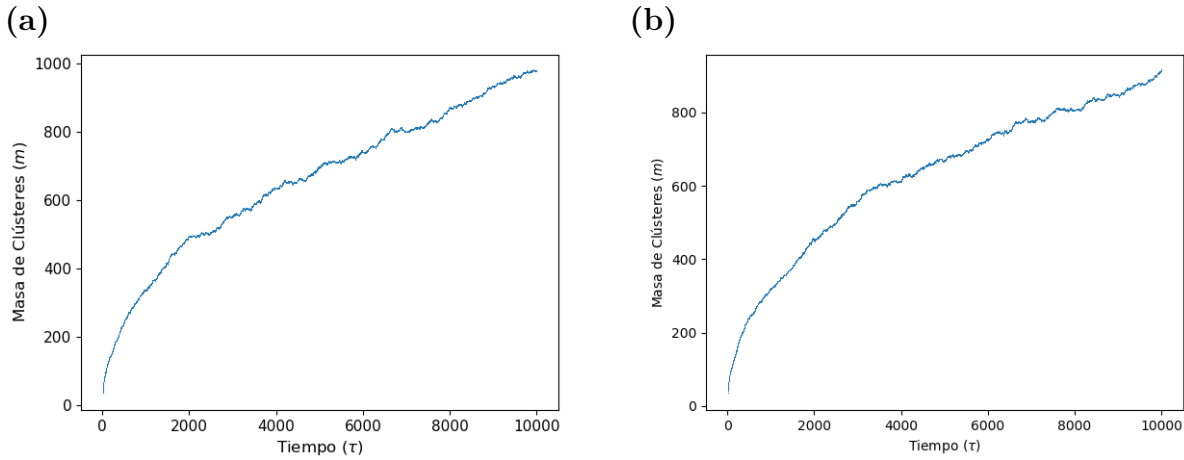


Figura 3.5: Evaporación promedio para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.13\bar{6}$ (b) desde la condición inicial con todas las partículas reunidas a partir de las evoluciones de la Fig. 3.3.

Un aspecto fundamental a la hora de hacer ajustes es que podemos, para cualquier conjunto de datos, usar un polinomio de orden n y con n suficientemente grande podemos hacer coincidir cada punto con dicho polinomio (pensando en el teorema de Taylor). Esto puede ser una ventaja si los datos que tenemos son exactos, pero en otros casos los datos son una muestra con errores propios de la medida o del sistema. En nuestro caso tenemos un sistema aleatorio y ruidoso, por lo que podemos esperar que nuestros datos no coincidan con total exactitud con un ajuste. En estos casos, más parámetros para un modelo que queramos ajustar no son, necesariamente, más representativos del problema. Sumamos a esto que más grados de libertad permitirían ajustar cualquier función a cualquier conjunto de datos. En general buscamos modelos simples, privilegiando aquellos con menos parámetros, e intentamos fijar algunos para eliminar grados de libertad.

Tomando en cuenta esto, y sin saber exactamente que tipo de decrecimiento observamos, podemos hacer algunas adivinanzas iniciales que nos puedan dar una idea de qué ajuste es más apropiado. A simple vista podemos pensar que hay un decrecimiento exponencial por lo rápido que decae al inicio. Sería consistente también con que alcance una masa metaestable, omitiendo que después evapora. El ajuste exponencial que proponemos es:

$$m(t) = (m_i - m_e)e^{-\gamma t} + m_e \quad (3.1)$$

donde m_i es la masa inicial, m_e es la masa metaestable y γ es la constante que determina la velocidad del decrecimiento exponencial.

Con este candidato a solución usamos el algoritmo de Levenberg-Marquardt para encontrar los parámetros de una función dada que den el mejor ajuste. Este algoritmo permite ajustar una serie de i datos a una curva de j parámetros (con $i > j$ para no tener infinitas soluciones que coincidan). A partir de un conjunto de parámetros iniciales calcula las diferencias cuadráticas de los datos con la curva definida por los parámetros, variando los parámetros e iterando hasta conseguir un mínimo en las diferencias cuadráticas. Usamos las librerías de `python` implementadas para este algoritmo de optimización.

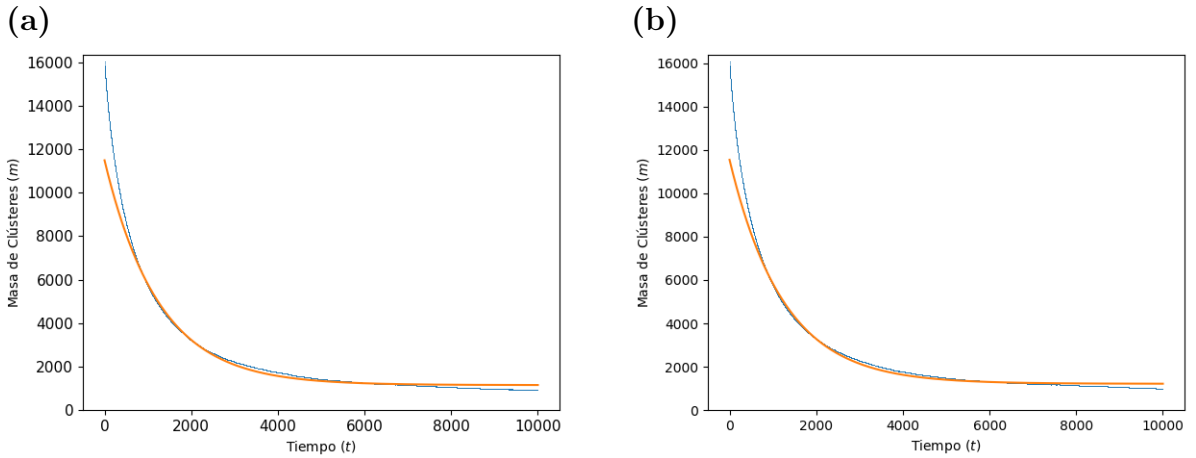


Figura 3.6: Decrecimiento promedio para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.13\bar{6}$ (b) desde la condición inicial con todas las partículas reunidas a partir de las evoluciones de 3.3, acotado a un rango donde se puede hacer el ajuste únicamente al decrecimiento. La curva naranja corresponde al ajuste exponencial de (3.1).

Este método es ampliamente usado para optimizar porque obtiene ajustes confiables en una cantidad aceptable de iteraciones, pero tiene algunas limitaciones, de las cuales algunas tienen directa relación con los ajustes que hicimos y que describiremos a medida que avancemos. La primera limitación que debemos tomar en cuenta para hacer un ajuste con este método es que el algoritmo minimiza las diferencias cuadráticas, por lo que podemos elegir un conjunto de parámetros iniciales que lleven a un mínimo local, obteniendo los parámetros ajustados localmente óptimos. Es útil, por lo tanto, hacer una inspección inicial con parámetros ajustados a mano para usar como parámetros iniciales para el algoritmo.

La Fig. 3.6 muestra los promedios de decrecimiento, al igual que en la Fig. 3.4, pero esta vez los acotamos hasta antes de que empiece a evaporar y agregamos el ajuste exponencial de la ecuación (3.1) para $\phi = 0.13625$ y para $\phi = 0.13\bar{6}$. El ajuste, en naranja, deja los 3 parámetros libres, pero podemos fijar m_e calculando el promedio de la masa en torno a la cual fluctúan antes de evaporar y dejar libres los otros dos parámetros. También podemos fijar m_i al ser una condición inicial, pero dado que esta es artificial, hay una evolución temprana que depende de esta, por lo que no es representativa de la evolución. A pesar de que probamos todos estos casos, ninguno coincide en la forma en como crece y en como satura, por lo que debemos buscar ajustes alternativos. Como la función ajustable no parece ser un polinomio de orden entero ni una exponencial, probamos transformando los datos a escala logarítmica para ver si puede ser una ley de potencias.

Una ley de potencias es una función que se puede escribir de la siguiente manera:

$$f(x) = ax^k \quad (3.2)$$

donde a y k son constantes. Si a esta expresión le tomamos el logaritmo obtenemos:

$$\log(y) = k \log(x) + \log(a)$$

a partir de la cual podemos hacer los cambios de variable $u = \log(x)$; $v = \log(y)$; y $b = \log(a)$. Podemos reescribir la ecuación de la siguiente manera:

$$v = ku + b \tag{3.3}$$

De acuerdo a esta expresión, si cambiamos la escala de un conjunto de datos que siguen una ley de potencias a escala logarítmica veremos una recta. Es mucho más fácil identificar una recta en comparación a una ley de potencias solo con la observación. Tomando en cuenta esto, usamos los promedios de decrecimiento en esta subsección (Fig 3.4) y de evaporación en la siguiente (Fig. 3.5), pasamos los datos a escala logarítmica en ambos ejes y buscamos una ley de potencia a partir de esto.

La ley de potencias que asociamos al decrecimiento es:

$$m(t) = (m_i - m_e)t^\beta + m_e \tag{3.4}$$

similar al ajuste (3.1) y con constantes similares, salvo β . Esta ley de potencias la podemos transformar a una ecuación lineal en escala logarítmica:

$$y = \beta x + d \tag{3.5}$$

con $y = \log(m - m_e)$, $x = \log(t)$ y $d = \log(m_i - m_e)$.

Notamos que, para obtener una recta en la escala logarítmica, es necesario hacer un cambio de variable para m , restándole la masa metaestable. Se pueden elegir distintos métodos para obtener esa masa, como tomar el valor final, o promediar para aquellas dinámicas individuales donde se mantiene metaestable. En este caso optamos por un método distinto a tomar los datos que tenemos. Nuestro interés es ver si tiene un decrecimiento de la forma mostrada en (3.4) sin preocuparnos tanto que en las constantes tengan el sentido que, por definición, deberían tener, como es el caso de m_i y m_e . Optamos por dejar la masa metaestable como parámetro variable para intentar ajustar la forma del decrecimiento.

Para esta parte no utilizamos el método de Levenberg-Marquardt porque no es suficiente para conseguir el mejor exponente para esta ley de potencias debido a que el método pondera de la misma manera todos los puntos. La escala logarítmica hace que, al tener datos equidistantes en el tiempo, estos se acumulen para tiempos más grandes y haya pocos datos al inicio. Por eso, tanto la masa estable (m_e) como el exponente, los ajustamos a mano y verificamos que los parámetros sean apropiados. Usamos los datos de la Fig. 3.4, restamos m_e arbitrario y los graficamos en escala logarítmica hasta obtener una recta. En tal caso, una ley de potencias sería apropiada para el ajuste. La Fig. 3.7 muestra el decrecimiento en escala logarítmica para $\phi = 0.13625$ ($N = 16350$) con $m_e = 350$. Dicho valor para la masa se

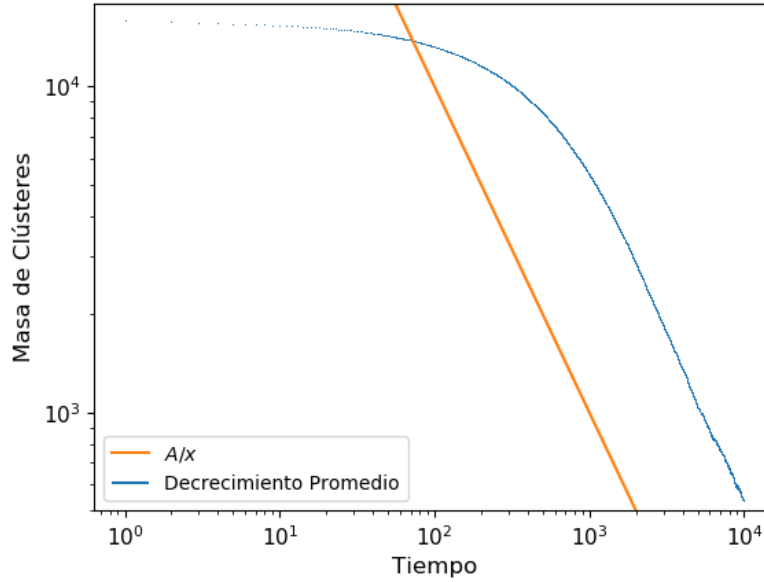


Figura 3.7: Decrecimiento promedio para $\phi = 0.13625$ ($N = 16350$) en escala logarítmica usando (3.5), con $m_e = 350$ para obtener la mejor ley de potencias. Los datos en azul tienen un comportamiento inicial que no corresponde a una recta, pero después de $t = 1000$ si se puede ajustar una ley de potencias. La curva naranja corresponde a una hipérbola ($\beta = -1$), que representa aproximadamente la pendiente de la curva azul.

obtuvo manualmente hasta conseguir que los datos formen la mejor recta posible (dentro de las limitaciones de solo observar).

El exponente β corresponde a la pendiente de la curva, la cual se puede obtener comparando el decrecimiento en el eje x con el eje y . La recta naranja representa $\beta = -1$, que es aproximadamente la relación entre el decrecimiento entre ambos ejes posterior a $t = 1000$. Sabemos que la condición inicial es arbitraria al estar todas las partículas reunidas y al formar un cuadrado, por lo que interpretamos esto como la razón para que solo después de un tiempo se comporte consistentemente como una ley de potencias y descartamos estos datos iniciales. Por otro lado, para que la hipérbola coincida en $t = 0$, el clúster debería tener masa infinita, lo cual no es realista. Tomando en cuenta esto, observamos que la recta naranja es similar al decrecimiento de los datos azules. Esta parte del método se enfoca en conseguir el mejor exponente para la ecuación (3.1), por lo que una vez que lo conseguimos, podemos verificar que funcione bien ajustando con el exponente que encontramos ($\beta = -1$). La Fig. 3.8 muestra el ajuste de (3.6) con el método de Levenberg-Marquardt en escala normal y logarítmica.

$$m(t) = \frac{A}{t} + m_e \tag{3.6}$$

con los parámetros ajustables para $\phi = 0.13625$:

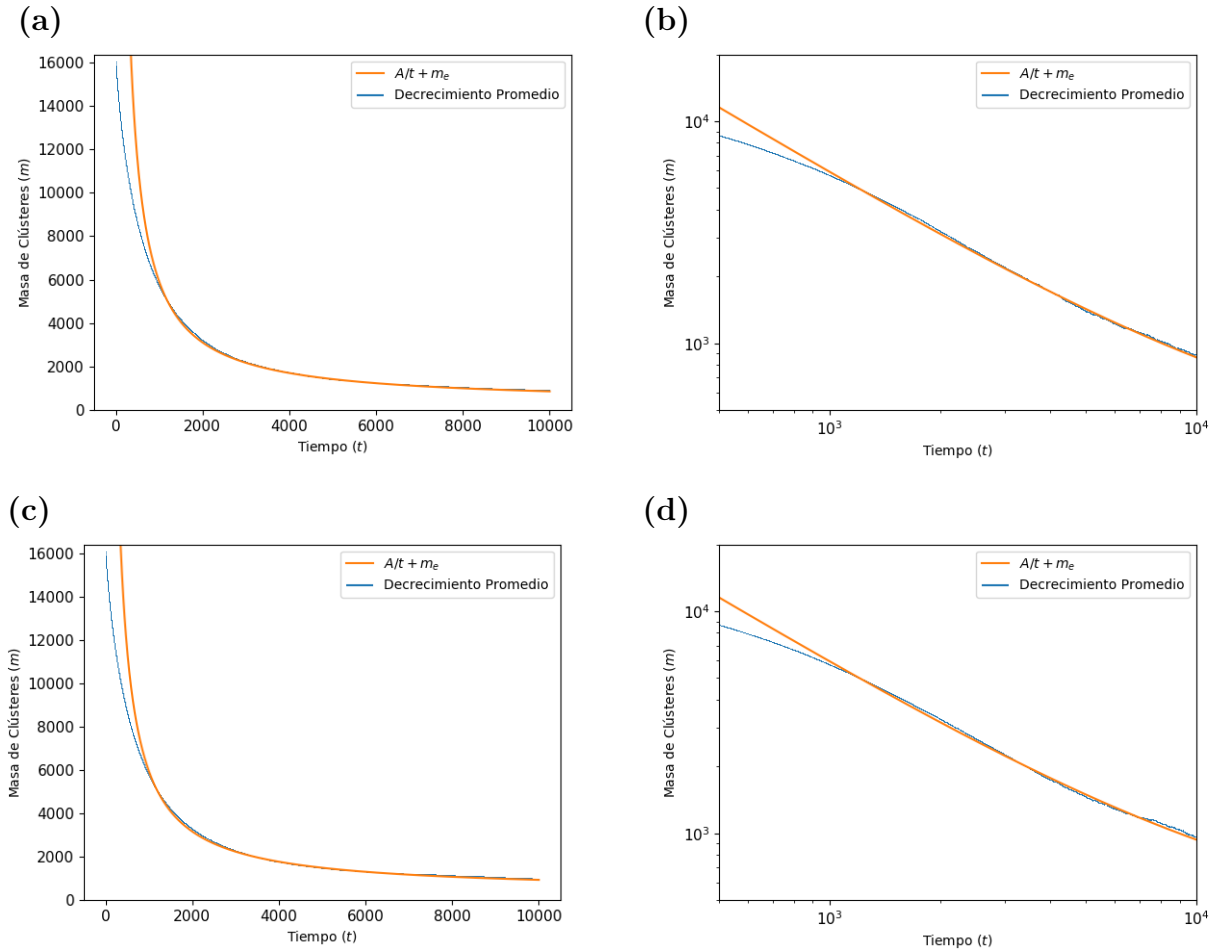


Figura 3.8: Decrecimiento promedio en escala lineal y logarítmica para $\phi = 0.13625$ (a) (b) y $0.13\bar{6}$ (c) (d). Los datos en azul y en naranja está el ajuste hiperbólico (3.6) con los parámetros de (3.7) para $\phi = 0.13625$ y (3.8) para $\phi = 0.13\bar{6}$. Notamos que en ambos casos la evolución temprana difiere del modelo, lo cual asociamos a que la condición inicial es artificial y que la masa inicial debería ser infinita para la función hiperbólica.

