

**EQUILIBRIO DI UN INSIEME  
DI PARTICELLE IMPENETRABILI SU UNA SFERA:  
UN PROBLEMA DI GEOMETRIA STATISTICA**

PAOLO V. GIAQUINTA (\*) - SANTI PRESTIPINO GIARRITTA

Riassunto

Vengono presentati alcuni risultati di uno studio di simulazione numerica, condotto con tecniche di campionamento Monte Carlo, di un sistema modello di particelle impenetrabili vincolate alla superficie di una sfera. La dinamica della transizione di ordinamento che il modello esibisce ad alte densità viene discussa alla luce di considerazioni di carattere geometrico.

**1. Il problema di Tammes.**

Tentando una sistematizzazione delle osservazioni effettuate sulla morfologia dei pollini negli anni 1928-1929 presso il Laboratorio Botanico dell'Università di Stato di Groningen, il botanico olandese P. M. L. Tammes riconobbe per la prima volta fattori strettamente «geometrici» fra le ragioni che concorrono a determinare il numero dei pori e la loro distribuzione sulla superficie dei granuli di polline di forma sferoidale [1]. Partendo dall'evidenza che in una grande varietà di casi i pori sono disposti in maniera estremamente regolare (isometrica) sulla superficie del

---

(\*) socio ordinario

granulo e che a ciascuno di essi può quindi essere associato un certo spazio (o area) uguale per tutti, Tammes concluse che «*the number and the arrangement of the places of exit on a pollen-grain depend on the way in which a maximal quantity of areas can be distributed in the equator or over the surface [of a sphere]*». Posto in questi termini, il problema di Tammes non è dissimile da un classico problema di estremo (alla Weierstrass) che, in termini più astratti, possiamo così riformulare: date su una sfera  $N$  calotte non sovrapposte e di uguali dimensioni, se ne determini la disposizione che assicura loro il diametro massimo possibile (o, se si vuole, che consente ai centri di due calotte vicine di stare alla distanza più grande possibile). La soluzione di questo problema equivale di fatto a realizzare il massimo ricoprimento della superficie sferica con  $N$  calotte. Nelle parole di Vesque [2], riprese dallo stesso Tammes, «*La disposition des pointes, des lames, des réseaux qui ornent la surface du grain de pollen ne paraît pas dépendre du mode de développement du grain; elle semble obéir uniquement à une loi géométrique qui ne serait autre que la phyllotaxie étendue à tous les organes saillants de la plante et à la loi d'économie*».

La soluzione del problema di Tammes è lungi dall'essere banale, a differenza di quanto accade su una superficie piana dove è ben noto che la configurazione di massima densità è unica e si ottiene disponendo le particelle (che in questo caso sono *dischi rigidi*) ai vertici di un reticolo esagonale. Sulla sfera non è possibile disporre sei particelle *a contatto* di una particella centrale a meno di non fare intervenire qualche sovrapposizione. È facile inoltre rendersi conto che l'arrangiamento ottimale di  $N$  calotte sulla sfera dipende intrinsecamente da  $N$ . La soluzione esatta del problema di Tammes è nota per  $N \leq 12$  ed  $N = 24$  [3]. Le configurazioni corrispondenti presentano un alto grado di simmetria per certi valori di  $N$  per i quali i centri delle calotte sono disposti ai vertici di un poliedro regolare inscritto nella sfera. Così, nella configurazione di massimo impacchettamento, quattro calotte si collocano ai vertici di un tetraedro regolare, sei ai vertici di un ottaedro e dodici ai vertici di un icosaedro.

