

Univerza v Ljubljani
Fakulteta za *matematiko in fiziko*



Seminar – 4. letnik
Naključno pakiranje krogel

Avtor: Jure Varlec
Mentor: prof. dr. Rudolf Podgornik

Ljubljana, oktober 2010

Seminar predstavi uporabo metod statistične fizike za obravnavo zaskočene snovi. S kratkim pregledom dveh osnovnih eksperimentov z naključnim pakiranjem krogel otipa fazni diagram takšne snovi. Prikaže podobnosti in razlike med količinami pri statistični obravnavi zaskočene snovi in količinami pri ravnovesni termodinamiki. Dotakne se problema definicije zaskočenosti in naključnosti sistema delcev. Oriše geometrijski račun, s katerim izračunamo ekvivalent Hamiltonove funkcije za sistem zaskočenih enakih krogel, in predstavi fazni diagram takega sistema kot sledi iz ustreznega faznega integrala.

Kazalo

1	Uvod	1
2	Tipi naključnega pakiranja	1
2.1	Tesno pakiranje	2
2.2	Rahlo pakiranje	2
3	Metode statistične mehanike	3
4	O zaskočenosti in naključnosti	5
5	Fazni diagram pakiranja krogel	6
5.1	Volumska funkcija	6
5.2	Mehanska stabilnost, trenje in izostatski pogoj	7
5.3	Fazni integral in enačba stanja	8
5.4	Fazni diagram	9
6	Zaključek	10
Literatura		11

1 Uvod

Pakiranje krogel je star problem, s katerim so se ukvarjali mnogi. Je osnova za obravnavo sipke snovi in je prisoten na mnogih področjih, od zlaganja topovskih krogel preko skladiščenja sadja do mehanike praškov. Področje sipke oziroma zrnate snovi pokriva tudi stisljive delce. Če se delci nahajajo v kapljevini govorimo o suspenzijah in koloidih. V splošnem seveda nimamo opravka s krogami. Delci so lahko različnih oblik, kar daje pravo bogastvo različnih konfiguracij, v katere se lahko uredijo. Dasi-ravno se bomo v tem seminarju omejili na krogle, bomo v razdelku 2.2 videli, da lahko že v tem preprostemu primeru opazujemo zanimive pojave.

Problem zlaganja krogel v pravilne, goste sklade je rešil že Kepler, ki je ugotovil, da je najgostejše možno pakiranje tako, da se vsaka krogla dotika dvanajstih drugih. Takšnemu pakiranju, v katerem imajo krogle volumski delež $\pi/\sqrt{18} \approx 0.74$, ustrežata ploskovno centrirana kubična in heksagonalna tesno pakirana mreža. Ta ugotovitev je bila dokazana šele pred kratkim, za kar je bila podeljena Fulkersonova nagrada[1].

Medtem ko so bile topovske krogle ob topovih tipično zložene v pravilne piramidne sklade, pa delci v prašku običajno niso. Ko jih stresemo v posodo, se postavijo v neko naključno, a stabilno konfiguracijo medsebojnih leg, katera je zaskočena. Če bi ne bila, ne bi bila stabilna. Prav zahteva po stabilnosti je tisto, kar si bomo izbrali za definicijo *zaskočenega stanja* snovi. Ta pojem namreč ni kar enolično določen, ampak se prilagaja našim zahtevam[2], kar si bomo natančneje ogledali v razdelku 4. Tam bomo natančneje razdelali tudi *naključnost*, ki takisto ni sama po sebi umevna.

Še pred tem bomo v razdelku 3 videli enega izmed načinov, kako obravnavati prostor takšnih konfiguracij. Načinov je več, mi pa bomo uporabili metode statistične fizike. Pri tem bomo naleteli na količine, ki so ustreznice tistih iz običajne ravnovesne termodinamike. Med ravnovesno in zaskočeno snovjo so seveda mnoge pomembne razlike. Kljub temu (oziroma prav zaradi tega) je zanimivo, da zaskočeno snov, ki je na prvi pogled z ravnovesno statistično mehaniko nikakor ne bi mogli obravnavati, z uvedbo drugih količin vseeno lahko dobro opišemo.

Zaključili bomo s faznim diagramom sistema naključno pakiranih krogel v razdelku 5. Ta daje nov pogled na možna stanja takega sistema. Brez faznega diagrama eksperimenti in simulacije tako rekoč tipajo "na slepo", z njim pa imamo lepši pregled nad stanji.

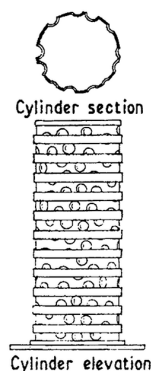
2 Tipi naključnega pakiranja

Sipka snov, torej taka, ki je sestavljena iz delcev, večjih od atomske ali molekulske skale, poseduje pestro paleto načinov obnašanja. Ima tako lastnosti trdne kot tekoče snovi, odvisno od velikosti delcev in sil med njimi, medija, v katerem so, predvsem pa tega, kaj počnemo z njo. Če poleg delcev poljubne oblike upoštevamo še take, katerih oblika sploh ni dobro definirana (mehke delce), je nabor pojavov preširok, da bi mogli govoriti o sipki snovi kar na splošno.

Omejimo se zato na preprosto, a še vedno zelo uporabno podmnožico sipkih snovi: trde krogle. Vse krogle v danem vzorcu snovi naj imajo enak premer – pravimo, da je vzorec *monodisperzen*. Naj prevladujejo kontaktne sile. Torej krogle niso nabite, niso v zunanjem polju in imajo številsko gostoto pod 10^6 /ml; slednje naredi vpliv van der Waalsovih sil zanemarljiv. Ker se med pripravo vzorca krogle drgnejo med sabo naj bodo iz materiala, ki se pri tem ne nabije toliko, da bi električne sile postale pomembne. Gravitacija je pri eksperimentih tipično prisotna, vendar zgolj kot del postopka oziroma protokola, po katerem pridemo do neke konfiguracije krogel. Ker delamo z zaskočenimi konfiguracijami, gravitacija po končani pripravi nima več pomena, saj lahko nastala struktura podpira svojo težo. Razen seveda tedaj, ko jo potrebujemo, da nam drži vzorec skupaj; krogle v odprti posodi v breztežnosti prej ko slej odplavajo iz nje.

Eksperimenti potrjujejo vsakdanjo izkušnjo: kompaktnost naključnega pakiranja je odvisna od tega, kako delce vstavimo v posodo. Če jih, denimo, nežno polagamo vanjo, bomo dobili zelo rahlo strukturo. Če to nato potresemo, se bo sesedla v bolj kompaktno konfiguracijo. Raziskav vpliva različnih postopkov priprave na pakiranje monodisperznih trdih krogel je veliko in so otipale prostor možnih konfiguracij. Poblizje si bomo ogledali dve raziskavi, ki sta otipali skrajni meji gostote naključnega pakiranja.

Ravno gostota pakiranja je tisto, kar nas najbolj zanima in je tudi najlažje merljivo. Gostota pakiranja je volumski delež, ki ga v vzorcu zavzemajo krogle. Merjenje je



Slika 1: Skica stranskega risa in prereza cilindra. Vir: [3].

skrajno enostavno: volumen krogel poznamo oziroma ga merimo s štetjem krogel, celoten volumen pa je enak volumnu posode do višine, do katere jo krogle zapolnjujejo. Pakirani, ki sta na skrajnih mejah gostote, ki ju lahko dosežemo, imenujemo *tesno naključno pakiranje* (random close packing – RCP) in *rahlo naključno pakiranje* (random loose packing – RLP).

Strukturo pakiranja lahko preučujemo tudi na mikroskopskem nivoju. Ker pa je cilj tega seminarja predstaviti fazni diagram naključno pakiranih krogel, ki je makroskopska lastnost sistema, se bomo na mikroskopske raziskave sklicevali le tedaj, ko bomo utemeljevali približke in pri-zetke v statistični vsoti.

