

# Introducción y aproximación a nociones termodinámicas por medio de la teoría de percolación

Cristian E. Martínez T. (crmartinezto@unal.edu.co), Miguel Niño F. (mninof@unal.co), Juliana Prada S. (jupradas@unal.edu.co), María Ximena Rojas H. (marojashe@unal.edu.co)

---

## 1. PERCOLACIÓN Y TIPOS DE PERCOLACIÓN

### 1.1. ¿QUÉ ES PERCOLACIÓN?

La percolación es un fenómeno que puede resultar muy familiar y cotidiano, desde la preparación de una bebida por las mañanas al verter agua en un filtro con granos de café hasta la extracción de petróleo haciendo percolar esta sustancia a través de la capa rocosa bajo la cual reposa. Sin embargo, la definición formal de este término tuvo lugar alrededor de la década de 1950, cuando Simon Broadbent ideaba el diseño de una máscara para mineros de carbón e intentaba determinar el tamaño adecuado de los poros que la conformarían para su eficaz funcionamiento. Fue entonces cuando en 1954 durante un simposio en Montecarlo, John Hammersley comenzó a trabajar con Broadbent en este proyecto para luego notar que se trataba de un prototipo dentro de un grupo completo de problemas similares que aún no eran estudiados, consistentes en la propagación aleatoria de un fluido a través de un medio poroso.

Estas situaciones físicas se modelan matemáticamente como una red de tres dimensiones con un total de  $(n \times n \times n)$  vértices, también denominados *sitos*. Estos vértices pueden estar o no estar conectados entre sí por enlaces; es por ello que si se presenta una conexión entre dos elementos vecinos, se denomina *enlace abierto*, lo cual hace referencia a que el fluido tiene la posibilidad de pasar de un vértice a otro. Por el contrario, si los elementos vecinos no se encuentran conectados entre sí, se considera este escenario como un *enlace cerrado* a través del cual no existirá flujo. Para ilustrar mejor la conexión entre los vértices, observe la figura No. (1), que representa una red en dos dimensiones e imagine que conduce corriente desde su extremo superior hasta su extremo inferior. En principio, suponga que existen algunos vértices sin conexión entre sus vecinos; sin embargo, aún existe un camino a través del cual la corriente alcanza el extremo inferior; es decir, la corriente aún percola. Ahora suponga que se corta una cantidad determinada de enlaces entre los vértices de tal forma que se hace imposible el flujo de corriente de un extremo a otro. En esta situación, la corriente no percola.

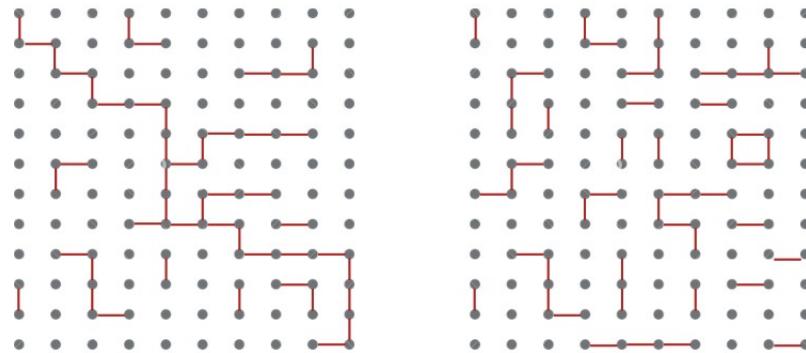


Figura 1: Red de dos dimensiones. (Izquierda) La red aún percola. (Derecha) La red no percola

Sin embargo, aunque el proceso de percolación describa una situación aleatoria, ¿existe un parámetro que indique la cantidad mínima de enlaces abiertos que debe existir en una red para que la percolación tenga lugar alguno? Y, de forma análoga, ¿existe un indicador que muestre la cantidad máxima de enlaces cerrados

en una red de tal forma que aún se pueda llevar a cabo la percolación? Si esto es afirmativo, ¿cuáles son esos parámetros? La respuesta a estas preguntas la encontrará en la sección 2 de este escrito.

### 1.2. TIPOS DE PERCOLACIÓN

Los dos tipos principales de percolación se denominan percolación de enlace y percolación de sitio. Ambos son utilizados para llevar a cabo la modelación y el análisis de conectividad en redes complejas; sin embargo, cada uno se enfoca en aspectos diferentes de la misma.

1. Percolación de enlace: Para este caso, suponga que cada enlace representa un pieza microscópica del medio tal que de manera aleatoria esta se encuentra presente o ha sido removida de la red. Recordando la situación de la red conductora mencionada anteriormente, los enlaces que no han sido removidos representan las regiones conductoras, mientras que aquellos removidos forman regiones que se pueden considerar aislantes ya que impiden el flujo de corriente.
2. Percolación de sitio: Este tipo de percolación centra su análisis en los nodos de la red. Cada uno de ellos puede ser ocupado o vacío, y dos nodos vecinos se considerarán conectados solamente si ambos están ocupados.

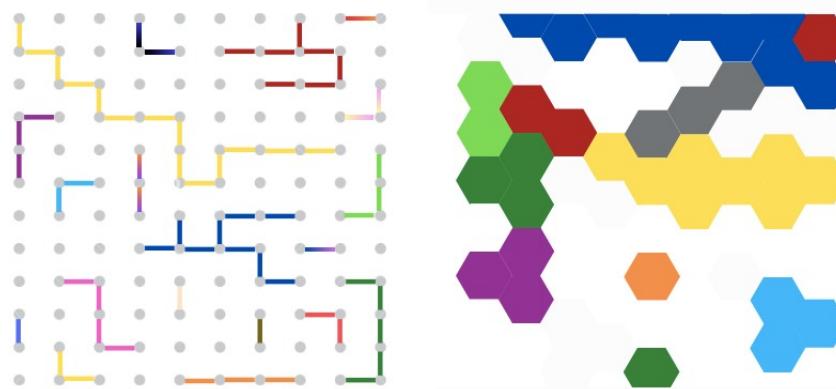


Figura 2: (Izquierda) Percolación de enlace. (Derecha) Percolación de sitio.

Nuevamente, si se remueve un número determinado de enlaces o si se desocupa un número específico de sitios, existe posibilidad de que la percolación se pueda llevar a cabo; sin embargo, surgen las mismas preguntas mencionadas anteriormente.

## 2. PARÁMETROS Y CASO UNIDIMENSIONAL

### 2.1. PARÁMETROS

Al tratarse de una teoría que describe un fenómeno inherentemente aleatorio, resulta necesario proponer una serie de parámetros que permitan describir la evolución de la red dada la descripción de los posibles estados en que los enlaces o los sitios pueden encontrarse.

1. Probabilidad de ocupación  $p$  (o de desocupación  $1 - p$ ): Probabilidad de que un enlace se encuentre presente (o ausente) o un sitio se encuentre ocupado (o desocupado). Como consecuencia de que los estados posibles sean mutuamente excluyentes, cada enlace o sitio ( $X$ ) se comporta como un evento Bernoulli independiente, es decir,

$$X \sim Be(p)$$

La identificación de cada elemento de la red como una variable Bernoulli permite justificar la forma funcional de la probabilidad de ocupación a partir de la función de probabilidad de dicha distribución, donde 1 representa ocupación y 0 desocupación.

$$f(x) = \begin{cases} p, & x = 1 \\ 1 - p, & x = 0 \end{cases}$$

2. Cúmulo: Conjunto de sitios ocupados o enlaces presentes ubicados de forma colindante.
3. Número de s-cúmulos  $n_s(p)$ : Número de cúmulos de tamaño  $s$  en función de la probabilidad de ocupación que se forman por sitio o enlace que conforme la red.
4. Umbral de percolación  $p_c$ : Probabilidad de ocupación para el cual un cúmulo infinito aparece por primera vez en una red infinita; es decir,  $p > p_c$  cuando ya se ha formado un cúmulo infinito.
5. Parámetro de orden  $P$ : Probabilidad de que un sitio ocupado o un enlace presente pertenezca al cúmulo infinito. Para configuraciones de la red debajo del umbral de percolación, el parámetro de orden es cero, dado que aún no se ha formado el cúmulo infinito. Para configuraciones que se acercan al umbral de percolación,  $P$  satisface:

$$|p - p_c|^\beta$$

Cuando la configuración ha sobrepasado el umbral de percolación, la probabilidad de encontrarse en el cúmulo infinito va a estar dada por

$$\sum_{s=1}^{\infty} n_s(p)s$$

6. Exponente crítico  $\beta$ : Parámetro que caracteriza las propiedades de la red.

## 2.2. CASO UNIDIMENSIONAL

A manera de introducción matemática a la teoría de la percolación, se considerará el caso de la percolación de sitio unidimensional infinita. Este caso tiene una particularidad que lo diferencia de los casos de dimensionalidad más alta, y es que tiene solución analítica. Además, es el caso más simple donde se puede establecer la teoría de percolación, y esto permite introducir de manera clara las nociones que se usarán en los casos de dimensionalidad más alta.