Più in generale, per  $N < 90$  soluzioni provvisorie del problema sono state ottenute con algoritmi numerici di ottimizzazione delle distanze fra i centri delle calotte [4]. La configurazione così individuata può non essere tuttavia quella ottimale ma può rappresentare solo una soluzione di estremo relativo. Notiamo anche che il numero delle trasformazioni di simmetria proprie della configurazione di massimo impacchettamento si riduce progressivamente (salvo alcune eccezioni) al crescere di  $N$ . Lo stesso Tammes provò a ricostruire, ricorrendo a modelli meccanici, la configurazione più densa di un numero elevato di calotte (o cerchi) sulla sfera fino ad un massimo di 156. A tal proposito egli nota che [5]: «*Though each circle can have only 5 touching circles, there is so much room left that a sixth circle can come very near the central circle. On estimating the distance from the centres of the surrounding circles to the central circle with the eye, these distances seem perfectly equal and we think we have to deal with an arrangement of 6 points situated at equal distances from one central point*». L'osservazione di Tammes coglie un aspetto essenziale della soluzione possibile del problema per un grande numero di particelle, ovvero il fatto che in tali condizioni l'acquisizione della configurazione ottimale può non essere più compatibile con la conservazione della rigidità della struttura globale. Questa struttura, infatti, su scala locale comincia ad esprimere tracce evidenti di coordinazione esagonale, la cui comparsa è resa possibile dall'attenuazione progressiva che subiscono gli effetti indotti dalla curvatura della sfera sull'ordinamento delle particelle a brevi distanze.

## 2. Equilibrio termodinamico di calotte rigide su una sfera.

È possibile riconsiderare il problema di Tammes in un contesto assai più generale quale è quello offerto dalla *meccanica statistica* di sistemi con molte particelle. Si considerino, infatti,  $N$  calotte rigide di diametro  $\sigma$  alloggiate sulla superficie di una sfera di raggio  $R$ . Lo stato di *equilibrio termodinamico* che caratterizza

il modello al variare del rapporto  $\sigma/R$  non è più un unico stato *meccanico* (quello di massimo impacchettamento) ma è piuttosto la somma di tutti gli stati microscopici compatibili con l'assenza di sovrapposizione geometrica fra due o più particelle. La misura di Gibbs associata allo stato di equilibrio è data dall'integrale configurazionale

$$Q(N, S) = \frac{1}{(4\pi)^N} \int d\Omega_1 d\Omega_2 \dots d\Omega_N \Delta(1, 2, \dots, N; S),$$

dove  $S$  è l'area della superficie sferica,  $d\Omega_i \equiv \sin\theta_i d\theta_i d\varphi_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) è l'elemento di angolo solido associato alla  $i$ -esima particella avente coordinate sferiche  $(R, \theta_i, \varphi_i)$  e  $\Delta(1, 2, \dots, N; S)$  è una funzione delle coordinate delle  $N$  particelle sulla sfera che è pari ad uno in assenza di sovrapposizione e zero altrimenti. Pertanto, la quantità  $Q(N, S)$  fornisce la probabilità che, lasciando cadere a caso  $N$  calotte sulla superficie della sfera, non si generino sovrapposizioni. Il logaritmo di questa probabilità è l'entropia del sistema (in unità della costante di Boltzmann), riferita al valore del gas ideale.

La configurazione che corrisponde alla soluzione del problema di Tammes non è altro che lo stato limite a cui perviene il modello sopra descritto alla fine di un processo ideale di compressione adiabatica ottenuta riducendo progressivamente il raggio  $R$  della sfera per un assegnato diametro delle calotte.

È possibile calcolare analiticamente l'integrale configurazionale  $Q(N, S)$  solo per un numero ridotto di particelle ( $N \leq 4$ ) [6]; per valori più grandi di  $N$  è necessario ricorrere ad un campionamento diretto dello spazio delle configurazioni del modello mediante tecniche di simulazione numerica (metodo Monte Carlo). In questo limite è possibile verificare, fra l'altro, se lo stato asintotico di ordinamento spaziale del sistema venga raggiunto attraverso una vera e propria transizione di fase (*solidificazione*), come avviene per il sistema equivalente di dischi rigidi su un piano in presenza di condizioni periodiche sul bordo. L'esistenza di tale fenomeno per un modello pur così «primitivo», già provata mediante il ricorso ai metodi di simulazione sia in due