2.1 Tesno pakiranje

Meja RCP je dobro raziskana. Meritev gostote, povzeta po [3], da precej natančen rezultat. Uporabili so jeklene krogle premera dobre 3mm, torej tipične ležajne krogle. Do 80000 krogel so dajali v cilindre različnih premerov, katere so stresali, dokler niso dosegli maksimalne gostote. Površina takega cilindra ima vbokline (slika 1), ki preprečujejo regularizacijo pakiranja ob steni. Cilindre različnih premerov in napolnjene do različnih višin so uporabili zato, da so lahko ekstrapolirali gostoto proti neskončnemu premeru in višini, torej proti neskončnemu volumnu, s čimer so se znebili efektov končne velikosti vzorca. Izmerjeno gostoto lahko modeliramo z zvezo

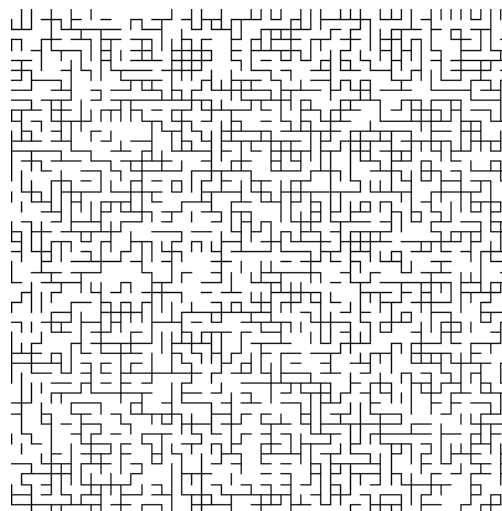
$$D(R, H) = D(\infty) + \frac{A}{R} + \frac{B}{H} \quad (1)$$

Parametra R in H sta polmer in višina valja. Gostoto pri neskončnem volumnu $D(\infty)$ določimo iz meritev skupaj s konstantama A in B .

Najgostejše pakiranje, ki so ga dosegli, ima volumsko gostoto 0.6366 ± 0.0005 . Naredili pa so tudi manj natančne poskuse z drugimi materiali. Rezultati teh poskusov so v tabeli 1. Krogle iz pleksi stekla in najlona so bile manj enakomernih premerov in oblik kot jeklene, predvsem pa je bil njihov koeficient trenja večji. Vidimo, da koeficient trenja na RCP ne vpliva prav dosti, pri RLP pa se močno pozna.

	Gostota pakiranja:	
	Rahlo pakiranje	Tesno pakiranje
Jeklo	0.60	0.63
Jeklo v olju	0.61	0.63
Pleksi steklo	0.60	0.63
Najlon	0.57	0.62

Tabela 1: Rezultati poskusov z večimi materiali. Napaka je približno 1%.



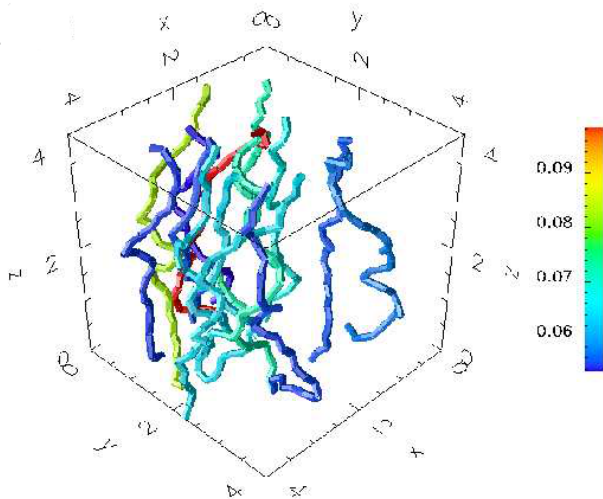
Slika 2: Primer perkolacijskega modela. Slika prikazuje naključno postavljene lokalne povezave, iz katerih se lahko tvorijo povezave dolgega dosega. S primerno izbiro verjetnostne porazdelitve povezav lahko modeliramo različne pojave, denimo pretakanje vode skozi porozno steno ali pa električno prevodnost. Vir: [4].

2.2 Rahlo pakiranje

Poskus [3] kaže, da je gostota RLP funkcija koeficienta trenja med krogami. Intuicija pravi, da je pri RLP postopek priprave vzorca še bolj pomemben kot pri RCP, saj lahko s tresenjem vzorca konfiguracijo vedno naredimo bolj kompaktno, težko pa jo naredimo bolj rahlo. To pa pomeni, da nam pri iskanju najrahljšega možnega pakiranja začne preglavice povzročati gravitacija.

Trud pa se splača, saj je rahlo pakiranje glede nekaterih pojavov zanimivejše od tesnega pakiranja. Pri sipki snovi pride, na primer, do pojava *dilatance*, t.j. povečanja volumna pri strižni obremenitvi. To se zgodi, ker strig vsili drugačno konfiguracijo delcev. Pri tem se seveda spremeni volumen praznin med delci, kar močno vpliva na tekočino, v kateri so delci. Preučevanje sipke snovi v razmerah, ko se pojavi dilatance, je pomembno za razumevanje obnašanja prsti, peska, koncentriranih suspenzij ipd.

Poskus [6] je potrdil (predhodne) domneve, da je gostota RLP povezana z nastopom dilatance, in da je ta pojav povezan s t.i. *perkolacijo*. Ta izraz se sicer uporablja kot



Slika 3: Primer prenašanja sil s perkolacijskimi verigami v sistemu naključno pakiranih krogel. Slika je rezultat numerične simulacije rahlo stisljivih krogel v stiskani kocki s periodičnimi robnimi pogoji. Barva odraža silo, ki jo prenaša posamezna veriga. Vir: [5].

oznaka za mnoge modele, ki globalno povezanost opisujejo s pomočjo lokalnih povezav, katere se tvorijo naključno (slika 2). V kontekstu sipke snovi lahko označuje preučevanje pretoka tekočine skozi pore med zrni, saj lahko tekočina teče le tam, kjer se je vzpostavila povezava dolgega dosega. Nam pa povezave predstavljajo fizične stike med delci. Povezave dolgega dosega tedaj predstavljajo "nosilce", ki prenašajo obremenitev (slika 3). Več kot jih je, večji je modul elastičnosti vzorca sipke snovi. Deformacija, ki izsili porušenje takih nosilcev, je plastična. Sipka snov v RLP konfiguraciji je na meji, ko perkolacijske povezave ravno še zagotavljajo mehansko trdnost, torej na nekakšni meji med tekočo in trdno snovjo. Natančnejša obravnava perkolacije je izven obsega tega seminarja.

Pri poskusu [6] so pri iskanju RLP pri gravitacijskem pospešku $g \rightarrow 0$ krogle dali v tekočino. Z uporabo tekočin različnih gostot so lahko merili gostoto pakiranja in dilatanco pri različnih efektivnih vrednostih g . Gostoto pakiranja so merili tako, da so krogelam pustili, da se se nežno usedle v stabilno konfiguracijo. Dilatanco pa so merili tako, da so krogle pretresli v nekoliko kompaktnejšo konfiguracijo. Bile so v prostoru med dvema koncentričnima cilindroma. Notranji cilindri so začeli vrteti, s čimer je nastala strižna obremenitev. Ugotovili so, da dilatancia zmanjša gostoto pakiranja nazaj na vrednost, kakršno ima neobremenjen vzorec, in to pri vseh uporabljenih vrednostih g . To ugotovitev so dopolnili z meritvami tlaka v porah med krogelami, ki so pokazale, da se negativni tlak tekočine, ki je značilen pojav pri dilatanci sipke snovi v tekočini, ki moči, pojavi pri gostotah, večjih od gostote RLP, pri manjših pa izgine. To kaže, da je RLP res povezan s

prej opisanimi pojavi. Izmerjena gostota RLP pri $g \rightarrow 0$ je 0.555 ± 0.006 .

3 Metode statistične mehanike

Ker ima raziskovanje sipke snovi dolgo zgodovino obstaja mnogo načinov za opisovanje takšne snovi. Ko sta Edwards in Oakeshott uporabila metode statistične mehanike [7], sta potarnala, da se ljudje ukvarjajo z zapletenimi problemi, še preden dorečejo osnove. Povzemimo njun predlog in ga dopolnimo s kasnejšimi dognanji. Slednja kažejo, da nekateri pojmi, ki jih moramo čimbolj točno definirati (denimo "zaskočena snov"), niso mačji kašelj (razdelek 4).

