CINETICA TRANZIȚIILOR DE FAZĂ DIRIJATĂ CU PARAMETRII DE CONTROL PRIVIND SUCCESIUNEA STĂRILOR INSTABILE-METASTABILE-STABILE

Aliona ŞVEŢ, Facultatea de Fizică şi Inginerie

A parametric description of phase transitions is done by using general analytical methods involving the bifurcation (branching) of solutions of nonlinear equations in a closed analytical form. The models include one order parameter in the Landau-type kinetic potential, and have been developed to study the impact of both asymmetry and external field on phase transitions in the presence of an intermediate state [1-2]. General analytical solutions, their stability and the realization of different transition scenarios in the whole parameter plane divided into three and four regions respectively, which admit different number of distinct physically acceptable solutions, are discussed.

Pentru studiul tranziţiilor de fază, în prezenţa unor stări intermediare, se consideră un potenţial cinetic care implică un parametru de ordine şi patru parametri de control [3]:

$$U\ x\ = \eta x - \lambda\frac{x^2}{2} + \xi\frac{x^3}{3} + \mu\frac{x^4}{4} + \frac{x^6}{6}, \quad (1)$$

unde λ şi μ sunt parametri de control ce corespund dinamicii intrinseci de tranziție, ξ corespunde asimetriei sistemului şi η caracterizează cuplarea sistemului la un câmp exterior.

Evoluția parametrului de ordine în absența fluctuațiilor este descrisă de ecuația:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\eta + \lambda x - \xi x^2 - \mu x^3 - x^5 \text{ (2)}.$$

Stările posibile ale sistemului, x_s, descris de potențialul cinetic, sunt soluțiile ecuației:

$$x_s^5 + \mu x_s^3 + \xi x_s^2 - \lambda x_s + \eta = 0 \text{ (3)},$$

care se obțin din condiția de egalitate cu zero a variației în timp a parametrului de ordine

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} = 0.$$

Analizând în continuare tranziția din starea lichidă *L1* în starea cristalină *C*, ce are loc prin starea intermediară *L2*, procesul de tranziție în întregime poate fi reprezentat schematic astfel:

$$L1 \overset{k_1,k_2}{\rightleftarrows} L2 \overset{k_3}{\rightarrow} C,$$

unde starea *C* este considerată barieră de absorbție, iar $k_i, i = 1{,}3$ este determinat de ecuația generală pentru rata de tranziție:

$$k_i = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\left|U''(x_{min})\, U''(x_{max})\right|}\; exp\left(-\frac{U(x_{max}) - U(x_{min})}{q^2/2}\right) \text{ (4)}.$$

Dinamica sistemului conține trei tranziții $L1 \to L2, L2 \to L1$ şi $L2 \to C$, astfel probabilitățile p_{L1} şi p_{L2} de a găsi sistemul, respectiv, în stările *L1* şi *L2* (evident că $p_c = 1 - p_{L1} - p_{L2}$) satisfac următoarele ecuații scrise pentru ratele corespunzătoare de tranziție:

$$\frac{dp_{L1}}{dt} = -k_1 p_{L1} + k_2 p_{L2}, \frac{dp_{L2}}{dt} = k_1 p_{L1} - (k_2 + k_3) p_{L2}.$$

Rata rezultantă de tranziție din starea *L1* în starea *C* este determinată de cea mai mică valoare absolută a valorii proprii $\boldsymbol{k}$ a matricei probabilităților de tranziție într-o unitate de timp exprimată prin coeficienții k_1, k_2 şi k_3:

$$\boldsymbol{k} = \frac{1}{2}\left(-(k_1 + k_2 + k_3) + \sqrt{-4k_1k_3 + (k_1 + k_2 + k_3)^2}\right),$$

prin urmare, timpul mediu de tranziție $L1 \to C$, corespunzător ratei de tranziție va fi:

$$\tau(L1 \to C) = |\boldsymbol{k}|^{-1} \Rightarrow |\boldsymbol{k}(L1 \to C)| = \frac{1}{\tau(L1 \to C)} \text{ (5)}.$$

În acest context, analizăm următoarele cazuri:

- cazul prezenței eterogenității în sistem ($\xi \neq 0, \eta = 0$), pentru $\mu = -2$ şi $\lambda_{min} = -0{,}79$;
- cazul prezenței unui câmp exterior ($\xi = 0, \eta \neq 0$), pentru $\mu = -2$ şi $\lambda_{min} = -0{,}79$;
- compararea rezultatelor obținute cu cazul tranzițiilor intrinseci.

