# TRANZIŢII DE FAZĂ DE ORDINUL ÎNTÂI: DE LA MODELAREA MICROSCOPICĂ ABM LA MODELE MACROSCOPICE PARAMETRICE

*Ghennadii GUBCEAC, Florentin PALADI*

În lucrările anterioare, am studiat separat evoluţia procesului de cristalizare la nivel macroscopic dezvoltând un model parametric de analiză a sistemului [1-5], şi la nivel microscopic apelând la modelarea bazată pe agent (ABM) [6-9], aceste studii fiind dedicate fundamentării matematice a modelelor ABM. La baza prezentei lucrări, a stat ideea de a realiza un studiu generalizat al acestor două metode de cercetare a sistemelor complexe.

Cristalizarea începe cu generarea cristaliţilor ca o regiune mică în cadrul căreia moleculele sunt aranjate într-un mod similar ca şi în cristal. Solidificarea sub formă de cristal la nivel microscopic trebuie să decurgă prin fluctuaţia structurii lichide, şi este apoi urmată de creşterea cristalului ca un proces de cristalizare macroscopic. Fenomenul de relaxare a stărilor metastabile la tranziţiile lichid↔solid este studiată mult mai superficial decât tranziţiile de fază lichid↔gaz, iar relaxarea structurală în lichidele subrăcite reprezintă un proces stocastic, care, în general, este descris de o funcţie aleatoare cu un domeniu de definiţie temporal sau spaţial. În lucrare este prezentată metodologia de cercetare a sistemelor complexe de tip cluster în cadrul modelelor probabilistice de interacţiune în sisteme eterogene, este aplicată formula generală pentru distribuţia particulelor în clusteri, în funcţie de numărul total de particule în sistem şi de numărul corespunzător de stări, fiind cercetată şi dependenţa stabilităţii clusterilor de concentraţia particulelor la interfaţa lichid-cluster [9, 10].

Rolul unei stări intermediare metastabile în tranziţiile dintre două stări stabile, induse de fluctuaţiile de structură, a fost analizat în cadrul modelelor cinetice macroscopice cu unul şi doi parametri de ordine [1,11], scopul principal fiind evidenţierea condiţiilor pentru care ratele de tranziţie pot fi amplificate de prezenţa stării intermediare, atunci când forţele intermoleculare de interacţiune sunt slabe şi există doar o ordine apropiată în sistem. Aceasta corespunde situaţiei când cristalizarea substanţei se produce prin rearanjamentul moleculelor la interfaţa dintre clusteri, astfel încât procesul de creştere a lor are loc prin anexarea moleculelor fazei lichide de la frontiera cluster-lichid. În cadrul aproximaţiei unui echilibru local, se presupune că câmpul respectiv al forţelor posedă structura derivatei funcţiei energiei libere de tip Landau, iar factorii de proporţionalitate sunt coeficienţii de difuzie, viscozitate etc. În anumite condiţii modelate cu ajutorul parametrilor de ordine, stările

intermediare pot contribui esenţial la cristalizarea substanţelor prin micşorarea barierei energiei libere, care ar putea fi de ordinul $100k_BT$, sau, dimpotrivă, reduce semnificativ rata de tranziţie în dependenţă de valorile parametrilor de control.

Fundamentarea matematică a modelelor ABM cu aplicaţie în domeniul tranziţiilor de fază de ordinul întâi a fost realizată cu ajutorul modelului probabilistic pentru procesul de cristalizare [6, 9]. Vom considera $N = 1, 2, \ldots, \infty$ reprezintă numărul total de particule în lichidul subrăcit, iar $n_1, n_2, n_3, n_4$ este distribuţia lor în patru grupuri de stări care corespund probabilităţilor $p_1, p_2, p_3, p_4$, precum este prezentat în Tabel. Fiecare grup reprezintă un cluster, iar dimensiunea fiecărui cluster poate varia de la 0 până la N, $n_i = \overline{0, N}, i = \overline{1, 4}$, şi $\sum_{i=1}^{4} n_i = N$.