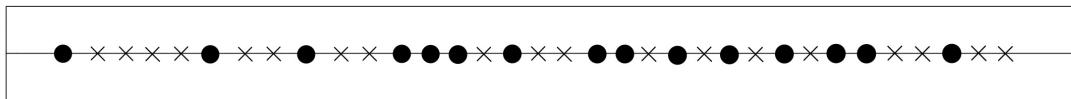


Figura 3: Representación de una percolación unidimensional infinita con espaciamiento uniforme. Las cruces representan espacios vacíos y los puntos representan espacios ocupados.

Ahora, se considera que la percolación tiene un parámetro asociado  $p$ . Como se mencionó anteriormente, el estado de cada uno de los sitios de la percolación es independiente del estado de los demás sitios; por lo tanto, cada sitio tiene una probabilidad  $p$  de estar ocupado o una probabilidad  $1 - p$  de estar desocupado. Uno de los resultados de interés de la teoría de percolación es determinar el umbral de percolación  $p_c$  para una red infinita de dimensión  $d$ . Como se mencionó anteriormente, este umbral refiere a la probabilidad  $p$  tal que, si  $p > p_c$ , entonces en la red existe un cúmulo infinito. En el caso unidimensional es posible determinar intuitivamente que  $p_c = 1$ . Como cada sitio tiene una probabilidad  $p$  de estar ocupado, basta con que  $p < 1$  para que no esté garantizado que *todos* los sitios estén ocupados. Si existe tan solo un sitio que no esté ocupado, no existirá un cúmulo que perfore la red de  $-\infty$  hasta  $\infty$ , pues en algún momento se encontrará un hueco. Matemáticamente la prueba es la siguiente:

Sea  $\mathcal{P}(p, L)$  la probabilidad de que, en una rejilla de longitud  $L$  con parámetro  $p$ , haya un cúmulo que percole la red. Como cada evento es independiente, esta probabilidad está dada por:

$$\mathcal{P}(p, L) = p^L$$

es decir, la probabilidad de que *todos* los espacios estén ocupados. El umbral de percolación está definido para redes infinitas, por lo tanto, para determinar  $p_c$ , hay que tomar el límite en que  $L \rightarrow \infty$ . Como se quiere que haya un cúmulo,  $\mathcal{P}(p, L)$  debe ser igual a 1, incluso cuando  $L \rightarrow \infty$ . Entonces:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \mathcal{P}(p, L) = \lim_{L \rightarrow \infty} p^L = 1 \iff p = 1$$

por lo tanto,  $p_c = 1$  para una percolación de sitio unidimensional.

Otro objeto de interés en teoría de percolación es la probabilidad de que un sitio arbitrario de la red haga parte de un cúmulo de tamaño  $s$ . Lo que define un cúmulo de tamaño  $s$  es que debe haber  $s$  espacios adyacentes ocupados, y estos  $s$  espacios ocupados deben estar limitados a la izquierda por un espacio desocupado y a la derecha por un espacio desocupado. La probabilidad de que un sitio arbitrario de la percolación haga parte de un cúmulo de tamaño  $s$  está dada por el producto  $n_s(p) \cdot s$ . El número  $n_s(p)$  está dado por la probabilidad de que haya un espacio desocupado seguido de  $s$  espacios ocupados, seguidos a su vez por un espacio desocupado; es decir:

$$n_s(p) = (1 - p) p^s (1 - p) = p^s (1 - p)^2$$

como el espacio arbitrario puede ser *cualquiera* de los espacios que conforman este cúmulo,  $n_s(p) \cdot s$  da la probabilidad de que un espacio arbitrario haga parte del cúmulo de tamaño  $s$ . Nótese que una propiedad importante de  $n_s(p)$  es que permite calcular el número promedio de cúmulos de tamaño  $s$  que habrá en una red de longitud  $L$ . Como anteriormente  $n_s(p)$  se definió como el número de  $s$ -cúmulos por sitio de la red, si se multiplica  $n_s(p)$  por  $L$  se obtiene consecuentemente el número promedio de cúmulos de tamaño  $s$  en una red de longitud  $L$ . Por último, se estudia la probabilidad de que un sitio arbitrario pertenezca a un cúmulo de cualquier tamaño. Dado que todo sitio ocupado pertenece a un cúmulo (ya que incluso un sitio rodeado por dos espacios vacíos es considerado un cúmulo de tamaño 1), la probabilidad de que un sitio arbitrario pertenezca a un cúmulo de cualquier tamaño es exactamente igual a la probabilidad de que el sitio esté ocupado:

$$\sum_{s=1}^{\infty} n_s(p) s = p, \quad p < p_c$$

La importancia de considerar la percolación unidimensional es que permite introducir nociones extrapolables a percolaciones en mayores dimensiones, como el número de  $s$ -cúmulos por sitio de la red, el umbral de percolación o el número promedio de  $s$ -cúmulos en una red finita; además, el caso unidimensional ofrece soluciones analíticas sencillas, que no siempre existirán o serán fácilmente deducibles en dimensionalidades superiores.

### 3. APROXIMACIÓN COMPUTACIONAL AL CASO BIDIMENSIONAL

Debido al elevado orden de dificultad presente en los desarrollos formales para los casos de dimensión  $d > 1$ , una opción alternativa y de extrema utilidad para el entendimiento y el modelamiento de percolaciones es mediante el uso de herramientas computacionales; de este modo, se presenta el caso particular de una malla bidimensional con distintas geometrías respecto a la distribución de los nodos para percolaciones de enlace.

Por otro lado, esta sección se presenta además como una opción útil para el análisis de percolación para mallas finitas, las cuales, en términos de su aplicación al modelamiento de sistemas y problemas físicos, es más directa, pues al tratar con mallas con presencia de bordes (lo cual no ocurre para mallas infinitas) estos modelos parecen ajustarse más a la realidad.

### 3.1. ASIGNACIÓN DE PROBABILIDADES

En principio, existen dos formas en las que se puede asignar el parámetro  $p$  a una percolación de enlace.

1. De manera secuencial se realiza un experimento Bernoulli asignando un valor de cero o de uno por cada enlace entre los nodos presentes en la malla con una probabilidad equivalente al parámetro  $p$ , donde solo aquellos enlaces que corresponden a un valor de uno permanecen.

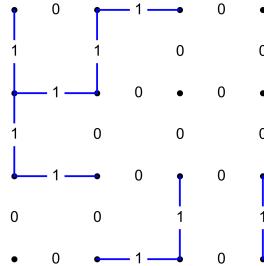


Figura 4: Percolación mediante evento Bernoulli.

2. La manera más adecuada de obtener percolaciones consistentes al variar el parámetro  $p$  en función del tiempo es asignando un valor entre cero y uno a cada enlace siguiendo una distribución uniforme, de tal forma que aquellos que tengan un valor por debajo del valor fijado permanecen, mientras que los demás desaparecen. Esto teniendo en cuenta que, para una serie de valores  $p$ , los números de cada enlace no cambian, pues es solo su relación con este lo que determina la presencia o no del enlace, como se esquematiza.