$$\begin{aligned}
 A &= 5.626 \times 10^6 \pm 2 \times 10^3 \\
 m_e &= 301 \pm 0.7
 \end{aligned}
 \tag{3.7}$$

y para $\phi = 0.13\bar{6}$:

$$\begin{aligned}
 A &= 5.581 \times 10^6 \pm 2 \times 10^3 \\
 m_e &= 378 \pm 0.8
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

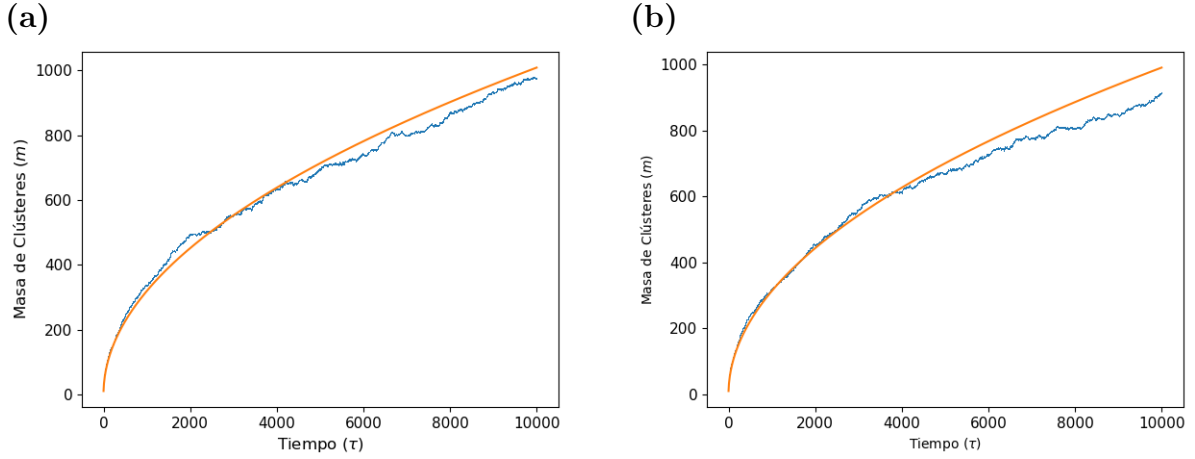


Figura 3.9: Evaporación promedio para $\phi = 0.13625$ (a) y $0.13\bar{6}$ (b) desde la condición inicial con todas las partículas reunidas a partir de las evoluciones de 3.2, acotado a un rango donde se puede hacer el ajuste únicamente a la evaporación. La curva naranja corresponde al ajuste de (3.9).

3.1.3. Ajuste para la Evaporación

Por otra parte, observamos la evaporación promedio de la Fig. 3.5 y podemos intentar ajustar a una función raíz cuadrada. El ajuste que proponemos es:

$$m(\tau) = c\sqrt{\tau} \quad (3.9)$$

donde $\tau = t_e - t$ representa el tiempo invertido desde la evaporación y c es una constante ajustable.

Usando el algoritmo de Levenberg-Marquardt obtuvimos el ajuste (3.9) para las dos densidades y graficamos los datos en conjunto con el ajuste en la Fig. 3.9, observando que este ajuste parece ser cercano, pero podemos intentar mejorarlo similar al de decrecimiento (sección 3.1.2) buscando una ley de potencia mirando los datos en escala logarítmica.

Para la evaporación planteamos que el decrecimiento $\bar{m}(t)$ estará dado por la siguiente ley de potencias:

$$\bar{m}(\tau) = C(\tau + t_0)^\eta \quad (3.10)$$

donde τ es el tiempo invertido, al igual que en (3.9), t_0 es un tiempo de desfase al considerar que definimos la evaporación de un clúster cuando baja de una masa umbral, por lo que el tiempo de evaporación (t_e) no es completamente preciso, y η es el exponente de la ley de potencias. Destacamos que, si $\eta = 0.5$ y omitimos t_0 , este ajuste es idéntico a (3.9), y, considerando que ese ajuste no era tan lejano, esperamos que η no sea muy distinto a 0.5. La ecuación para la escala logarítmica es:

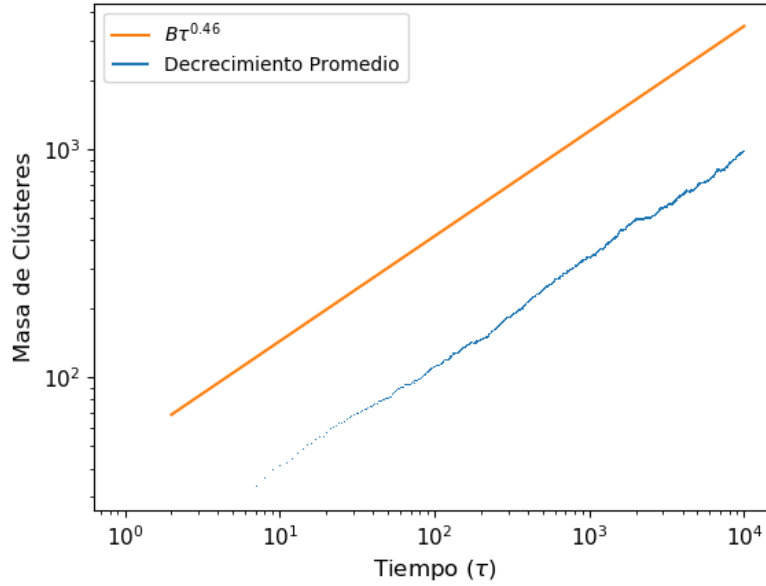


Figura 3.10: Evaporación promedio para $\phi = 0.13625$ ($N = 16350$) en escala logarítmica usando (3.11), con $t_0 = 5$ para obtener la mejor ley de potencias. La curva naranja, con una pendiente $\eta = 0.46$ tiene la pendiente más próxima a la curva azul.

$$\bar{y} = \eta \bar{x} + c \quad (3.11)$$

donde $\bar{y} = \log(\bar{m})$, $\bar{x} = \log(\tau + t_0)$ y $c = \log(C)$. El parámetro t_0 es importante para que en la escala logarítmica observemos una recta y lo ajustamos a mano similar a m_e en el decrecimiento.

En la Fig. 3.10 observamos la evaporación promedio en escala logarítmica en azul, con $t_0 = 5$, para $\phi = 0.13625$ ($N = 16350$). La curva naranja tiene la pendiente $\eta = 0.46$ más cercana a la curva azul. Con el mismo análisis para los datos de $\phi = 0.13\bar{6}$ ($N = 16400$), $t_0 = 6$ nos entrega la mejor recta y la pendiente que mejor coincide es $\eta = 0.469$.

Encontrado el mejor exponente, podemos usar el ajuste de (3.10) con el exponente fijo. La Fig. 3.11 muestra la evaporación promedio en escala lineal y logarítmica con el ajuste en ley de potencias con los exponentes para cada caso, que no son idénticos. El único parámetro ajustable es C . Los valores de los parámetros corresponden, para $\phi = 0.13625$ ($N = 16350$):

$$\begin{aligned} \eta &= 0.46 \pm 0.01 \\ t_0 &= 5 \pm 2 \\ C &= 13.89 \pm 0.005 \end{aligned} \quad (3.12)$$

y para $\phi = 0.13\bar{6}$ ($N = 16400$):

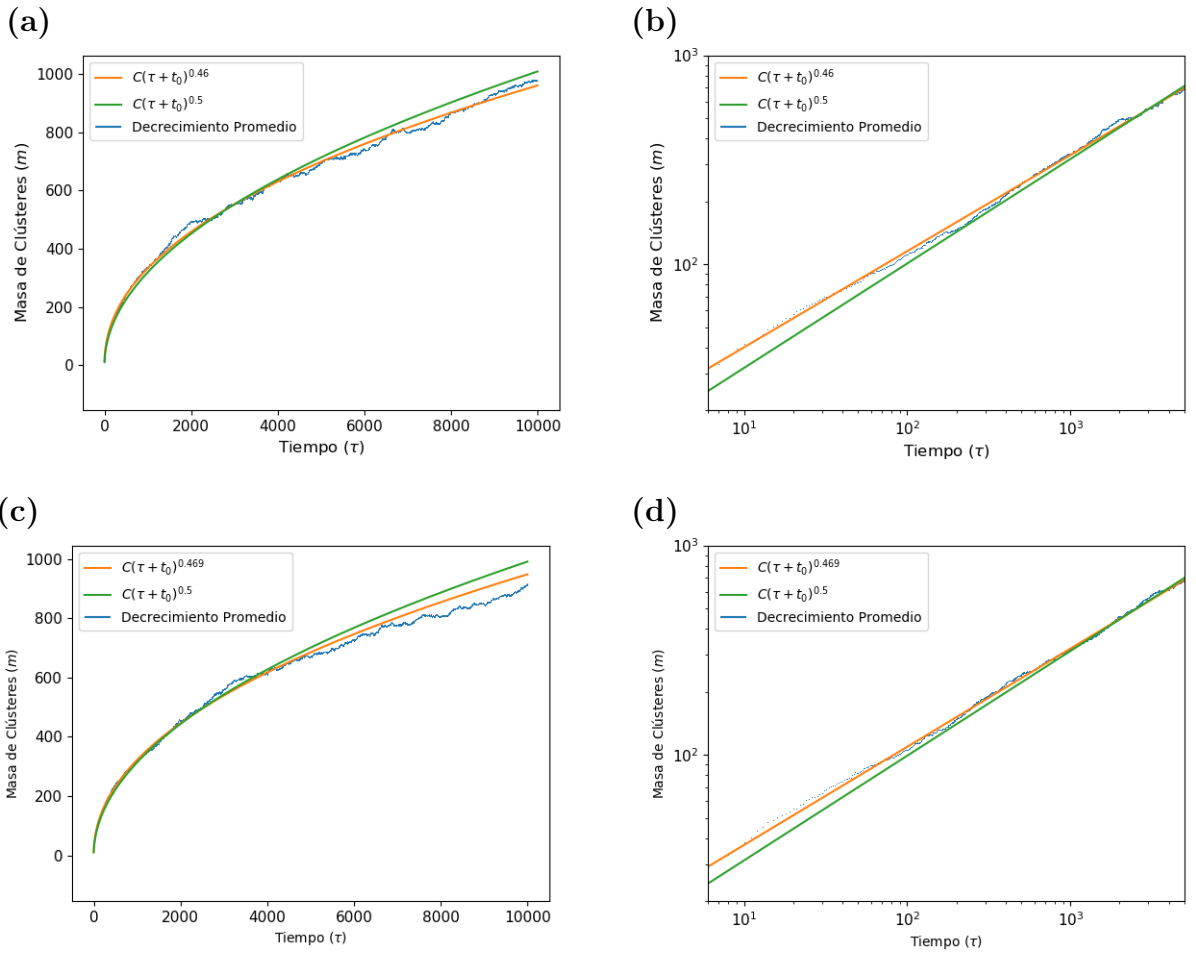


Figura 3.11: Decrecimiento promedio en escala lineal y logarítmica para $\phi = 0.13625$ (a) (b) y $0.13\bar{6}$ (c) (d). Los datos en azul y en naranja está la ley de potencias (3.10) con los parámetros de (3.12) para $\phi = 0.13625$ y (3.13) para $\phi = 0.13\bar{6}$.

$$\begin{aligned}
\eta &= 0.469 \pm 0.01 \\
t_0 &= 6 \pm 2 \\
C &= 12.61 \pm 0.06
\end{aligned}
\tag{3.13}$$

Agregamos en la Fig. 3.11 el ajuste con $\eta = 0.5$ como referencia. Este ajuste es ligeramente distinto al ajuste con raíz de (3.9) porque tenemos un desplazamiento en el eje del tiempo dado por t_0 . En este caso se nota mejor que el ajuste con raíz no coincide del todo bien en los primeros puntos, que es lo que quisimos abordar haciendo el análisis en escala logarítmica.

3.2. Dinámica de Crecimiento

En esta sección estudiamos la dinámica de crecimiento de un clúster para los parámetros en los que sabemos que es completamente estable, es decir, por sobre la transición espinodal de la sección 2.3. Para estudiarla nos concentramos, por simplicidad, solo en los casos donde hay solo un clúster, por lo que buscamos aquellos donde se forma un único clúster usando una condición inicial que lo favorezca, descartando los casos en los que se forma más de uno. Elegimos la condición inicial en base a lo que observamos en el capítulo 2, en particular la semilla de nucleación, ya que de la misma manera que logramos que se formara un clúster cuando no era el estado más estable, podemos facilitar que crezca uno, reduciendo la probabilidad de que se formen otros. Por otro lado, evitamos tener que esperar a que se forme un clúster espontáneamente. Para esta sección nos centraremos únicamente en $\alpha = 0.06$ y variamos la cantidad de partículas (N).

3.2.1. Crecimiento desde una Semilla de Nucleación

Para estudiar la dinámica de crecimiento de un clúster es conveniente obtener uno sin tener que esperar a que el sistema forme espontáneamente un núcleo con un radio mayor al radio crítico. Para ello utilizamos una semilla de nucleación que favorezca el crecimiento. El primer paso es obtener para qué masa de semilla una gran cantidad de estas crecen, por lo que buscamos la masa crítica de una forma menos prolija que en la sección 2.4.2: buscamos la masa más cercana a que la mitad de las semillas crezcan con simulaciones muy cortas. Esto permite que podamos seguir el crecimiento desde una masa pequeña sin tener que descartar demasiados casos donde no se forma un clúster. Es útil que, para estos casos tan lejanos a la transición de coexistencia, los rangos de masas a explorar sean muy cortos y no es necesario hacer simulaciones largas porque las semillas que crecen se diferencian rápidamente de las que no, por lo que se hace mucho más sencilla la exploración que cuando buscamos los radios críticos.

