CINETICA TRANZIȚIILOR DE FAZĂ DIRIJATĂ CU PARAMETRII DE CONTROL

Ghennadii GUBCEAC, Aliona ŞVEȚ, Florentin PALADI

Influența unei stări intermediare metastabile la tranzițiile dintre două stări stabile induse de fluctuațiile de structură a fost cercetată pe baza modelelor cinetice cu unul sau doi parametri de ordine, scopul principal al cercetărilor fiind evidențierea condițiilor pentru care frecvența de tranziție poate fi amplificată de prezența stării intermediare, atunci când forțele intermoleculare de interacțiune sunt slabe şi există doar o ordine apropiată în sistem şi specificând, că în anumite condiții modelate cu ajutorul parametrilor de control, starea intermediară poate contribui esențial la cristalizarea substanțelor prin micşorarea barierei energiei libere. Modelele bazate pe potențialul cinetic de tip Landau, care implică unu sau doi parametri de ordine, au fost aplicate la studiul tranzițiilor de fază în prezența unei stări intermediare metastabile pentru cazul dinamicii intrinseci [1, 2]. Totodată, a fost dezvoltat modelul cinetic ce conține un parametru de ordine şi trei parametri de control pentru studiul impactului asimetriei şi al câmpului extern asupra tranziției de fază în prezența unei stări intermediare metastabile [3]. Soluțiile analitice au fost inițial obținute conform metodei Descartes-Euler de rezolvare a ecuațiilor. Astfel, în dependență de valoarea parametrilor de control, potențialul poate avea unu, două sau trei minime şi problema se va reduce la construcția diagramei de fază. Dacă considerăm că potențialul de tip Landau posedă un singur parametru de ordine, asociat fazei lichide, şi un set de trei parametri de control, putem estima efectul asimetriei şi al influenței câmpului exterior în prezența unei stări intermediare metastabile, însă mai puțin este posibil a studia cantitativ procesul de bifurcație pe întregul plan parametric [4].

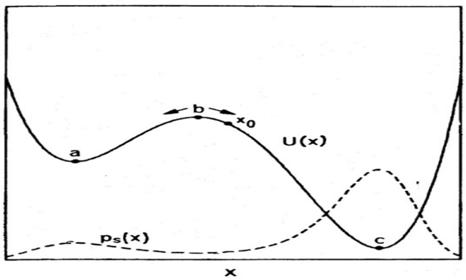

Fig. 1. Reprezentarea grafică a densității staționare de probabilitate $p_s(x)$ şi a potențialului $U(x)$

S-a aplicat metoda Kramers de calcul a timpului mediu de relaxare [5], când se consideră un model în care densitatea de probabilitate $p(x,t)$ se descrie de ecuația Fokker-Planck (FPE), care reprezintă o ecuație diferențială ce poate fi aplicată la o gamă largă de procese stocastice în care $x(t)$ este o funcție continuă şi descrie dinamica sistemului considerat:

$$\partial_t p(x,t) = \partial_x [U'(x) p(x,t)] + D \partial_x^2 p(x,t), \quad (1)$$

unde potențialul $U(x)$ din (1) este reprezentat în Fig.1 şi conține două minime **a** şi **c**, iar între acestea există un maxim local **b**. În acest caz, distribuția staționară este

$$p_s(x) = \mathcal{N} \exp\left[-\frac{U(x)}{D}\right], \qquad (2)$$

având la puterea exponentei (2) un potențial cu două minime şi un maxim, iar procesul de tranziție poate fi reprezentat schematic ca $L1 \overset{k_f,k_r}{\Longleftrightarrow} L2 \overset{k_r}{\rightarrow} C$.

