

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 532.78+531.19 (043.2)

GUBCEAC GHENNADII

**TRANZIȚII DE FAZĂ PRINTR-O STARE INTERMEDIARĂ
METASTABILĂ**

131.03 – FIZICĂ STATISTICĂ ȘI CINETICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2015

Teză a fost elaborată la Catedra Fizica Teoretică „Iu. Perlin”, Universitatea de Stat din Moldova

Conducător științific:

PALADI Florentin doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, specialitatea 01.04.02 – Fizică teoretică și matematică

Referenți oficiali:

GERU Ion doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, membru corespondent al AȘM, Institutul de Chimie al AȘM

EREMEEV Vitalie doctor în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător, Universidad Diego Portales, Santiago de Chile

Membri ai Consiliului științific specializat:

VLADIMIR Mihai *președinte al Consiliului științific specializat (CȘS)*, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei

NICA Denis *secretar științific al CȘS*, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător, Universitatea de Stat din Moldova

ENACHI Nicolae *membru al CȘS*, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutului de Fizică Aplicată al AȘM

TRONCIU Vasile *membru al CȘS*, doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei

BALMUȘ Nicolae *membru al CȘS*, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă”

PREPELIȚĂ Aurelia *membru al CȘS*, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat din Moldova

Susținerea va avea loc la 07 octombrie 2015, ora 15:00, în ședința Consiliului științific specializat D 30.131.03-01 din cadrul Universității de Stat din Moldova (str. A.Mateevici 60, bl.4, aud. 222, Chișinău MD-2009)

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate în Biblioteca Universității de Stat din Moldova (str. A.Mateevici 60, Chișinău MD-2009) și pe pagina web a CNAA (<http://www.cnaa.md>)

Autoreferatul a fost expediat la 03 septembrie 2015

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
NICA Denis, dr., conf. cercet.



Conducător științific,
PALADI Florentin, dr. hab., conf. univ.



Autor,
GUBCEAC Ghennadii



REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei investigate. Este cunoscut din termodinamică că o frontieră a stabilității termodinamice pentru lichidul subrăcit nu poate fi construită, deoarece lipsește punctul critic al echilibrului de fază lichid↔solid, iar tranzițiile între aceste stări, descrise cu ajutorul parametrilor termodinamici, se realizează prin salt. Inegalitățile termodinamice pe curba echilibrului de fază nu se încalcă, iar fiecare dintre stări poate exista și de cealaltă parte a punctului de tranziție într-o stare metastabilă. Astfel, starea metastabilă subrăcită a lichidului reprezintă un echilibru parțial, care posedă un anumit timp de relaxare în raport cu procesul de formare a cristaliților stării noi. De aceea, funcțiile termodinamice în stare metastabilă sunt definite fără a se ține cont de procesele stocastice de relaxare, însă aceste funcții nu pot fi examinate ca o extrapolare analitică a celor din domeniul stabil care corespunde doar stărilor de echilibru total ale substanței. Prin urmare, este necesar ca teoria lichidelor subrăcite și sticlelor, a proteinelor și topiturilor polimerice și a altor nanomateriale complexe să fie dezvoltată cu ajutorul simulării pe calculator, precum și pe baza modelului parametric macroscopic cu potențial cinetic de tip Landau, care conține parametri de control ce corespund difuziei, viscozității, eterogenității substanței și a câmpului extern constant sau periodic. Totodată, includerea factorului de eterogenitate în model este importantă și rezidă în rezultatele experimentale. În particular, realizarea fenomenelor de generare, extincție și apoi de regenerare a cristaliților, observată experimental în anul 2000 de M.Oguni și F.Paladi, reflectă impactul fluctuației structurii reale și relaxarea ei în lichidele subrăcite ale compușilor *o*-benzilfenol, salicilat de fenil (salol) și 2,2'-dihidroxibenzofenon ce conțin grupul hidroxil – OH [1-3]. A fost arătat în acest context că cristalizarea substanței posedă o origine eterogenă, deoarece fără originea ce ajută cristalizarea un asemenea fenomen nu ar putea fi observat. Pe de altă parte, nu este elucidat complet rolul câmpului extern în procesul de cristalizare a lichidelor subrăcite, în publicațiile de specialitate existând către anul 2010 două concluzii diferite în această privință, dat fiind faptul că autorii G.Nicolis și F.Paladi au cercetat această problemă separat pentru câmpuri externe diferite - respectiv, periodic și constant [4,5]. În contextul cercetării, a devenit actuală problema cu privire la generalizarea modelului parametric cu potențial cinetic de tip Landau, în cadrul căruia să fie efectuată o analiză exhaustivă a stabilității termodinamice, precum și să fie studiat timpul mediu de relaxare la tranziția de fază. La fel, o posibilă comparație cu datele experimentale ar permite determinarea valorilor parametrilor de control din model, pentru care rezultatul experimental poate fi descris satisfăcător de modelul teoretic generalizat.

Din cauza caracterului complex al sistemelor cercetate, modelele analitice sunt aplicabile limitat. Prin urmare, modelele numerice și simularea pe calculator devin tot mai des folosite în acest domeniu de cercetare, care astăzi posedă trăsături interdisciplinare tot mai pronunțate. Un exemplu în acest context este modelul Szilard, în baza căruia un studiu a fost publicat în anul 2005 [6]. Ecuația de bază este determinată odată cu specificarea setului relevant al ratelor de tranziție pentru stările examinate, fapt ce substituie descrierea la micronivel a modelelor și este greu de realizat experimental. Astfel, o altă problemă actuală vizează modelarea computațional-probabilistică și modelarea bazată pe agenți (ABM) a sistemelor complexe de tip cluster. În

particular, aceasta se referă și la elucidarea proprietăților modelului matematic care descrie interacțiunea stocastică a agenților într-un sistem eterogen, în contextul unei analize comparative dintre modelarea probabilistică sau stocastică și cea computațională ABM realizată la nivel microscopic. Înțelegerea legăturii dintre proprietăți, structura microscopică a substanței și condițiile macroscopice de prelucrare a materialelor este vitală la producerea unor materiale noi cu proprietăți tehnologice avansate, iar importanța practică a proceselor de nucleere rezidă în faptul că ele determină tipul structurii inițiale la solidificarea substanțelor, distribuția fazelor, omogenitatea compoziției etc [7].

Astfel, *scopul principal* al lucrării rezidă în a dezvolta modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau cu unul și doi parametri de ordine pentru a realiza descrierea teoretică a procesului de tranziție de fază de ordinul întâi cu aplicare la procesul de cristalizare și în a elucidă proprietățile modelului matematic ce descrie interacțiunea stocastică a agenților într-un sistem eterogen. Fiind realizate, acestea se vor dovedi a fi un important argument întru susținerea ipotezei privind conexiunea dintre modelarea probabilistică și cea computațională ABM.