Una vez que estimamos la masa crítica obtenemos más simulaciones cortas para la misma masa con nuevas semillas para obtener aproximadamente 100 casos que crezcan (con 200 en

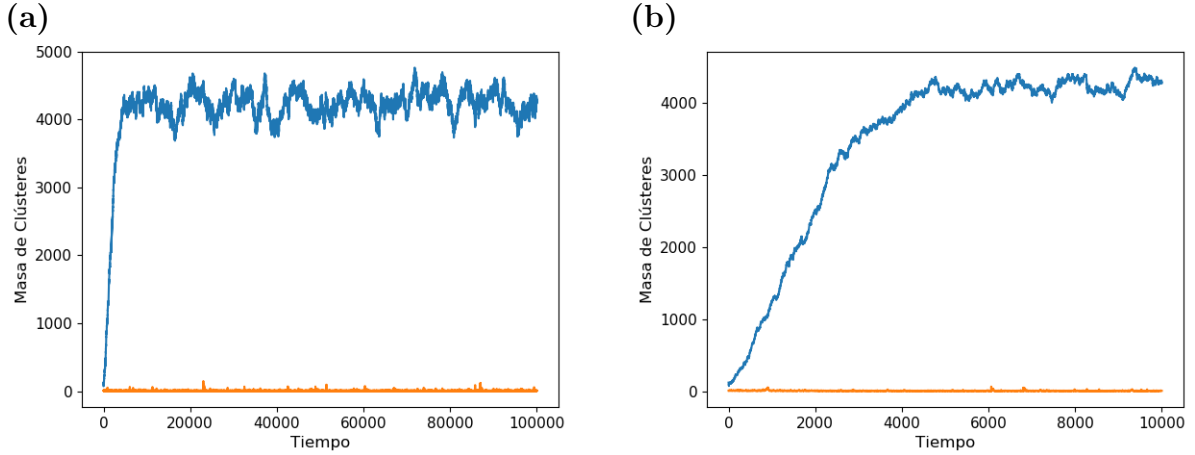


Figura 3.12: Evolución temporal de la masa de los dos clústeres más grandes para $N = 19000$ partículas con $\alpha = 0.06$. Graficamos el segundo clúster más grande para verificar que no haya más de uno. (a) es la evolución completa hasta $t = 10^5$, mientras que (b) está cortada en $t = 10^4$ para apreciar la evolución inicial. En ambos casos se aprecia que ningún clúster (aparte del más grande) alcanza una masa significativa que pueda afectar la evolución temporal.

la masa crítica deberíamos obtener la mitad que efectivamente crezcan). Posteriormente aumentamos la estadística al doble para disminuir el ruido. Las razones para esto se explican en la sección 3.2.3, pero usamos todos los datos desde esta parte. Luego las observamos individualmente para identificar solo aquellas que crecen. Para estas semillas corremos simulaciones muy largas ($t = 10^5$), de manera que podamos observar todo el crecimiento y la saturación en torno a una masa estable. Escogimos un tiempo de simulación largo porque es importante comprobar que alcanza un estado estacionario, independiente de que sea muy fluctuante, y asegurar que no estamos omitiendo parte de la evolución. Estudiamos el rango de partículas $N = [18000, 22000]$ con una diferencia de 1000 partículas cada vez para $\alpha = 0.06$. Este rango es equivalente a $\phi = [0.15, 0.18\bar{3}]$. En la Fig. 3.12 observamos un ejemplo con $N = 19000$ partículas donde notamos que el crecimiento ocurre en un tiempo corto comparado con la simulación total para asegurar que el sistema saturó completamente. Luego del crecimiento tenemos fluctuaciones en torno a una masa de saturación, la cual podemos calcular promediando la masa en el tiempo para esta parte de la evolución temporal. Notamos que esta masa, a la que también llamaremos m_{sat} es similar a la capacidad de carga K del modelo logístico (3.16) y la calculamos promediando la masa en la que fluctúa después de que deja de crecer hasta el final $t = [2 \times 10^4, 10^5]$. Agregamos la masa del segundo clúster más grande para verificar que no se forma ningún clúster de tamaño considerable que pueda alterar el crecimiento del más grande.

En la parte preliminar de obtener la masa crítica aproximada notamos que no disminuye significativamente a medida que aumentamos la cantidad de partículas. Esto contrasta con que, al mirar las evoluciones que evaporan, espontáneamente se vuelven a formar en algunos casos y mientras más partículas tenemos, ocurre más a menudo y antes. Esto muestra que, aunque la separación sea lo más estable por mucho y se forme un clúster rápidamente, las fluctuaciones del sistema permiten que un núcleo se evapore y tengamos un estado homogéneo ligeramente metaestable. Al ser un sistema fuera del equilibrio muy fluctuante, los límites de

estabilidad, metaestabilidad e inestabilidad no son tan claros y dependen del estado en el que se encuentra inicialmente, es decir, tiene memoria. Como lo mencionamos previamente en la sección 2.4.4, pensar en estudiar el límite $m_c \rightarrow 0$ no es tan claro debido a que al disminuir el tamaño de la semilla demasiado, esta se puede evaporar por lo pequeña que es y porque no podemos diferenciarla del bulto.

Para cada cantidad de partículas obtuvimos aproximadamente 200 casos en donde crecían las semillas y sus respectivas evoluciones hasta tiempos largos. En la Fig. 3.13 observamos algunos casos obtuvimos que otros clústeres se formaban espontáneamente mientras aún crecía el primero. Mientras más partículas tenemos, más probable que ocurra, pero mientras más grande es el clúster, menor probabilidad hay de que se forme otro. Estos casos los descartamos, aunque puede ser interesante estudiar en detalle la interacción entre dos clústeres crecientes. Observando los casos descartados podemos notar a grandes rasgos que, a pesar de que haya más de un clúster al inicio, los más pequeños se evaporarán y el clúster que quede alcanza aproximadamente una masa estable que depende de la cantidad de partículas. Si los dos clústeres más grandes tienen masas similares el proceso puede tardar bastante, pero, en los casos observados, ocurre de todas formas. Dos o más clústeres crecen simultáneamente hasta que entre todos alcanzan aproximadamente la masa estable, luego fluctúan un poco, los pequeños decrecen lentamente hasta un momento en donde aceleran el decrecimiento. Cuando esto último ocurre, el clúster más grande crecerá a la tasa usual hasta saturar. La fusión entre dos clústeres es muy rara, pero puede suceder. Esto puede deberse a que los clústeres no se desplazan mucho a través del espacio por el tipo de modelo, en cambio, por difusión un clúster grande puede ganar más partículas que uno pequeño, por lo que dos clústeres tienen que estar muy cerca para llegar a fundirse. De estas observaciones quedan pendiente muchas cosas interesantes por estudiar: la forma en la que las partículas migran de un clúster a otro; como cambia la densidad de la fase gaseosa; ¿las dinámicas de los clústeres simultáneos siguen la misma dinámica de un único clúster o se ven afectados por competir por partículas para crecer?; obtener la probabilidad de que se forme un clúster en función de la densidad de la fase gaseosa, entre otros. Optamos por centrarnos en la dinámica de un único clúster para evitar las complicaciones asociadas a estas preguntas, pero una vez esté terminado, se podría ampliar el estudio de la dinámica de más de un clúster.

Una vez tenemos seleccionados los aproximadamente 200 casos donde la semilla crece desde su condición inicial y no se forman clústeres adicionales que puedan alterar el crecimiento, promediamos las evoluciones temporales. Cada caso por sí solo es muy ruidoso y aleatorio para ajustar cualquier modelo, por lo que nos valemos del promedio para capturar el comportamiento general. En la Fig. 3.14 mostramos el caso para $N = 18000$ partículas ($\phi = 0.15$) con $\alpha = 0.06$, por sobre la transición espinodal, donde promediamos alrededor de 200 casos de semillas que crecieron. Notamos que en la evolución temporal promedio la masa del clúster (único) tiene un crecimiento acelerado al inicio, se estabiliza a la mitad y después desacelera al final hasta saturar. Esta forma parece ser una función sigmoídea, familia de funciones características para muchos procesos naturales, como el crecimiento poblacional, equilibrios químicos, propagación de enfermedades o curvas de aprendizaje, entre otros. Usamos el modelo logístico para intentar ajustar nuestro crecimiento del clúster y, entendiendo su origen y explicación, obtuvimos un nuevo ajuste satisfactorio para el fenómeno que estamos estudiando.

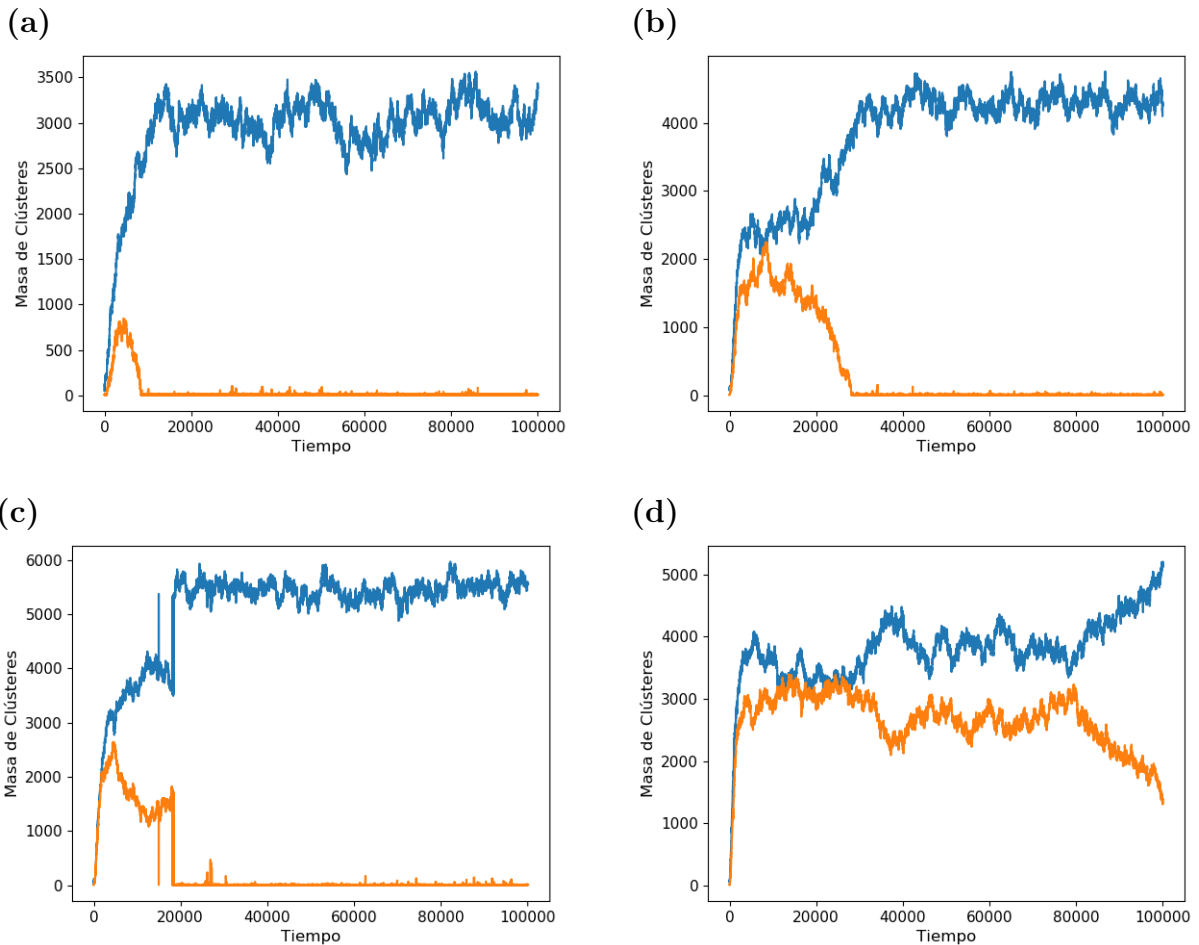


Figura 3.13: Ejemplos de evolución temporal de la masa de los dos clústeres más grandes para $N = 18000$ (a), 19000 (b), 20000 (c) y 21000 (d) con $\alpha = 0.06$. Estos casos tienen un clúster no despreciable en parte de la evolución temporal, lo que afecta el crecimiento del más grande. A pesar de que son fenómenos interesantes, como competir por partículas para seguir creciendo, fusiones de clústeres o coexistencia que se puede extender por tiempos largos, los omitimos para este estudio para concentrarnos en el crecimiento de un único clúster. Cada caso afecta de distinta manera el crecimiento del más grande, por lo que ensuciarían la medida si no los descartamos.

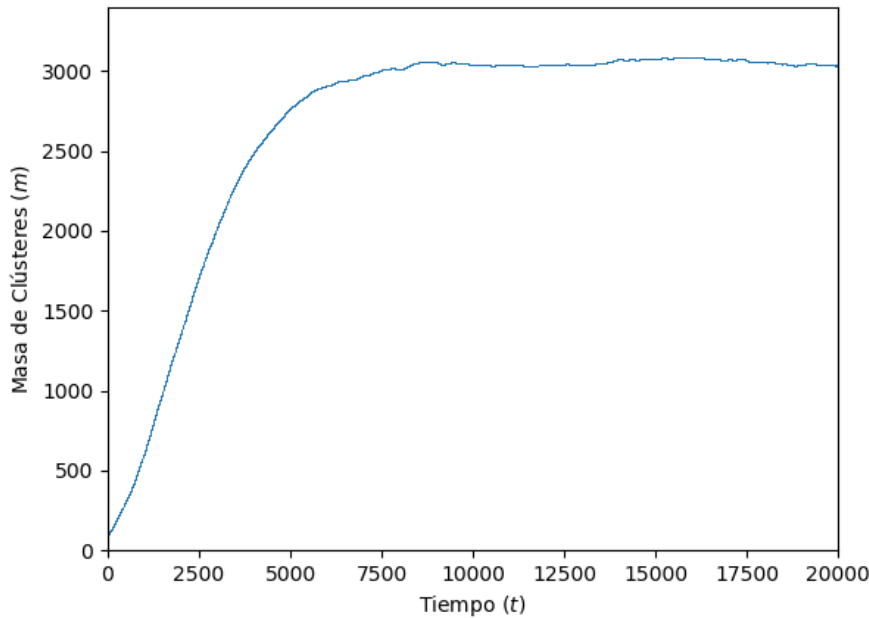


Figura 3.14: Evolución temporal promedio de clúster más grande para $N = 18000$ con $\alpha = 0.06$ y alrededor de 200 realizaciones. Vemos un crecimiento muy rapido al inicio que se estabiliza y luego se ralentiza hasta alcanzar una masa estable.

3.2.2. Crecimiento Poblacional y Modelo Logístico

En el estudio del crecimiento de poblaciones existen algunas herramientas matemáticas que pueden ser útiles para estudiar el crecimiento de nuestro clúster. Para ello explicaremos las características simples de este y cómo se aplica el modelo logístico. Entendiendo el proceso de modelamiento, usamos el modelo para contrastar nuestros resultados y planteamos un método alternativo que nos permita explicar nuestros resultados.

Un tipo de organismos, en teoría, podría ocupar todo el planeta si sólo consideramos que se reproducen. A pesar de que los seres humanos ocupen distintos lugares del planeta no esperamos que en las condiciones actuales lleguemos a ocupar cada fracción del planeta. Por ejemplo, en un desierto o en un glaciar la raza humana no proliferaría naturalmente y aun con las capacidades actuales no crecería suficientemente rápido. El hecho de que no hayamos repletado el planeta entero y que no podamos ocupar completamente entornos hostiles se debe a que no solo la reproducción influye en el crecimiento de la población. Esto se aplica para cualquier organismo. Esencialmente, los recursos limitados de los que dispone cualquier ser vivo en cualquier entorno limitan su crecimiento.

Suponiendo que un tipo de organismo tiene una cantidad ilimitada de recursos, por ejemplo, una bacteria en un matraz con nutrientes ilimitados, puede duplicar su población cada cierto tiempo ya que se reproduce por división. Este comportamiento se describe con la ecuación diferencial:

$$\frac{dM}{dt} = rM \quad (3.14)$$

donde M es el tamaño de la población y r es la tasa de aumento de la población. La variación de la población en el tiempo depende del tamaño de la población, ya que aumenta por reproducción, y r constante positivo representa la cantidad ilimitada de recursos. La solución a la ecuación diferencial (3.14) es proporcional una exponencial $M(t) \propto e^{rt}$.

El crecimiento exponencial representa una cantidad ilimitada de recursos, lo cual no es realista, pero si la cantidad de recursos disponibles en comparación con el tamaño de la población es muy grande, observaremos un crecimiento exponencial. Cuando M aún es pequeño, el crecimiento de una población puede ser exponencial, pero cuando alcanza un tamaño considerable, el crecimiento desacelera por los recursos limitados hasta alcanzar un equilibrio, cuando la población consume exactamente los recursos que dispone. Para modelar este comportamiento tenemos la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dM}{dt} = rM \left(1 - \frac{M}{K}\right) \quad (3.15)$$

donde K es la capacidad de carga o la capacidad máxima del entorno para soportar una población de individuos. Para el límite $M \rightarrow 0$ recuperamos la ecuación 3.14 y para el límite $M \rightarrow K$, cuando la población se acerca a la capacidad máxima del sistema, la variación de la población ($\frac{dM}{dt}$) es 0, es decir, la población se estabiliza. La solución a esta ecuación es la función logística:

$$M(t) = \frac{K}{1 + \frac{(K-M_0)}{M_0} e^{-rt}} \quad (3.16)$$

donde $M_0 = M(0)$ es la condición inicial. Este modelo puede representar la dinámica del crecimiento de una población de una forma más completa y realista pero aún puede haber muchos factores adicionales que influyen, como la variación de los recursos disponibles, la interacción con otras especies o la competencia por los recursos limitados, entre otros. Entendiendo el modelo, su origen y su explicación, intentamos relacionarlo con el crecimiento de nuestro clúster.