*Tabel*

Distribuţia particulelor în clusteri

| Type | Accepted State | Rejected State | Share | *cluster* | *interface* | *liquid* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | ***cluster/nucleus*** | ***interface*** | $p_1$ | $p_1$ | $-p_1$ | 0 |
| 2 | ***interface*** | ***liquid*** | $p_2$ | 0 | $p_2$ | $-p_2$ |
| 3 | ***interface*** | ***cluster/nucleus*** | $p_3$ | $-p_3$ | $p_3$ | 0 |
| 4 | ***liquid*** | ***interface*** | $p_4$ | 0 | $-p_4$ | $p_4$ |
| **Coordinates** | | | | $\boldsymbol{p_1 - p_3}$ | $\boldsymbol{-p_1 + p_2 + p_3 - p_4}$ | $\boldsymbol{-p_2 + p_4}$ |

Prin urmare, numărul rezultatelor posibile $P$ este funcţie de $N$, iar soluţia explicită se calculează astfel [12, 13]: $P(N) = \frac{1}{3!}\prod_{i=1}^{3}(N+i)$, iar distribuţia schematică a particulelor în clusteri este ilustrată în Fig. 1. Evoluţia sistemului este estimată cantitativ cu ajutorul valorii medii a indicelui de stabilitate π şi a dispersiei σ2, care caracterizează corespunzător gradul de stabilitate şi cel al eterogenităţii într-un sistem complex. Valoarea medie a indicelui de stabilitate π se calculează conform relaţiei

$$\pi = n_1(p_1 - n_3) + (p_2 + n_3)(-n_1 + n_2 + n_3 - n_4) + n_4(p_4 - n_2).$$

În modelul parametric al procesului de cristalizare [1, 11] am obţinut dependenţa logaritmică a timpului mediu de tranziţie, când procesul este descris de un potenţial cinetic de tip Landau $U(x;\lambda,\mu,\xi,\eta)$ [2, 5]. Potenţialul de ordinul 6 a permis să descriem sistemul cu două stări stabile *a* şi *c* (lichid şi cristal) şi o stare intermediară metastabilă *b* (*lichid 2*), precum este prezentat în Fig.2. În Fig. 3 este prezentat logaritmul zecimal al timpului mediu de tranziţie $\tau$ între faza lichidă stabilă *a* şi faza cristalină *c*, în raport cu parametrii de control ξ şi η în cazul $\lambda_{min} = -0.79$ în regiunea de coexistenţă a stărilor a şi b, pentru valorile parametrilor de control $\mu = -2$, $q^2 = 0.1$.

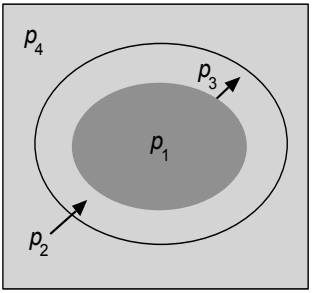



Fig. 1. Reprezentarea schematică a distribuției particulelor cu ponderile corespunzătoare în *cluster* – $p_1$, *lichid* – $p_4$ și la *interfață* – $p_2$ și $p_3$ [9]

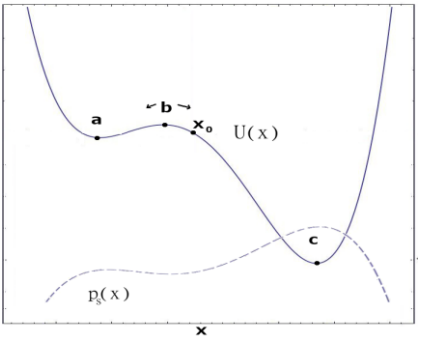



Fig.2. Prezentarea grafică a densității staționare de probabilitate $p_s(x)$ și a potențialului $\mathbf{U(x)}$