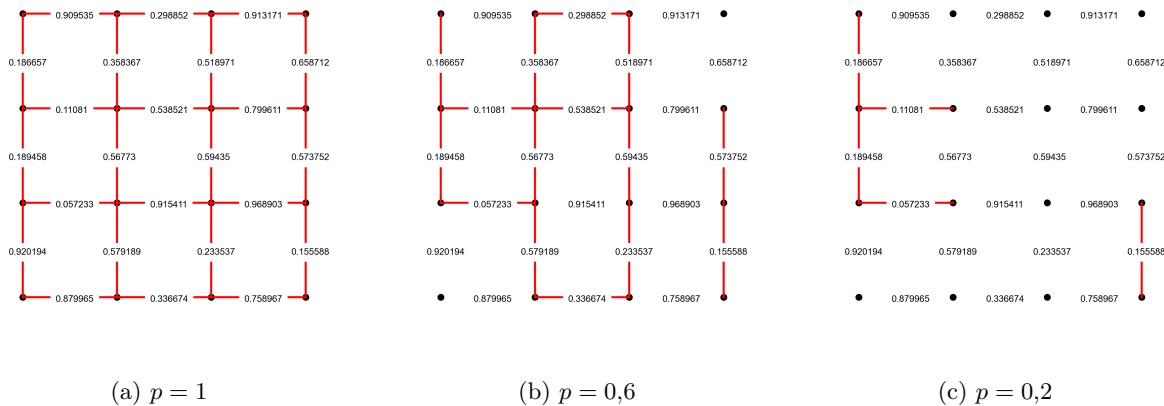


Figura 5: Malla de percolación para distintos valores de  $p$

### 3.2. IDENTIFICACIÓN DE CÚMULOS Y DIFERENCIAS GEOMÉTRICAS

Con el fin de encontrar, recopilar y medir los distintos tamaños de cúmulos es necesaria la creación de una función de identificación de vecinos, es decir, la forma de encontrar qué puntos están conectados al mismo grupo es mediante el uso de un segmento de código que tome el número de partícula o nodo en la malla y desvuelva sus posibles vecinos; de esta manera, es posible que dada una distribución de valores para cada enlace y un  $p$  asignado sea posible identificar si un par de puntos está conectado. Con esto presente, basta con la definición de una caminata recursiva la cual parte de un nodo y recorra su vecindad siguiendo los caminos permitidos por la condición mencionada anteriormente, es decir, que el valor del enlace ( $p_e$ ) cumpla

que  $p_e < p$ , lo cual resulta siendo un proceso análogo al de un fluido que se mueve a través de un sistema de tuberías, todo esto al tiempo de que se almacenan los datos sobre partículas conectadas, número de pasos y longitud del cúmulo.

Ahora, en cuanto al segundo ítem, se tiene que una de las diferencias más notorias en cuanto a los resultados obtenidos para mallas de distintas geometrías es justamente el cambio en la cantidad de posibles vecinos que puede tener cada nodo. Esto que hace que, por ejemplo, modelar con un enrejado que sigue una distribución cuadrada no sea lo mismo que hacerlo con una distribución triangular, pues la forma en la que el comportamiento macroscópico de la percolación se manifiesta no es la misma, ni se da para el mismo valor crítico; aunque, por fortuna, la estructura para trabajar con ellas es similar, por lo menos de manera computacional.

En busca de hacer hincapié en la idea de la diferencia entre la cantidad de vecinos, se presentan ejemplos para los casos de una malla cuadrada, una triangular y una hexagonal.

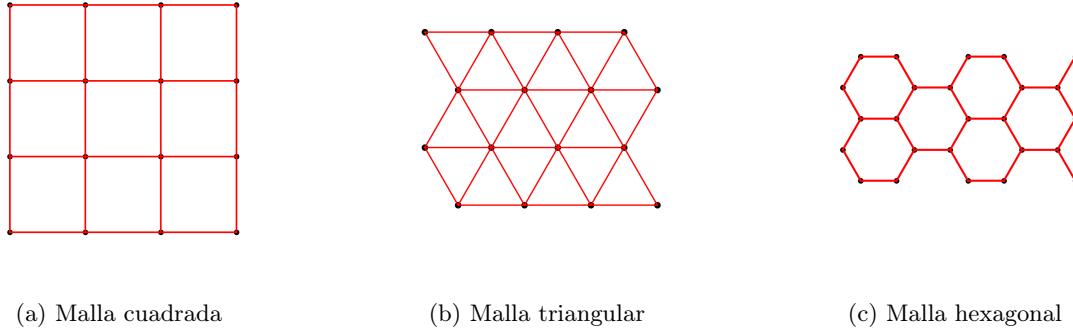


Figura 6: Mallas bidimensionales con distintas geometrías

De esto es fácil observar que, para una malla cuadrada, los puntos internos pueden tener hasta cuatro vecinos, para la triangular seis y para la hexagonal tres.

### 3.3. VISUALIZACIÓN A GRAN ESCALA

Por último, los valores críticos teóricos para las percolaciones infinitas en dos dimensiones habladas anteriormente están dados por la siguiente tabla:

Geometría	Valor crítico ( $p_c$ )
Cuadrada	0.5
Triangular	0.34729
Hexagonal	0.65271

Cuadro 1: Valores críticos para percolaciones 2D. [4]

Y producto de los aspectos antes vistos para el tratamiento numérico de mallas de percolación aplicados a las geometrías antes mencionadas se presentan una serie de esquemas de tamaño  $n \times n$  para valores de  $p$  inferiores, cercanos y superiores a los respectivos valores críticos mostrados.