Como observamos en el crecimiento promedio del clúster en la Fig. 3.14, el crecimiento acelerado al inicio, que satura al final es similar al comportamiento de la función logística 3.16. Usamos, por lo tanto, dicha función, con su respectivos parámetros ajustables. La Fig. 3.15 muestra los datos del crecimiento promedio de la Fig. 3.14 para $N = 19000$, además de $N = 18000$ y $N = 20000$, donde M_0 podemos fijarla con la condición inicial y K es la masa estable del clúster. Si bien M_0 es la condición inicial, la semilla de nucleación es artificial por lo que existe un comportamiento temprano que depende de esta condición, por tanto, podemos dejar este parámetro libre para que ajuste mejor. K lo obtuvimos promediando la masa entre $t = [2 \times 10^4, 10^5]$, posterior a la estabilización del clúster.

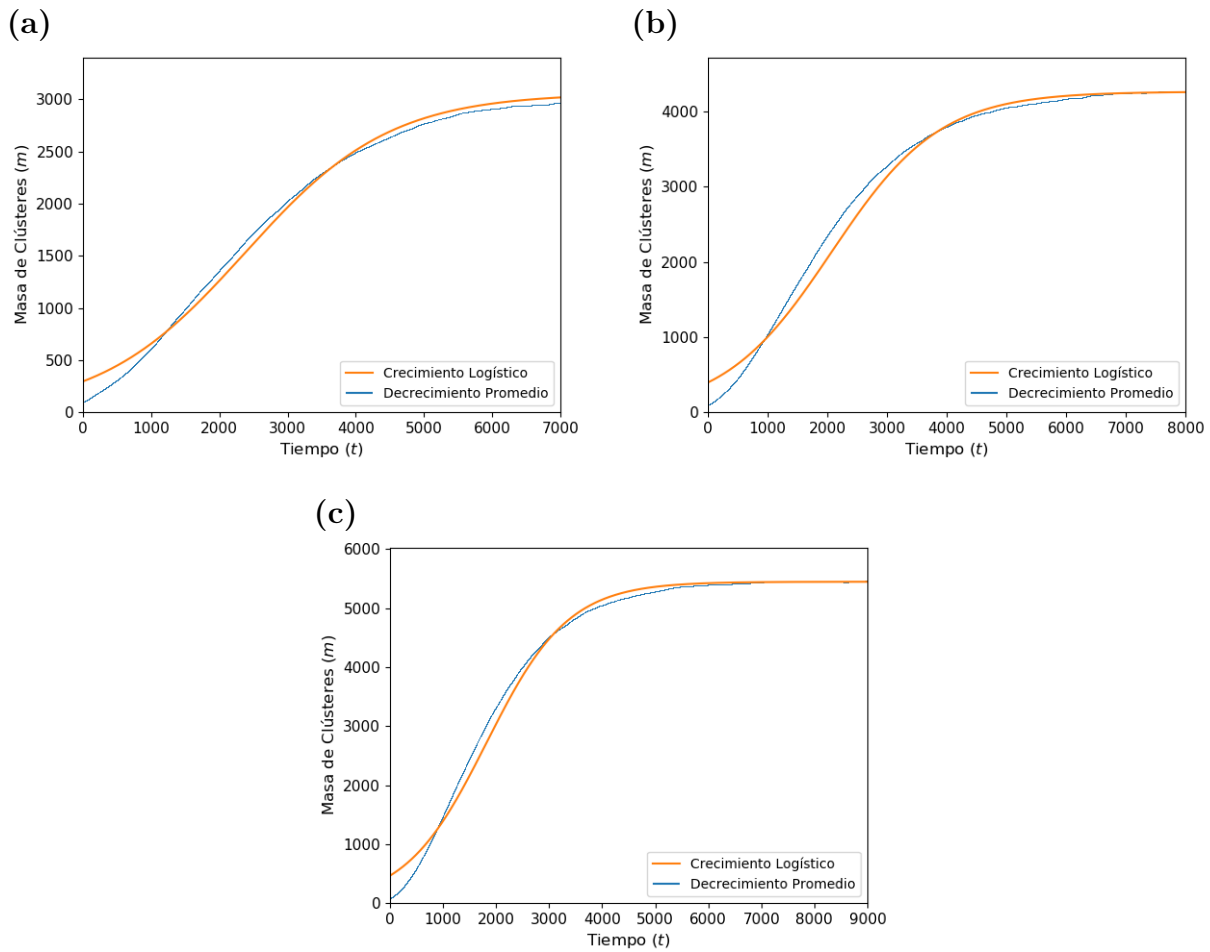


Figura 3.15: Evolución temporal promedio del clúster más grande para $N = 18000$ (a), 19000 (b) y 20000 (c) ajustado a la función logística. Observamos que los ajustes, en naranja, difieren considerablemente con la evolución de nuestro sistema.

Notamos en la Fig. 3.15 que el ajuste difiere notablemente en la forma en que crece. A pesar de que podemos dejar libre el parámetro K para ver si el comportamiento es al menos similar a la función logística, esto no ocurre, por lo que necesitamos mejorar el ajuste. Algunas opciones que tenemos para hacerlo es buscar una función distinta que coincida mejor, o hacer un modelo teórico para obtener una ecuación diferencial, resolverla y usar la solución como ajuste. Usamos una estrategia distinta, ya que buscar alguna función exótica que coincida con los datos puede depender bastante de la suerte, ya que los modelos más intuitivos y simples no modelan bien, y observar el comportamiento del sistema para pensar un modelo teórico que nos entregue una ecuación diferencial cuya solución coincida es, por una parte, más complejo al intentar sintetizar la dinámica ruidosa que observamos, y, por otra parte, esperar tener un poco de suerte, similar a usar una función exótica. Por estas razones optamos por una metodología alternativa que se basa en los datos obtenidos para estimar una ecuación diferencial, resolverla y ajustar la solución a nuestros datos.

3.2.3. Ecuación de Crecimiento del Clúster

En la sección anterior utilizamos el modelo logístico para intentar ajustar nuestros datos, pero el resultado no fue óptimo. A pesar de que no nos sirviera directamente, nos ayudó como punto de partida. Entendiendo que el origen del modelo es una ecuación diferencial que representa el crecimiento de una población, podemos buscar una ecuación diferencial que explique el comportamiento de nuestro modelo. Intentar armar un modelo teórico que justifique nuestro modelo puede ser un poco complejo, ya que requiere observar como crece cada clúster individualmente, los cuales tienen un comportamiento bastante ruidoso. Probamos otro enfoque para obtener una ecuación diferencial a partir de los datos. Nuestros datos son la evolución temporal promedio de un clúster, es decir, la masa en función del tiempo $m(t)$. A partir de esto podemos calcular la derivada numérica, y luego graficar la variación de la masa, es decir, la derivada numérica mencionada, en función de la masa. Con esto obtuvimos una ecuación de la forma:

$$\frac{dm}{dt} = f(m) \quad (3.17)$$

donde $f(m)$ es la derivada numérica calculada. Esta función puede ser ajustable a una función conocida o una combinación de varias, pudiendo tener una ecuación diferencial con solución analítica que nos permita resolver directamente para $m(t)$, pero no necesariamente será así. Si la ecuación no tiene solución analítica, podemos calcularla numéricamente. Por otro lado, es posible que no encontremos una solución que ajuste bien a la derivada. De la Fig. 3.14 esperamos que la derivada no sea especialmente extraña, así que encontrar un ajuste razonablemente bueno puede depender más de cómo calculemos la derivada y de que hagamos un tratamiento previo a los datos para que el ruido no afecte un ajuste posible. A pesar de esto, podríamos llegar a la conclusión de que no hay un ajuste apropiado a la derivada, por lo que sería necesario buscar otra opción.

Como el sistema es muy ruidoso, cada evolución por si sola difiere bastante con otras. El promedio nos permite intentar capturar el comportamiento general, pero dependiendo de

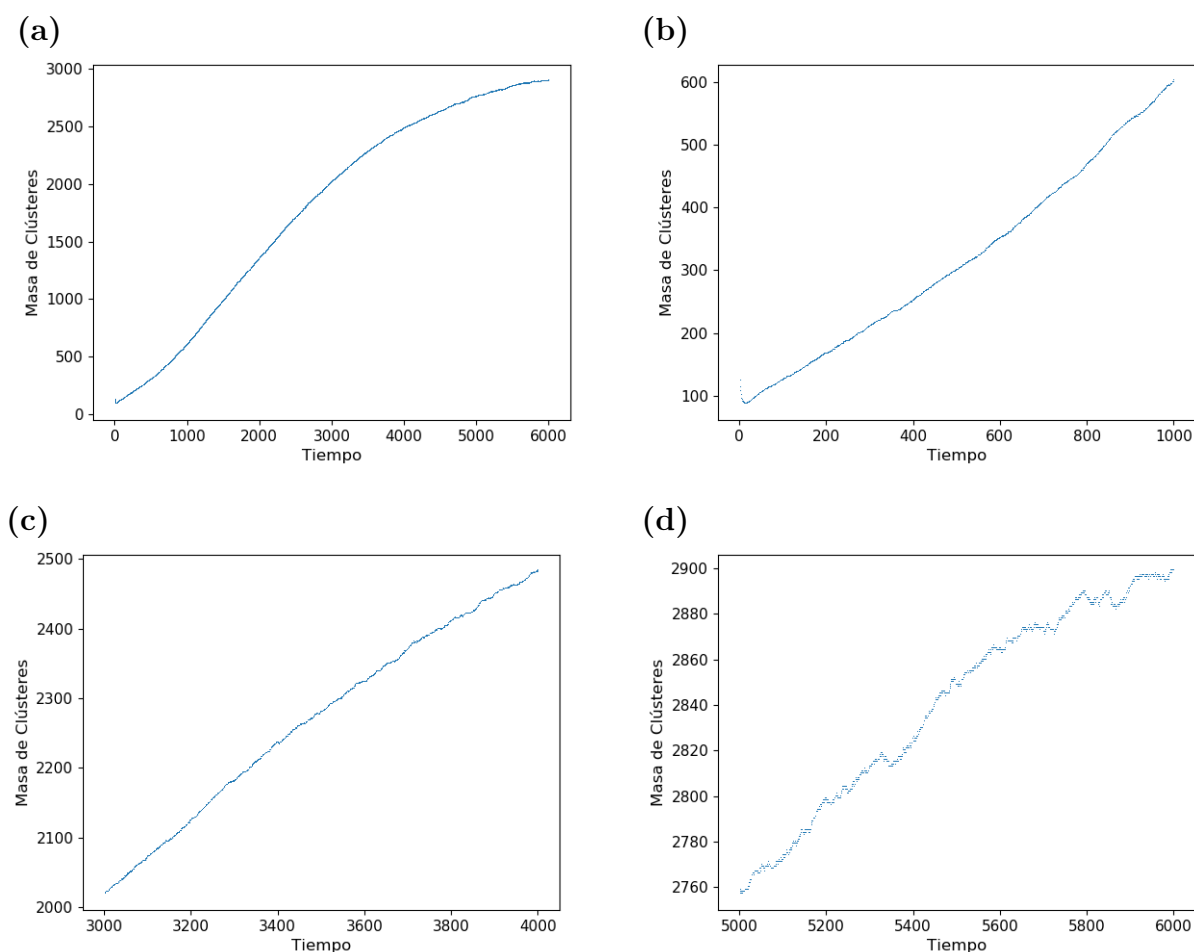


Figura 3.16: Evolución temporal promedio del clúster más grande para $N = 18000$. (a) abarca el rango del crecimiento del clúster. (b) se enfoca en el inicio, donde observamos algunas fluctuaciones donde la pendiente podría ser negativa. (c) es de una sección intermedia donde se ve un crecimiento casi constante. (d) muestra cómo, cerca de la saturación, incluso el promedio es muy ruidoso y alcanza pendientes negativas.

la cantidad de evoluciones promediadas va a reflejar parte del comportamiento aleatorio. Como lo mencionamos anteriormente, inicialmente usamos 100 casos aproximadamente para calcular un promedio, pero luego los duplicamos para que el promedio sea más representativo y menos ruidoso. Aunque agregar más estadística mejora los resultados, aún observamos muchas variaciones. Nos interesa evitar que la derivada numérica tome valores negativos debido al ruido durante el crecimiento, ya que no sería representativo de este. Podemos observar casos en los que obtendríamos una derivada negativa al hacer un acercamiento a la evolución temporal en la Fig. 3.16, sobre todo en la (d), asociada a cuando la curva empieza a saturar. Aunque calculáramos una derivada más elaborada tomando pasos adelante y atrás, necesitamos suavizar la curva.

Tomamos la evolución promedio de la Fig. 3.16 y suavizamos la curva con el filtro de Savitzky–Golay implementado en la librería `scipy` de `python` (`scipy.signal.savgol_filter`). La suavización es una técnica que sirve para eliminar el ruido de una serie de datos para revelar características importantes (ocultas por el ruido), rellenar datos faltantes o hacer un

pronóstico de resultados. El filtro Savitzky–Golay es un filtro digital muy utilizado cuya ventaja principal es la preservación de características de la distribución inicial, como mínimos y máximos relativos, o el ancho de estos. Este método utiliza una ventana de datos en torno a un punto para hacer la suavización, por lo que es importante elegir la ventana de suavización suficientemente grande para corregir lo ruidoso y suficientemente pequeña en comparación a los datos que queremos observar.

Hay algunas etapas de la evolución que suelen ser más ruidosas, por lo tanto, es necesario revisarlas al definir el rango que vale la pena trabajar. Notamos que, cuando el clúster está alcanzando la masa de saturación, el crecimiento neto, en comparación con las fluctuaciones empieza a ser muy pequeño, incluso despreciable, por lo que no vale la pena suavizar o tomar en cuenta la suavización cuando está saturando. Dependiendo de la cantidad de partículas que tenga el sistema la masa de saturación es distinta, por lo que el rango de tiempo en el que vale la pena suavizar es distinto. Por otro lado la curva se vuelve más inclinada (aumenta la pendiente) para mayores densidades. Esto provoca, indirectamente, que las curvas sean menos ruidosas en comparación a la tasa de crecimiento. Es por esto que, dependiendo de la cantidad de partículas, usamos distintos rangos para suavizar y una ventana distinta.

En la Fig. 3.17 observamos el mismo caso que en la Fig. 3.16 con $N = 18000$ partículas, usando una ventana de suavización $v_s = 501$. El valor para la ventana es impar porque representa el rango completo incluyendo el punto en torno al cual se suaviza. Por otro lado, el tiempo hasta el cual hemos suavizado es más grande que el que mostramos en la figura para que los puntos finales usen una ventana simétrica, pero hemos cortado hasta donde tiene sentido hacer una suavización (posteriormente es muy ruidoso). Notamos que al hacer la suavización evitamos, en la gran mayoría de los casos, las pendientes negativas y cuando ocurre, el valor absoluto es muy pequeño, además de que sucede cuando la pendiente de por sí es pequeña (cerca de la saturación). Con esta suavización quedamos satisfechos para calcular la derivada numérica.

Con la suavización propuesta en la Fig. 3.17 calculamos la derivada numérica, obteniendo la Fig. 3.18 para $N = 18000$ y 20000 . La derivada la calculamos usando la diferencia central ($f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1})}{2h}$), salvo en los extremos, donde usamos la derivada hacia adelante al inicio y hacia atrás al final. Observamos que el primer caso se ve más ruidoso. Esto se debe a que alcanza una masa menor y el crecimiento abarca menos tiempo, generando que el ruido destaque en comparación a la evolución misma. En el segundo caso el ruido es mucho menos significativo en comparación con los valores que toma la derivada de la masa. Notamos también que el ruido aumenta considerablemente al acercarse a la derivada igual a 0, ya que, al acercarse al equilibrio la masa fluctúa en torno a la masa de saturación m_{sat} . La evolución está truncada también, porque no era relevante suavizar para tiempos superiores. Si vemos la forma de ambas funciones numéricas, descartando el ruido que puedan tener, observamos que podríamos encontrar un ajuste similar para ambos casos. Intuitivamente al ver las evoluciones temporales promedios de la Fig. 3.15 (curva azul), esperábamos una forma similar a la que observamos. Debemos encontrar un ajuste apropiado para cada caso si es que lo hay, y ver qué tan similar puede ser en cada caso.