În acest context, *obiectivele majore* ale tezei sunt următoarele:

1. A dezvolta teoria tranzițiilor de fază de ordinul întâi în lichide subrăcite pe baza stării intermediare metastabile și a conceptului de cluster, precum și a generaliza modelul parametric în baza potențialului cinetic de tip Landau.
2. A efectua analiza bifurcațională și de stabilitate pentru tranziția de fază în prezența unei stări intermediare metastabile.
3. A cerceta impactul eterogenității și al câmpului extern asupra tranziției de fază și a determina setul de valori ale parametrilor de control în corespundere cu datele experimentale.
4. A determina proprietățile modelului matematic care descrie interacțiunea stocastică a agenților într-un sistem eterogen la modelarea computațional-probabilistică pe baza formulei pentru distribuția agenților în clusteri.

Metodologia cercetării științifice se întemeiază pe teoria tranzițiilor de fază de ordinul întâi pentru modelarea cineticii tranzițiilor de fază printr-o stare intermediară metastabilă, analiza bifurcațională și de stabilitate Lyapunov, modelarea matematică bazată pe agenți și probabilistică a interacțiunii entităților din sisteme stocastice eterogene.

Noutatea și originalitatea științifică:

1. A fost examinat rolul stării intermediare metastabile în cinetica tranzițiilor în urma includerii în potențial a termenilor care caracterizează eterogenitatea sistemului și influența câmpurilor externe constant și periodic.
2. A fost efectuată analiza bifurcațională și de stabilitate completă pentru tranziția de fază în prezența unei stări intermediare.
3. A fost analitic determinată reprezentarea asimptotică a dependenței parametrică.
4. A fost generalizat modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau cu r parametri de ordine și m parametri de control.

5. Au fost determinate pentru prima dată unele proprietăți ale modelului matematic care descrie interacțiunea stocastică a agenților într-un sistem eterogen.

Problema științifică importantă soluționată consistă în formularea teoriei tranziției de fază de ordinul întâi pe baza stării intermediare metastabile și a conceptului de cluster pentru cercetarea analitică și numerică a cineticii proceselor colective de relaxare în lichide subracite și în soluții de proteine în proces de cristalizare, precum și în determinarea unor soluții generale și proprietăți matematice ale modelelor teoretice aplicate la studiul tranziției de fază.

Semnificația teoretică a tezei își găsește fundamentare în dezvoltarea teoriei tranzițiilor de fază de ordinul întâi în lichide subracite, ținându-se cont de eterogenitatea sistemelor complexe de tip cluster și de influența câmpurilor externe constant și periodic asupra procesului de tranziție. Rezultatele obținute demonstrează importanța eterogenității și a stării intermediare metastabile pentru micșorarea timpului mediu de relaxare și, prin urmare, pentru accelerarea tranziției de fază.

Valoarea aplicativă a lucrării este determinată de importanța înțelegerii conexiunii dintre proprietăți, structura microscopică a substanței și condițiile macroscopice de prelucrare a materialelor, care este de importanță majoră la producerea unor materiale noi cu proprietăți tehnologice avansate. Totodată, importanța practică a proceselor de nucleere rezidă și în faptul că ele determină tipul structurii inițiale la solidificarea substanțelor, distribuția fazelor, omogenitatea compoziției etc.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

1. A fost dezvoltată teoria fenomenelor de relaxare structurală și cristalizare, precum și a modelării probabilistice pentru sistemele complexe de tip cluster.
2. A fost generalizat modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau pentru r parametri de ordine și m parametri de control, fiind efectuată analiza bifurcațională și de stabilitate a stărilor staționare pentru tranziția de fază în prezența unei stări intermediare în modelul cu unul și doi parametri de ordine.
3. A fost calculat timpul mediu de relaxare, ținându-se cont de influența câmpului extern și a eterogenității asupra procesului de tranziție, și demonstrată importanța eterogenității și a stării intermediare metastabile pentru micșorarea timpului mediu de relaxare.
4. A fost realizată comparația rezultatelor teoretice cu cele experimentale cu privire la cristalizarea lizozimei, obținându-se o concordanță dintre modelul teoretic și datele experimentale.
5. Au fost elucidate proprietățile modelului matematic care descrie interacțiunea stocastică a agenților într-un sistem eterogen la modelarea computațional-probabilistică pe baza formulei pentru distribuția agenților în clusteri.

Aprobarea și implementarea rezultatelor științifice: Materialele tezei au fost prezentate la Conferința Fizicienilor din Moldova (CFM-2014, Chișinău, 22-25 octombrie 2014, raport oral), 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP, Chișinău, 16-19 septembrie 2014), 14th International Balkan Workshop on Applied Physics

(IBWAP, Constanța, 02-04 iulie 2014), „Third Conference of Mathematical Society of the Republic of Moldova” (IMCS-50, Chișinău, 19-23 august 2014, raport oral), 10th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENY, Kaunas, 29-31 mai 2013, raport oral), 34th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO34, Leipzig, 30 martie – 01 aprilie 2009), precum și la conferințele corpului profesoral-didactic de la USM (2011, 2012, 2013 și 2014, rapoarte orale). Rezultatele obținute sunt utilizate în cadrul proiectului instituțional de cercetări științifice fundamentale 15.817.02.29F, direcția strategică „Materiale, tehnologii și produse inovative”. Cercetările respective sunt reflectate și în curriculele cursurilor universitare „Fizica clusterilor”, „Teoria proceselor de cristalizare” și „Modelarea sistemelor complexe”, ținute la Universitatea de Stat din Moldova.

Publicațiile la tema tezei: Conținutul de bază al tezei este reflectat în 20 lucrări științifice la tema tezei, inclusiv 3 articole publicate în reviste științifice cu recenzenți și 15 teze la conferințe internaționale și naționale de specialitate, 2 publicații sunt fără coautori.

Volumul și structura tezei: Teza este structurată în introducere, trei capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografia ce cuprinde 104 titluri. Lucrarea conține 41 figuri, un tabel, materia fiind expusă pe 134 pagini.

Cuvintele-cheie: *Lichid subrăcit, tranziție de fază, timp mediu de tranziție, cluster, sistem eterogen, bifurcația soluțiilor, model parametric, analiză de stabilitate, stare metastabilă, sistem complex.*

CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** sunt argumentate actualitatea și importanța problemei abordate, fiind punctate scopul și obiectivele tezei, specificate noutatea științifică a rezultatelor obținute, importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, precum și aprobarea rezultatelor.