che in tre dimensioni (*sfere rigide*), dimostra che la transizione fluido-solido è sostanzialmente attivata da effetti di volume escluso, a prescindere quindi dalla presenza o meno di una componente attrattiva nella legge di interazione fra le particelle. Inoltre, con tali metodologie è stato possibile chiarire che ai fini della definizione delle proprietà di equilibrio di un sistema termodinamico, la forma della legge microscopica di interazione e le condizioni esterne della simulazione (dimensionalità del sistema e condizioni al contorno) svolgono un ruolo ugualmente importante. A tal proposito, uno degli obiettivi che si propone questo studio è quello di stabilire in quale misura si modifichino le proprietà termodinamiche dei dischi rigidi quando si rinuncia alle condizioni periodiche al contorno e si costringono le particelle ad una superficie sferica che ne impedisce la cristallizzazione estesa in forma esagonale.

### 3. Risultati.

In questa nota, riportiamo alcuni risultati ottenuti per un sistema di 2000 calotte [7]. La figura 1 mostra l'equazione di stato, ovvero la pressione ridotta

$$\beta P = \rho + \frac{\partial}{\partial S} \ln Q$$

in funzione di  $\rho = N/S$  nella regione di alte densità. Per confronto, vengono pure mostrati alcuni dati relativi all'equazione di stato di un sistema di 5822 dischi rigidi sul piano [8]. Come si vede, fino a densità dell'ordine di 0.83, la termodinamica dei due sistemi non differisce in modo apprezzabile. Notiamo, tuttavia, che alla densità ridotta  $\rho\sigma^2 = 0.88$  i dischi congelano [9]. Per quanto riguarda le calotte, in questa regione appaiono una serie di oscillazioni che culminano, per  $\rho\sigma^2 \cong 0.91$ , in un flesso a tangente pressochè orizzontale che è segnale caratteristico di una transizione di fase del second'ordine. Il momentaneo arresto nell'aumento della pressione con la densità è frutto di un processo

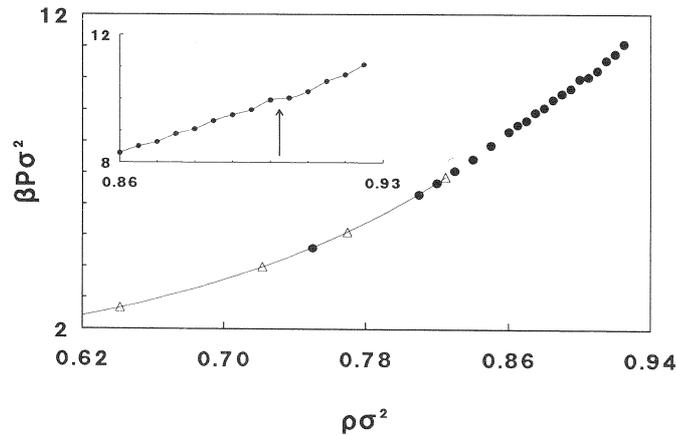


Fig. 1 - Equazione di stato di 2000 calotte su una sfera in funzione della densità ridotta  $\rho\sigma^2$  (cerchi pieni). I triangoli rappresentano l'equazione di stato dei dischi rigidi interpolata con una forma polinomiale [8]. L'inserto mostra un ingrandimento dei dati per le calotte nella regione della transizione di fase (indicata dalla freccia).

di riorganizzazione spaziale che ha luogo in seno al sistema, ed attraverso il quale esso, creando spazio al suo interno, evita che l'aumento di densità si traduca in una maggiore compressione mutua tra le particelle, come accade in condizioni non critiche.

La natura dell'ordine che si instaura nel sistema ad alta densità può essere indagata attraverso le funzioni di correlazione spaziale. In particolare, la figura 2 mostra la funzione di distribuzione a due corpi  $g(r)$  che misura la probabilità che, data una particella nell'origine, se ne trovi un'altra a distanza  $r$ . Per  $\rho\sigma^2 \cong 0.91$ , si registra la separazione in due picchi del primo massimo della  $g(r)$ , un evento che corrisponde al fissarsi sulla sfera di un ordinamento di tipo esagonale a brevi distanze.