Para encontrar un ajuste apropiado debemos partir de lo que conocemos de la Fig. 3.18 para darle forma a nuestra función $f(m)$. En primer lugar, sabemos que al inicio, cuando

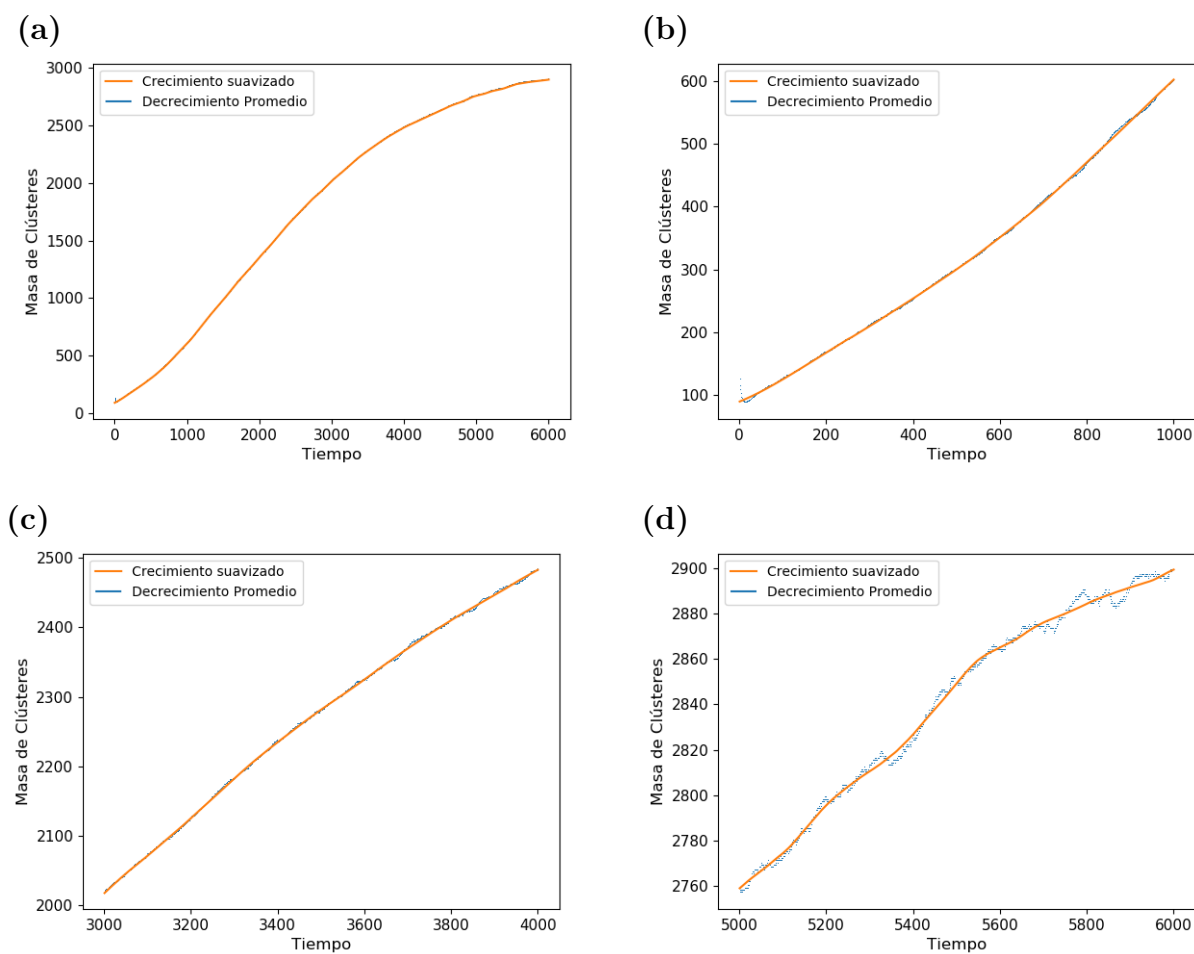


Figura 3.17: Suavización de la evolución temporal promedio del clúster más grande para $N = 18000$. (a) abarca el rango del crecimiento del clúster. (b) se enfoca en el inicio. (c) es de una sección intermedia. Tanto en el inicio como al medio, las diferencias con la suavización son pequeñas, pero evitamos las pendientes negativas. (d) es cerca de la saturación, donde vemos que la suavización es especialmente importante para eliminar el ruido.

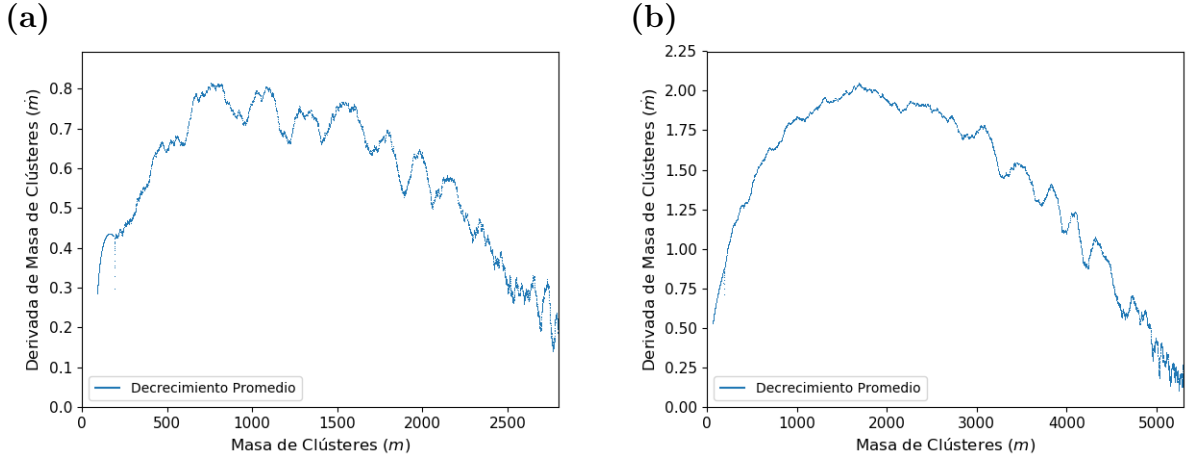


Figura 3.18: Derivada temporal de la masa $\frac{dm}{dt}$ en función de la masa m para $N = 18000$ (a) y 20000 (b) partículas. Observamos una forma similar en ambos casos, por lo que podemos intentar ajustar alguna función $f(m)$ para (3.17). El primer caso se ve más ruidoso debido al crecimiento más corto y a una masa de saturación menor, teniendo una derivada en general menor, apreciando más el ruido en comparación.

la masa es 0, la derivada es 0, entonces tenemos una raíz $f(0) = 0$. Por otro lado, cuando alcanza la saturación en m_{sat} tenemos otra raíz $f(m_{sat}) = 0$ porque el clúster se estabiliza. Sabemos que existe un ruido, pero sería parte de una dinámica de saturación o de estabilidad y no de crecimiento, por lo que evitamos esa zona para los ajustes. Además, la densidad de puntos en estos gráficos para las masas más grandes aumentan (ya que en la evolución temporal hay más puntos con mayor masa), por lo que cualquier ajuste que se haga tomará con mayor peso esta parte ruidosa si no limitamos el rango a ajustar. Tomando en cuenta las dos raíces que debe tener nuestro ajuste, el más simple sería una parábola:

$$f(m) = am(m_{sat} - m) \quad (3.18)$$

donde a es un parámetro ajustable. Esta función sirve como punto de partida, pero sin hacer el ajuste podemos anticipar que no será suficientemente bueno porque nuestra derivada numérica no es simétrica con respecto a su máximo, si no que es más pronunciada antes de este, y después decrece más lento. No está demás mencionar que una parábola para la ecuación diferencial nos entrega la función logística como se ve en las ecuaciones (3.15) y (3.16), la cuál sabemos que no ajusta con el crecimiento del clúster. Podemos pensar en esta función como las dos raíces conocidas multiplicadas por un polinomio de orden 0. De esta forma, la siguiente adivinanza para el ajuste puede ser subir un orden el polinomio, obteniendo una ecuación cúbica:

$$f(m) = am(m_{sat} - m)(m - b) \quad (3.19)$$

donde a y b son parámetros ajustables. La Fig. 3.19 presenta los ajustes cúbicos para las derivadas numéricas con $N = 18000$ y $N = 20000$. Observamos que el crecimiento de nuestros

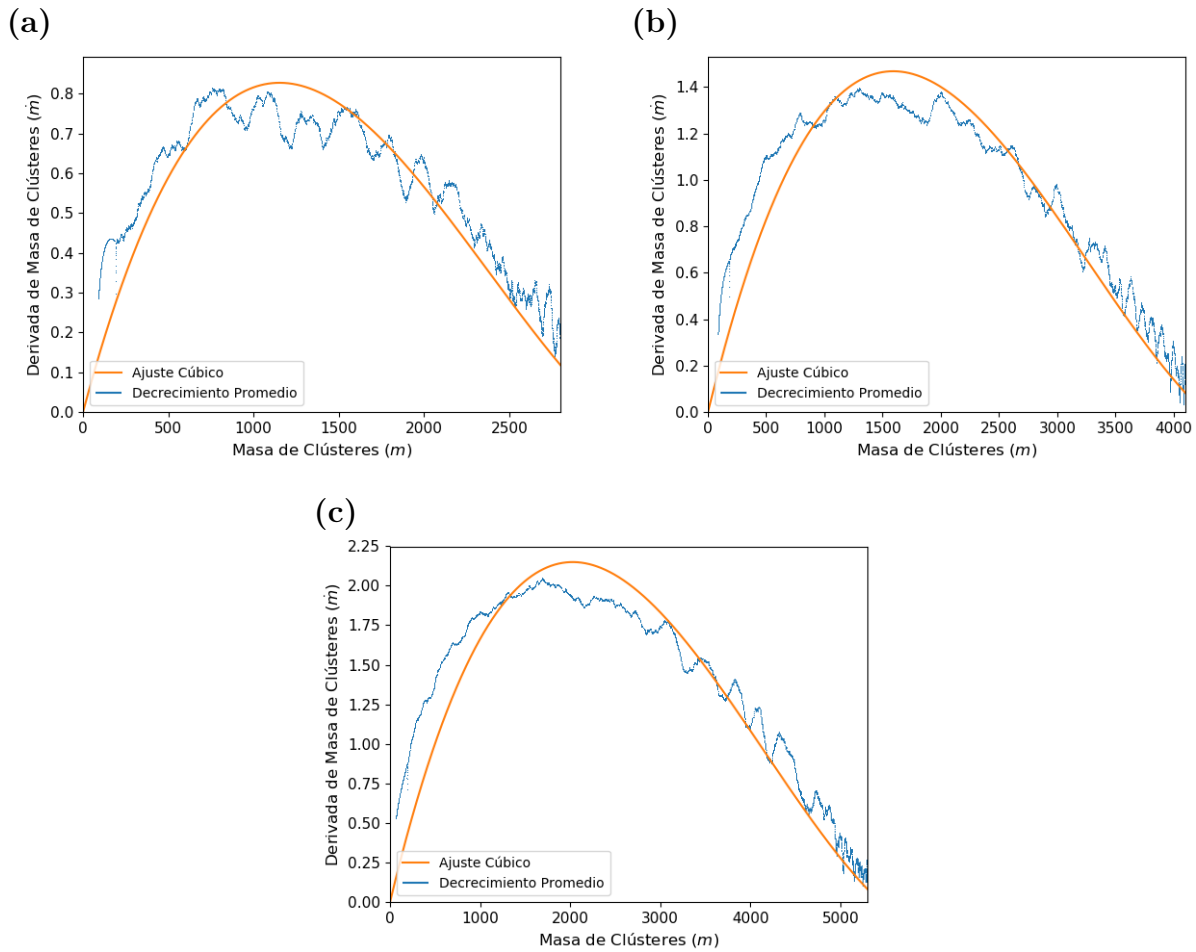


Figura 3.19: Ajuste cúbico (3.19) para la derivada temporal de la masa $\frac{dm}{dt}$ en función de la masa m para $N = 18000$ (a), 19000 (b) y 20000 (c) partículas. Observamos que el ajuste crece más lento al inicio, su máximo no coincide con los datos y al final está por debajo de los datos por lo que este ajuste no es suficientemente bueno.

datos es mucho más rápido que el ajuste, por lo que no refleja apropiadamente el máximo de la derivada, ajustando un valor desplazado al que observamos. Notamos también que en el final, los datos quedan por sobre el ajuste a pesar de que tienen bastante ruido.

Si bien el ajuste cúbico es una mejor opción que el ajuste cuadrático, no es suficiente. Podríamos apostar que, subiendo el grado del polinomio en algún momento obtendremos un ajuste suficientemente bueno, pero para este ajuste tenemos 3 parámetros, 2 ajustables y uno que podemos calcular. Cada grado adicional nos da un parámetro ajustable extra, lo cual nos da una incertidumbre sobre la viabilidad de modelos más complejos. Es preferible probar una función distinta que agregar más parámetros al ajuste. Para probar como nuevo ajuste podemos tomar en parte la idea de un polinomio, pero sin agregar nuevos parámetros, con una potencia m^κ , con κ real. De esta forma, nuestro ajuste queda:

$$f(m) = am^\kappa(m_{sat} - m) \quad (3.20)$$

N	a	m_{sat}	κ
18000	$8.40(8) \times 10^{-6}$	3056(14)	0.54(1)
19000	$1.14(1) \times 10^{-5}$	4261(12)	0.51(1)
20000	$1.26(1) \times 10^{-5}$	5446(13)	0.50(1)

Tabla 3.1: Parámetros para la función (3.20). En la Fig. 3.20 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. m_{sat} se obtuvo promediando la masa para $t = [2 \times 10^4, 10^5]$. Los otros dos parámetros los ajustamos con el método de Levenberg-Marquardt. El error se indica entre paréntesis.

N	a	m_{sat}
18000	$1.17(1) \times 10^{-5}$	3056(14)
19000	$1.25(1) \times 10^{-5}$	4261(12)
20000	$1.27(1) \times 10^{-5}$	5446(13)

Tabla 3.2: Parámetros para la función (3.20) con $\kappa = 0.5$ fijo. En la Fig. 3.20 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. m_{sat} se obtuvo de la misma manera que en la Tabla 3.1. El otro parámetro lo ajustamos con el método de Levenberg-Marquardt. El error se indica entre paréntesis.

donde κ es un parámetro ajustable. Notamos que nuestra raíz en $m = 0$ se cumple con esta potencia solo si $\kappa > 0$. Como κ lo obtenemos ajustando los datos, debemos preocuparnos de que nuestra adivinanza inicial no sea negativa para obtener un ajuste que cumpla esta raíz y esperaríamos que el algoritmo no se minimice si la función diverge cerca de $m = 0$, ya que nuestros datos tienden a 0 para ese límite.

La Fig. 3.20 muestra los datos ajustados con la función (3.20) para $N = 18000$, 19000 y 20000 con los parámetros de la Tabla 3.1. Los datos son los puntos azules y la curva naranja corresponde al ajuste con el exponente libre. Notamos que los ajustes tienen forma similar y las diferencias se deben al ruido propio del sistema. Destacamos especialmente que los exponentes para cada caso son parecidos y cercanos a $\kappa = 0.5$. Si encontramos un exponente que coincida suficientemente bien en los distintos casos podremos resolver la ecuación diferencial analítica o numéricamente. La curva verde representa el ajuste usando el exponente 0.5 con los parámetros de la Tabla 3.2. Observamos que en los primeros dos casos el exponente difiere de 0.5 lo suficiente para notar la diferencia, pero no son tan distintos como para descartar uno u otro a simple vista, pero tener un parámetro libre menos es preferible. El último caso ambos son casi idénticos.