Materia cuprinsă în **Capitolul 1**, intitulat „*Situația actuală în cercetarea teoretică a tranzițiilor de fază de ordinul întâi*”, reprezintă o trecere în revistă a literaturii în domeniul de cercetare pe care este axată teza.

În **Capitolul 2**, având titulatura „*Cinetica tranziției de fază în prezența unei stări intermediare în modelul cu un parametru de ordine*”, este realizată descrierea parametrică a tranzițiilor de fază cu ajutorul modelului bazat pe un potențial de tip Landau, fiind cercetată dinamica de tranziție în prezența eterogenității și a câmpului extern. Este efectuată reprezentarea asimptotică a dependenței parametrică și analiza stabilității stărilor staționare pentru sistemele descrise de potențialul asimetric și de potențialul ce conține un termen liniar după parametrul de ordine asociat influenței câmpului extern. În baza rezultatelor numerice obținute este cercetat impactul eterogenității și al câmpului extern asupra tranziției în starea cristalină. Rezultatele analitice generale sunt analizate și demonstrate în cazurile particulare ale dinamicii intrinsece de

tranziție. Dinamica de tranziție în prezența eterogenității este analizată în baza potențialului cinetic $U(x; \lambda, \mu, \xi)$, care implică un singur parametru de ordine x și coeficientul de asimetrie ξ , fiind dat în forma [8]:

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

unde λ și μ sunt parametri de control asociați difuziei și a viscozității, legați de dinamica intrinsecă de tranziție. Presupunând că procesul de fluctuații termodinamice are valoarea medie $\langle F(t) \rangle = 0$ și că funcția de autocorelare $g(\tau)$ este independentă de timp t , deci depinde doar de intervalul de timp, $\tau = t - t'$, procesul este menționat ca fiind staționar în sens larg [9] și

starea de echilibru a sistemului x_s , descrisă de ecuația (1), este soluția ecuației $\frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} = 0$,

deci $x_s^5 + \mu x_s^3 + \xi x_s^2 - \lambda x_s = 0$. Ecuația este definită ca fiind stabilă structural în cazul în care lipsesc schimbări calitative. Totuși, la momentul când se produce bifurcația, soluția ecuației se poate schimba calitativ. Soluția trivială $x_0=0$ satisface ecuația pentru orice valori ale parametrilor λ , μ și ξ ; alte patru soluții netriviiale vor fi exprimate în termenii parametrilor de control calculați ca soluție a ecuației

$$F(x_s; \lambda, \mu, \xi) \equiv x_s^4 + \mu x_s^2 + \xi x_s - \lambda = 0.$$

Realizând mai multe schimburi de variabile, putem reprezenta dependența implicită $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$. În Figura 1(a) este prezentată dependența parametrică $\Phi(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}) = 0$ între parametrii de control $\tilde{\lambda}$ și $\tilde{\mu}$, în cazul prezenței eterogenității în sistem. În ea este ușor de urmărit evoluția acestei relații parametrică în dependență de setul de parametri de control $(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu})$. Astfel, în urma analizelor conchidem că contururile Γ_{02} și Γ_{24} separă planul parametric $(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu})$ în trei regiuni, notate prin D_0 , D_2 , și D_4 , unde indicile reprezintă numărul de soluții fizic acceptabile.

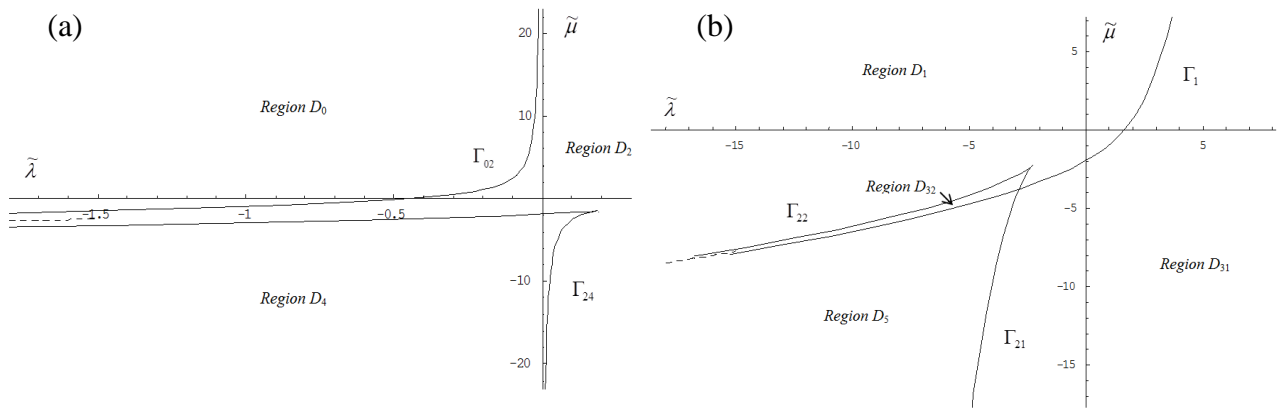


Fig.1. Dependența parametrică $\Phi(\tilde{\lambda}(y), \tilde{\mu}(y))$ (a) și $\Psi(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}) = 0$ (b) pentru $-2 \leq y \leq 2$. Liniile întrerupte reprezintă dependențele asimptotice $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$ când $-\tilde{\lambda} \gg 1$.

Dinamica de tranziție la cuplaj cu câmpul extern este analizată în baza potențialului

$$U(x; \lambda, \mu, \eta) = \eta x - \lambda \frac{x^2}{2} + \mu \frac{x^4}{4} + \frac{x^6}{6} .$$

Prin realizarea mai multor schimburi de variabile putem reprezenta dependența parametrică $\Psi(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}) = 0$ (Figura 1(b)) pentru cazul cuplării sistemului la un câmp extern, dat prin parametrul η . Rezultatele analitice ale comportamentului asimptotic pentru $|y| \ll 1$ și $|y| \gg 1$ sunt prezentate în paragraful 2.5 al tezei. Am obținut că contururile Γ_1 , Γ_{21} și Γ_{22} ce separă planul parametric $(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu})$ în patru regiuni notate prin D_1 , D_{31} , D_{32} și D_5 , primul indice indicând numărul de soluții fizic acceptabile. Dependența asimptotică $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\tilde{\lambda}}$ ($y \gg 1$ și $s \gg 1$, unde $s = -y$) este prezentată în Figura 1(b) prin linie întreruptă. Relația $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx \frac{4}{27} \tilde{\lambda}^3$ reprezintă dependența asimptotică în cazul $s \ll 1$ pentru valori negative mari ale parametrilor $\tilde{\lambda}$ și $\tilde{\mu}$ în continuarea conturului Γ_{21} .