Vom construi în continuare diagrama de bifurcație pentru rădăcinile ecuației (2) în funcție de ξ şi η, adică dependența parametrului de ordine x de parametrul de control ξ (Fig.1a) şi de parametrul de control η (Fig.1b) în intervalul de valori, pentru $\mu = -2$ şi λ_{min} $\xi = 0, \eta = 0$ $= -0.79$. Rezultatul acestor calcule sunt prezentate în Fig.1.

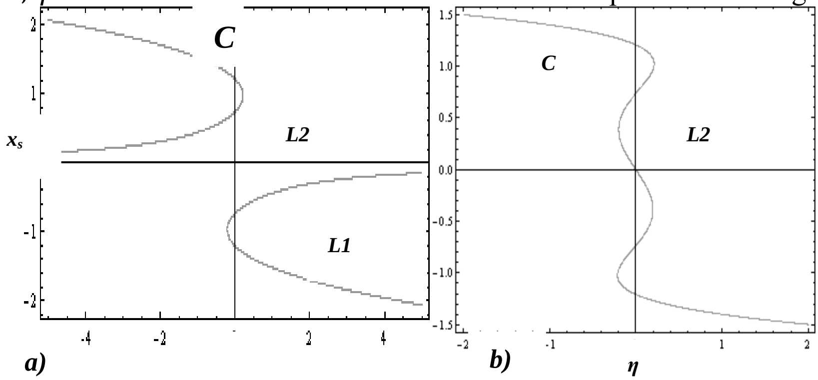

Fig.1. Diagrama de bifurcație în cazul potențialului cinetic cu parametrii de control $\lambda_{min} = -0{,}79$, $\mu = -2$, pentru: a) diferite valori ale coeficientului de asimetrie ξ; b) diferite valori ale coeficientului de cuplaj cu câmpul exterior η.

În Fig.2 este prezentat logaritmul zecimal al timpului mediu de tranziție τ între faza lichidă *L1* şi faza cristalină *C*, în raport cu parametrii de control ξ şi η pentru cazul $\lambda_{min} = -0{,}79$ în regiunea de coexistență a stărilor *L1* şi *L2* pentru valorile parametrilor $\mu = -2, q^2 = 0{,}1$.

Analizând diagramele de bifurcație Fig.1 şi diagrama pentru timpul mediu de tranziție reprezentată în Fig.2, observăm că timpul mediu descreşte pentru regiunea existenței stării intermediare *L2*. Creşterea eterogenității în sistem accelerează tranziția de fază. În prezența unui câmp exterior, timpul mediu de tranziție creşte liniar, şi-i mai mare decât timpul mediu minim de tranziție în modelul intrinsec, reprezentat în Fig.2 printr-un punct cu coordonatele (0; 1.8). Valoarea minimală a lui $\tau_{L1\to C}$ se obține pentru $\xi_{min} = -0{,}18$ şi este egală cu $\lg(\tau_{L1\to C}^{min}) = 1{,}54$, care corespunde unei descreşteri aproximativ duble a timpului mediu de tranziție față de dinamica intrinsecă, raportul fiind de 0,55 ori.

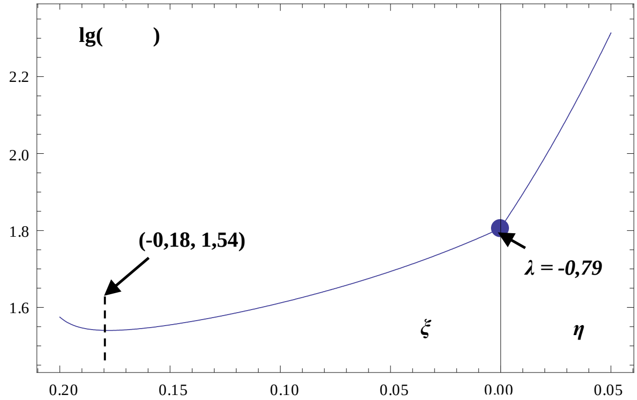

Fig.2. Timpul mediu de tranziție τ ca funcție de parametrıı de control ξ şi η

Referințe:

1. NICOLIS, G., NICOLIS, C., Kinetics of phase transitions in the presence of an intermediate metastable state: a generic model. In: *Physica A*. 2005, vol. 351, p.22-39.
2. NICOLIS, G., NICOLIS, C. Enhancement of the nucleation of protein crystals by the presence of an intermediate phase: a kinetic model. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2003, vol.323, p.139-154.
3. PALADI, F., Effects of asymmetry and external field on phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. *Physica A*. 2010, vol. 389, p.1986-1992.

Recomandat:
Florentin Paladi, dr., hab., prof., univ.