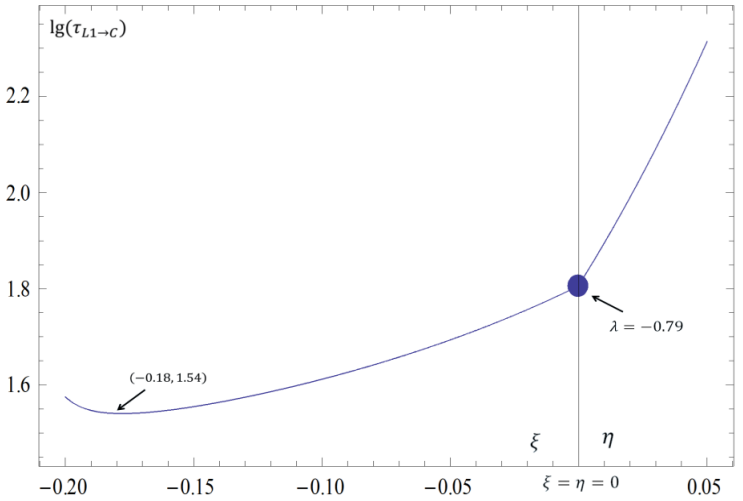



Fig. 3. Timpul mediu de tranziție $\tau$ în funcție de parametrii de control ξ și η

Observăm că timpul mediu de tranziție (1) descreşte, atunci când sistemul se află în regiunea de coexistență a stărilor respective, unde se obține un minimum pentru valorile negative ale lui $\lambda$ . Totodată, prezența unui câmp exterior, legată de coeficientul $\eta$, va încetini procesul de cristalizare, respectiv, timpul de tranziție va crește. Pe când prezența eterogenității în sistem, dată

prin coeficientul $\xi$, va accelera tranziția de fază. Aceste rezultate, fiind generale, nu depind de natura substanței.

***Referințe:***


1. BARSUK, A., GAMURARI, V., GUBCEAC, G., PALADI, F. Bifurcation analysis of phase transitions in the presence of an intermediate metastable state: A general solution. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. Vol. 392, Issue 9, 1931-1945 (2013).
2. GUBCEAC, Gh. Impactul variației simultane a parametrilor de control la tranziții de fază de ordin întâi în prezența unei stări intermediare metastabile în modelul cinetic cu potențial de tip Landau. În: *Studia Universitatis Moldaviae Seria „Stiinte Exacte si Economice",* 7(67), 28-35 (2013).
3. PALADI, F. and GUBCEAC, G. Impact of asymmetry on phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. *MECO36*, 5-7 April 2011, Lviv, Ukraine, 89 (2011).
4. PALADI, F., BARSUK, A., GUBCEAC, G. Bifurcation analysis of phase transitions in the presence of an intermediate metastable state.*Dynamics Days Europe*, 2-7 September, 2012, Book of Abstracts, 229 (2012).
5. GUBCEAC, G., PALADI, F., BARSUK, A. Contributions to the fluid dynamics and phase transitions at low temperatures.*CYSENI*, 29-31 May, 2013. Kaunas, Lithuania, 2013, p.VI-370–VI-375, ISSN 1822-7554.
6. GUBCEAC, G., PALADI, F., GAMURARI, V. Fundamentarea Matematică a Modelelor ABM cu Interacțiuni Stocastice în Structuri Eterogene de Tip Cluster. *Conferința Științifică cu Participare Internațională consacrată aniversării a 65-a a USM,* Chişinău, Moldova, 21-22 septembrie 2011, p.115-118.
7. GUBCEAC, G., PALADI, F. Analytical and computational study of the heterogeneity in complex systems. *MECO34*, March 30-April 01, 2009, Leipzig, Germany, 61-62 (2009).
8. PALADI, Fl. and GUBCEAC, Gh. Modeling Nucleation Phenomenon Using Stochastic and Agent-Based Computational Models. *IBWAP*, July 6-8, 2009, Constanța, Romania, 76-77 (2009).
9. PALADI, F. On the probabilistic approach to heterogeneous structure interactions in agent-based computational models. *Applied Mathematics and Computation*, 2013, V.219, No.24, P.11430-11437.
10. GUBCEAC, G., GUTU, R. PALADI, F. A new formula for partitions in a set of entities into empty and nonempty subsets, and its application to stochastic and agent-based computational models, *Applied Mathematics*. 2013, vol.4, no.10C, p. 14-21.
11. PALADI, F. Effects of asymmetry and external field on phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2010, vol.389, no.10, p.1986-1992.
12. PALADI, F. Sisteme complexe: modele analitice şi numerice avansate de tip cluster. Chişinău: *CEP USM*, 2005. 174 p.
13. PALADI, F. Bridging the gap between stochastic and agent-based computational models. *Anale Ştiinţifice ale USM, seria "Ştiinţe fizico-matematice"*, 2005, p.78-81.