Pri pregledu poskusov, seveda širšem kot v tem seminarju, lahko opazimo, da je gostota pakiranja, odnosno volumen, ki ga zaseda sipka snov, sicer močno odvisen od postopka priprave pakiranja, je pa *konsistenten* – nek postopek priprave da vedno enak volumen. Postopek priprave določi konfiguracijo, v katero se postavijo delci. Jasno je, da govorimo le o *ekstenzivnih* postopkih: gotovo nas ne zanimajo konfiguracije, za katere bi morali manipulirati in zlagati posamezne delce. Govorimo torej o postopkih kot so stresanje, mešanje, sipanje, stiskanje.

Konfiguracija delcev določa volumen. Ne gre pa se slepiti, da bi lahko pri velikem številu delcev, kakršna obravnavamo, s ponavljanjem nekega ekstenzivnega postopka dosegli vedno *isto* konfiguracijo, četudi je volumen enak. Gotovo mora za nek volumen obstajati več različnih konfiguracij. Pojdimo še korak dlje in *privzemimo*, da so konfiguracije, ki dajo enak volumen, tudi enako verjetne. To pa bralcu gotovo že zveni znano.

V ravnovesni statistični fiziki nam konfiguracija¹ določa *energijo* sistema E , konfiguracije z enako energijo pa so enako verjetne; to imenujemo mikrokanonična porazdelitev. Analogija je očitna: sistem zaskočenih delcev bi morda lahko obravnavali z metodami ravnovesne statistične fizike, če namesto porazdelitve po energiji gledamo porazdelitev po volumnu sistema. Tudi za zaskočeno snov lahko uporabimo namesto mikrokanonične kanonično porazdelitev.

Oglejmo si tabelo 2. Količino, ki smo jo tu poimenovali "energija", smo pri statistični fiziki imenovali "povprečna energija", pri termodinamiki pa "notranja energija". Gre za energijo sistema, povprečeno po faznem prostoru. V literaturi pa se, kot je videti, uporabljata izraza "energija" in "Hamiltonka". Držimo se tega tudi mi. Volumska funkcija je torej ustrezna Hamiltonke in podaja volumen posamezne konfiguracije, medtem ko je volumen sam povprečje volumske funkcije po faznem prostoru.

1. Izraz "konfiguracija" v tem seminarju pomeni točko faznega prostora. Ta v primeru sipke snovi tako ali tako ne vsebuje momentov. Pri običajni statistični fiziki ta izraz ni točen. Ker pa vlečemo vzporednice med konfiguracijskim prostorom zaskočene snovi in faznim prostorom snovi, ki je v termičnem ravnovesju, je bolje za oboje uporabiti isti izraz.

Statistična mehanika	Zaskočena snov
E (energija)	V (volumen)
H (Hamiltonova funkcija)	W (volumska funkcija)
$\prod dr_i \prod dp_i$	$\prod dr_i \Theta$ (element faznega prostora)
$T = \frac{\partial E}{\partial S}$ (temperatura)	$X = \frac{\partial V}{\partial S}$ (kompaktivnost)
$e^{-F/k_B T} = \int e^{-H/k_B T}$	$e^{-Y/\lambda X} = \int e^{-W/\lambda X}$ (fazni integral s kanonično porazdelitvijo)
$F = E - TS$ (prosta energija)	$Y = V - XS$ (prosti volumen)
$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$	$V = Y - X \frac{\partial Y}{\partial X}$

Tabela 2: Količine v običajni ravnovesni statistični mehaniki in ustrezne količine v obravnavi zaskočene snovi.

Fazni prostor pri obravnavi zaskočene snovi ne vključuje gibalne količine, kar, milo rečeno, ni presenetljivo. Vendar pa tudi koordinatni del prostora ni kar tako – je namreč diskreten, kar pospravimo v faktor Θ . Ta je nič skoraj povsod, za običajno definicijo "skoraj" v smislu mere. Neničeln je za dovoljene konfiguracije; katere to so je seveda odvisno od konkretne snovi, torej oblike delcev in koeficienta trenja med njimi. Za krogle ga bomo zapisali kasneje.

Medtem ko za H obstajajo preprosti primeri, kot je, denimo, idealen plin, takih za W in Θ ni. Že za krogle račun ni primerljiv z računom za idealni plin.

Ustreznica temperature je pri zaskočeni snovi *kompaktivnost* X . Ta je recipročna vrednost kompaktnosti in meri "rahlost" snovi. Občutek, za kaj gre, ima vsakdo, ki se je kdaj igral v peskovniku in loči med rahlo mivko in zbito mivko. Več kot to pa si nepoučeni že težko predstavlja. Kompaktivnost sipke snovi zavzema vrednosti od 0, ko je snov najbolj kompaktna, do ∞ , ko je najrahljša. Stanje RCP iz razdelka 2.1 ima tedaj gotovo $X = 0$, stanje RLP iz razdelka 2.2 pa $X = \infty$. Enote te količine izraža konstanta, v faznem integralu v tabeli 2 označena z λ . Ta je ustreznica Boltzmannove konstante k_B , katera povezuje enote energije, entropije in temperature. Pri določanju k_B imamo oporo v plinskem termometru. To nam pri λ manjka, zato ta konstanta ostane neznana. V poskusu [8], kjer so kompaktnost merili, so jo izražali v enotah mm^3/λ . V razdelku 5 bomo postavili $\lambda \rightarrow 1$. Kompaktivnost bomo torej merili v enotah volumna, kot v Planckovem sistemu enot merimo temperaturo v enotah energije.

Kompaktivnost je zanimiva tudi s tega stališča, da skupaj z volumnom obrne dojemanje termodinamike na glavo. Tam smo vajeni, da je temperaturo načeloma preprosto meriti, notranjo energijo pa težko določimo. Tu pa je ravno obratno: volumen je zelo preprosto meriti, kompaktnost pa lahko določimo le posredno. Pri poskusu [8] so jo merili preko fluktuacij volumna. Spomnimo se, da se fluktuacije energije pri običajni statistični mehaniki izražajo kot $\sigma_E^2 = -d^2(\beta F)/d\beta^2$. Na analogen način se izražajo fluktuacije volumna, iz česar lahko z integracijo izračunamo kompaktnost.

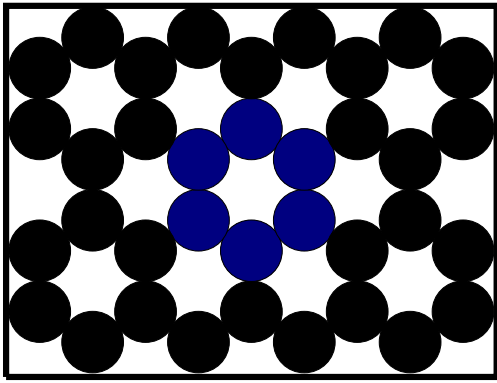
Meje za kompaktnost lahko presežemo. Tedaj bi kompaktnost bila manjša od 0 ali večja od ∞ . To pa ne pomeni nič drugega kot to, da snov ni stabilna, zato nas ne preseneča, da definicija kompaktnosti teh stanj ne pokriva. Pri "negativni kompaktnosti" lahko imamo me-

tastabilno stanje, ki se mu ob motnji spontano poveča volumen. Pri " $X > \infty$ " pa snov nima mehanske trdnosti in je tekoča. Ker v takšnih primerih snov ni zaskočena teh režimov seminar ne obravnava.

S faznim integralom definiramo količino, ki jo označimo z Y , s poimenovanjem pa imamo težave. Ker količino F imenujemo "prosta energija", se za Y takoj ponudi ime "prosti volumen", ki pa ni zelo primerno. Ta oznaka se namreč že uporablja v teoriji stekel in kapljev in, poleg tega pa lahko, kot bomo še spoznali, volumsko funkcijo za sistem krogel zapišemo v obliki $W = (W' - V_g)/V_g$, kjer je V_g volumen krogle. Primerno ime za tako količino je "reducirani prosti volumen", kar lahko povzroči zmedo. Edwards in Oakeshott predlagata ime "efektivni volumen". Po drugi strani pa članek [9], po katerem bomo povzeli izračun enačbe stanja za pakiranje krogel, problem zaobide in tej količini sploh ne dodeli oznake. Za nas je na tej točki pomembna, ker nas zanimajo analogije z običajno statistično fiziko in termodinamiko, ni pa videti, da bi si s tem še kdo drug belil glavo.