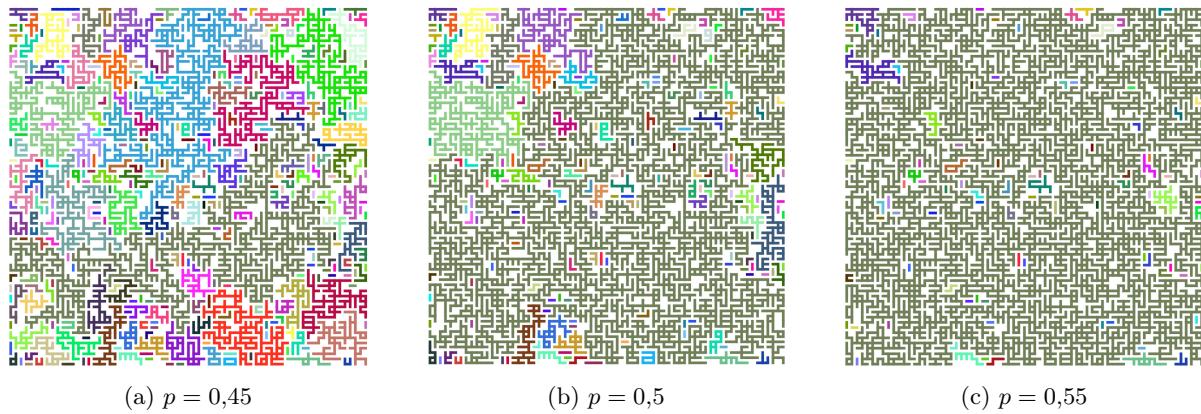


Figura 7: Malla cuadrada

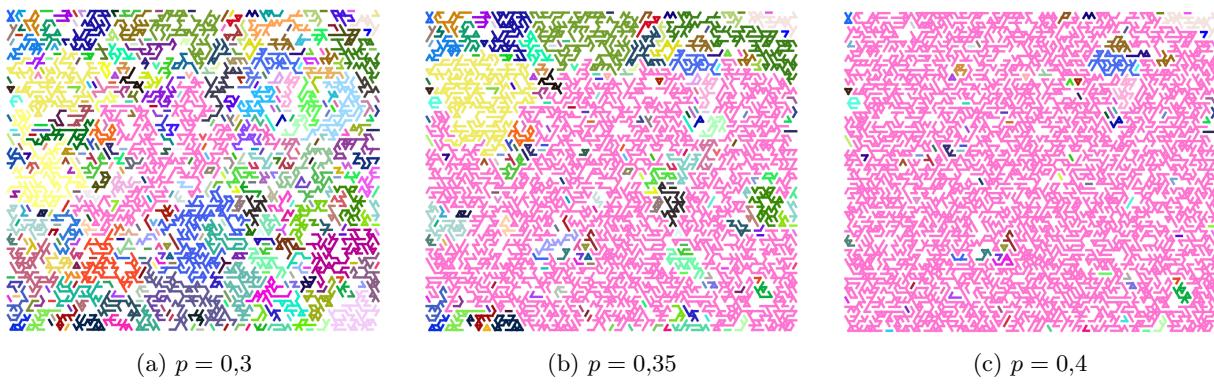


Figura 8: Malla triangular

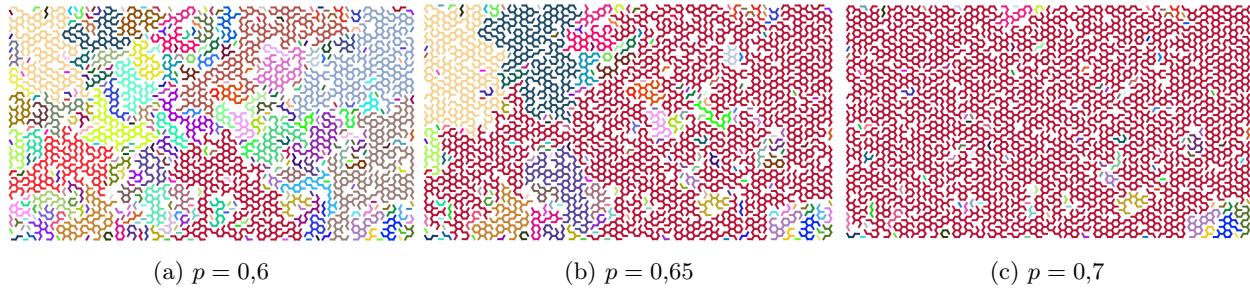


Figura 9: Malla hexagonal

#### 4. APLICACIONES DE LA PERCOLACIÓN

Con el objetivo de dar contexto a la extensa descripción matemática y probabilística que comprende la teoría de percolación, a continuación se presentan fenómenos y procesos de áreas del conocimiento diversas en las cuales la percolación ofrece descripciones precisas para modelar la evolución y el comportamiento de los sistemas que los integran.

Podría pensarse que la aplicación más natural de la percolación son los sistemas físicos; sin embargo, la percolación presenta dos propiedades que la hacen especialmente atractiva para modelar sistemas biológicos: los fenómenos emergentes y los comportamientos colectivos. Se llama fenómeno emergente a un evento

complejo que surge de la agrupación de pequeños eventos individuales en principio simples. Por ejemplo, el surgimiento de la conciencia a partir de reacciones electroquímicas o el surgimiento de colonias organizadas y jerarquizadas de hormigas a partir de la unión de muchos individuos. Por otro lado, los comportamientos colectivos refieren a las propiedades a gran escala que exhibe un conjunto de elementos en principio sencillos. Por ejemplo, los cardúmenes de peces que nadan en una misma dirección motivados por un mismo estímulo. El hecho de que en la biología muchos sistemas sean el resultado de la interacción entre muchísimos elementos hace que sea un campo de estudio propio para aplicar la teoría de percolación. Por ejemplo, en [8] se menciona el caso de las bandadas de pájaros. Las bandadas de pájaros exhiben un movimiento sumamente coordinado que no emerge de un líder de la bandada o de un estímulo externo en común, sino que parece ser el resultado de interacciones locales entre cada uno de los pájaros, que propagan información entre sí. Es interesante que una bandada de pájaros puede asimilarse, por ejemplo, a un sistema en estado crítico cuando reacciona frente a un depredador, pues su respuesta es robusta y cohesiva. Bialek et al. [6] demostraron por ejemplo, en 2012, que el estado intermedio entre la calma de una bandada de pájaros y su rápida y coordinada reacción ante estímulos externos como depredadores presenta, de hecho, el comportamiento de un estado crítico.



Figura 10: Patrón formado por el movimiento coordinado de una bandada de pájaros. Se ha demostrado que las bandadas de pájaros exhiben el comportamiento de un sistema en estado crítico. [6] [Foto: National Geographic]

Por otro lado, la percolación es de particular interés para la virología; al introducir la teoría de percolación en el estudio de las cápsides virales, es posible describir las características geométricas de una cápside en términos de su diseño constituido por subunidades y la red de interacción entre ellas, lo cual es de crucial importancia para su desmontaje. En [1], se introduce el concepto de umbral de fragmentación que determina el inicio de la disociación de la cápside en términos del número de subunidades eliminadas o de los contactos rotos entre subunidades, dejando en evidencia el uso del concepto de umbral de percolación tradicional, que por definición caracteriza la desaparición de todos los cúmulos del orden del tamaño del sistema. Lo que hace que la teoría de percolación sea el modelo preferente para el estudio de las cápsides, sobre modelos complejos como el paradigma cinético de reacción a gran escala o las simulaciones de dinámica molecular, por ejemplo, es la conservación de las contribuciones topológicas de la red de subunidades y los enlaces entre ellas, derivadas únicamente de principios geométricos, lo cual simplifica notablemente su aplicación.

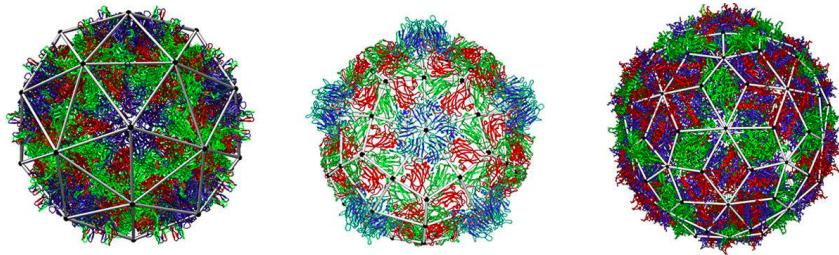


Figura 11: *Diseños de proteínas y redes de interacción para diferentes geometrías de cápside viral.* Enlaces formados por estructuras triangulares (1), tipo cometa (2) y rómbicas (3). [1]

La percolación resulta ser un fenómeno de uso extenso, lo que la hace protagonista en áreas como la ingeniería de alimentos. Valderrama et al. [5] encontraron en la teoría de percolación la explicación de la concentración de calcio en función del tiempo de maceración del grano de maíz durante el proceso de nixtamalización (proceso a través del cual el grano de maíz se transforma en masa), un procedimiento que generalmente se ha explicado en términos de difusión. A partir de la predicción de tiempos críticos asociados con la acumulación de calcio y la difusión de iones calcio en el grano de maíz nixtamalizado que producen cambios estructurales importantes durante el proceso de nixtamalización, se evidenció que el fenómeno de percolación gobernaba la entrada de agua y calcio a los granos de maíz, debido a los cambios drásticos que se producen en la pendiente de la curva y definen el tiempo crítico de maceración para la percolación del pericarpio (estructura externa del grano de maíz). La figura No. 12 es un acercamiento a las capas internas del pericarpio durante el tratamiento termo-alcalino que se realiza en los granos maíz. La aparición de pequeños agujeros indicaba que otro mecanismo contribuía a la absorción total de calcio. Estos agujeros atraviesan todo el pericarpio o forman una red interconectada para generar un camino de filtración. La formación de estos agujeros permite la entrada de agua y calcio directamente hacia las capas más externas del endospermo (zona interna de almacenamiento de los carbohidratos y de las proteínas sintetizadas) y la acumulación de calcio deja de ser el mecanismo predominante, lo cual implica que la percolación de agua y calcio a través de estos agujeros es el principal mecanismo de absorción de calcio en el grano de maíz.

