FIZICĂ ȘI INGINERIE

MODELAREA DINAMICII DE TRANZIȚIE PRIN INTERMEDIUL FLUCTUAȚIILOR TERMICE

Florentin PALADI, Alexandr BARSUC

CZU: 536.76 fpaladi@yahoo.com

Unele contribuții la studiul tranzițiilor de fază în sisteme complexe sunt raportate în articolele [1-3], unde descrierea parametrică a tranzițiilor de fază se face, în special, utilizând metodele analitice generale care implică studiul bifurcației soluțiilor ecuațiilor neliniare. În particular, a fost calculat timpul mediu de tranziție între starea lichidă stabilă $L1$ și cea cristalină C în regiunea de coexistență a două stări lichide, adică starea intermediară metastabilă $L2$. Așa cum arată diagramele de bifurcație pentru soluțiile în stare de echilibru și timpul mediu de tranziție, în timp ce asimetria sistemului crește în prezența unei stări metastabile intermediare, există o creștere a stabilității fie a fazelor lichide, fie a celei cristaline [2]. Potențialul cinetic $U(x;\lambda,\mu,\xi)$ care conține un parametru de ordine x și coeficientul de asimetrie ξ are în acest caz următoarea formă:

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

unde λ și μ sunt parametri de control cu referință la dinamica de tranziție intrinsecă. Presupunând că valoarea medie $\langle F(t)\rangle = 0$ pentru fluctuațiile termodinamice și funcția de autocorelație $g(\tau)$ este independentă de timp, t, astfel încât aceasta depinde doar de diferența de timp $\tau = t - t'$, stările de echilibru ale sistemului x_s descrise de expresia (1) sunt soluții ale ecuației

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} = 0, \text{ so } x_s^5 + \mu x_s^3 + \xi x_s^2 - \lambda x_s = 0.$$

Ecuația este definită ca fiind stabilă structural în cazul în care nu există modificări calitative în sistem. Cu toate acestea, soluțiile ecuației se pot schimba calitativ în punctul în care apar bifurcații. Deoarece trecerea de la starea $L1$ în starea C are loc printr-o stare intermediară metastabilă

$L2$, procesul de tranziție prin intermediul fluctuațiilor termice poate fi reprezentat schematic astfel:

$$L1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} L2 \overset{k_3}{\rightarrow} C$$

unde starea C este examinată ca o barieră de absorbție și k_i, $i = \overline{1,3}$ este reprezentat de ecuația generală pentru rata de tranziție [2]:

$$k_i = \frac{1}{2\pi}\left(-U''(x_{\min})\,U''(x_{\max})\right)^{1/2} \exp\left[\frac{-\Delta U_i}{(q^2/2)}\right]. \qquad (2)$$

A doua derivată U'' este definită de expresia (1) și barierele de potential $\Delta U_i = U(x_{\max}) - U(x_{\min})$, unde $x_{\min}$ este valoarea x asociată cu un minim al funcției $U(x)$, iar $x_{\max}$ corespunde maximului funcției $U(x)$ care separă acest minim de „referință” de un al doilea minim adiacent $x'_{\min}$. Vom menționa că validitatea ecuației (2) implică faptul că ΔU_i trebuie să fie mult mai mare decât valoarea $q^2/2$, rata de tranziție fiind definită în intervalul de la $x_{\min}$ la $x'_{\min}$.

Există trei tranziții distincte, adică $L1 \rightarrow L2$, $L2 \rightarrow L1$, și $L2 \rightarrow C$, astfel încât probabilitățile p_{L1} și p_{L2} de a observa sistemul în stările $L1$ și $L2$ (cu $p_C = 1 - p_{L1} - p_{L2}$) satisfac următoarele ecuații:

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

$$\frac{dp_{L2}}{dt} = k_1 p_{L1} - (k_2 + k_3) p_{L2}. \qquad (3)$$

A fost arătat în articolul [2] că rata generală de tranziție din starea $L1$ în starea C este dată de cea mai mică valoare absolută a valorii proprii κ a matricei probabilităților de tranziție incluse în ecuațiile (3) într-o unitate de timp:

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

deci timpul de tranziție mediu corespunzător este $\tau_{L1\to C} = |\kappa|^{-1}$. Stabilitatea soluțiilor sistemului de ecuații diferențiale (3) este studiată în baza criteriului general de determinare a naturii stabilității pentru soluțiile sistemului de ecuații diferențiale $\frac{d\vec{x}}{dt} = A\vec{x}$, $\vec{x}(t_0) = \vec{x}_0$ în cazurile critice ale teoriei stabilității în sens Liapunov în condițiile multiplicității valorilor proprii, fără reducerea matricei la forma canonică Jordan [4]. În acest scop, introducem notațiile următoarelor matrice:

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_{L1} \\ p_{L2} \end{pmatrix}, \; K = \begin{pmatrix} -k_1 & k_2 \\ k_1 & -(k_2 + k_3) \end{pmatrix} \quad (4)$$

și transcriem expresiile (3) în reprezentarea vectorială:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = K\,\vec{p}\,. \quad (5)$$

Conform metodei Euler, se obțin soluții fundamentale ale ecuației (5) în forma

$$\vec{p} = \vec{d}\,e^{\kappa t}, \quad (6)$$

unde $\vec{d}$ este un vector constant (nu depinde de timpul *t*) și κ este o constantă pentru a fi determinată. Înlocuirea ulterioară a acestei expresii în ecuația (5) conduce la un sistem omogen de ecuații algebrice liniare în notațiile (4) în raport cu vectorul constant $\vec{d}$ în forma

$$(K - \kappa I)\vec{d} = 0, \quad (7)$$

a cărei condiție de solvabilitate este egalitatea cu zero a determinantului

$$Det(K - \kappa I) = 0\,. \quad (8)$$

În baza ecuației (8) ajungem la expresia finală a valorilor parametrului κ din reprezentarea (6):

$$\kappa_1 = \frac{1}{2}\left[-(k_1 + k_2 + k_3) + \sqrt{-4k_1k_3 + (k_1 + k_2 + k_3)^2}\right],$$

$$\kappa_2 = \frac{1}{2}\left[-(k_1 + k_2 + k_3) - \sqrt{-4k_1k_3 + (k_1 + k_2 + k_3)^2}\right], \quad (9)$$

unde κ_1 și κ_2 sunt valorile proprii ale matricei K. În primul rând, se poate menționa că expresia de sub rădăcina pătrată în ecuațiile (9) este întotdeauna pozitivă și nenulă. Există, într-adevăr, identitatea $-4k_1k_3+(k_1+k_2+k_3)^2 \equiv (k_1-k_3)^2+2(k_1+k_3)k_2+k_2^2$ și deoarece $\kappa_1<0$ și $\kappa_2<0$, în care $\kappa_1 \neq \kappa_2$, obținem o soluție generală $\vec{p}=\vec{d}_1e^{\kappa_1 t}+\vec{d}_2e^{\kappa_2 t}$ pentru sistemul de ecuații (5) ($\vec{d}_1$ și $\vec{d}_2$ sunt soluții ale sistemului de ecuații (7) pentru valorile κ_1 și κ_2, respectiv) și, prin urmare, soluția generală tinde la zero pentru $t \to \infty$, astfel încât această soluție este asimptotic stabilă.

Referințe:

1. PALADI, F. Effects of asymmetry and external field on phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications,* 2010, vol.389, no.10, pp.1986-1992.
2. BARSUK, A.A., GAMURARI, V., GUBCEAC, G., PALADI, F. Bifurcation and stability analysis for phase transitions in the presence of an intermediate state: A general solution. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications,* 2013, vol.392, no.9, pp.1931-1945.
3. BARSUK, A.A., PALADI, F. Bifurcation and stability analysis of the equilibrium states in thermodynamic systems in a small vicinity of the equilibrium values of parameters. In: *Journal of Statistical Physics,* 2018, vol.171, no.2, pp.361-381.
4. BARSUK, A.A., PALADI, F. Modeling phase transitions: On the stability of equilibrium states of the dynamical systems in critical cases. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, 2020, in press.

Autorii sunt recunoscători pentru sprijinul oferit de Agenția Națională pentru Cercetare și Dezvoltare și de Universitatea de Stat din Moldova în Proiectul de cercetare ***20.80009.7007.05.***