Le prove dell'esistenza nel sistema di una tassellatura esagonale su scala locale sono state cercate anche attraverso il calcolo della funzione di distribuzione  $h_6(r)$  che misura l'intensità delle correlazioni che intercorrono fra le direzioni dei «legami» che due particelle, separate da una distanza  $r$ , formano con un primo

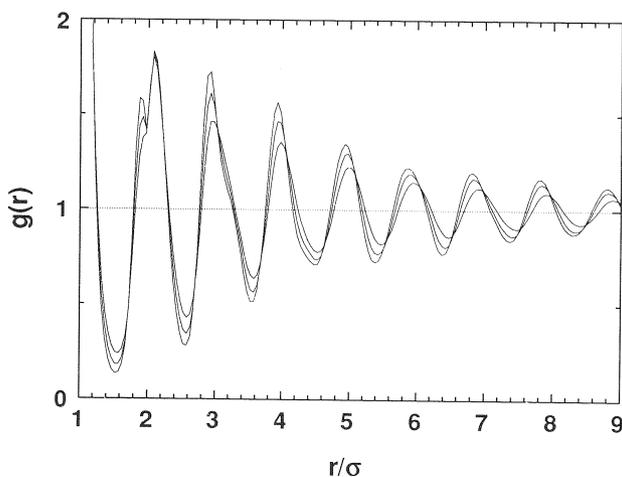


Fig. 2 - Funzione di distribuzione radiale calcolata a densità crescenti ( $\rho\sigma^2=0.895, 0.91$  e  $0.925$ ) e riportata in funzione di  $r/\sigma$ .

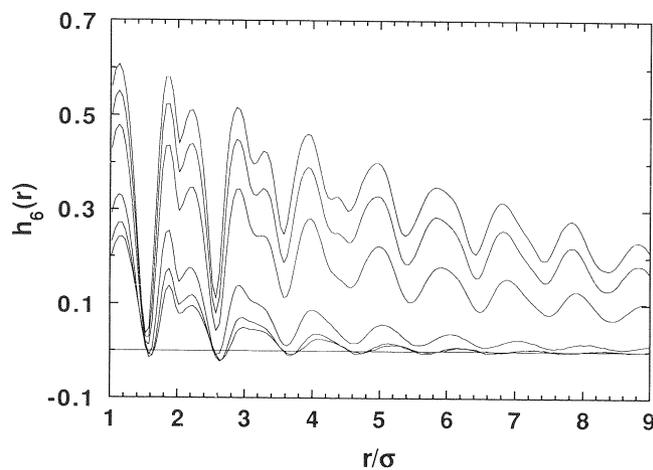


Fig. 3 - Funzione di correlazione orientazionale calcolata a densità crescenti ( $\rho\sigma^2=0.81, 0.83, 0.86, 0.895, 0.91$  e  $0.925$ ) e riportata in funzione di  $r/\sigma$ .

vicino. In particolare, per un cristallo esagonale sul piano questa funzione assume, per definizione, il valore uno in corrispondenza delle distanze caratteristiche del reticolo, mentre è zero altrove.

L'esame della figura 3 (in cui è riprodotto il profilo della funzione  $h_6(r)$  per varie densità nella regione di interesse) indica che l'ordine orientazionale nasce all'interno del sistema assai prima (intorno a  $\rho\sigma^2 \cong 0.86$ ) di quanto non avvenga per l'ordine traslazionale.

L'acquisizione anticipata da parte del sistema di una sorta di *rigidità* orientazionale è in verità una prerogativa di alcuni sistemi bidimensionali che passano in modo continuo dalla fase fluida alla fase solida attraverso una fase intermedia, detta esatica, nella quale le correlazioni fra gli angoli di legame persistono sino a distanze grandi seppur all'interno di una matrice disordinata (ovvero, ancora «fluida») rispetto alle correlazioni fra le posizioni relative delle particelle.