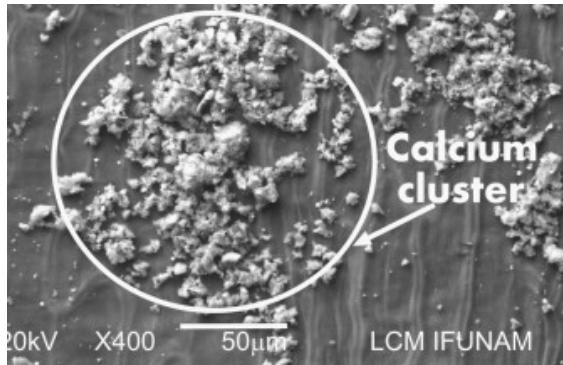


Figura 12: *Imagen SEM del grano de maíz con tratamiento termo-alcalino.* Cúmulo de Calcio en el pericarpio de un grano de maíz durante el proceso de nixtamalización. [5]

La conexión más importante entre la teoría de percolación y la termodinámica es el hecho de que la percolación permite modelar las transiciones de fase de sistemas físicos. En el caso de la percolación de enlace, por ejemplo, es posible imaginar que la red (bidimensional, tridimensional) es análoga a un sistema de moléculas que pueden estar conectadas o desconectadas entre sí. En este caso, los puntos de la red corresponderían a las moléculas y los enlaces corresponderían a los enlaces moleculares. En general, se sabe que al aumentar el parámetro  $p$  aumenta el número de enlaces y consecuentemente el número de cúmulos entre los puntos de la red; en la analogía con el sistema de moléculas, aumentar el parámetro  $p$  es equivalente a *disminuir la temperatura*. Y de manera contraria, disminuir el parámetro  $p$  es equivalente a *aumentar la temperatura*. Durante un aumento de temperatura en un cambio de fase suelen romperse los enlaces que mantienen unidas

a las moléculas, y sucede lo mismo en una percolación a medida que se disminuye el parámetro  $p$ : los enlaces se van *desvaneciendo*. En ese sentido, es posible establecer *a priori* una relación entre el parámetro  $p$  y el *orden* del sistema: a mayor  $p$ , más *ordenado* está el sistema. Y es justo esta noción de *orden* la que permite establecer una conexión con la noción termodinámica de entropía. En la segunda parte del trabajo se expone la conexión entre las nociones de orden en una percolación, temperatura y entropía, con base en el artículo científico publicado por Rahman y Hassan [7].

## 5. ENTROPÍA DE SHANNON Y PARÁMETRO DE ORDEN

Con el fin de entender cómo se pueden modelar sistemas termodinámicos por medio de la teoría de percolaciones es necesario hablar, en primer lugar, de cómo es posible calcular la entropía para una percolación, pues al estar tratando con sistemas enteramente abstractos, referirse a la forma tradicional de entropía termodinámica no es correcto. Por otro lado, una forma estándar y adecuada para calcular la entropía, en este caso, es utilizando la entropía de Shannon.

En teoría de la información, la entropía de Shannon es una herramienta utilizada para saber cuánta información se encuentra involucrada en un proceso o, de otro modo, también se le conoce como la medida de incertidumbre promedio para un conjunto de eventos de los cuales se conoce su probabilidad de ocurrencia[11]. Esto puede relacionarse con el nivel de desorden o cantidad de configuraciones de un sistema en el sentido de que entre menos información haya acerca de este, mayor es su incertidumbre, a la vez de que a mayor cantidad de estados, la incertidumbre promedio de un sistema se hace mayor. De este modo, aquellos sistemas que presenten un nivel bajo de información son aquellos que tienen una mayor entropía.

En cuanto a la forma de calcular esta entropía, esta está dada por la siguiente relación:

$$H = -K \sum_i^m \mu_i \log(\mu_i)$$

donde  $H$  es la entropía de Shannon,  $K$  una constante de proporcionalidad y ajuste de unidades,  $\mu_i$  la probabilidad de cada evento  $i$  y  $m$  el total de eventos. Para este caso particular se tiene que  $\mu_i$  se refiere a la probabilidad de escoger un punto al azar y que este pertenezca al  $i$ -ésimo cúmulo, además de que  $m$  representa la cantidad total de cúmulos.

Por otro lado, tenemos que el parámetro de orden (para una percolación finita) es, como su nombre lo indica, un valor que habla de qué tan ordenada está una percolación dado un valor fijo de  $p$ . Esto se hace mediante la pregunta de que, una vez aparecido un cúmulo que percole la malla, cuál es la probabilidad de que al tomar un punto al azar este pertenezca a dicho cúmulo. De esta manera, entre más puntos hay en la malla que percola, mayor es esta probabilidad, menor es la cantidad de configuraciones y por tanto hay menos desorden; por lo que su forma de calcularlo está directamente relacionado con el tamaño del cúmulo y la cantidad total de puntos, lo cual se presenta de la siguiente manera:

$$P = \frac{\text{Número de puntos en el cúmulo que percola}}{\text{Número de puntos totales en la malla}}$$

De esta forma se tiene que, para mallas que tienden a infinito, el parámetro de orden toma valor 0 para todas las percolaciones con  $p < p_c$ , pues en dicho caso no existe un punto que pertenezca al cúmulo ya que, en primer lugar, dicho cúmulo que percola no existe, además de que alcanza su máximo para  $p = 1$ , todo esto siguiendo de forma aproximada la relación

$$P \sim (p - p_c)^\beta$$

aclarando que si bien para el caso de mallas finitas esta no es cero, sí toma valores muy cercanos a medida que crece el tamaño de la malla y entre más pequeño es el valor  $p$ . [4]

## 6. ENTROPÍA DE SHANNON PARA PERCOLACIÓN DE SITIO Y PERCOLACIÓN DE ENLACE

Si se desea construir un modelo de percolación relacionable con nociones termodinámicas como la temperatura, hay que asegurarse de que el modelo respete las leyes de la termodinámica. Se ha observado [7] que el análogo de la temperatura en una malla de percolación es la variable  $1 - p$ . Se sabe que en termodinámica la entropía es una variable que aumenta o permanece constante dado un aumento de temperatura, pero no disminuye. Es decir que en el modelo de percolación propuesto se debería observar que la entropía de Shannon,  $H(p)$ , debería aumentar con la variable  $1 - p$ . Sin embargo, los autores notaron que esto no se cumple para ambos tipos de percolación. Si bien en el caso de la percolación de enlace esta condición se respeta, en el caso de la percolación de sitio se observa que la entropía (respecto a la variable  $1 - p$ ) primero crece, alcanza su máximo, y luego empieza a decrecer, lo cual es incongruente con la segunda ley de la termodinámica.

Además de este problema, la percolación de sitio presenta otro problema de congruencia física. Dado el parámetro de orden  $P$  y la entropía  $H$  que, en cierto sentido, es una medida de desorden en el sistema, lo que debería suceder es que cuando el parámetro de orden sea máximo la entropía sea mínima, y que cuando el parámetro de orden sea mínimo la entropía sea máxima. Contrario a esto, lo que se observa en la percolación de sitio es que para  $p = 0$  tanto el parámetro de orden como la entropía de Shannon valen cero; el hecho de que el sistema se encuentre al mismo tiempo en su menor grado de orden y en su menor grado de desorden es inconsistente. A continuación se muestran matemáticamente estos resultados.

### 6.1. PERCOLACIÓN DE ENLACE

Dada una percolación de enlace, para un valor  $p = 0$  se tiene que no existen enlaces entre los puntos de la red; por lo tanto, cada punto conforma un cúmulo de tamaño 1. A medida que se aumenta el parámetro  $p$  se van formando diferentes cúmulos en la red. Supóngase que para un valor de  $p > 0$  se tienen  $m$  cúmulos diferentes y distinguibles entre sí. Los tamaños de estos cúmulos serán  $s_1, s_2, \dots, s_m$  respectivamente. Por lo tanto, se puede definir la probabilidad de elección de cúmulo (PEC),  $\mu_i$ , como:

$$\mu_i = \frac{s_i}{\sum_{i=1}^m s_i} = \frac{s_i}{N}$$

donde  $N$  es el número total de sitios de la red. La segunda igualdad tiene sentido porque, si se suman los tamaños de todos los cúmulos que conforman la red, debería obtenerse exactamente el número de sitios que conforman la red. La información que brinda la PEC es la probabilidad de que, al elegir un sitio arbitrario de la red, este sitio pertenezca al  $i$ -ésimo cúmulo de la red. En trabajos anteriores, los autores mostraron que  $\mu_i$  es la entidad correcta en términos de la cual debe escribirse la entropía de Shannon. Dado que cuando  $p = 0$  se tiene que cada sitio conforma un cúmulo de tamaño 1, la PEC de cualquier sitio de la percolación está dada por:

$$\mu_i = \mu = \frac{1}{N}$$

Como se está considerando una red cuadrada bidimensional, se tiene que  $N = L^2$ , siendo  $L$  el número de sitios por lado del cuadrado. Para la entropía de Shannon se elige convenientemente  $K = 1$ , pues  $K$  es una constante de escala de unidades. De manera que se tiene que la entropía de Shannon para la percolación de enlace es:

$$H(p) = - \sum_{i=1}^m \mu_i \log(\mu_i) = -N \left( \frac{1}{N} \log \left( \frac{1}{N} \right) \right) = \log(N)$$

De modo que se concluye que, cuando  $p$  es mínimo,  $1 - p$  [temperatura] es máximo y  $H(p)$  también es máxima. Por otro lado, cuando  $p = 1$  se tiene que todos los sitios de la red conforman un único cúmulo de tamaño  $N$ , por lo tanto la PEC se convierte en:

$$\mu_i = \mu_1 = \frac{N}{N} = 1$$

E inmediatamente para la entropía de Shannon se tiene:

$$H(p) = - \sum_{i=1}^m \mu_i \log(\mu_i) = \log(1) = 0$$

De modo que, cuando  $p$  es máximo,  $1 - p$  [temperatura] es mínimo y  $H(p)$  también es mínima. Ahora considérese el parámetro de orden. Cuando  $p = 0$ , se tiene que inmediatamente  $P = 0$ , pues no hay un cúmulo que percole la red. Cuando  $p = 1$ ,  $P = 1$  pues el número de sitios que conforman el cúmulo que percola la red es exactamente igual al número de sitios de la red. Nótese que cuando  $P = 0$ ,  $H(p)$  es máxima y cuando  $P = 1$ ,  $H(p) = 0$ . La entropía y el parámetro de orden son consistentes.