Pomembno je, da se zavedamo, da analogije s termodinamiko ne smemo gnati predaleč. Relaciji, podani v zadnjih dveh vrsticah tabele 2, kažeta, da termodinamske relacije do neke mere veljajo tudi za nove količine. Vendar pa imamo manj količin: volumen V je, denimo, funkcija samo entropije, medtem ko je običajno energija E funkcija tako entropije kot volumna termodinamskega sistema. Ker je naš potencial funkcija samo ene spremenljivke, nimamo Maxwellovih relacij preko drugih odvodov potenciala. Ne samo, da je volumen, ki je v termodinamiki neodvisna spremenljivka (če je naš potencial notranja energija), postal potencial – tlak je preprosto izginil in nima ustreznice. Sam "pravi" tlak v sipki snovi je pravzaprav zelo pomemben, vendar pa ga ta teorija ne obravnava. Obravnava tlaka je komplicirana in je povezana z že opisanimi dilatanci in perkolacijo. Po drugi strani pa "prava" temperatura ni prav nič pomembna, saj so delci, kakršni nas zanimajo, pravzaprav makroskopski in je njihovo termično gibanje nepomembno. Temperaturna razteznost in drugi efekti, ki nastopijo zaradi spreminjanja delcev samih s temperaturo, nas v tem seminarju ne zanimajo.

Ena analogija s termodinamiko pa *mora* veljati: temperatura, odnosno kompaktnost, dveh sistemov, ki sta v ravnovesju, je enaka. Če staknemo dva sistema z različnima temperaturama in počakamo dovolj dolgo, se bosta



Slika 4: Ravninski primer strukture, ki je lokalno, ne pa tudi kolektivno zaskočena. Katerokoli od šestkotnih podstruktur (primer označen z modro) je namreč moč poljubno vrteti. Če jo zavrtimo za kot, ki ni večkratnik $\pi/3$, ne bo več v stiku s preostankom strukture. Prirejeno po [2].

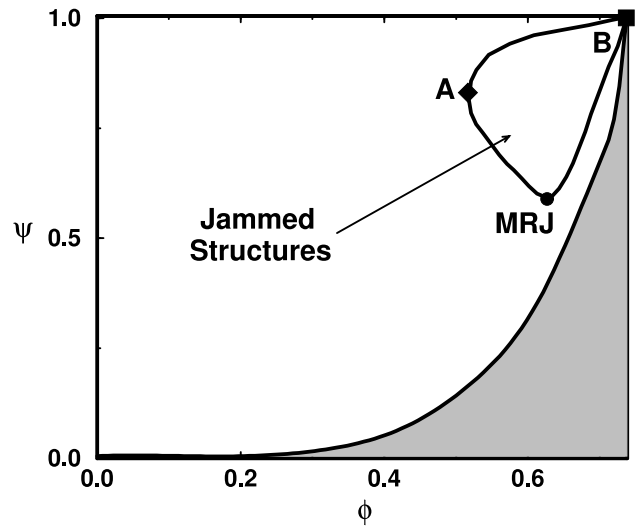
njuni temperaturi izenačili. Če pa staknemo dva zaskočena sistema z različnima kompaktnostima, lahko čakamo poljubno dolgo, pa ne bosta dosegla ravnovesja. Razlika je pomembna. V termičnem sistemu se energija, lahko pa tudi snov, ves čas pretakata sama od sebe. Za volumen zaskočenega sistema to seveda ne drži. Proces, ki bo neravnovesno stanje pripeljal do ravnovesnega, moramo gnati sami. Ko počnemo to pa smo na istem kot pri termičnem sistemu: proces moramo izvajati dovolj dolgo. To je pri izvajanju poskusa, dejanskega ali pa numeričnega, bistveno. Kot se izkaže, denimo v [8], je lahko dovolj že pravi način posedanja delcev.

4 O zaskočenosti in naključnosti

Omenili smo že, da so z definicijami nekaterih pojmov težave. Gre predvsem za vprašanje, kaj je pravzaprav zaskočeno stanje in kako razumeti navidez nezdržljiva pojma "tesno" in "naključno pakiranje". Te reči si lahko izberemo do neke mere poljubno, lepo pa je, da poudarimo, kakšno definicijo smo izbrali, saj lahko pride do razhajanj. Poglejmo si zato, za kaj gre.

Zaskočenosti posameznega delca ni težko definirati: zaskočen je, če ga ni moč premakniti, ob pogoju, da so ostali delci fiksni. Če definiramo zaskočenost sistema s tem, da naj bodo vsi delci individualno zaskočeni, so lahko rezultati precej čudni, kot je prikazano v [2]. Delci se lahko, denimo, postavijo ob stene posode, kjer so zaskočeni, v notranjosti pa je praznina. Raje bi imeli definicijo, ki ne bi obsegala takšnih, za lase privlečenih primerov. Avtorja [2] zato predlagata še dve definiciji zaskočenosti, strožji od prej navedene, seveda s pripombo, da s tem še zdaleč niso izčrpane vse možnosti. Navedimo vse tri definicije:

1. *lokalno zaskočena* konfiguracija je takšna, da so v posodi s fiksnimi stenami vsi delci individualno za-



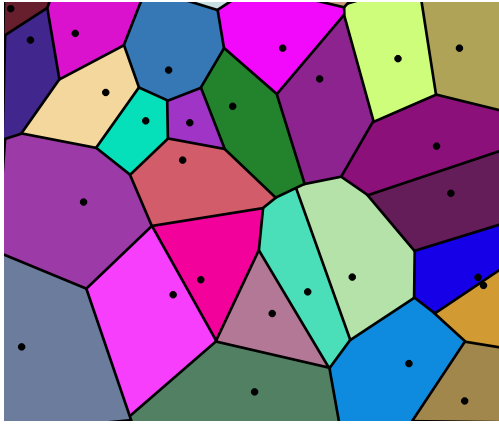
Slika 5: Shematski prikaz možnih stanj pri pakiranju krogel glede na parameter urejenosti ψ in gostoto pakiranja ϕ . Sivo območje je prepovedano, saj pri večanju gostote pakiranja ni moč najti stanja s poljubno majhno urejenostjo. Območje, kjer so stanja zaskočena (in sicer kolektivno zaskočena), obsega sklenjeno območje s tremi značilnimi točkami. Točka B je popolnoma urejena konfiguracija z maksimalno gostoto. Ali gre za ploskovno centrirano kubično mrežo ali za heksagonalno mrežo je odvisno od izbire ψ . Točka A predstavlja RLP, točka MRJ pa je t.i. *maximally random jammed state* – zaskočeno stanje z najvišjo stopnjo naključnosti. Vir: [10].

skočeni;

2. *kolektivno zaskočena* konfiguracija je lokalno zaskočena z dodatno omejitvijo, da ni možen premik nobene skupine delcev, ki se med sabo dotikajo;
3. *strogo zaskočena* konfiguracija je kolektivno zaskočena in fiksna pri infinitezimalnih virtualnih globalnih deformacijah sten posode.

Koncept kolektivno zaskočene konfiguracije je tisti, ki se, sodeč po literaturi, največ uporablja. V naslednjem razdelku bo, skupaj z izostatskim pogojem (opisanim v podrazdelku 5.2), določil gostoto v faznem integralu.

Ko smo definirali zaskočeno stanje, se lahko lotimo problema naključnosti pri tesnem pakiranju. Že v uvodu smo povedali, da najtesnejše možno pakiranje krogel ni naključno, ampak urejeno. Ni razloga, da bi med to zgornjo mejo gostote pakiranja in mejo RCP, predstavljeno v razdelku 2.1, ne bilo stanj. Brez večjih težav jih najdemo eksperimentalno. To so stanja, v katerih so deli vzorca urejeni, kristalinični. Kako pa vemo, da je črka "R" v kratki RCP res upravičena? Ali drugače: gostota RCP naj bi bila največja gostota *naključnega* pakiranja; kako vemo, da je pri taki gostoti pakiranje še vedno naključno?



Slika 6: Voronoieve celice za točke, označene s črnimi pikami. Prirejeno po: [11].

Shema na sliki 5 nazorneje prikaže situacijo, kot si jo predstavljajo avtorji [10]. Medtem ko je stanje RLP določeno že samo z zahtevo po najnižji gostoti, imamo pri RCP težave, saj moramo dodati zahtevo po *maksimalni naključnosti*. Le-to merimo s parametrom urejenosti ψ , katerega izbira je poljubna. Točko, ki predstavlja minimum parametra urejenosti pri izpolnjenem pogoju zataknjenosti, imenujemo *maksimalno zataknjeno stanje* (MRJ). To sprejmemo kot popolnejšo definicijo stanja RCP.