Stabilitatea stărilor staționare în prezența eterogenității (Fig.2(a)) și la cuplarea sistemului la un câmp extern (Fig.2(b)) este dată de condițiile generale pentru stabilitatea soluțiilor staționare, definite de potențialul cinetic $U(x; \alpha_1, \dots, \alpha_m)$:

$$\frac{\partial U(x; \alpha_1, \dots, \alpha_m)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 U(x; \alpha_1, \dots, \alpha_m)}{\partial x^2} > 0$$

pentru stările de echilibru stabile, și

$$\frac{\partial U(x; \alpha_1, \dots, \alpha_m)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 U(x; \alpha_1, \dots, \alpha_m)}{\partial x^2} < 0$$

pentru cele instabile.

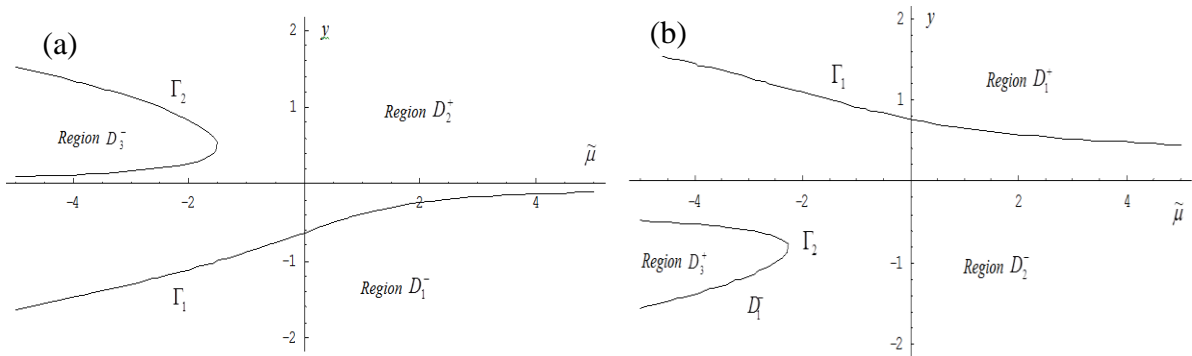


Fig.2. Analiza stabilității stărilor staționare în prezența eterogenității (a) și la cuplarea sistemului la un câmp extern (b). Contururile Γ_1 și Γ_2 divizează planul parametric $(\tilde{\mu}, y)$ în trei domenii, pentru care stările sunt stabile (-) sau instabile (+).

Reprezentarea asimptotică pentru aceste dependențe pentru valorile parametrului $|\tilde{\mu}| \gg 1$ poate fi scrisă după cum urmează:

$$\Gamma_1: y_1(\tilde{\mu}) \approx -\frac{1}{2\tilde{\mu}}, \quad \tilde{\mu} \gg 1, \quad y_1(\tilde{\mu}) \approx -\sqrt{-\frac{\tilde{\mu}}{2}}, \quad -\tilde{\mu} \gg 1;$$

$$\Gamma_2: y_2(\tilde{\mu}) \approx -\frac{1}{2\tilde{\mu}}, \quad -\tilde{\mu} \gg 1, \quad y_3(\tilde{\mu}) \approx \sqrt{-\frac{\tilde{\mu}}{2}}, \quad -\tilde{\mu} \gg 1.$$

La cuplarea sistemului la un câmp extern, aplicând același algoritm, obținem contururile ce separă domeniile cu soluții stabile de cele cu soluții instabile (Fig.2(b)). Relația $y_2(\tilde{\mu})$ va descrie ramura superioară a curbei, pe când $y_3(\tilde{\mu})$ pe cea inferioară, și reprezentările asimptotice ale acestor dependențe pentru valorile parametrului $|\tilde{\mu}| \gg 1$ sunt

$$\Gamma_1: y_1(\tilde{\mu}) \approx \sqrt[3]{\frac{1}{2\tilde{\mu}}}, \quad \tilde{\mu} \gg 1, \quad y_1(\tilde{\mu}) \approx \sqrt{-\frac{\tilde{\mu}}{2}}, \quad -\tilde{\mu} \gg 1;$$

$$\Gamma_2: y_2(\tilde{\mu}) \approx -\sqrt[3]{-\frac{1}{2\tilde{\mu}}}, \quad -\tilde{\mu} \gg 1, \quad y_3(\tilde{\mu}) \approx -\sqrt{-\frac{\tilde{\mu}}{2}}, \quad -\tilde{\mu} \gg 1.$$

Ulterior a fost calculat *timpul mediu de tranziție* în funcție de diferiți parametri de control. În modelul parametric al procesului de cristalizare [8,10-14] am obținut dependența logaritmică a timpului mediu de tranziție când procesul este descris de un potențial cinetic de tip Landau $U(x; \lambda, \mu, \xi, \eta)$ [10,12,15]. Potențialul de ordinul 6 a permis să descriem sistemul cu două stări stabile **a** și **c** (*Lichid 1* și *Cristal*) și o stare intermediară metastabilă **b** (*Lichid 2*), precum este prezentat în Figura 3. Aplicând metoda Kramers am calculat logaritmul zecimal al timpului mediu de tranziție între starea lichidă și cea cristalină pentru diferite valori ai parametrilor de control ζ și μ , prezentat în Figura 4.

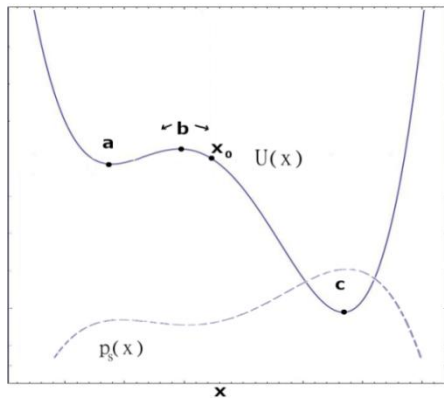


Fig.3. Prezentarea grafică a densității staționare de probabilitate p_s și a potențialului model U .

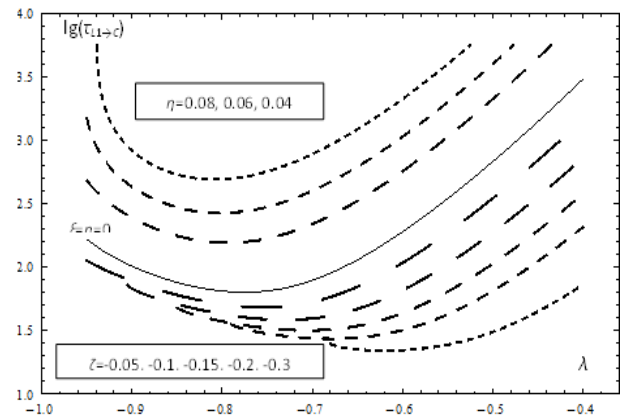


Fig.4. Logaritmul zecimal al timpului mediu de tranziție τ între stările lichidă **a** și cristalină **c** versus λ , pentru parametrii $\mu=-2$ și $q^2=0.1$.