## 6.2. PERCOLACIÓN DE SITIO

El problema de consistencia se presenta en el caso de la percolación de sitio. En primer lugar se advierte que, cuando  $p = 0$ , la PEC no está definida, pues no hay ningún sitio ocupado y consecuentemente ningún cúmulo. Por lo tanto, la PEC se define a partir del momento en que se ocupa el primer sitio. En este caso, se tiene para la PEC:

$$\mu_i = \mu_1 = \frac{1}{1} = 1$$

de modo que para la entropía de Shannon se tiene:

$$H(p) = - \sum_{i=1}^m \mu_i \log(\mu_i) = \log(1) = 0$$

Por otro lado, cuando  $p = 1$ , se tiene para la PEC exactamente el mismo valor que para cuando se ocupa el primer espacio, pues ahora todos los sitios están ocupados y conforman un solo cúmulo:

$$\mu_i = \mu_1 = \frac{N}{N} = 1$$

de modo que para la entropía de Shannon se tiene:

$$H(p) = - \sum_{i=1}^m \mu_i \log(\mu_i) = \log(1) = 0$$

Para el parámetro de orden se tiene que  $P = 0$  cuando  $p = 0$ , pues no hay cúmulo que percole la red; y  $P = 1$  cuando  $p = 1$  pues el cúmulo que percola la red es de tamaño  $N$ . Al contrastar estos resultados con los de la entropía, la inconsistencia salta de inmediato: para un valor mínimo de  $p$  se tiene que tanto el parámetro de orden como la entropía están en su mínimo, lo cual es inconsistente por definición. Si se ve al parámetro de orden como una medida de alta temperatura, de inmediato carece de sentido que la entropía alcance su valor mínimo simultáneamente. Por medio del gráfico que presentan los autores puede verse que la entropía aumenta, alcanza su máximo y luego disminuye, lo cual no es consistente con un sistema físico que está sufriendo un aumento de temperatura:

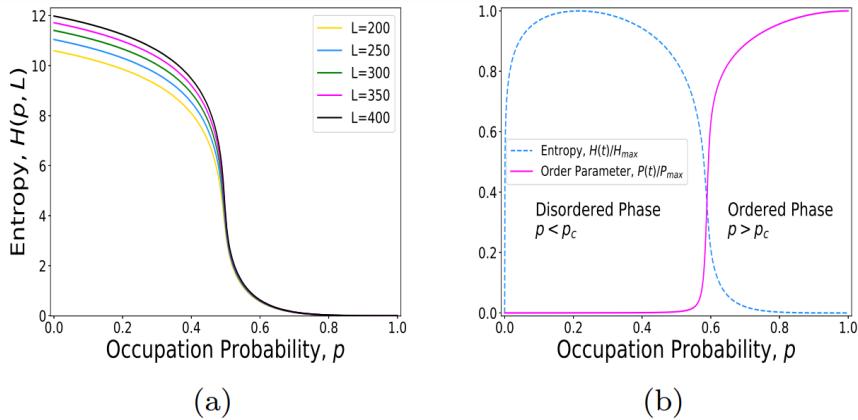


Figura 13: Se presentan las gráficas de entropía ( $H(p)$ ) contra parámetro de ocupación ( $p$ ). La gráfica *a*) presenta el comportamiento de la percolación de enlace. La gráfica *b*) presenta el comportamiento de la percolación de sitio. [7]

En *a*) se puede notar que la entropía presenta el comportamiento esperado para una transición de fase en un sistema térmico. Por el contrario, en *b*) se puede observar cómo en  $p = 0$  tanto  $P$  como  $H$  son mínimos, lo que indicaría que el sistema está totalmente ordenado y desordenado a la vez. Lo que cabría esperar de un sistema que respeta la segunda ley de la termodinámica es que  $H(p)$  fuera mínima en  $p = 0$ . Los autores mencionan que no existen a la fecha modelos térmicos de transición de fase en donde no se presente un aumento de entropía. Surge entonces la necesidad de plantear una redefinición de la percolación de sitio que respete la segunda ley de la termodinámica.

## 7. REDEFINICIÓN DE LA PERCOLACIÓN DE SITIO

La inconsistencia que se presenta motiva a redefinir la percolación de sitio; es así como los autores proponen el producto de la *fusión* entre la percolación de sitio y la percolación de enlace como alternativa. *A priori* relacionar las dos definiciones podría sugerir una solución a las irregularidades de la percolación de sitio dado que se conoce el buen comportamiento de la entropía en la percolación de enlace. Recordando brevemente que la percolación de enlace consiste en ocupar enlaces para conectar puntos preexistentes en la red y la cantidad de puntos unidos a otros por medio de un enlace determina el tamaño del cúmulo en formación, la reformulación para la percolación de sitio conserva la idea de ocupar los puntos sobre la red pero ahora la red va a contar con enlaces preexistentes unidos a los puntos de la red como se muestra en la Figura No. 14c, los cuales se ocuparán cuando el punto al que se encuentran unidos se ocupe. La idea central de la nueva percolación de sitio es que el tamaño del cúmulo en formación va a estar determinado por la cantidad de enlaces ocupados, no por los puntos ocupados, contrario a los criterios de la percolación de sitio tradicional.

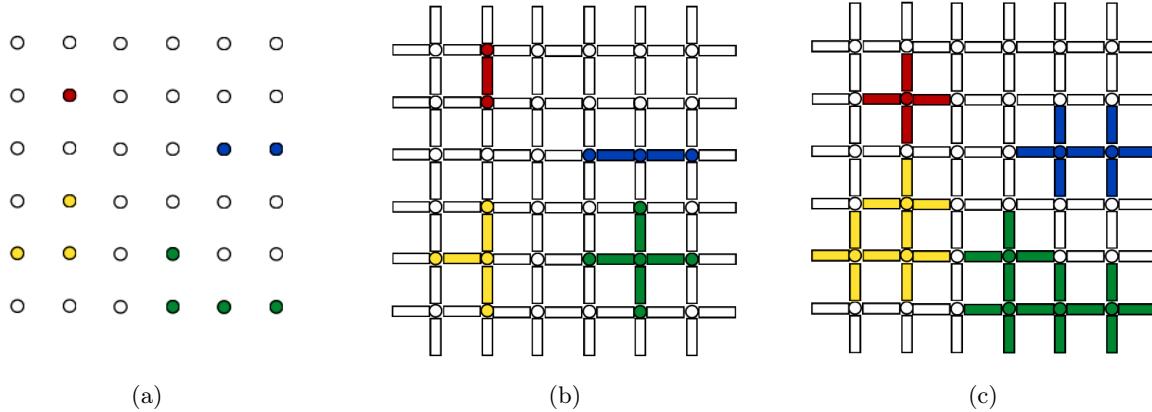


Figura 14: Representación de una percolación de sitio (a), representación de una percolación de enlace (b), representación de la nueva percolación de sitio (c). Las ilustraciones presentan cúmulos de tamaños variados con el objetivo de indicar la función de los sitios y los enlaces entre los dos tipos de percolación existentes y la propuesta.