Avtorji so z numerično simulacijo preizkusili nekaj različnih ψ , vključno z entropijo. Vsi so dali enak kvalitativni rezultat. Kvantitativno se gostota pakiranja v točki MRJ ujema z rezultatom, podanim v razdelku 2.1. Da je ta rezultat res MRJ stanje pa lahko verjamemo tudi zato, ker so prej omenjeni eksperimenti, v katerih je bilo doseženo delno kristalinično stanje, imeli bistveno drugačen postopek obdelave vzorca. Kroglice so namreč v posodo dodajali postopoma, posodo pa so stresali v horizontalni smeri namesto v vertikalni.

5 Fazni diagram pakiranja krogel

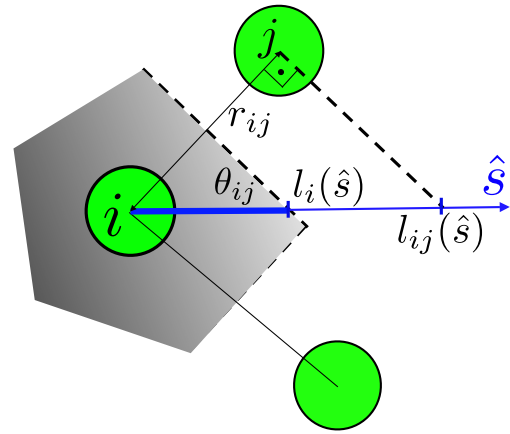
V tem razdelku, katerega vsebina je povzeta po [9], bomo uporabili statistično orodjarno za izračun faznega diagrama za naključno pakiranje krogel. Iz privzetka, da je snov enakomerna in da lahko ansambel zaskočenih stanj identificiramo z izostatskim pogojem, lahko izpeljemo gostoto stanj. Fazni integral bo torej imel obliko

$$Q(X) = \int g(W) e^{-W/X} \Theta dW \quad (2)$$

Pokazalo se bo, da je W funkcija koordinacijskega števila z , ki bo na koncu naša integracijska spremenljivka.

5.1 Volumska funkcija

Volumen, ki pripada nekemu delcu, lahko smiselno določimo z volumnom njegove *Voronoieve celice*. Če imamo



Slika 7: Skica k izračunu volumna Voronoieve celice delca i . Daljica $l_i(\hat{s})$ poteka od delca i do roba njegove celice v izbrani smeri, ki jo določa enotski vektor \hat{s} . Razdalja r_{ij} je med delcem i in delcem z oznako j , ki je tisti, s katerega celico meji rob, na katerega kaže \hat{s} . Jasno je, da bo treba izmed vseh delcev v sistemu pri računanju volumna poiskati ustreznega soseda, in to za vsako izbiro \hat{s} . Vir: [12].

diskretno množico delcev v evklidskem prostoru, je Voronoieva celica za dani delec definirana kot množica točk prostora, ki je temu delcu bližje kot kateremukoli drugemu. Taka celica je polieder ali, v dveh dimenzijah, poligon (slika 6). Množica takih celic za vse delce tlakuje prostor. Ime "Voronoieva celica" se uporablja, kadar govorimo o splošni konstrukciji te vrste. V kristalografiji je poznana kot Wigner-Seitzova celica v koordinatnem prostoru oziroma prva Brillouinova cona v recipročnem prostoru.

Seveda je obravnava takih celic v kristalografiji mnogo lažja kot v našem primeru, saj imamo tu opravka z naključno razporeditvijo delcev in moramo zato računati celico za vsak delec posebej. To pa je računsko neugodno, sploh zato, ker bi radi analitično formulo za W . Volumen Voronoieve celice nekega delca, ki ga označimo z i , se, ob pomoči slike 7, v d -dimenzionalnem prostoru zapiše

$$\begin{aligned} W_i^{\text{vor}} &= \oint \int_0^{l_i(\hat{s})} r^{d-1} dr ds \\ &= \frac{1}{d} \oint l_i(\hat{s})^d ds \\ &= \frac{1}{d} \oint \left(\min_{\hat{s} \cdot \hat{r}_{ij} > 0} \frac{r_{ij}}{2\hat{s} \cdot \hat{r}_{ij}} \right)^d ds \end{aligned} \quad (3)$$

Prva in druga formula sta preprosti: za izbrano smer v prostoru integriramo od delca i do roba njegove celice, to pa integriramo po vseh smereh, s čimer pokrijemo volumen. V tretji formuli pa uporabimo eksplicitni postopek za iskanje dolžine $l_i(\hat{s})$: med vsemi delci v sistemu poiščemo tistega, za katerega je projekcija r_{ij} na izbrano smer najmanjša. Ta je tisti, na katerega celico meji i -ta celica v

smerti \hat{s} .

Zapisani izraz je splošen in omogoča obravnavo kakršnihkoli delcev in pakiranj. Mi pa privzemimo, da je pakiranje izotropno in da so delci krogle. Opazimo, da je moč integral $\oint ds$ obravnavati kot orientacijsko povprečje, pri čemer bi se enačba (3) zapisala

$$\mathcal{W}_i^{\text{vor}} = \langle \mathcal{W}_i^s \rangle_s \quad (4)$$

Tu je \mathcal{W}_i^s le oznaka za prejšnji izraz z dodanim faktorjem, da smemo integral zamenjati s povprečjem. Ker Voronoieve celice tlakujejo prostor, lahko pišemo

$$V = \sum_i \mathcal{W}_i^{\text{vor}} = \sum_i \langle \mathcal{W}_i^s \rangle_s = \langle \sum_i \mathcal{W}_i^s \rangle_s = \sum_i \mathcal{W}_i^s \quad (5)$$

Vsoto povprečij smo smeli zamenjati s povprečjem vsote ravno zato, ker smo privzeli, da je vzorec izotropen, zaradi česar je izbira orientacije poljubna. Iz volumna Voronoieve celice definiramo funkcijo prostega volumna kot

$$W = \mathcal{W} - V_g \quad (6)$$

kjer je V_g volumen krogle. Povprečni reducirani prosti volumen pa je, če ga izpišemo v celoti,

$$w = \left\langle \frac{\mathcal{W}_i^s - V_g}{V_g} \right\rangle_i = \left\langle \left(\frac{1}{2R} \min_{\hat{s} \cdot \hat{r}_{ij} > 0} \frac{r_{ij}}{\hat{s} \cdot \hat{r}_{ij}} \right)^d - 1 \right\rangle_i \quad (7)$$

kjer je R radij krogle, povprečujemo pa po delcih.

Račun lahko izvedemo za poljubno izbrano smer \hat{s} , po smereh pa ni treba povprečevati, kar prihrani mnogo računskega časa. Vendar pa z dobljenim izrazom še ne smemo biti zadovoljni. Odmislimo za trenutek povprečevanje po i in si oglejmo izraz za izbrani delec i . Iskanje minimuma projekcije po j , ki teče po vseh delcih, je nekoliko nestvarno. Ko bi mogli upoštevati to, da delci, ki so daleč od i -tega, nanj nimajo tako močnega vpliva kot bližnji delci, bi bili na konju.

Račun, ki pripelje do poenostavljenega rezultata, je nekoliko daljši. Zainteresirani bralec si ga lahko ogleda v [12]. Ključni element je to, da iskanje minimuma projekcije in povprečenje po delcih prevedemo na povprečenje projekcije po ustrezni porazdelitvi. Slednja je odvisna le od projekcije same, zato je povprečevanje integracija, v kateri je integracijska spremenljivka kar projekcija. Za $d = 3$ to zapišemo

$$w = \int (c^3 - 1) \frac{dP}{dc} dc \quad (8)$$

kjer je dP/dc ustrezna verjetnostna porazdelitev. To je seveda mnogo preprostejši izraz, če le lahko najdemo to neznanu porazdelitev. Ravno tu lahko poenostavimo vpliv oddaljenih delcev. Pomen te porazdelitve pa poznamo: kumulativna porazdelitev $P(c)$ predstavlja verjetnost, da imajo vse krogle projekcijo $r/(\hat{s} \cdot \hat{r})$ manjšo od c .