În Figura 5 este prezentat logaritmul zecimal al timpului mediu de tranziție τ între faza lichidă stabilă a și faza cristalină c în raport cu parametrii de control ξ și η în cazul $\lambda_{min} = -0.79$ în regiunea de coexistență a stărilor a și b ; pentru valorile parametrilor de control $\mu = -2$, $q^2 = 0.1$. Observăm că timpul mediu de tranziție descrește atunci când sistemul se află în regiunea de coexistență a stărilor respective, unde se obține un minimum pentru valorile negative ale lui λ . Totodată, prezența unui câmp extern, legată de coeficientul η , va înceteni procesul de cristalizare; respectiv, timpul de tranziție va crește. Pe când prezența eterogenității în sistem, dată prin coeficientul ξ , va accelera tranziția de fază [10,13,15]. Aceste rezultate sunt generale și nu depind de natura substanței.

Pentru a realiza comparația cu datele experimentale, vom analiza cristalizarea lizozimei și condițiile experimentale publicate în [16]. Ținând cont de ecuația Langevine, $\frac{d\bar{x}}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \bar{x}}$, pentru potențialul U , în rezultatul integrării, se obține:

$$U(x; M, \beta, x_c) = -\frac{M}{2}x + \frac{\beta}{12}x^4 + \frac{1}{3}\ln(2x^3 + x_c^3) + const,$$

unde constantele M și β posedă semnificația parametrilor de control asociați cuplării sistemului la un câmp extern constant η și a viscozității μ , respectiv.

În [17] se afirmă că cristalizarea proteinelor începe cu formarea stării intermediare lichide, stare în care se observă agregarea monomerilor de proteină (clusteri). Ulterior apar primii cristalini, care mai apoi cresc în baza clusterilor ca reprezentanți ai stării intermediare; astfel, aceste agregări dispar, fiind mai puțin stabile în comparație cu starea cristalină (Fig.6).

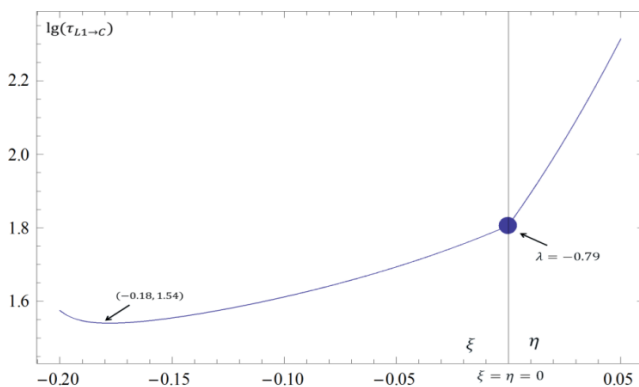


Fig.5. Timpul mediu de tranziție τ în funcție de parametrii de control ξ și η .

Fitând potențialul model la cel experimental [16] conform Figurii 7, am calculat timpul mediu al tranziției de fază pentru proteina de lizozimă. Analizând Figura 8 constatăm că, similar calculelor anterioare, se observă o încetinire a procesului de tranziție, dat printr-o tendință continuă de creștere a dependenței logaritmice a timpului de tranziție de parametrul de control η asociat influenței câmpului extern. Prin urmare, putem concluziona că calculele particulare,

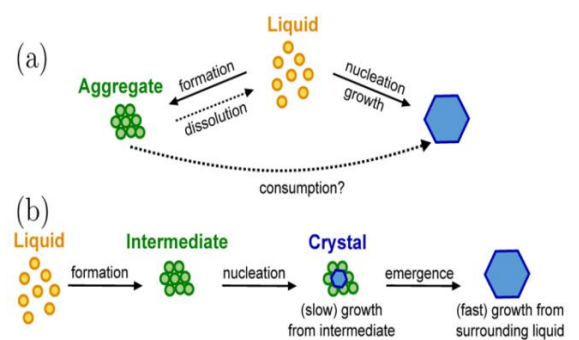


Fig.6. Mecanismul de cristalizare într-o singură etapă (a) și mecanismul de cristalizare în două etape (b) [17].

realizate pentru cristalizarea lizozimei, se află într-o corespondență cu calculele teoretice generale, iar între parametrul de control η din modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau și parametrul M din modelul fenomenologic analizat în contextul experimentului de cristalizare a lizozimei există o dependență liniară (Fig.8). Mai mult ca atât, în [17] au fost realizate observații în timp real asupra procesului de cristalizare a proteinei β -lactoglobulin în prezența CdCl_2 cu ajutorul difracției razelor X la unghiuri mici (SAXS) și al microscopului optic. Drept rezultat al observațiilor a fost propus și argumentat mecanismul de cristalizare „în două etape” în defavoarea considerentelor clasice, potrivit cărora cristalizarea este omogenă.

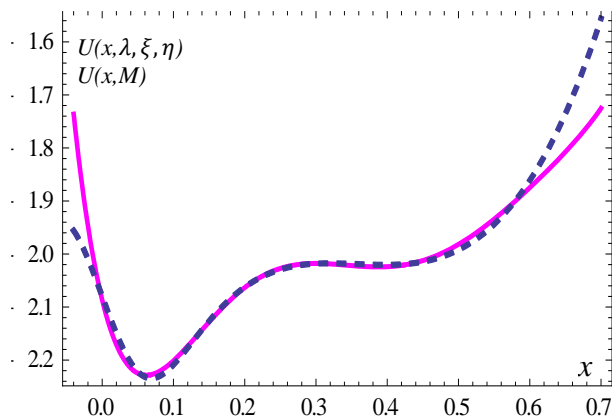


Fig.7. Fitarea potențialului model (curba continuă) pentru $\lambda = -0.62$, $\xi = 0.5$, $\eta = 0.07$ la potențialul experimental (curba frântă), pentru $M=7.3$, $\beta=56.15$, $x_c=0.125$.