El paso inmediato es verificar que la inconsistencia que presentaba la percolación de sitio anterior la ha solucionado la nueva percolación de sitio. Para ello, se evalúan de nuevo los parámetros que se calcularon en la sección No. 6. Cuando la probabilidad de ocupación es igual a 0 ( $p = 0$ ) no existen sitios ocupados en la red; sin embargo, la nueva definición de percolación de sitio asegura que cada enlace se comporta como un cúmulo de tamaño 1, lo cual inmediatamente indica que la PEC para dicho valor de  $p$  está dada por:

$$\mu_i = \mu = \frac{1}{N}$$

Las consideraciones que se hicieron sobre la red y la constante  $K$  en la sección anterior continúan siendo válidas; es decir, red cuadrada bidimensional con  $N$  puntos y  $K = 1$ . Luego, la entropía de Shannon para la nueva percolación de sitio es:

$$H(p) = - \sum_{i=1}^m \mu_i \log(\mu_i) = -N \left( \frac{1}{N} \log \left( \frac{1}{N} \right) \right) = \log(N)$$

En el caso contrario (es decir, cuando la probabilidad de ocupación es igual a 1 ( $p = 1$ )) todos los sitios de la red están ocupados y, en consecuencia, todos los enlaces de la red conforman un cúmulo de tamaño  $N$ , lo cual indica que la PEC para dicho valor de  $p$  está dada por:

$$\mu_i = \mu = \frac{N}{N} = 1$$

Luego, la entropía de Shannon está determinada por:

$$H(p) = - \sum_{i=1}^m \mu_i \log(\mu_i) = \log(1) = 0$$

Resulta evidente que la nueva percolación de sitio sigue el mismo comportamiento para la entropía y el parámetro de orden que la percolación de enlace; es decir, un comportamiento consistente con la segunda ley de la termodinámica. En la Figura No. 15 se presenta la naturaleza opuesta del parámetro de orden respecto a la entropía, así como una tendencia de disminución de la misma a medida que la probabilidad de ocupación aumenta.

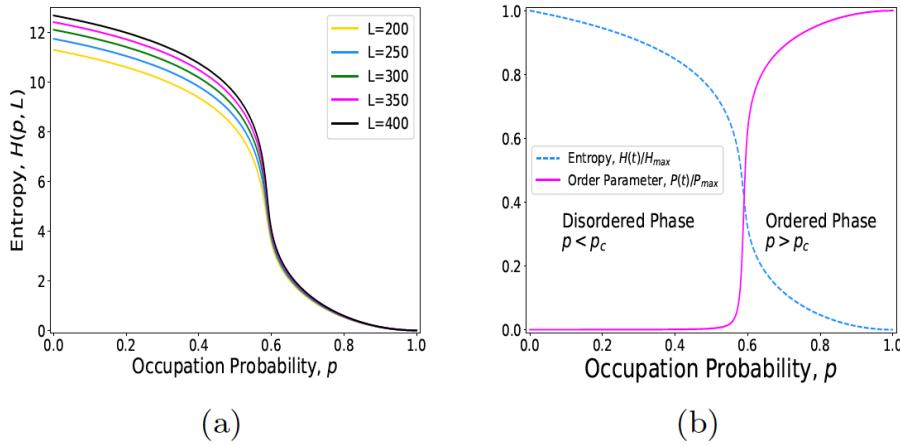


Figura 15: (a) Curvas de entropía  $H(p)$  contra probabilidad de ocupación  $p$  para la nueva percolación de sitio. (b) Curva de entropía  $H(p)$  y curva de parámetro de orden  $P$  contra probabilidad de ocupación  $p$  para la nueva percolación de sitio. [7]

## 8. UNIVERSALIDAD DE LA REDEFINICIÓN Y TERMODINÁMICA

Un forma de mostrar la universalidad para la percolación de sitio redefinida consiste en probar que su umbral de percolación ( $p_c$ ) es igual al umbral correspondiente a la percolación de sitio tradicional ( $p_c = 0,5927$ ). Así mismo, al tratarse de una percolación en dos dimensiones, los valores de los parámetros  $\beta$  y  $\nu$  deben ser  $0.1388$  y  $\frac{3}{4}$  respectivamente, según la literatura científica.

Inicialmente, los autores determinaron el valor correspondiente a  $p_c$  utilizando la denominada probabilidad de extensión  $W(p, L)$ , encargada de describir qué tan probable es encontrar un cúmulo que se expande a lo largo de la red, bien sea horizontal o verticalmente bajo una probabilidad de ocupación ( $p$ ). Los resultados obtenidos se muestran en la figura No.16a y, como se puede observar, cada curva correspondiente a un valor distinto de  $L$  (tamaño de la red) presenta el mismo valor en  $p = 0,5927$ , que a su vez corresponde al umbral de percolación  $p_c$  mencionado anteriormente.

Luego, para corroborar que  $\nu = \frac{4}{3}$ , se sustituyó este valor en la escala de tamaño finito:

$$W(p, L) \sim L^a \phi_w((p_c - p)L^{\frac{1}{\nu}})$$

donde  $\phi_w$  corresponde a la función de escala para probabilidad de extensión. Posteriormente se realizó la gráfica de:

$$W(p)L^{-a} \quad \text{vs} \quad ((p_c - p)L^{\frac{1}{\nu}})$$

con  $a = 0$  y se encontró que todas las curvas correspondientes a los distintos valores de  $L$  mostrados en la figura No. 16a colapsan en una única curva de escala universal mostrada en la imagen No. 16b, lo que deja en evidencia que el valor de  $\nu$  es el mismo para este nuevo tipo de percolación.

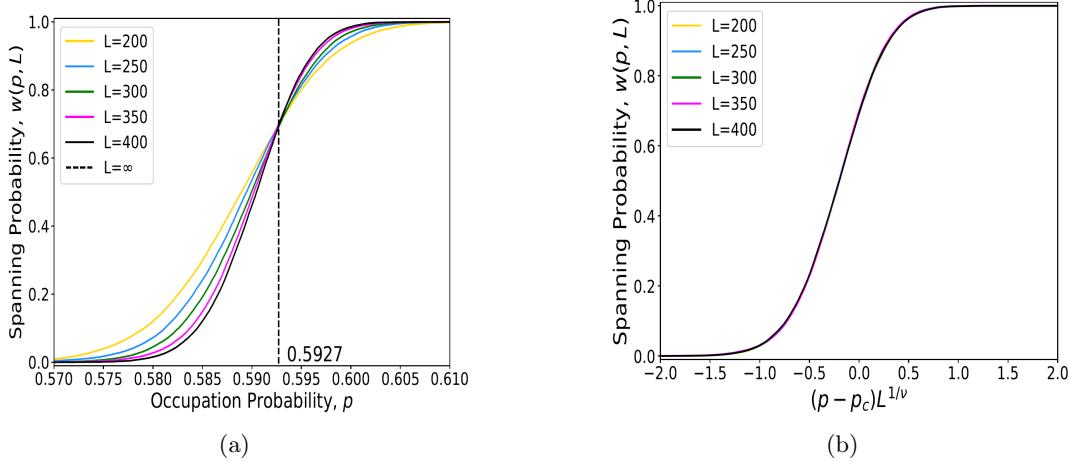


Figura 16: a) Determinación del valor  $p_c$  utilizando  $W(p, L)$ , b)  $W$  contra  $(p - p_c)L^{\frac{1}{\nu}}$  para  $\nu = \frac{4}{3}$ . [7]

Posteriormente, de manera análoga se mostró que el valor del exponente crítico  $\beta$  correspondiente al parámetro de orden presenta un valor de 0.1388. Para ello se elaboró primero la gráfica del parámetro de orden  $P$  en función de la probabilidad de ocupación  $p$  (figura No. 17a) y nuevamente se utilizó la relación para escala de tamaño finito

$$P(p, L) \sim L^{\frac{-\beta}{\nu}} \phi_p((p - p_c)L^{\frac{1}{\nu}})$$

donde  $\phi_p$  corresponde a función de escala universal. Se sustituyeron los valores de  $\nu = \frac{4}{3}$  y  $\frac{\beta}{\nu} = 0,104$  para realizar la gráfica de  $P(p, L)L^{\frac{\beta}{\nu}}$  contra  $(p - p_c)L^{\frac{1}{\nu}}$  y, tal como en el caso anterior, se obtuvo que para esta última relación todas las curvas colapsan en una única curva universal, evidenciando que  $\beta = 0,1388$  (figura No.17b).