#### 4. La transizione di solidificazione.

Per densità superiori a 0.91 il decadimento a grandi distanze presentato dalle funzioni di correlazione radiale ed angolare risulta più chiaramente espresso da una legge di potenza piuttosto che da una legge esponenziale. Ciò autorizza ad identificare come solida la fase ad alta densità del modello. È pur vero, d'altronde, che la tendenza spontanea da parte del sistema a cristallizzare in forma esagonale deve misurarsi con la «forza» disgregatrice esercitata dalla curvatura della sfera. Per indovinare quale punto di equilibrio queste due opposte spinte finiscano col raggiungere è indispensabile ragionare in termini di entropia. Per questo modello, infatti, l'energia non ha alcuna rilevanza configurazionale essendo banalmente proporzionale alla temperatura come per il gas ideale. Pertanto, per assegnati valori della temperatura, della densità e del numero di particelle, lo stato macroscopico di equilibrio è, tra i tanti possibili, quello che realizza la condizione di massima entropia. Non si capirebbe però la necessità di una transizione ad alta densità da una fase fluida ad una fase solida caratterizzata da maggiore ordine strutturale se si pensasse all'entropia piuttosto semplicisticamente come ad una misura del disordine. Infatti, l'entropia rappresenta una misura

del numero di microstati dinamici accessibili al sistema, cioè compatibili con i vincoli macroscopici ad esso imposti. Ora, non si ha difficoltà a comprendere come tale numero possa essere maggiore, ad alta densità, per la fase cristallina piuttosto che per quella di fluido denso: infatti, pur essendo in entrambi i casi inibita di fatto la diffusione, il volume accessibile a ciascuna particella è mediamente maggiore nel cristallo (proprio perchè meglio organizzato e distribuito) di quanto non lo sia nel fluido sovracompresso o nell'amorfo alla stessa densità. Tali fasi sono in buona sostanza bloccate da un punto di vista strutturale, e pertanto di bassa entropia (dunque, con ridotta stabilità termodinamica) rispetto al cristallo.

Queste considerazioni autorizzano a disegnare il seguente scenario per la transizione alla fase solida delle calotte su una sfera. Procedendo verso la regione di alte densità, a partire da una condizione di fluido denso, il sistema trova dapprima conveniente (in termini di entropia) organizzarsi a livello locale in domini ordinati esagonalmente le cui dimensioni crescono con la densità. Questo processo non incontra ostacoli sul piano e, in presenza di condizioni periodiche al contorno, culmina in una transizione di fase verosimilmente discontinua. Viceversa, sulla superficie sferica le chiazze ordinate non possono crescere uniformemente lungo la direzione radiale al di là di una certa soglia, come è possibile dimostrare sulla base di semplici argomenti di natura geometrica che stabiliscono un legame diretto fra questa soglia di instabilità ed il numero  $N$  di calotte presenti sulla sfera [10]. Per  $N = 2000$  questo criterio suggerisce in  $10 \div 11$  anelli esagonali (che si avvolgono intorno ad una particella centrale) la massima estensione possibile di un dominio ordinato sulla sfera. In generale, le dimensioni lineari di un tale dominio dovrebbero aumentare come  $N^{1/3}$ , laddove il raggio della sfera cresce invece come  $N^{1/2}$ .

Uno sguardo alla figura 4, che rappresenta in proiezione una configurazione tipica delle calotte per  $\rho\sigma^2 = 0.925$ , consente di apprezzare, oltre che l'esistenza e le dimensioni dei domini, la maniera in cui queste strutture si frantumano ai margini per