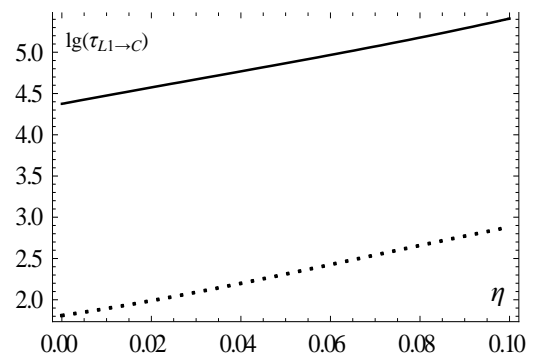


Fig.8. Logaritmul zecimal al timpului mediu de tranziție τ în funcție de parametrul de control η . Linia continuă corespunde cazului valorilor parametrilor de control fițiți la valorile experimentale [16]. Linia punctată corespunde calculelor teoretice [21].

Astfel, putem concluda că modelul dezvoltat este în deplină concordanță cu observațiile experimentale [1-3,16,17], existența stării intermediare fiind confirmată prin observații experimentale. Cunoaștem că cristalizarea proteinelor poate dura de la câteva ore până la câteva luni [18-20], iar datele pentru β -lactoglobulină indică că durata de cristalizare completă este de ordinul zilelor (în dependență de concentrația CdCl_2) [17]. Unele experimente demonstrează că prin variația temperaturii, concentrației sau a pH-ului rata de cristalizare poate fi sporită. Presupunem că aceasta s-ar putea datora anume generării neomogenității în sistem. Calculele teoretice demonstrează că prezența eterogenității în sistem va accelera tranziția de fază [8,10,15,21].

În **Capitolul 3**, intitulat „*Analiza bifurcațională și de stabilitate pentru tranziția de fază în prezența unei stări intermediare în modelul cu doi parametri de ordine și modelarea probabilistică a sistemelor complexe de tip cluster*”, este, mai întâi, generalizat modelul matematic pentru tranziția de fază în sisteme subrăcite caracterizate prin r parametri de ordine și m parametri de control, aplicat la studiul stabilității stărilor staționare care se obțin în modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau cu doi parametri de ordine în cadrul a trei modele

sistemul (2) și, selectând în partea dreaptă a ecuațiilor (2) termenii liniari față de $u_i(t)$ în formă explicită, vom prezenta sistemul de ecuații (2) în forma

$$\begin{aligned}\frac{du_1}{dt} &= \frac{df_1}{dx_1}u_1 + \dots + \frac{df_1}{dx_r}u_r + \phi_1(u_1, u_2, \dots, u_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m), \\ \frac{du_2}{dt} &= \frac{df_2}{dx_1}u_1 + \dots + \frac{df_2}{dx_r}u_r + \phi_2(u_1, u_2, \dots, u_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m), \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{du_r}{dt} &= \frac{df_r}{dx_1}u_1 + \dots + \frac{df_r}{dx_r}u_r + \phi_r(u_1, u_2, \dots, u_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m),\end{aligned}$$

unde, prin definiție, funcțiile

$$\phi_i(u_1, u_2, \dots, u_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = f_i(x_1^s, x_2^s, \dots, x_r^s; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) - \frac{\partial f_i}{\partial x_1}u_1 - \dots - \frac{\partial f_i}{\partial x_r}u_r, \quad i = 1, 2, \dots, r$$

reprezintă niște funcții neliniare față de variabilele $u_1^s, u_2^s, \dots, u_r^s$, prezentând mărimi mici de ordin înalt în comparație cu termenii liniari în vecinătatea valorilor de extremă.

Stabilitatea soluțiilor staționare $x_1^s, x_2^s, \dots, x_r^s$ este determinată de semnul rădăcinilor ecuației caracteristice

$$Det \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} - \lambda & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_r} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} - \lambda & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_r}{\partial x_1} & \frac{\partial f_r}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_r}{\partial x_r} - \lambda \end{bmatrix} = 0. \quad (4)$$

Conform teoriei lui Lyapunov, stările staționare sunt stabile dacă toate rădăcinile ecuației caracteristice $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r$ ce corespunde valorilor respective ale parametrilor de control sunt negative. În cazul rădăcinilor complexe, soluțiile staționare sunt stabile atunci când partea reală a tuturor rădăcinilor ecuației caracteristice λ_i sunt negative. Ecuațiile respective sunt relațiile de bază pentru analiza stabilității soluțiilor staționare în studiul cineticii tranzițiilor de fază ale sistemelor caracterizate de mai mulți parametri de ordine. Pentru sistemele fizice descrise de un potențial cinetic $U(x_1, x_2, \dots, x_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$, funcțiile $f_i(x_1, x_2, \dots, x_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$ prezentate în (2) sunt definite prin potențialul cinetic

$$f_i(x_1, x_2, \dots, x_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = -\frac{\partial U(x_1, x_2, \dots, x_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)}{\partial x_i}, \quad i = 1, 2, \dots, r.$$

Condiția de existență a stărilor staționare este dată de ecuația

$$\frac{\partial U(x_1, x_2, \dots, x_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)}{\partial x_i} = 0 \quad (5)$$

Expresia pentru Jacobian în cazul respectiv capătă forma

$$J(x_1, \dots, x_r; \alpha_1, \dots, \alpha_m) = Det \begin{bmatrix} -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_r} \\ -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_1} & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2^2} & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r \partial x_1} & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r \partial x_2} & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r^2} \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Ecuția (5) și condiția $(-1)^r J(x_1, \dots, x_r; \alpha_1, \dots, \alpha_m) > 0$ corespund minimului potențialului cinetic, în timp ce (5) și $(-1)^r J(x_1, \dots, x_r; \alpha_1, \dots, \alpha_m) < 0$ corespund maximului local. Sistemul de ecuații (4) pentru definirea indicilor de stabilitate caracteristică a stărilor staționare va fi rescris în forma

$$\text{Det} \begin{bmatrix} -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} - \lambda & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_r} \\ -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_1} & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2^2} - \lambda & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r \partial x_1} & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r \partial x_2} & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r^2} - \lambda \end{bmatrix} = 0. \quad (7)$$

Relația (7) poate fi privită drept condiție de existență a soluțiilor nenule ale problemei valorilor proprii $A\vec{u} = \lambda\vec{u}$, unde A este matricea $r \times r$ cu elementele $A_{i,j} = -\partial^2 U / \partial x_i \partial x_j$. Deoarece prin definiție matricea A este reală și simetrică, toate valorile proprii ale sale sunt reale. De aici reiese o concluzie importantă despre lipsa printre soluțiile staționare a soluțiilor periodice, deoarece pentru existența soluțiilor periodice este necesar ca printre rădăcinile λ_i să existe valori pur imaginare. Bifurcația stărilor staționare în sistemele descrise prin potențial cinetic cu mai mulți parametri de ordine se realizează pentru valorile parametrilor de control $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$ ce satisfac relația $J(x_1^s, \dots, x_r^s; \alpha_1, \dots, \alpha_m) = 0$, Jacobianul fiind definit de (6).