Con esta comparación y observación no solo obtuvimos un ajuste razonable, si no que es suficientemente parecido entre los 3 casos y cercano a un exponente racional, obteniendo el ajuste:

$$f(m) = a\sqrt{m}(m_{sat} - m) \quad (3.21)$$

el cuál insertamos en la ecuación diferencial numérica propuesta en 3.17:

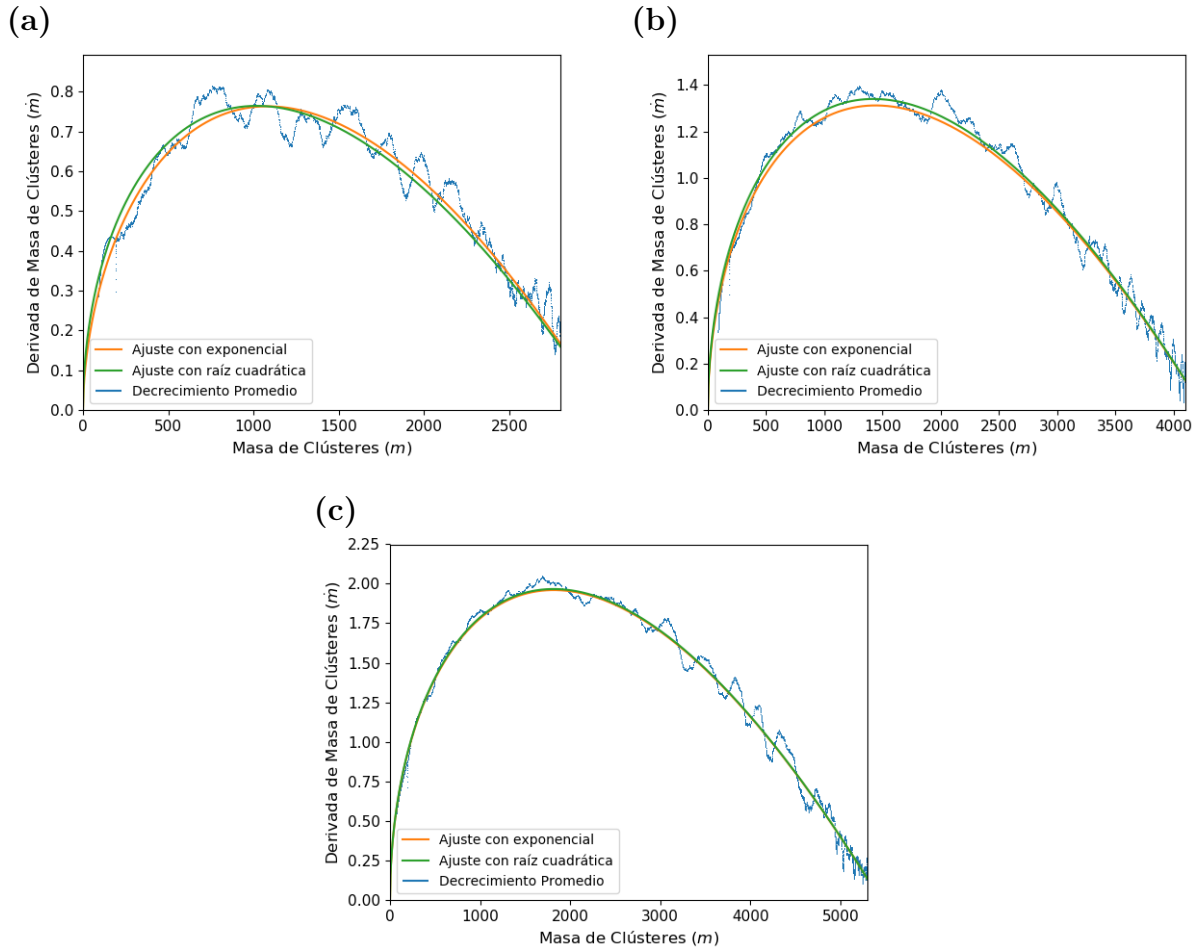


Figura 3.20: Derivada numérica suavizada del crecimiento promedio de un clúster en función de la masa con dos ajustes para $N = 18000$ (a), 19000 (b) y 20000 (c) partículas. La curva naranja corresponde al ajuste con exponente libre de (3.20) con los parámetros de la Tabla 3.1. La curva verde corresponde al ajuste con exponente $\kappa = 0.5$ con los parámetros de la Tabla (3.2). Notamos que en los 3 casos los ajustes con exponente libre y 0.5 son muy similares.

$$\frac{dm}{dt} = a\sqrt{m}(m_{sat} - m) \quad (3.22)$$

Esta ecuación la podemos resolver usando separación de variables:

$$\int \frac{dm}{\sqrt{m}(m - m_{sat})} = \int a dt$$

Con el cambio de variables $v = \sqrt{m/m_{sat}}$, $2avdv = dm$ reescribimos la integral:

$$\int \frac{dv}{(v^2 - 1)} = \int \frac{\sqrt{m_{sat}}a}{2} dt \quad (3.23)$$

Usamos la siguiente representación de la tangente hiperbólica y la derivamos para reemplazarla en la ecuación anterior:

$$\tanh^{-1}(x) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right)$$

$$\frac{d}{dx}(\tanh^{-1}x) = \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right) \right)$$

$$\frac{d}{dx}(\tanh^{-1}x) = \frac{1}{1-x^2} \quad (3.24)$$

Notamos que el lado derecho de (3.24) es lo que está dentro de la integral del lado izquierdo de (3.23) con un signo negativo, con lo que podemos reemplazar:

$$\int -\frac{d}{dv}(\tanh^{-1}(v))dv = \int \frac{\sqrt{m_{sat}}a}{2} dt$$

$$-\tanh^{-1}(v) = \frac{\sqrt{m_{sat}}at}{2} + c_0$$

$$v = \tanh \left(-\frac{\sqrt{m_{sat}}}{2}(at + c_0) \right)$$

Finalmente, reemplazamos el cambio de variables:

$$m(t) = m_{sat} \tanh^2 \left(\frac{\sqrt{m_{sat}}}{2}(at + c_0) \right) \quad (3.25)$$

N	a	c_0
18000	$-1.19(1) \times 10^{-5}$	$-0.0053(1)$
19000	$-1.25(1) \times 10^{-5}$	$-0.0040(1)$
20000	$-1.26(1) \times 10^{-5}$	$-0.0029(1)$

Tabla 3.3: Parámetros ajustados para la función analítica (3.25) que modela el crecimiento de un clúster. En la Fig. 3.21 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. El error se indica entre paréntesis.

donde c_0 es una constante de integración y puede ser calculada con una masa inicial $m(0)$:

$$c_0 = \frac{2}{\sqrt{m_{sat}}} \tanh^{-1} \left(\sqrt{\frac{m(0)}{m_{sat}}} \right) \quad (3.26)$$

Hemos encontrado con este cálculo una solución analítica (3.25) para la ecuación diferencial (3.22), es decir, obtuvimos una función para el crecimiento del clúster. Debemos probar esta función analítica con los datos del crecimiento en cada caso y comprobar la validez de este resultado. La Fig. 3.21 presenta el crecimiento del clúster con el ajuste analítico con los parámetros de la Tabla 3.3 y el ajuste logístico a modo de comparación. Para la curva analítica hemos ajustado los parámetros a y c_0 porque, a pesar de que el primero lo tenemos del ajuste de la derivada, en medio suavizamos y derivamos los datos, por lo que existe una suma y propagación de errores en los métodos. Por otra parte, el objetivo de hacer el ajuste en la derivada era obtener la forma de la función y no los propios parámetros. En cuanto a c_0 lo dejamos libre por la misma razón que hemos dejado la condición inicial como ajustable en casos anteriores, hay una evolución temporal muy temprana que depende de la condición inicial que puede alterar el ajuste. Los parámetros ajustados están en la Tabla 3.3.

Observamos en los ajustes superpuestos (Fig. 3.21) que la solución analítica es muy cercana a los datos y las variaciones, incluso para $N = 18000$, donde el exponente κ es un poco distinto a 0.5, pueden ser atribuidas al ruido. Por esta razón nos preguntamos por qué la derivada (3.22) tiene esa forma tan simple. En el modelo logístico (3.15) modela cuando el aumento de población depende de la población misma y de una capacidad máxima del sistema. Por ejemplo, las bacterias pueden reproducirse asexualmente por división celular, por lo que por cada bacteria puede generarse una nueva después de un tiempo. Para una población pequeña en comparación con la capacidad del sistema se duplicaría progresivamente la cantidad de partículas obteniendo un crecimiento exponencial. En nuestro caso, la formación del clúster se da por el estancamiento de partículas y crece cuando nuevas partículas se agregan en los bordes, o, en otras palabras, depende del perímetro del clúster. Más allá del hecho de que el sistema es discreto y corresponde a una celda cuadrada, los clústeres tienden a tener una forma circular para el número de ocupación que estamos usando ($n_{max} = 3$). Por otro lado, la masa del clúster depende de la cantidad de partículas, las cuales se ordenan de una forma más o menos circular, entonces, la masa estaría relacionada con el área de un círculo. El perímetro de un círculo es proporcional al radio y el área es proporcional al cuadrado del radio. El crecimiento, que dependería del perímetro, sería dependiente de la raíz de la masa (\sqrt{m}) para masas pequeñas (lejos de la saturación del clúster) y satura de forma similar al

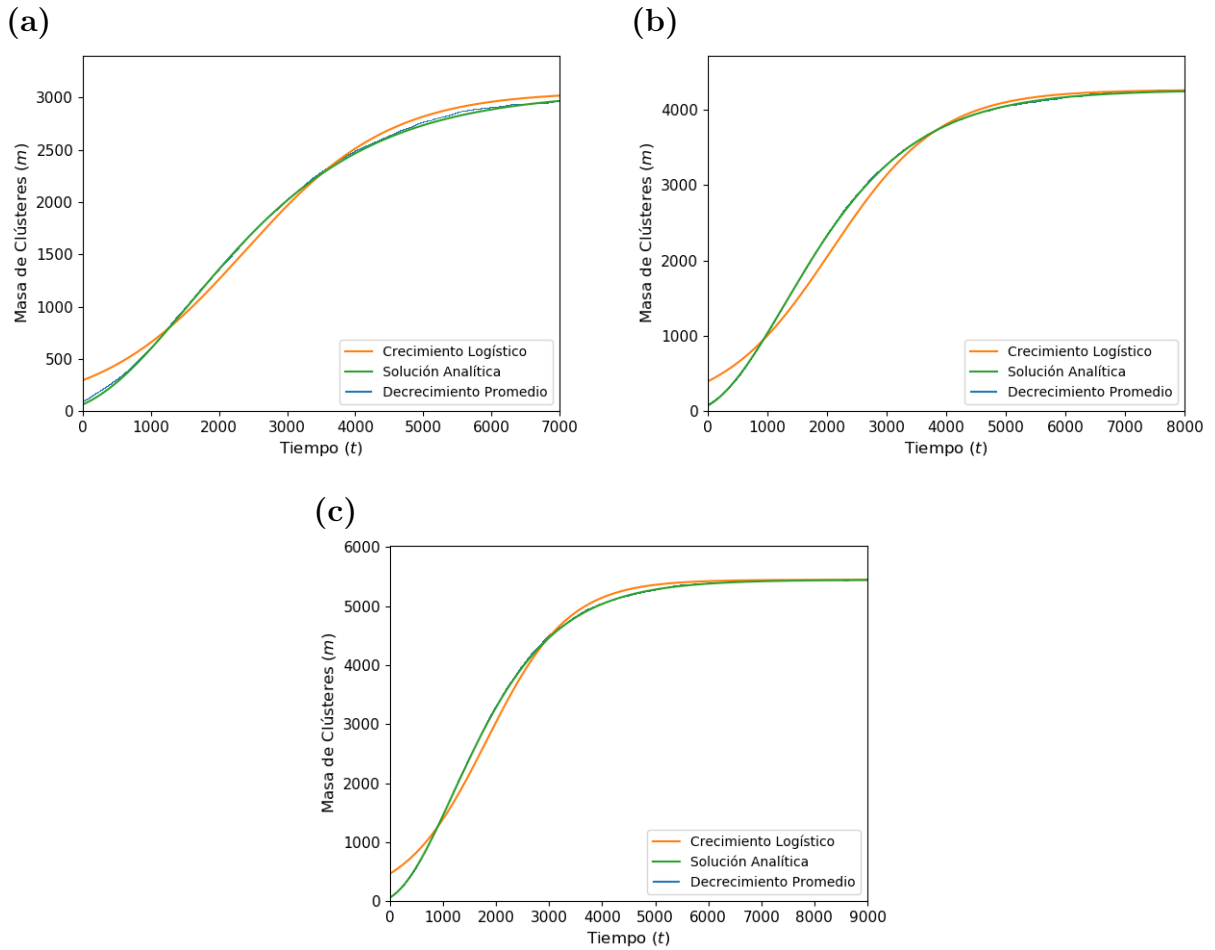


Figura 3.21: Crecimiento promedio de un clúster para $N = 18000$ (a), 19000 (b) y 20000 (c) con el ajuste analítico de (3.25) en verde y el ajuste logístico de (3.16) de la Fig. 3.15 en naranja. Hemos ajustado el parámetro a y c_0 para la curva analítica y sus valores están en la Tabla 3.3. Destacamos que el ajuste analítico está prácticamente por sobre los datos, por lo que la solución analítica es bastante acertada.

N	a	m_{sat}	κ
21000	$2.07(2) \times 10^{-5}$	6560(58)	0.43(1)
21000	$1.66(1) \times 10^{-5}$	6244(2)	0.47(1)
22000	$1.65(1) \times 10^{-5}$	7786(15)	0.46(1)

Tabla 3.4: Parámetros para la función (3.20). En las Fig. 3.22 y 3.23 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. m_{sat} se obtuvo promediando la masa para $t = [2 \times 10^4, 10^5]$ para la primera y tercera fila. Para la segunda fila m_{sat} quedó como parámetro libre y, junto a los otros dos parámetros, los ajustamos con el método de Levenberg-Marquardt. El error se indica entre paréntesis.

crecimiento logístico ($m_{sat} - m$).

3.2.4. Estudio de la generalidad del modelo

A pesar de que el ajuste numérico para la ecuación diferencial nos entregara un exponente que coincide bastante bien en los distintos casos, que la solución coincida bastante bien con los datos y que tuviéramos una explicación cualitativa consistente para el modelo de crecimiento, puede ser un modelo que funciona bien localmente. Aplicamos la misma metodología aumentando la cantidad de partículas para intentar generalizarlo. Primero tomamos $N = 21000$ y 22000 para notar algún comportamiento en el exponente κ , tomando en cuenta que en la Tabla 3.1 observamos que tiende a disminuir. Esta tendencia puede estar relacionada con el rango que estudiamos en la sección 2.5, al abarcar casi desde donde empiezan a formar clústeres espontáneamente hasta donde se formaban muchos clústeres simultáneos para densidades más grandes (ver Fig. 2.19). Para explorar más allá de ese rango, tomamos $N = 25000$ para ver si el modelo y la metodología son aplicables considerando que, desde la condición inicial aleatoria, no se obtendría un clúster único.

Hicimos el ajuste para $N = 21000$ calculando m_{sat} como la masa promedio cuando se estabiliza con (3.22). La Fig. 3.22 muestra los ajustes con los datos de la primera fila de la Tabla 3.4. Observamos que en este caso el exponente κ es notablemente distinto de 0.5, pero el ajuste en naranja no es preciso, especialmente al decaer. Notamos que el ajuste parece decaer a una masa superior a lo que lo hacen los datos, deformando la curva completa, por lo que fijar m_{sat} al promedio una vez que satura no es representativo de la evolución para este caso.