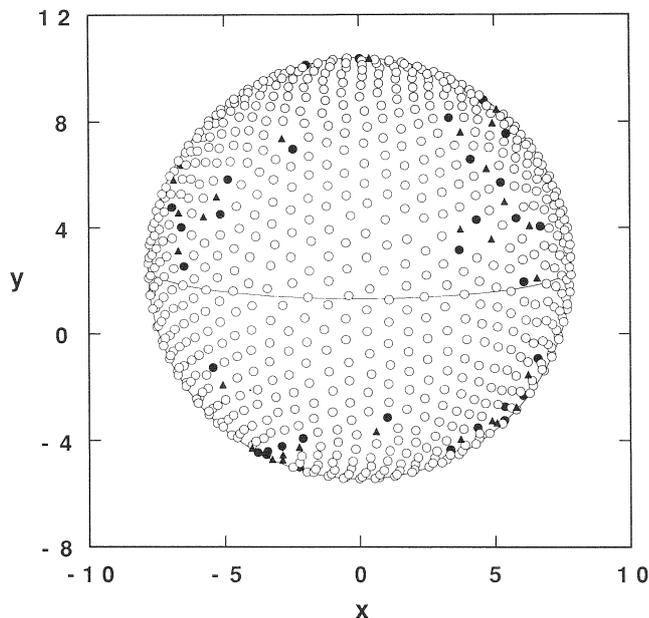


Fig. 4 - Una configurazione tipica di 2000 calotte sulla sfera a  $\rho\sigma^2=0.925$  quale apparirebbe ad un osservatore alto  $\frac{1}{2}R$ , in piedi sul piano equatoriale e distante  $\frac{7}{2}R$  dal centro  $C$  della sfera. Detta  $x$  la linea retta contenuta nel piano equatoriale che unisce il punto  $C$  ai piedi dell'osservatore, la corrispondenza è costruita proiettando ciascun punto  $\mathcal{P}$  della sfera su un punto  $\mathcal{P}'$  che è l'intersezione fra la retta che congiunge la «testa» dell'osservatore con  $\mathcal{P}$  ed un piano ortogonale ad  $x$ , distante  $\frac{3}{2}R$  da  $C$ . La linea continua rappresenta l'equatore. Simboli differenti sono utilizzati per distinguere particelle con coordinazione 5 (cerchi pieni), 6 (cerchi vuoti) e 7 (triangoli pieni). È possibile identificare facilmente i quattro larghi ammassi di difetti a cui si fa riferimento nel testo, oltre ad alcune coppie isolate di disclinazioni (5,7) la cui origine è invece prevalentemente termica. Si osservi che la dimensione dei simboli non corrisponde alla dimensione reale delle calotte. La loro sovrapposizione ai bordi della figura è solo un effetto artificiale prodotto dalla rappresentazione grafica adottata.

effetto di particelle aventi un numero di primi vicini diverso da 6 (disclinazioni). Si osservi inoltre come tali «difetti» si raccolgano per la maggior parte in ammassi concentrati secondo una geometria che andremo ora a chiarire.

Una volta raggiunta la densità in corrispondenza della quale i domini non possono crescere ulteriormente a causa della curvatura, appare nel sistema una nuova forma di organizzazione spaziale che si manifesta in una distribuzione non più casuale delle zolle ordinate sulla sfera. La percolazione diffusa dell'ordine esagonale sulla superficie (quale emerge chiaramente dalla figura 4), diventa infatti possibile solo attraverso una disposizione «intelligente» delle zolle ordinate tale, cioè, da rendere massimamente efficiente l'occupazione globale dello spazio. Allo stesso tempo, ragioni legate alle proprietà di isotropia della superficie sferica suggeriscono che tale «sovrastuttura» debba pure rispondere a criteri di simmetria. Da qui l'idea che ad un certo punto il sistema decida di collocare i domini ai vertici di un poliedro regolare soluzione questa che sembra essere la conclusione *obbligata* del processo di organizzazione ottimale delle calotte sulla sfera; negli interstizi lasciati scoperti andrebbero invece a segregare per lo più i difetti di coordinazione. Questo scenario ricorda da vicino la soluzione del problema di Tammes in casi particolarmente significativi che coinvolgono poche particelle. Se infatti alle particelle si fanno corrispondere i domini ordinati, diventa naturale riformulare il problema geometrico-statistico di un numero molto grande di calotte sulla sfera ad alta densità come un problema equivalente di Tammes per il ricoprimento denso della superficie con strutture estese (o domini) a tassellatura prevalentemente esagonale. Naturalmente, questo «isomorfismo» ha un valore puramente statistico a causa della natura mesoscopica del concetto di dominio.