Analiza stabilității soluțiilor staționare ale sistemului descris de potențialul $U(x, y; \lambda, \mu, \gamma)$ ce conține doi parametri de ordine este realizată conform algoritmului dezvoltat pentru sistemele ce pot fi caracterizate prin r parametri de ordine și m parametri de control. Soluțiile stabile ale sistemului descris prin potențialul $U(x, y; \lambda, \mu, \gamma) = \frac{\lambda}{2}(x^2 + y^2) + \frac{\mu}{3}x^3 - \gamma xy^2 + \frac{1}{4}(x^4 + y^4)$:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} = f_1(x, y; \lambda, \mu, \gamma) &= -\frac{\partial U}{\partial x} = -\eta - \lambda x - \mu x^2 + \gamma y^2 - x^3, \\ \frac{dy}{dt} = f_2(x, y; \lambda, \mu, \gamma) &= -\frac{\partial U}{\partial y} = -\lambda y + 2\gamma xy - y^3 \end{aligned} \quad (8)$$

sunt prezentate în Figura 9, parametrul de control asociat influenței câmpului extern $\eta = 0$.

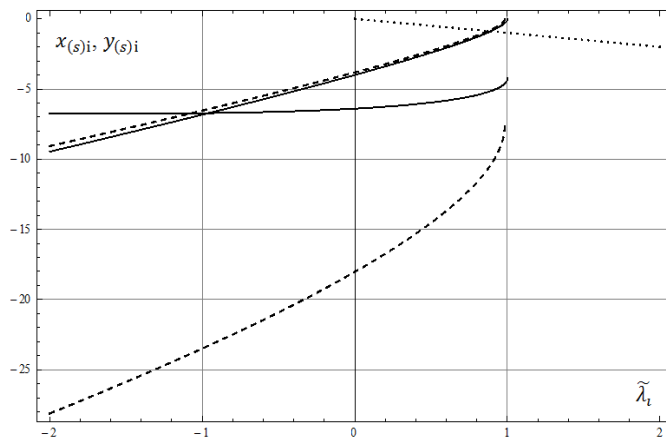


Fig.9. Valorile proprii $\tilde{\lambda}_i$ pentru soluțiile stabile $(x_{(s)i}, y_{(s)i})$.

Portretul de fază ne permite să realizăm o analiză calitativă a influenței *câmpului extern constant* asupra sistemului studiat. Analizând Figura 10 constatăm că, deși valoarea parametrului de control η este foarte mică, deja poate fi observat fenomenul de apropiere a stării instabile u_1 de originea sistemului de coordonate. Odată cu creșterea valorii coeficientului de control asociat impactului câmpului extern, starea instabilă u_1 este complet absorbită de starea lichidă stabilă $L1$, adică tranziția prin starea instabilă u_1 nu va mai fi posibilă.

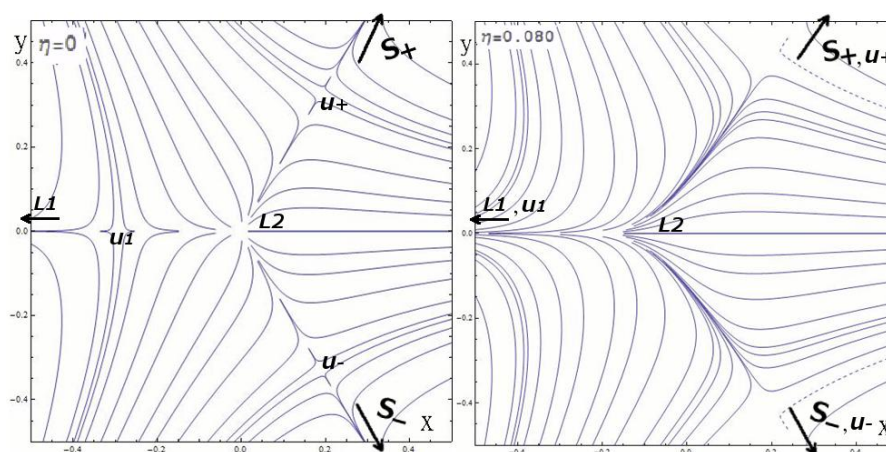


Fig.10. Portretul de fază în regiunea de existență a trei stări staționare stabile, pentru valorile parametrilor de control $\lambda = 0.5$, $\mu = 2$ și $\gamma = 1.6$.

Acest fapt duce la creșterea instabilității sistemului, adică reduce rata de tranziție din starea lichidă stabilă $L1$ în stările solide S_+ și S_- . Mai mult ca atât, cu creșterea influenței câmpului extern, stările instabile u_+ și u_- de asemenea se îndepărtează, astfel tranziția de la starea S_- la starea S_+ va fi la fel împiedicată. Deci, putem concluziona că, similar modelului cu un parametru de ordine, prezența unui câmp extern va duce la creșterea instabilității sistemului; astfel, rata de tranziție către starea cristalină va fi redusă, iar timpul mediu de tranziție va crește considerabil în conformitate cu rezultatele prezentate în Capitolul 2 și în lucrările publicate la subiectul dat [10,15,21,22]. Un alt caz interesant ar fi analiza influenței *câmpului extern periodic*, care poate duce la o abordare calitativ diferită a contribuției acestuia în procesul tranziției de fază de ordin întâi în lichide subrăcite. Pentru a analiza o asemenea contribuție a câmpului extern la potențialul cinetic de tip Landau, vom utiliza sistemul (8) cu condiția $\eta = \alpha \sin[\omega t + \phi]$. Cunoaștem că influența câmpului extern este considerabilă pentru valori mici η ; prin urmare, cercetarea influenței câmpului extern periodic asupra procesului tranziției de fază va fi realizată pentru valori $\eta \sim 10^{-3} \div 10^{-1}$. Astfel, valorile α, ω, ϕ vor fi ajustate la această condiție. Datorită dependenței de timp, soluționarea acestui sistem va fi mult mai dificilă, iar obținerea soluțiilor analitice devine imposibilă. Astfel, estimarea aportului câmpului periodic poate fi realizată prin analiza portretului de fază pentru diferite valori ale parametrilor α, ω, ϕ . Valorile selectate pentru α, ω, ϕ nu sunt legate de careva cerințe specifice ale

sistemelor fizice, ci sunt valori selectate în urma simulărilor multiple, care ne vor permite să abordăm situații calitativ diferite. Totuși, valorile selectate pot fi ajustate la condițiile fizice. Evident, odată cu creșterea valorii parametrului α , pentru valori mici ω, ϕ trebuie să observăm comportament similar câmpului constant. Pe de altă parte, odată cu creșterea valorii ω se evidențiază o comportare calitativ diferită a liniilor echipotențiale în vecinătatea traiectoriilor fazelor ce desemnează direcțiile către stările solide S_+ – ramura superioară în dreapta portretului de fază și S_- – ramura inferioară în dreapta portretului de fază (Fig.11).