Por esta razón, hicimos un segundo ajuste para $N = 21000$ dejando m_{sat} libre, correspondiente a la segunda fila de la Tabla 3.4, donde vemos una masa de saturación menor y un exponente más cercano a 0.5. La Fig. 3.23 presenta el ajuste respectivo con los datos. Observamos una mejora significativa en el ajuste al cambiar la saturación, coincidiendo mejor con los datos en todas las partes. Complementariamente, para $N = 22000$ usamos la metodología anterior, calculando m_{sat} como el promedio después de la saturación y el ajuste fue bastante acertado según la misma figura, obteniendo un exponente cercano a 0.5 en la tercera fila de la tabla. Para ambos casos agregamos el ajuste con exponente $\kappa = 0.5$ en color verde, notando que la diferencia entre las curvas es bastante pequeña y ajustan suficientemente bien con

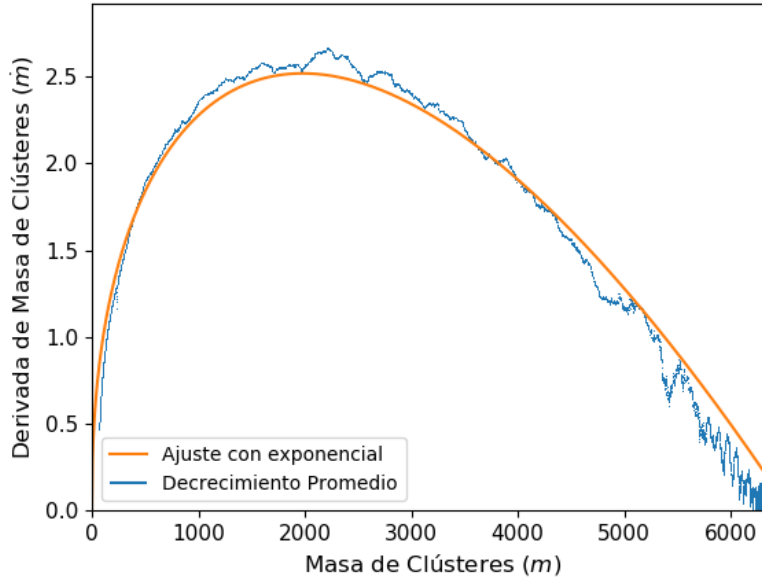


Figura 3.22: Derivada numérica suavizada del crecimiento promedio de un clúster en función de la masa con un ajuste para $N = 21000$. La curva naranja corresponde al ajuste con exponente libre de (3.20) con los parámetros de la primera fila de la Tabla 3.4. Se puede observar que la curva naranja no coincide completamente con los datos en azul, sobre todo al final, donde parece decrecer a una masa de saturación distinta a la que calculamos.

N	a	m_{sat}
21000	$1.37(1) \times 10^{-5}$	6213(2)
22000	$1.28(1) \times 10^{-5}$	7786(4)

Tabla 3.5: Parámetros para la función (3.20) con $\kappa = 0.5$ fijo. En la Fig. 3.20 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. m_{sat} son el segundo y tercer valor de la Tabla 3.4 para $N = 21000$ y 22000 respectivamente. El otro parámetro lo ajustamos con el método de Levenberg-Marquardt. El error se indica entre paréntesis.

los datos. Los parámetros ajustados están en la Tabla 3.5. Podemos, por lo tanto, decir que para estos casos la solución de la ecuación diferencial (3.25) es igualmente válido, y por lo tanto, podemos hacer los respectivos ajustes, presentados en la Fig. 3.24. A pesar de esto, no podemos pasar por alto que existe una tendencia a disminuir el exponente a medida que aumentamos la cantidad de partículas en las Tablas. 3.1 y 3.4. Podría tener que ver con el rango que estudiamos en la Fig. 2.19, donde, para densidades donde recién empieza a formarse un clúster espontáneamente se comporta con κ menores, mientras que, para densidades donde se forman varios clústeres simultáneos tiene κ mayor. Valdría la pena explorar si funciona igual para otro α para comprobar o refutar esto, además de pensar en una razón para esto. Con los datos que tenemos, esto no es concluyente.

Como comentamos al inicio de este capítulo, usamos una semilla de nucleación como condición inicial. El tamaño que usamos para los distintos N varía por diversas razones: por un lado, son más pequeñas a medida que aumentábamos desde $N = 18000$ ya que es

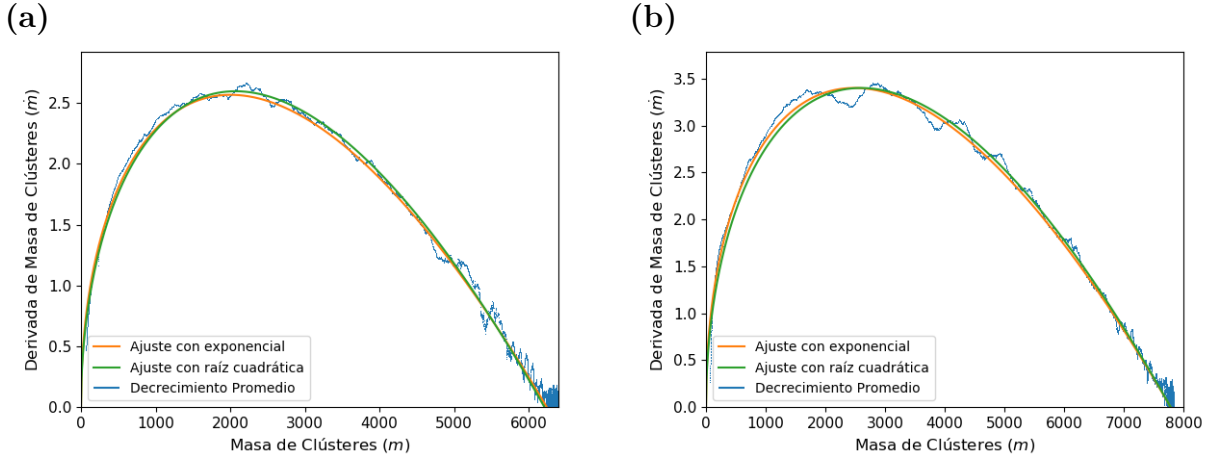


Figura 3.23: Derivada numérica suavizada del crecimiento promedio de un clúster en función de la masa con dos ajustes para $N = 21000$ (a) y 22000 (b) partículas. La curva naranja corresponde al ajuste con exponente libre de (3.20) con los parámetros de la Tabla 3.4. La curva verde corresponde al ajuste con exponente $\kappa = 0.5$ con los parámetros de la Tabla (3.2). Al igual que el la Fig. 3.20, las curvas con exponente libre y fijo son muy similares.

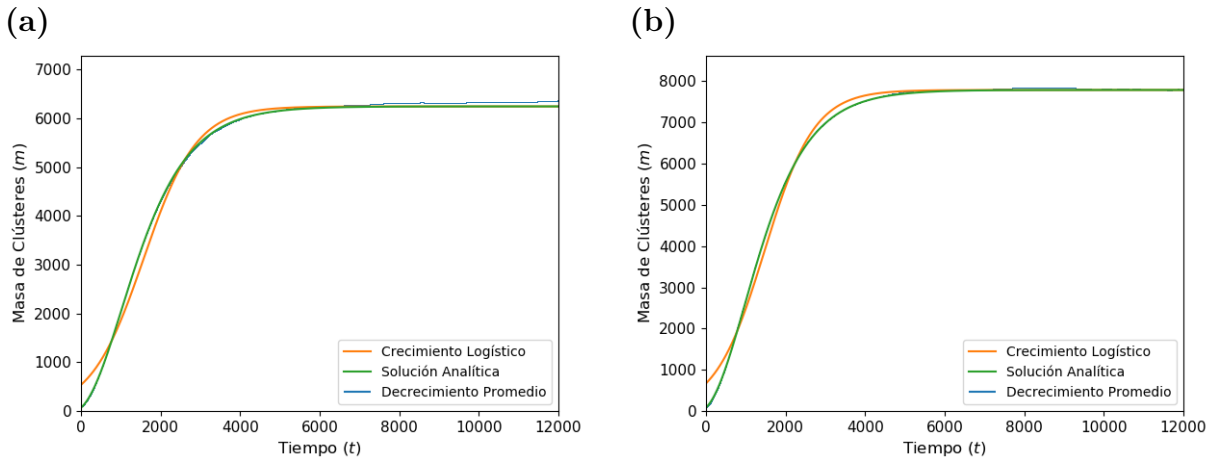


Figura 3.24: Crecimiento promedio de un clúster para $N = 21000$ (a) y 22000 (b) con el ajuste analítico de (3.25) en verde y el ajuste logístico de (3.16) de la Fig. 3.15 en naranja. Hemos ajustado el parámetro a y c_0 para la curva analítica y sus valores están en la Tabla 3.6. Notamos que el ajuste analítico está prácticamente por sobre los datos, por lo que la solución analítica es bastante acertada.

N	a	c_0
21000	$-1.37(1) \times 10^{-5}$	$-0.0027(1)$
22000	$-1.28(1) \times 10^{-5}$	$-0.00248(1)$

Tabla 3.6: Parámetros ajustados para la función analítica (3.25). En la Fig. 3.21 están graficadas las curvas correspondientes con estos parámetros. El error se indica entre paréntesis.

mucho más fácil que la semilla crezca al aumentar la densidad, pudiendo tomarlas de menor tamaño para conseguir la misma estadística. Por otro lado, sobre $N = 20000$ es muy fácil que se forme un segundo clúster espontáneo, lo cual se puede evitar, hasta cierto punto, no tomando semillas tan pequeñas. Para $N = 18000, 19000, 20000, 21000, 22000$ usamos semillas de $m_s = 147, 135, 111, 111, 111$ respectivamente. Para los últimos dos casos teníamos que muchas de las simulaciones que lanzábamos crecían, pero una parte importante de ellas formaban más de un clúster. Si tomamos semillas más pequeñas descartábamos la mayoría de los casos. Intentamos hacer el mismo análisis con $N = 25000$ usando inicialmente $m_s = 63$, de 162 realizaciones, ninguna era de un único clúster. Tomamos $m_s = 147$, donde, de 107 realizaciones solo conseguimos 1 clúster que creciera solo. Finalmente probamos con $m_s = 339$ obteniendo 2 casos con clúster único de entre 195 realizaciones. Proporcionalmente la diferencia al aumentar la semilla fue despreciable, siendo muy raro que suceda lo que nosotros buscamos generar. Si bien podríamos intentar semillas notablemente grandes, no podemos asegurar que el resultado mejore suficiente a menos de que las semillas tengan un tamaño considerable respecto a la masa final.

Por otro lado, planteamos esta condición inicial como algo que facilitara la formación de un clúster único, más que una condición necesaria para que suceda. A partir de los datos que observamos para esta densidad es claro que el estado homogéneo es completamente inestable, formando varios clústeres simultáneamente casi siempre. Si complementamos con la exploración extendida del espacio de parámetros de la sección 2.5, encontramos un rango donde existe metaestabilidad. Este rango está limitado, por un lado por parámetros donde no se forma ningún clúster y, por otro lado donde se forman varios clústeres simultáneamente. En ambos extremos no podemos estudiar la dinámica de crecimiento de un único clúster con el método planteado en este capítulo, por lo que la validez explícita de este sería la zona de metaestabilidad, que es básicamente la que hemos estudiado en el rango $N = [18000, 22000]$. Aunque este rango no es exactamente el que sugiere la Fig. 2.19 porque solo es referencia y que la C.I. semilla de nucleación podría ayudar a tener un único clúster en un rango extendido, es más interesante comprender dónde es útil aplicar este método y considerar modificarlo para extenderlo a otras zonas, como la formación de varios clústeres simultáneos. Para efectos de este trabajo solo vamos a explorar estas ideas cualitativamente, porque requeriría un trabajo que extendería mucho esta tesis, sobre todo pensando en ampliar el método a varios clústeres. Nos limitaremos a lo que hemos descrito aquí y a dar ideas para continuar este trabajo en las conclusiones.

3.3. Resumen del Capítulo

En este capítulo usamos lo que aprendimos del sistema y del modelo en el capítulo anterior para estudiar la dinámica de un clúster. Para iniciar tomamos los datos que ya teníamos desde la condición inicial con todas las partículas reunidas. Como habíamos visto anteriormente, tenemos casos en los que el clúster artificial que creamos se evapora progresivamente hasta desaparecer, otros en los que decrece hasta alcanzar una masa estable y casos intermedios, donde alcanza una masa metaestable y después de un tiempo evapora, lo cual depende de la densidad (ϕ) y de la persistencia (α). A partir de esto podemos identificar 4 etapas en la evolución: decrecimiento desde la condición inicial; fluctuaciones en torno a una masa

estable (meta-estable); evaporación; y fluctuaciones de clústeres muy pequeños. Los datos que tenemos nos permiten estudiar separadamente el decrecimiento y la evaporación, donde podemos sacar mucha estadística para encontrar un comportamiento general.

Escogimos, de entre los datos que teníamos, aquellos que nos permitieran separar el decrecimiento de la evaporación para poder estudiarlos individualmente. Las densidades $\phi = 0.13625$ y $0.13\bar{6}$ ($N = 16350$ y 16400 respectivamente) son los casos donde podíamos separar estas etapas más claramente. A partir de estos datos, promediamos en los rangos pertinentes, desde el inicio para el decrecimiento y desde el tiempo donde se evapora para la evaporación. Con el promedio pudimos hacer algunas adivinanzas para ajustar la evolución con el método de Levenberg-Marquardt. En ambos casos los ajustes iniciales eran insuficientes, aunque para la evaporación estábamos cerca. Planteamos como mejores ajustes una ley de potencias con algunas diferencias entre los dos casos y transformamos los datos a escala logarítmica para facilitar la identificación de la ley asociada. Con este método pudimos encontrar comportamientos más precisos, para el decrecimiento es una hipérbola y para la evaporación es una raíz, además de mejorar las técnicas de análisis de datos y explorar métodos complementarios (como el análisis en escala logarítmica).

Luego nos concentramos en estudiar el crecimiento de un clúster. Dentro de los casos que observamos se puede formar uno o más clústeres a la vez, pero para simplificar el estudio, privilegiamos que se forme solo uno. Si bien un clúster se forma espontáneamente desde una condición aleatoria, poner una semilla de nucleación nos permite facilitar el crecimiento, controlar cuándo ocurre y reducir la probabilidad de que se forme más de un clúster simultáneo. Los casos que observamos en general son muy ruidosos por las características propias del sistema, pero debemos evitar cualquier ruido adicional que interfieran el crecimiento del clúster, por lo que antes de promediar, debemos observar cada evolución individualmente, descartando aquellas donde se forme otro clúster, aunque sea pequeño. Promediamos muchos casos para reducir las variaciones por ruido.

Con los datos obtenidos intentamos buscar un modelo que ajuste. El que más información nos entregó fue el modelo logístico, que, a pesar de no haber coincidido bien con los datos, nos dio indicios de cómo resolver el problema a través de un modelo numérico. Para ello planteamos una ecuación diferencial para la variación de la masa como la del modelo logístico, pero en vez de dar argumentos para que esa variación cumpla alguna ecuación, usamos una función numérica aún desconocida y tratamos de obtenerla ajustando los datos. Para ello derivamos la evolución temporal y graficamos $\frac{dm}{dt}$ en función de $m(t)$, con lo cual podemos encontrar un ajuste en la ecuación (3.22). Resolvimos la ecuación diferencial que obtuvimos, obteniendo una solución analítica para el crecimiento, una tangente hiperbólica al cuadrado, que funciona bastante bien en las evoluciones individuales. Esta solución la planteamos como modelo para ajustar el crecimiento y coincidió muy bien con los datos que teníamos. Intentamos extender el modelo, para ver si obteníamos la misma ecuación diferencial para resolver aunque tuviéramos un clúster más grande, pero encontramos la limitación de que se formaba más de uno.

Conclusión

En este trabajo estudiamos la dinámica de formación de clústeres (o de condensación) en un modelo PEP de partículas activas persistentes. Para ello exploramos el espacio de parámetros identificando en qué zonas es más probable tener algún clúster o varios simultáneos (capítulo 2). Luego estudiamos el crecimiento de un único clúster en el rango donde fuera más probable obtenerlo. Obtuvimos un ajuste consistente con los datos, que tiene una justificación cualitativa con el modelo para el inicio del crecimiento (capítulo 3).