Dinamica sistemului studiat conține trei tranziții $L1 \rightarrow L2$, $L2 \rightarrow L1$ şi $L2 \rightarrow C$, astfel încât probabilitățile p_{L1} şi p_{L2} de a observa 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:

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

Rata rezultantă de tranziție din starea *L1* în starea *C* este determinată de cea mai mică valoare absolută a valorii proprii $\boldsymbol{\kappa}$ a matricei probabilităților de tranziție într-o unitate de timp exprimată în cazul nostru asimetric prin coeficienții k_1, k_2 şi k_3 prezentați în (3):

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

şi, prin urmare, din (4) timpul mediu de tranziție se va determina:

$$\tau(L1 \rightarrow C) = |k|^{-1} \Rightarrow k(L1 \rightarrow C) = \frac{1}{\tau(L1 \rightarrow C)}.$$

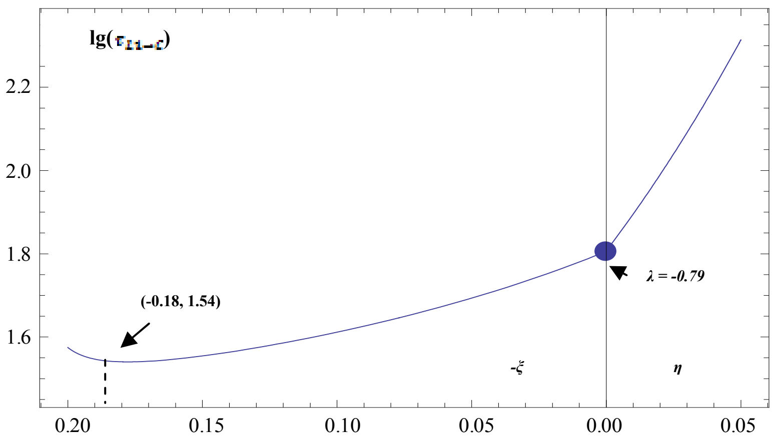

Fig.2. Timpul mediu de tranziție τ în funcție de parametrii de control ξ şi η

În Fig.2 este prezentat logaritmul zecimal al timpului mediu de tranziție τ între faza lichidă stabilă $L1$ şi faza cristalină C în raport cu parametrii de control ξ şi η în cazul $\lambda_{min} = -0,79$ în regiunea de coexistență a stărilor $L1$ şi $L2$ pentru valorile parametrilor $\mu = -2, q^2 = 0,1$. Observăm că timpul mediu de tranziție descreşte atunci când sistemul se află în regiunea de coexistență a stărilor respective, unde se obține un minimum pentru valorile negative ale lui λ corespunzător diferitelor valori ale lui $-\xi$ şi η. Totodată, prezența unei stări intermediare va spori viteza de cristalizare, creşterea eterogenității în sistem accelerând astfel tranziția de fază, pe când în prezența unui câmp exterior, timpul mediu de tranziție creşte liniar (Fig. 2). Am efectuat, de asemenea, o analiză a diagramelor de bifurcație obținute pentru diferite valori ale coeficientului de asimetrie şi s-a observat că odată cu creşterea asimetriei în sistem are loc creşterea stabilității stării lichide subrăcite şi descreşterea stabilității celei cristaline sau, viceversa, descreşterea stabilității fazei lichide şi creşterea stabilității celei cristaline, în dependență de semnul parametrului de control ξ.

Studiul respectiv se află în acord cu rezultatele raportate anterior privind tranzițiile de fază în modelele cu potențial simetric [1], unde prin intermediul reprezentărilor grafice se determină existența unei regiuni din diagrama de stare în care prezența stării intermediare accelerează tranziția din starea inițială lichidă în starea finală cristalină. S-a mai observat că între modelul cu 3-stări şi cel cu 5-stări există o corespondență, ținând cont că în unele regiuni barierele de potențial nu sunt cu mult mai mari decât coeficientul de difuzie $D=q^2/2$.

Referințe:

1. NICOLIS, G., NICOLIS, C. Enhancement of the nucleation of protein crystals by the presence of an intermediate phase: a kinetic model. In: *Physica A*. 2003, vol. 323, p.139-154.
2. 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.
3. PALADI, F. Effects of asymmetry and external field on phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. In: *Physica A*. 2010, vol. 389, p.1986-1992.
4. 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*. 2013, vol. 392, no.9, p. 1931-1945.
5. GARDINER, C.W. *Handbook of stochastic methods for physics, chemistry, and the natural sciences* (Springer series in synergetics, vol.13). Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1985, 442 p. ISBN 3-540-15607-9.