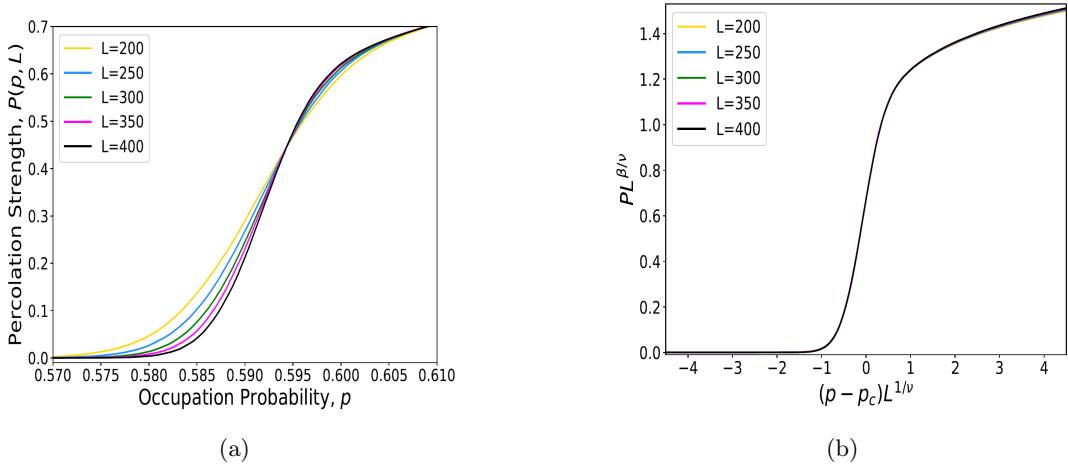


Figura 17: a)  $P$  contra  $p$ , b)  $P(p, L)L^{\frac{\beta}{\nu}}$  contra  $(p - p_c)L^{\frac{1}{\nu}}$  para  $\nu = \frac{4}{3}$  y  $\frac{\beta}{\nu} = 0,104$ . [7]

Por otra parte, los autores mostraron la relación existente entre el parámetro de orden  $P$  y la probabilidad de ocupación  $p$  considerando la adimensionalidad de  $P(p, L)L^{\frac{\beta}{\nu}}$  y  $(p - p_c)L^{\frac{1}{\nu}}$ . Como consecuencia de dicha adimensionalidad, se tiene  $P(p, L) \sim L^{\frac{-\beta}{\nu}}$  y  $(p - p_c) \sim L^{\frac{-1}{\nu}}$  donde al aplicar en ambos lados de la primera expresión el exponente  $\frac{1}{\beta}$  se logra obtener la expresión

$$P \sim (p - p_c)^\beta$$

Una vez se verificada la validez universal de la percolación de sitio redefinida, los autores muestran el modelo para calor específico utilizando la siguiente definición:

$$C = T \frac{dS}{dT}$$

donde  $S$  corresponde a la entropía térmica. Es posible conocer esta cantidad a partir de percolación considerando que el análogo de la temperatura es  $(1 - p)$  y el análogo de la entropía es  $(H)$ . De esta forma, el calor específico se expresa como:

$$C(p) = (1 - p) \frac{dH}{d(1 - p)}$$

siendo  $H$  la entropía de Shanon y  $p$  la probabilidad de ocupación. La gráfica de esta relación se observa en la figura No. 18a.

Considerando ahora que esta cantidad obedece la escala de tamaño finito:

$$C(p, L) \sim L^{\frac{\alpha}{\nu}} \phi_c((p - p_c)L^{\frac{1}{\nu}})$$

utilizando un valor para  $\alpha$  hallado en otro estudio reciente sobre percolación de enlace ( $\alpha = 0.906$ ) y  $\nu = \frac{4}{3}$  realizaron la gráfica de:

$$C(p, L)L^{-\frac{\alpha}{\nu}} \quad \text{vs} \quad ((p - p_c)L^{\frac{1}{\nu}})$$

encontrando nuevamente curvas que colapsan como se muestra en la figura No. 18b, lo cual confirma que el valor utilizado para  $\alpha$  es adecuado.

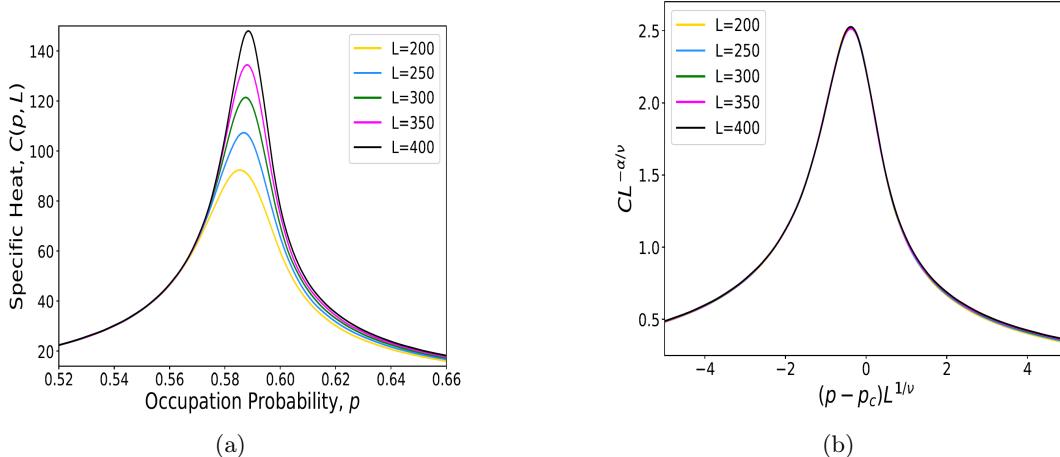


Figura 18: a)  $C$  contra  $p$ , b)  $C(p, L)L^{-\frac{\alpha}{\nu}}$  contra  $(p - p_c)L^{\frac{1}{\nu}}$  para  $\alpha = 0.906$  y  $\nu = \frac{4}{3}$ . [7]

Finalmente, los autores mencionan que en  $p = p_c$  se tiene  $C \sim L^{\frac{\alpha}{\nu}}$ ; utilizando nuevamente la relación  $L \sim (p - p_c)^{-\nu}$  y aplicando el exponente  $\frac{\alpha}{\nu}$  en ambos lados de esta expresión se tiene la relación:

$$C \sim (p - p_c)^{-\alpha}$$

Esta ultima relación obtenida para el calor específico muestra que dicha cantidad diverge en el punto crítico, lo cual indica que la propiedad termodinámica sufre una discontinuidad y cambia drásticamente respecto a su valor en el estado de desorden.

## REFERENCIAS

- [1] Nicholas Brunk & and Reidun Twarock. Percolation theory reveals biophysical properties of virus-like particles. *ACS Nano*, 2021.
- [2] Nicolas Bacaër. *A Short History of Mathematical Population Dinamycs*. Springer-Verlag London Limited, 2010.
- [3] Aian Cantabrana Barrio. Estudio de la teoría de la percolación. aplicación en el modelo de ising y agua supercrítica, 2019.
- [4] Kim Christensen. *Percolation Theory*. Imperial College London, 2002.
- [5] Carmen Valderrama-Bravo et al. Mechanism of calcium uptake in corn kernels during the traditional nixtamalization process: Diffusion, accumulation and percolation. *Journal Food of Engineering*, 2010.
- [6] William Bialek et al. Statistical mechanics for natural flocks of birds. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012.
- [7] M. S. Rahman & M. K. Hassan. Redefinition of site percolation in light of entropy and the second law of thermodynamics. *Physical Review E*, 2019.
- [8] Jens Krause & Graeme Ruxton. *Living in Groups*. Oxford University Press, 2002.
- [9] Muhammad Sahimi. *Applications of Percolation Theory*. Springer, 2023.
- [10] James P. Sethna. *Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters and Complexity*. Cornell University, 2005.
- [11] Claude E. Shannon. A mathematical theory of communication. *Bell Labs Technical Journal*, 1948.
- [12] Dietrich Stauffer. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis, 2003.