Avtorji [9] so porazdelitev P razdelili na dva prispevka: prispevek krogel, ki so v stiku z dano kroglo, in prispevek ozadja. Modela, ki so ju uporabili, sta oblikovana

glede na izsledke numeričnih simulacij in eksperimentov. S tem so izbrali mezoskopsko skalo, po kateri se računa porazdelitev. Ko so rezultate takega približka primerjali z numerično simulacijo, so ugotovili, da je v resnici oblika porazdelitve precej drugačna. Bojda se da rezultat izboljšati s tem, da posebej upoštevamo še prispevek naslednje lupine krogel, torej z izbiro drugačne mezoskopske skale. Vendar pa za namene avtorjev (in, posledično, naše) to ni bilo potrebno, kajti kljub temu, da je oblika porazdelitve drugačna, pa da pri povprečevanju pravi rezultat, kar je za potrebe izdelave faznega diagrama dovolj.

Končni rezultat za prosti volumen izotropnega pakiranja enakih krogel v 3-dimenzionalnem prostoru je

$$w = \frac{2\sqrt{3}}{z} \text{ oziroma } W = \frac{2\sqrt{3}}{z} V_g \quad (9)$$

To pa je neprimerno preprostejši izraz kot enačba (7). Reducirani prosti volumen na delec je preprosta funkcija povprečnega koordinacijskega števila z . To je koordinacijsko število, povprečeno po mezoskopskem volumnu. Ta pri uporabljeni obliki porazdelitve P obsega območje s premerom reda dveh premerov krogle. Interpretacija enačbe (9) torej ni tako enostavna. Te volumnske funkcije ne pripišemo posamezni krogli, temveč "kvazidelcu", ki ima povprečne lastnosti nekega lokaliziranega skupka krogel. Simulacije pokažejo, da z ne more preseči vrednosti 6. To pomeni, da v vzorcu naključno razporejenih krogel sicer lahko najdemo tako, ki ima 12 sosedov, toda kvazidelec, ki obsega tudi njeno neposredno sosesčino, ima manjše efektivno število sosedov. Izraz "kvazidelec" na različnih področjih fizike pomeni različne stvari, zato se ga bomo ogibali.

5.2 Mehanska stabilnost, trenje in izostatski pogoj

Ker je volumnska funkcija odvisna od povprečnega geometrijskega koordinacijskega števila z , bo to naša integracijska spremenljivka v faznem integralu. Vedeti moramo, kakšne so njene mejne vrednosti.

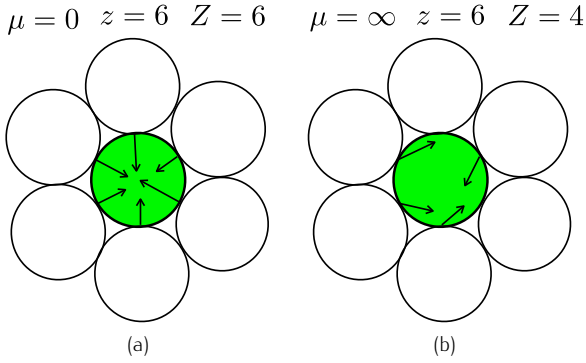
Medtem ko so zgornjo mejo pokazale simulacije, pa spodnjo mejo narekuje mehanska stabilnost snovi. Uvedimo *mehansko* koordinacijsko število Z . To predstavlja minimalno število sosedov, ki naj jih ima krogla, da bo mehansko stabilna. Tedaj so možne vrednosti geometrijskega koordinacijskega števila $Z < z < 6$. To pomeni, da imajo krogle tipično več stikov s sosedi, kot jih narekuje mehanska stabilnost. Ti dodatni stiki torej ne prenašajo sil.

Število Z je gotovo odvisno od koeficienta trenja med krogli. Te odvisnosti nam za potrebe faznega diagrama pravzaprav ni treba poznati, saj bo parameter kar Z . Ta trditev je sama na sebi nekoliko predrzna, saj smo že povedali, da je volumnski delež pakiranja odvisen tudi od stopnja priprave vzorca. Spričo tega se spodobi, da preverimo, ali si to lahko privoščimo.

Najprej pokažimo, da lahko do nekaterih zaključkov glede odvisnosti $Z(\mu)$, μ je koeficient trenja, pridemo brez

Trenje	N_n	N_t	E_f	E_t
$\mu = 0$	$\frac{1}{2}NZ$	0	dN	0
končen μ	$\frac{1}{2}NZ$	$\frac{1}{2}(d-1)NZf_2(\mu)$	dN	$\frac{1}{2}d(d-1)Nf_1(\mu)$
$\mu = \infty$	$\frac{1}{2}NZ$	$\frac{1}{2}(d-1)NZ$	dN	$\frac{1}{2}d(d-1)N$

Tabela 3: Števila sil in enačb za ravnovesje glede na koeficient trenja μ in za poljubno dimenzijo prostora d .



Slika 8: Obnašanje stikov krogel (a) če ni trenja in (b) pri popolnem trenju. Trenje omogoča tangencialne sile in navori, zaradi česar se zmanjša število stikov, ki so potrebni, da držijo neko kroglo pri miru. Vir: [13].

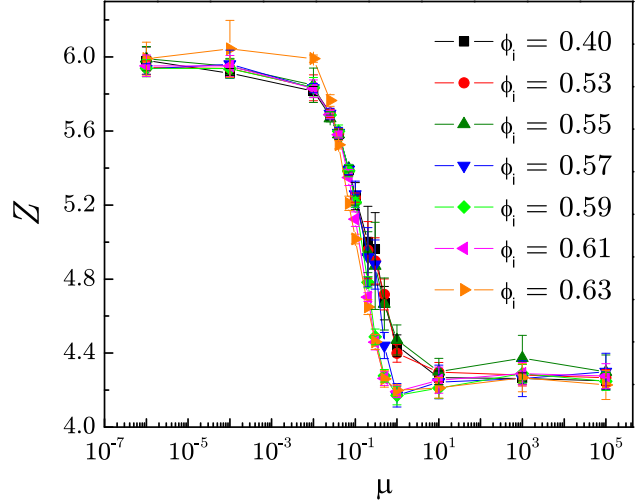
ugibanja. Izbrati pa moramo bolj točno definicijo pogoja za mehansko stabilnost. Matematično točne definicije iz razdelka 4 je za ta namen težko uporabiti. Tipično se uporabi t.i. *izostatski pogoj*, ki pravi, da naj bo število kontaktnih sil enako številu enačb za ravnovesje sil in navorov. Zaupamo, da tak pogoj ustrezno izpolni zahtevo po kolektivni zaskočenosti. Zapis je preprost:

$$N_n + N_t = E_f + E_t \quad (10)$$

kjer je N_n število normalnih in N_t tangencialnih sil, E_f pa število enačb za ravnovesje sil in E_t število enačb za ravnovesje navorov. To zapišimo za N krogel pri različnih koeficientih trenja. Vrednosti teh števil so podane v tabeli 3. Uvedli smo neznani funkciji f_1 in f_2 . Prva je taka, da $(1 - f_1)$ predstavlja delež krogel, ki se lahko prosto vrtijo, druga pa predstavlja delež stikov, na katerih velja $F_t < \mu F_n$. Za končen μ lahko potem izrazimo zvezo

$$Z(\mu) = 2d \frac{1 + 1/2(d-1)f_1(\mu)}{1 + (d-1)f_2(\mu)} \quad (11)$$

Ta zveza je v limitah pravilna, saj velja $Z(0) = 2d$ in $Z(\infty) = d+1$. S tem smo navedli točnejše predpostavke o odvisnosti $Z(\mu)$. Treba je samo še preveriti, ali v vmesnem območju, ko je μ končen, res držijo. Rezultati numerične simulacije na sliki 9 pokažejo, da Z res ni odvisen od postopka priprave.



Slika 9: Mehansko koordinacijsko število Z v odvisnosti od koeficienta trenja μ pri različnih protokolih priprave. Ti so označeni z volumnim deležem Φ , ki ga dosežejo. Vir: [12].