Alla luce di questa analogia, il poliedro regolare che rappresenta l'impalcatura nascosta ai cui vertici condensano i domini sarà verosimilmente quello che consente dimensioni dei domini che più si confanno al valore massimo loro consentito per un dato valore di  $N$ . A tal proposito, nella figura 4 si scorgono tracce di un frammento di struttura ottaedrica nella disposizione dei quattro ammassi di difetti che delimitano il dominio centrale dai quattro domini ad esso adiacenti. Un ulteriore, anche se parziale, riscontro di questo fatto si trova nella modulazione a grande

distanza del profilo delle funzioni di correlazione. Al crescere di  $N$  il numero minimo di domini sulla sfera deve aumentare (perchè l'apertura angolare massima diminuisce come  $N^{-1/6}$ ). Sulla base di questo criterio, è possibile predire che l'icosaedro subentri all'ottaedro come supporto alla sovrastruttura cui danno origine i domini ordinati sulla sfera. Per valori più grandi di  $N$  si giungerà ad un punto in cui nessun poliedro regolare sarà in grado di rispondere al requisito posto dalle dimensioni dei domini. In tali condizioni, il sistema finirà presumibilmente col ricorrere per la sovrastruttura a poliedri quasi regolari, come l'icosaedro troncato, e ad altre varianti affini per simmetria all'icosaedro. È chiaro tuttavia che i tempi caratteristici della simulazione sui quali tali strutture si evidenzerebbero risultano assolutamente proibitivi per le attuali capacità di calcolo.

A conclusione di questo esercizio di «geometria statistica» (per usare le parole di Bernal), è utile spendere ancora qualche parola sull'ordine della transizione. Lo scenario proposto sembra compatibile con una transizione *continua*. La fase ordinata ad alta densità scaturisce da un processo di espansione progressiva dei domini esagonali che culmina, alla transizione, in una *debole* rottura di simmetria che segnala la formazione di una sovrastruttura ordinata *discreta*. Tuttavia, è ragionevole attendersi che nell'avvicinarsi al limite termodinamico, quando la sfera restituisce il piano, il primo aspetto di questo processo finisca col prevalere sul secondo. Posto che tale scenario conservi la sua validità anche nel limite suddetto, sembra potersi concludere che il carattere discontinuo attribuito alla transizione fluido-solido sul piano sia da imputare all'interferenza prodotta dall'uso fatto nell'esperimento di simulazione delle condizioni periodiche al contorno.

Per una descrizione più approfondita della geometria della fase solida del modello si rimanda il lettore all'articolo di S. Prestipino Giarritta, M. Ferrario e P. V. Giaquinta dal titolo «*Statistical geometry of hard particles on a sphere: analysis of defects at high density*», in corso di stampa su *Physica A*, vol. 201, n. 4 (1993).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Tammes P.M.L., *On the origin of number and arrangement of the places of exit on the surface of pollen-grains*, Recueil des travaux botaniques néerlandais **27** (1930) 1.
- [2] Vesque M. J., *Sur l'organisation mecanique du grain de pollen*, Comtes Rendus **96** (1883).
- [3] Mackay A.L., Finney J.L., Gotoh K., *The closest packing of equal spheres on a spherical surface*, Acta Cryst. **A33** (1977) 98.
- [4] Kottwitz D.A., *The densest packing of equal circles on a sphere*, Acta Cryst. **A47** (1991) 158.
- [5] Vedi riferimento [1], pagina 69.
- [6] Prestipino Giarritta S., Giaquinta P.V., *Statistical thermodynamics of four calottes on a sphere*, in corso di pubblicazione.
- [7] Prestipino Giarritta S., Ferrario M., Giaquinta P.V., *Statistical geometry of hard particles on a sphere*, Physica A **187** (1992) 456.
- [8] Erpenbeck J.J., Luban M., *Equation of state of the classical hard-disk fluid*, Phys. Rev. **A32** (1985) 2920.
- [9] Hoover W. G., Ree F. H., *Melting transition and communal entropy for hard spheres*, J. Chem. Phys. **49** (1968) 3609.
- [10] Vedi riferimento [7] Sezione 5.

---

*Università degli Studi di Messina  
Dipartimento di Fisica  
Contrada Papardo, Salita Sperone, C.P. 50  
98166 Sant'Agata - Messina*