En el capítulo 2, además de explicar el modelo y su implementación, estudiamos el espacio de parámetros del sistema, donde observamos separación de fases inducida por motilidad, la cual depende de la persistencia de las partículas y de su densidad. Dependiendo de estos parámetros puede o no formarse un clúster, pero también encontramos una dependencia de la condición previa del sistema, por lo que tiene memoria. Esto nos permite tener separación de fases con una condición inicial para parámetros donde no ocurriría con otra condición, o acelerar la formación de clústeres. Establecimos una metodología para delimitar la separación de fases a través de transiciones de fases, distinguiendo dónde el estado homogéneo es metaestable, ocurriendo la separación de fases después de un tiempo (que puede ser muy largo), del estado homogéneo completamente inestable, obteniendo la separación de fases espontánea (ver Fig. 2.20). Esta etapa es importante para estudiar el crecimiento del clúster porque nos permite entender de qué forma puede ocurrir y aplicar un procedimiento apropiado en cada caso. Es imprescindible tener en cuenta que estos métodos y transiciones están definidas según este sistema fuera del equilibrio, por lo que no son absolutas. La transición a coexistencia de fases definida en la sección 2.4 imposibilita estudiar el comportamiento en la transición misma, mientras que la transición a descomposición espinodal fue definida en la sección 2.3 con un criterio donde no la observamos directamente. Completariamente, al estudiar el espacio de parámetros extendidos en la sección 2.5 verificamos que aún podemos tener un único clúster por sobre la transición que definimos. Es por esto que estas transiciones funcionan como puntos de referencias teniendo presente el contexto en el cual fueron definidas. Este espacio de parámetros aún tiene estados cualitativamente distintos que no hemos precisado completamente o hemos evitado, como la formación de varios clústeres simultáneos o el estado percolado que parece presentarse en $n_{max} = 1$, los cuales podrían ser estudiados en adelante, además de que podría haber un punto crítico donde no se diferencie la coexistencia de la descomposición espinodal.

El estudio de las transiciones de fase y el espacio de parámetros nos entregó las herramientas para estudiar la dinámica de un clúster, las cuales van más allá de las densidades concretas donde ocurren las transiciones que definimos. En el capítulo 3 usamos datos que

ya teníamos para estudiar el decrecimiento. A partir de ello obtuvimos leyes de potencias que caracterizan el decrecimiento como una hipérbola y la evaporación como una raíz, pero no intentamos generalizar los resultados 3.1. Estos ajustes podrían intentar aplicarse para otros casos en los que ocurran consecutivamente, es decir, cuando del decrecimiento ocurre la evaporación sin que fluctúe en torno a una masa metaestable, a diferencia de los casos que estudiamos. Por otro lado, como son leyes de potencias, sería interesante reescalar el sistema y modelar el decrecimiento y la evaporación en condiciones muy parecidas de densidad y persistencia para ver si los resultados son idénticos. Luego, en el mismo capítulo, estudiamos el crecimiento de un clúster, favoreciendo la formación de uno solo y descartando todos los casos que no fueran así. Obtuvimos un modelo ajustado para la variación de la masa en función del tiempo cuya solución ajusta notablemente bien con el crecimiento promedio de los clústeres. Este modelo explica cualitativamente el comportamiento de crecimiento de los clústeres: este puede crecer porque partículas se agregan en su perímetro, por lo que la variación de la masa tiene que depender del radio del clúster. Por lo que pudimos observar en la sección 3.2.4, el exponente que ajustamos es cercano a 0.5, a partir del cual resolvemos la ecuación diferencial, pero parece tener una tendencia a disminuir a medida que aumentamos la densidad. Esto podría ser indicio de que existe una dependencia del exponente a medida que abarcamos el rango de densidades entre que se forma al menos un clúster espontáneo y cuando siempre se forman varios (al comparar los rangos que estudiamos con la Fig. 2.19). Para los datos que tenemos no podemos tener una conclusión clara al respecto, por lo que valdría la pena aplicar la misma metodología para otro valor de persistencia. A pesar de esta discusión, el modelo funciona bien para el crecimiento promedio.

Por otro parte, mientras estudiamos el sistema nos encontramos con una limitación para aplicar el modelo, ya que requeríamos que exista solo un clúster simultáneo. A medida que aumentamos la densidad esto se vuelve cada vez más difícil, hasta el punto que pierde sentido estudiar un único clúster, porque no es representativo de lo que ocurre. El método planteado en esta tesis para estudiar el crecimiento de un clúster tiene un rango de aplicabilidad limitado, pero que puede ser extendido de diversas formas. Podríamos intentar identificar distintas etapas de crecimiento en aquellos casos donde crecen varios clústeres simultáneos y ver si se comportan similar al ajuste obtenido. Si no ajustan, podríamos calcular la derivada numérica y ver si coincide con alguna función, pero sería complejo obtener estadística al respecto, ya que la masas de saturación es del sistema completo y si hay varios clústeres tenderán a una masa distinta individualmente. En ambos casos, una vez que se obtiene el ajuste para el crecimiento se puede modelar la interacción entre los clústeres, es decir, cómo pierden masa unos y como ganan otros. Cualitativamente podemos intuir que los que tengan mayor perímetro podrán ganar más partículas. A pesar de esto, es muy probable que estudiar solo las masas de los clústeres sea insuficiente, ya que su forma, su distribución espacial, la densidad local, entre otros, puede ayudar a entender el sistema en profundidad. En nuestros casos observamos que los clústeres tienden a formas circulares, pero no hemos medido que tan circulares son. Tampoco hemos observado los clústeres individualmente, reduciendo toda la información a las masas de los clústeres más grandes. Esto nos permitió analizar una gran cantidad de casos en tiempos muy largos, pero ahora que conocemos bastante de la dinámica y el comportamiento para semillas aleatorias fijas, podríamos observar las evoluciones particulares en su dinámica espacial para casos más específicos.

En resumen, el trabajo de esta tesis permitió estudiar la dinámica de condensación de

partículas activas tomando herramientas termodinámicas de sistemas que presentan comportamientos similares y, adaptándolas a este sistema fuera del equilibrio, construir parte de una termodinámica efectiva. Aplicamos un análisis de transiciones de fase en torno a un punto crítico, obteniendo los exponentes característicos de las transiciones (si encontráramos un punto crítico, tendríamos los exponentes críticos), valiéndonos de lo que conocemos sobre nucleación. Con esto caracterizamos el espacio de fase del sistema, demarcando distintas zonas donde ocurren fenómenos cualitativamente distintos. Esto contribuye a una teoría termodinámica de no equilibrio efectiva, que puede tener utilidad desde simulaciones en otros modelos, estudios analíticos y experimentos, que contribuyan a la comprensión de la materia activa.

Bibliografía

- [1] James Sethna et al. *Statistical mechanics: entropy, order parameters, and complexity*, volume 14. Oxford University Press, 2006.
- [2] Néstor Sepúlveda and Rodrigo Soto. Wetting transitions displayed by persistent active particles. *Physical review letters*, 119(7):078001, 2017.
- [3] Mehran Kardar. *Statistical physics of fields*. Cambridge University Press, 2007.
- [4] D Gunton. The dynamics of first order phase transitions. *Phase transitions and critical phenomena*, 8:267–466, 1983.
- [5] Humphrey J Maris. Introduction to the physics of nucleation. *Comptes Rendus Physique*, 7(9-10):946–958, 2006.
- [6] Tamás Vicsek and Anna Zafeiris. Collective motion. *Physics reports*, 517(3-4):71–140, 2012.
- [7] Núcleo Milenio Física de la Materia Activa. <http://activematter.dfi.uchile.cl>.
- [8] Howard C Berg. *E. coli in Motion*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [9] Andrey Sokolov and Igor S Aranson. Physical properties of collective motion in suspensions of bacteria. *Physical review letters*, 109(24):248109, 2012.
- [10] J Ignacio Quelas, M Julia Althabegoiti, Celia Jimenez-Sanchez, Augusto A Melgarejo, Verónica I Marconi, Elías J Mongiardini, Sebastián A Trejo, Florencia Mengucci, José-Julio Ortega-Calvo, and Aníbal R Lodeiro. Swimming performance of bradyrhizobium diazoefficiens is an emergent property of its two flagellar systems. *Scientific reports*, 6:23841, 2016.
- [11] Luis H Cisneros, Ricardo Cortez, Christopher Dombrowski, Raymond E Goldstein, and John O Kessler. Fluid dynamics of self-propelled microorganisms, from individuals to concentrated populations. In *Animal Locomotion*, pages 99–115. Springer, 2010.
- [12] Yilin Wu, A Dale Kaiser, Yi Jiang, and Mark S Alber. Periodic reversal of direction allows myxobacteria to swarm. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(4):1222–1227, 2009.

- [13] Madeleine Beekman, David JT Sumpter, and Francis LW Ratnieks. Phase transition between disordered and ordered foraging in pharaoh’s ants. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(17):9703–9706, 2001.
- [14] Sepideh Bazazi, Jerome Buhl, Joseph J Hale, Michael L Anstey, Gregory A Sword, Stephen J Simpson, and Iain D Couzin. Collective motion and cannibalism in locust migratory bands. *Current biology*, 18(10):735–739, 2008.
- [15] Derek J Hoare, Iain D Couzin, J-GJ Godin, and Jens Krause. Context-dependent group size choice in fish. *Animal Behaviour*, 67(1):155–164, 2004.
- [16] Ashley JW Ward, David JT Sumpter, Iain D Couzin, Paul JB Hart, and Jens Krause. Quorum decision-making facilitates information transfer in fish shoals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(19):6948–6953, 2008.
- [17] Michele Ballerini, Nicola Cabibbo, Raphael Candelier, Andrea Cavagna, Evaristo Cisbani, Irene Giardina, Vivien Lecomte, Alberto Orlandi, Giorgio Parisi, Andrea Procaccini, et al. Interaction ruling animal collective behavior depends on topological rather than metric distance: Evidence from a field study. *Proceedings of the national academy of sciences*, 105(4):1232–1237, 2008.
- [18] Stephen Roberts, Tim Guilford, Iead Rezek, and Dora Biro. Positional entropy during pigeon homing i: application of bayesian latent state modelling. *Journal of theoretical biology*, 227(1):39–50, 2004.
- [19] Máté Nagy, Zsuzsa Ákos, Dora Biro, and Tamás Vicsek. Hierarchical group dynamics in pigeon flocks. *Nature*, 464(7290):890–893, 2010.
- [20] Jolyon J Faria, John RG Dyer, Colin R Tosh, and Jens Krause. Leadership and social information use in human crowds. *Animal Behaviour*, 79(4):895–901, 2010.
- [21] Walter F Paxton, Kevin C Kistler, Christine C Olmeda, Ayusman Sen, Sarah K St. Angelo, Yanyan Cao, Thomas E Mallouk, Paul E Lammert, and Vincent H Crespi. Catalytic nanomotors: autonomous movement of striped nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 126(41):13424–13431, 2004.
- [22] Jeffrey L Moran and Jonathan D Posner. Microswimmers with no moving parts. *Physics today*, 72(5):44–52, 2019.
- [23] Dirk Helbing. Traffic and related self-driven many-particle systems. *Reviews of modern physics*, 73(4):1067, 2001.
- [24] Marjolein N van der Linden, Lachlan C Alexander, Dirk GAL Aarts, and Olivier Dautot. Interrupted motility induced phase separation in aligning active colloids. *Physical review letters*, 123(9):098001, 2019.
- [25] Jeremie Palacci, Stefano Sacanna, Asher Preska Steinberg, David J Pine, and Paul M Chaikin. Living crystals of light-activated colloidal surfers. *Science*, 339(6122):936–940, 2013.

- [26] Julian Bialké, Thomas Speck, and Hartmut Löwen. Active colloidal suspensions: Clustering and phase behavior. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 407:367–375, 2015.
- [27] Naveen Kumar Agrawal and Pallab Sinha Mahapatra. Effect of particle fraction on phase transitions in an active-passive particles system. *Physical Review E*, 101(4):042607, 2020.
- [28] Michael E Cates and Julien Tailleur. Motility-induced phase separation. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 6(1):219–244, 2015.
- [29] Mario Theers, Elmar Westphal, Kai Qi, Roland G Winkler, and Gerhard Gompper. Clustering of microswimmers: interplay of shape and hydrodynamics. *Soft matter*, 14(42):8590–8603, 2018.
- [30] Suchismita Das and Raghunath Chelakkot. Morphological transitions of active brownian particle aggregates on porous walls. *arXiv*, pages arXiv–2004, 2020.
- [31] Elsen Tjhung, Cesare Nardini, and Michael E Cates. Cluster phases and bubbly phase separation in active fluids: reversal of the ostwald process. *Physical Review X*, 8(3):031080, 2018.
- [32] Néstor Sepúlveda and Rodrigo Soto. Coarsening and clustering in run-and-tumble dynamics with short-range exclusion. *Physical Review E*, 94(2):022603, 2016.
- [33] Néstor Sepúlveda and Rodrigo Soto. Universality of active wetting transitions. *Physical Review E*, 98(5):052141, 2018.
- [34] Pawel Romanczuk, Markus Bär, Werner Ebeling, Benjamin Lindner, and Lutz Schimansky-Geier. Active brownian particles. *The European Physical Journal Special Topics*, 202(1):1–162, 2012.
- [35] Alexandre P Solon, Michael E Cates, and Julien Tailleur. Active brownian particles and run-and-tumble particles: A comparative study. *The European Physical Journal Special Topics*, 224(7):1231–1262, 2015.
- [36] Rodrigo Soto. *Kinetic theory and transport phenomena*, volume 25. Oxford University Press, 2016.
- [37] Allison P Berke, Linda Turner, Howard C Berg, and Eric Lauga. Hydrodynamic attraction of swimming microorganisms by surfaces. *Physical Review Letters*, 101(3):038102, 2008.
- [38] Jocelyn Dunstan, Gastón Mino, Eric Clement, and Rodrigo Soto. A two-sphere model for bacteria swimming near solid surfaces. *Physics of Fluids*, 24(1):011901, 2012.
- [39] Alasdair G Thompson, Julien Tailleur, Michael E Cates, and Richard A Blythe. Lattice models of nonequilibrium bacterial dynamics. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2011(02):P02029, 2011.
- [40] Rei Kurita. Control of pattern formation during phase separation initiated by a propa-

- gated trigger. *Scientific Reports*, 7(1):1–8, 2017.
- [41] F Ginot, I Theurkauff, F Detcheverry, Christophe Ybert, and Cécile Cottin-Bizonne. Aggregation-fragmentation and individual dynamics of active clusters. *Nature communications*, 9(1):1–9, 2018.
- [42] Rodrigo Soto and Ramin Golestanian. Run-and-tumble dynamics in a crowded environment: Persistent exclusion process for swimmers. *Physical Review E*, 89(1):012706, 2014.
- [43] Alexandre P Solon, Joakim Stenhammar, Raphael Wittkowski, Mehran Kardar, Yariv Kafri, Michael E Cates, and Julien Tailleur. Pressure and phase equilibria in interacting active brownian spheres. *Physical review letters*, 114(19):198301, 2015.
- [44] NP Kryuchkov, LA Mistryukova, IN Aliev, and SO Yurchenko. Dissipative spinodal decomposition in systems with nonreciprocal effective interactions. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 1135, page 012093. IOP Publishing, 2018.
- [45] Alexandre P Solon, Joakim Stenhammar, Michael E Cates, Yariv Kafri, and Julien Tailleur. Generalized thermodynamics of phase equilibria in scalar active matter. *Physical Review E*, 97(2):020602, 2018.
- [46] Gabriel S Redner, Caleb G Wagner, Aparna Baskaran, and Michael F Hagan. Classical nucleation theory description of active colloid assembly. *Physical review letters*, 117(14):148002, 2016.
- [47] Thomas Speck, Julian Bialké, Andreas M Menzel, and Hartmut Löwen. Effective cahn-hilliard equation for the phase separation of active brownian particles. *Physical Review Letters*, 112(21):218304, 2014.
- [48] Fernando Peruani, Jörn Starruß, Vladimir Jakovljevic, Lotte Søggaard-Andersen, Andreas Deutsch, and Markus Bär. Collective motion and nonequilibrium cluster formation in colonies of gliding bacteria. *Physical review letters*, 108(9):098102, 2012.
- [49] Gabriel S Redner, Michael F Hagan, and Aparna Baskaran. Structure and dynamics of a phase-separating active colloidal fluid. *Physical review letters*, 110(5):055701, 2013.
- [50] Boris Kichatov, Alexey Korshunov, Vladimir Sudakov, Andrey Kolobov, Vladimir Gubernov, Alexandr Golubkov, and Alexey Kiverin. Kinetics of cluster formation in active suspension: Coarsening regime. *The Journal of Chemical Physics*, 153(8):084902, 2020.
- [51] Paul M Chaikin, Tom C Lubensky, and Thomas A Witten. *Principles of condensed matter physics*, volume 10. Cambridge university press Cambridge, 1995.
- [52] Howard C Berg and Douglas A Brown. Chemotaxis in escherichia coli analysed by three-dimensional tracking. *Nature*, 239(5374):500–504, 1972.
- [53] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Elsevier, 2001.