5.3 Fazni integral in enačba stanja

Vrnimo se na enačbo (2). Z zvezo (9) in mejami za z iz prejšnjega razdelka jo lahko prepišemo v

$$Q = \int_Z^6 g(z) e^{-W(z)/X} dz \quad (12)$$

Manjka nam še gostota stanj $g(z)$. Vemo, da so stanja v faznem prostoru diskretne točke. Naj bodo porazdeljene tako, da imajo razdalje med njimi dobro definirano povprečje, ki ga označimo s h . To pomeni, da porazdelitev po razdaljah ni preširoka. Uvedimo še \mathcal{D} kot oznako za dimenzijo faznega prostora *na delec*. Temu bi lahko rekli tudi povprečno število prostostnih stopenj na delec, kajti to velja za poljubne delce z različnimi prostostnimi stopnjami. Število konfiguracij *na delec* je tedaj sorazmerno $1/h^{\mathcal{D}}$. Velja $\mathcal{D} = 2d$, torej v našem primeru $\mathcal{D} = 6$. Kaj to pomeni? Situacija je analogna kvantni statistični mehaniki, kjer je pri modelu idealnega plina v škatli momentni del faznega prostora kvantiziran. Tam je diskretizacijska konstanta Planckova konstanta, ki v fazni integral doda faktor $1/h^3$, saj je momentni del faznega prostora tridimenzionalen.

V našem primeru je torej videti, kot da je konfiguracijski prostor šestdimenzionalen. Spomnimo se, da delamo z mezoskopskim modelom. Torej \mathcal{D} predstavlja prostostne

stopnje "kvazidelca". To je nekoliko laže razumeti, ko dodamo vezi. Dobimo jih iz geometrijskega koordinacijskega števila, ki zmanjša število prostostnih stopenj, zato je število konfiguracij sorazmerno z $1/h^{D-z}$. Vse mikroskopske konfiguracije, ki pri povprečenju po mezoskopskem volumnu dajo $z = 6$, torej predstavljajo eno samo mezoskopsko konfiguracijo.

Ker konstantni faktorji za fazni integral niso pomembni, lahko pišemo kar

$$g(z) = h^z \quad (13)$$

V celoti izpisan fazni integral je torej

$$Q(X, Z) = \int_z^6 h^z \exp\left(-\frac{2\sqrt{3}}{zX}\right) dz \quad (14)$$

Na tej točki smo izbrali enote za volumen in kompaktnost tako, da lahko rečemo $V_g \rightarrow 1$. Še vedno pa ne poznamo konstante h . Ta je prosti parameter enačbe stanja.

Za funkcijo stanja izberimo volumski delež krogel. Ta se z volumsko funkcijo izraža $\Phi = V_g/(W + V_g)$. Tu smo zaradi jasnosti še vedno eksplicitno uporabili V_g . Spomnimo se, da volumska funkcija predstavlja *prosti* volumen, s simboličnim zapisom $W = \mathcal{W} - V_g$. Ta eksplicitni izraz zapišemo s koordinacijskim številom kot $\Phi = z/(2\sqrt{3} + z)$. Funkcija stanja bo seveda fazno povprečje te količine. Zanj uporabimo kar isto oznako:

$$\Phi(X, Z) = \frac{1}{Q} \int_z^6 \frac{z}{z + 2\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{2\sqrt{3}}{zX} + z \ln h\right) dz \quad (15)$$

Faktor h^z smo prestavili v eksponent. Te funkcije ne znamo izračunati analitično.

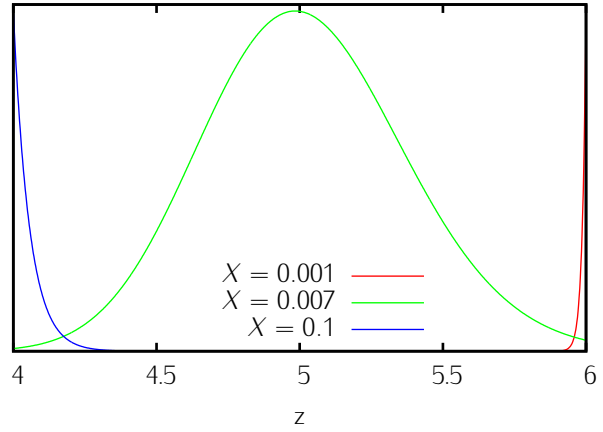
Pozorni bralec je morda pri sliki 9 opazil, da smo tam obravnavali Φ kot funkcijo postopka priprave. To je večinoma ugodno, saj ustreza eksperimentalni situaciji. Tokrat pa imamo obratno situacijo, saj poznamo razpone možnih vrednosti X in Z , Φ pa bi šele radi napovedali.

5.4 Fazni diagram

Integral (15) bomo računali numerično. Meje območja dovoljenih stanj na faznem diagramu pa lahko vendarle določimo analitično. Zgornji in spodnji meji za mehansko koordinacijsko število Z že poznamo: $4 < Z < 6$. Ravno tako smo v razdelku 3 povedali meje za kompaktnost: $0 < X < \infty$.

Kaj se zgodi z integrandom pri spreminjanju kompaktnosti si lahko ogledamo na sliki 10. Pri $X = 0$ je največji prispevek k integralu pri $z = 6$, torej lahko v približku integrand evalviramo na zgornji meji. To gre na račun eksponentne funkcije, zato lahko to naredimo tudi z integralom Q . Tako dobimo

$$\Phi_{\text{RCP}} = \frac{6}{6 + 2\sqrt{3}} \approx 0.634 \quad (16)$$



Slika 10: Oblika integranda v enačbi (15) pri različnih kompaktnostih. Ordinata nima skale, da so krivulje primerljive. Vrednost h je e^{-20} . Vrednosti h in X so izbrane tako, da okvirno ustrezajo vrednostim na slikah 11 in 12.

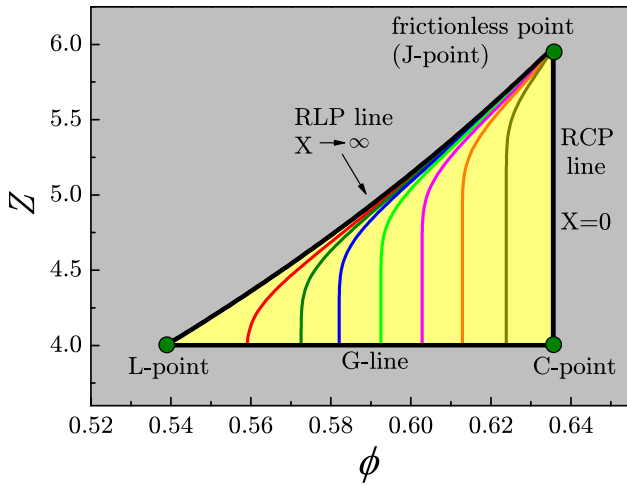
Podobno naredimo še pri $X = \infty$, kjer je večina prispevka k integralu na spodnji meji. Rezultat je

$$\Phi_{\text{RLP}} = \frac{Z}{Z + 2\sqrt{3}} \quad (17)$$

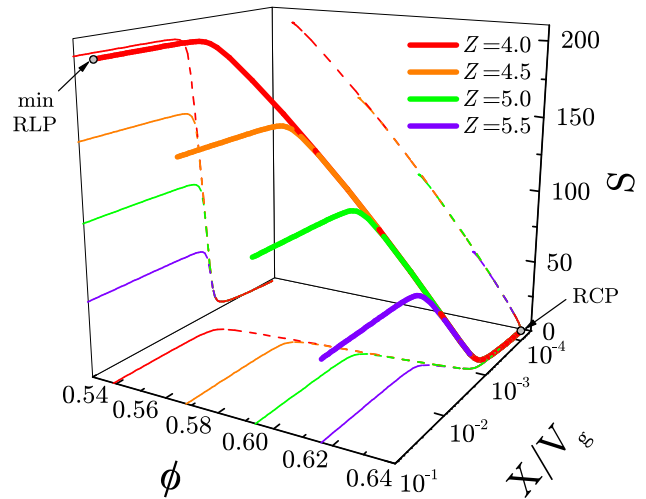
Ko znotraj teh meja numerično izračunamo še nekaj linij konstantne kompaktnosti dobimo fazni diagram, slika 11.

Na tej sliki prepoznamo značilne točke naključnega pakiranja krogel, o katerih smo razpravljali v tem seminarju. Spomnimo se, da je povprečno mehansko koordinacijsko število Z funkcija trenja. Linija G je meja mehanske stabilnosti: pod njo je število sosedov v povprečju premajhno, da bi krogle lahko mirovale. Točka J ustreza tesnemu pakiranju, kakršnega smo obravnavali v razdelku 2.1, točka L pa najrahljšemu možnemu pakiranju iz razdelka 2.2. Pomembno je, da iz teorije sledi, da RCP in RLP nista enolično določeni pakiranja: na faznem diagramu jima pripadata liniji, ne točki. Gostota RCP je neodvisna od trenja, dasiravno se zavedamo, da je v praksi pri večjem trenju težko doseči največjo gostoto. Gostota RLP pa je funkcija trenja in napenja cel nabor možnih gostot med točkama L in J. To pojasni, zakaj so eksperimentalni rezultati, denimo grobe meritve, podane v razdelku 2.1, različni. Točka J ima tudi to lastnost, da k njej konvergirajo linije konstantne kompaktnosti, ko manjšamo trenje. Če je koeficient trenja enak nič (torej $Z = 6$), bo pakiranje vedno v stanju J, saj je ta točka glede kompaktnosti singularna.

Na sliki 12 je fazni diagram prikazan z drugimi spremenljivkami. Kar je na sliki 11 linija RCP je tu združeno v eno samo točko, v katero se stekajo vse linije konstantnega Z . Linija RLP bi tekla po ploskvi Φ - S pri $X = \infty$, če bi diagram segal do te vrednosti. Entropijo izračunamo tako kot sicer v statistični mehaniki, kjer velja formula



Slika 11: Fazni diagram Φ - Z . Dovoljena stanja so znotraj rumenega območja. Barvne črte so linije konstantne kompaktnosti. Linija RCP ustreza enačbi (16), linija RLP pa enačbi (17). Vir: [14].



Slika 12: Fazni diagram Φ - X - S . Vlogi Z in X sta zamenjana, dodana je entropija po enačbi (18). Linij RCP in RLP ne vidimo, saj os za X ne sega do tja, pridemo pa dovolj blizu, da sta stanji vseeno označeni. Vir: [13].

$S = (E - F)/T$. Tako pišemo

$$S(X, Z) = \frac{W}{\chi} + \ln Q \quad (18)$$

Paziti pa je treba na gostoto stanj. Pri izračunu Φ konstantni faktorji v Q niso pomembni, saj jih odvajanje odstrani. V enačbi (18) pa Q nastopa direktno. Če želimo točno izračunano entropijo, ki ni nedoločena za aditivno konstanto, uporabimo $g(z) = h^{z-2d}$, kjer je d dimenzija koordinatnega prostora in že upoštevamo, da delamo s krogli.

Opazimo, da entropija pada z večanjem Φ . To je v nasprotju s sliko 5. Ne pozabimo, da je ta slika le shematska in prikazuje predstave njenih avtorjev [10], ki za rezultate [9] osem let pred objavo le-teh niso mogli vedeti. Argument, da je potrebno v definicijo RCP vključiti zahtevo po čimvečji naključnosti, ostaja. No, vsaj dokler se ne obregnemo ob dejstvo, da entropija pri RCP pade na nič. To pa je očitno huda neumnost, saj mora tako stanje gotovo biti manj urejeno od pravilne mreže. No, seveda, saj obravnavana teorija v statistični vsoti ne upošteva mikroskopskih, pač pa mezoskopska stanja. Pri $z = 6$ vsa mikroskopska stanja predstavljajo eno samo mezoskopsko stanje in entropija je nič. Torej entropija še vedno ni čisto določena. Do mikroskopskega opisa lahko pridemo, denimo, s teorijo grafov [15].

6 Zaključek

Fazni diagram omogoča bolj sistematski pristop k raziskovanju naključnega pakiranja enakih krogel. Predstavlja enoten okvir, v katerega je moč umestiti rezultate eksperimentov. Razširiti ga je moč še z drugimi spremenljivkami, denimo z mehansko napetostjo. Spoznanja o vplivu izbire

mezoskopske skale je moč združiti z eksperimentalnimi spoznanji o porazdelitvah števila sosedov, pridobljenimi, na primer, z rentgensko tomografijo. Sam po sebi fazni diagram iz prejšnjega razdelka torej ne prinaša novih spoznanj, pripravi pa teren za nadaljnje raziskave. Nujno je poudariti, da so rezultati [9] kvalitativne narave. Za kvantitativne napovedi je potrebna popolnejša teorija [15].

Ogledali smo si le delni izsek področja preučevanja sipke snovi. Preučevati jo je moč tudi z drugimi metodami. Metode ravnovesne statistične mehanike se odlikujejo po tem, da jih pozna vsak fizik in, kot smo videli, dobro služijo v režimu, ko je snov zaskočena. Avtorji člankov pa dajejo vedeti, da je najzanimivejše pojave moč opaziti na meji RLP, ko sipka snov doživi prehod v tekoče stanje.

Kljub temu, da se metode statistične mehanike za kvalitativno obravnavo dobro obnesejo, pa analogij med zaskočeno snovjo in snovjo v termičnem ravnovesju nikakor ne smemo gnati predaleč. Med temi sistemi so velike razlike, česar se moramo vedno zavedati.

Bolj temeljnih problemov naključnih pakiranj smo se v razdelku 4 le dotaknili. Razumevanje teh problemov je potrebno za smiselne odločitve pri izpeljevanju teorij in pri nastavljanju numeričnih simulacij. Predvsem pa je potrebno za to, da se o temi lahko sploh pogovarjamo. Če se tega, da pojem "zaskočeno stanje" ni enolično definiran, ne zavedamo, lahko to vodi do nesporazumov. Odprtih problemov pa je tu še mnogo. Zelo dobro bi bilo, denimo, vedeti, ali izostatski pogoj, ki je nedvomno zelo praktičen, zadosti matematično bolj neposrednim definicijam zaskočeni.

Literatura

- [1] "Spletna stran AMS" – <http://www.ams.org/news/home-news-2009.html#fulkerson09>, september 2009.
- [2] S. TORQUATO et F. H. STILLINGER – "Multiplicity of generation, selection, and classification procedures for jammed hard-particle packings", *Journal of Physical Chemistry B* **105** (2001), p. 11849–11853.
- [3] G. D. SCOTT et D. M. KILGOUR – "The density of random close packing of spheres", *Journal of Physics D* **2** (1969), p. 863–866.
- [4] "Wikimedia – slika perkolacije" – http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/7b/Bond_percolation_p_51.png, marec 2006.
- [5] H. A. MAKSE, D. L. JOHNSON et L. M. SCHWARTZ – "Packing of compressible granular materials", *Physical Review Letters* **84** (2000), p. 4160–4163.
- [6] G. Y. ONODA et E. G. LINIGER – "Random loose packings of uniform spheres and the dilatancy effect", *Physical Review Letters* **64** (1990), p. 2727–2730.
- [7] S. F. EDWARDS et R. B. S. OAKESHOTT – "Theory of powders", *Physica A* **157** (1989), p. 1080–1090.
- [8] M. SCHRÖTER, D. I. GOLDMAN et H. L. SWINNEY – "Stationary state volume fluctuations in a granular medium", *Phys. Rev. E* **71** (2005), no. 3, p. 030301.
- [9] C. SONG, P. WANG et H. A. MAKSE – "A phase diagram for jammed matter", *Nature* **453** (2008), p. 629–632.
- [10] S. TORQUATO, T. M. TRUSKETT et P. G. DEBENEDETTI – "Is random close packing of spheres well defined?", *Physical Review Letters* **84** (2000), p. 2064–2067.
- [11] "Wikimedia – slika Voronoievega tlakovanja" – http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/20/Coloured_Voronoi_2D.svg, junij 2008.
- [12] "Dopolnilni material k [9]" – <http://www.nature.com/nature/journal/v453/n7195/supinfo/nature06981.html>, maj 2008.
- [13] "Druga različica članka [9]: Theory of random packings" – [arXiv:1001.5468v1](https://arxiv.org/abs/1001.5468v1) [cond-mat.soft].
- [14] "Druga različica članka [9]: Jamming II: A phase diagram for jammed matter" – [arXiv:0808.2196](https://arxiv.org/abs/0808.2196) [cond-mat.soft].
- [15] C. BRISCOE, C. SONG, P. WANG et H. A. MAKSE – "Entropy of Jammed Matter", *Physical Review Letters* **101** (2008), no. 18.