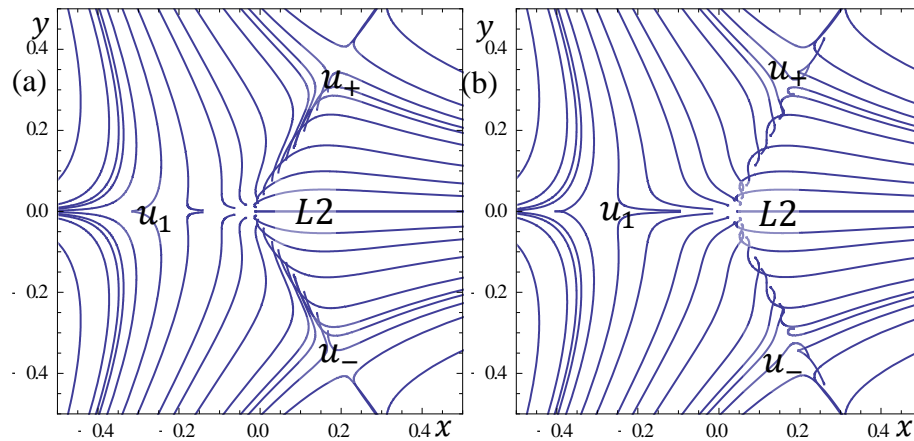


Fig.11. Portretul de fază al sistemului (21) în regiunea de existență a trei stări staționare stabile, pentru valorile parametrilor de control $\lambda = 0.5$, $\mu = 2$, $\gamma = 1.6$, $\phi = \pi/4$, $\alpha = 0.04$, $\omega = 0.5$ (a) și $\omega = 1.0$ (b).

În ce privește starea instabilă u_1 , observăm că pentru valoarea $\alpha = 0.04$ și odată cu creșterea valorii ω are loc deplasarea stării u_1 către starea $L1$, ceea ce duce la creșterea instabilității stării lichide. Astfel, rata de tranziție din starea lichidă în starea solidă poate fi sporită prin amplificarea frecvenței câmpului periodic. Acest rezultat este unul calitativ nou, fiind prezis în [4]. Astfel, modelul devine legat direct de periodicitatea câmpului extern. Experimente legate de influența câmpului electric alternativ asupra procesului de cristalizare a proteinelor la temperatură constantă sub temperatura de cristalizare [23,24] confirmă aceste rezultate. De menționat că experimentele [23,24] au fost realizate pentru substanțe la a căror cristalizare starea intermediară metastabilă nu a fost observată. Cu toate acestea, pentru anumite valori ale parametrilor de control (de exemplu, $\lambda < 0$), modelul dezvoltat va putea descrie, drept cazuri particulare, și sistemele a căror stare intermediară nu există, care însă nu vor fi analizate în cercetarea respectivă. Accelerația tranziției de fază în prezența câmpului periodic poate fi confirmată și de apropierea către origine a stărilor instabile u_+ și u_- , ceea ce va facilita fluctuațiile între stările solide S_+ și S_- . Starea S_+ fiind starea cristalină stabilă structural, aceasta va acționa ca un atractor în sistemul cercetat.

Analiza bifurcațională a soluțiilor staționare a fost realizată pentru soluțiile sistemului (8). Astfel, tabloul de bifurcație a soluțiilor staționare $x = x_{(s)}(\lambda, \gamma)$ în dependență de parametrul de control λ , pentru valorile $\gamma = 1.6$ și $\mu = 2$, este prezentat în Figura 12.

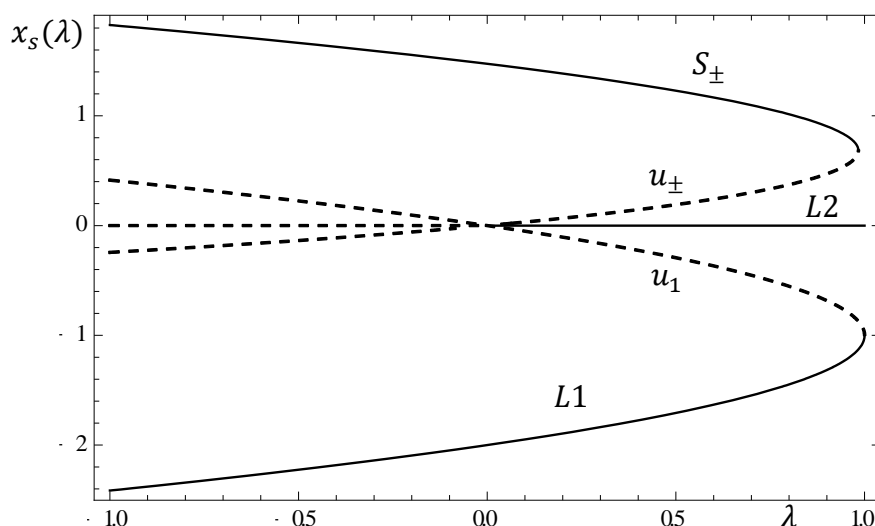


Fig.12. Diagrama de bifurcație a soluțiilor staționare ale sistemului (21), parametrul de control λ este variat în intervalul $\{-1,1\}$, pentru $\gamma = 1.6$ și $\mu = 2$.

Din analiza stabilității cunoaștem că stările $L1$ și S sunt stări stabile și că acestea sunt asociate stărilor lichidă și solidă, respectiv, pe când starea $L2$ dată de soluția trivială a sistemului ($x_{(s)} = y_{(s)} = 0$) este stabilă pentru $\lambda > 0$ și este asociată stării lichide intermediare, având o structură diferită de cea lichidă $L1$ [8,25]. Celelalte două ramuri reprezintă stările instabile ale sistemului (8). O soluție liniară de λ a fost neglijată, deoarece aceasta ia valori pur imaginare care nu au sens fizic. Datorită faptului că sistemul analizat este unul complex, și pentru diferite seturi de valori ale parametrilor de control pot exista domenii unde sistemul fie nu are soluții, fie acestea sunt complexe. O analiză mai generală poate fi realizată avînd variația parametrului de control γ , fapt ce ne permite să determinăm domeniul de existență a soluțiilor staționare și stabilitatea acestora (Fig.13). Din considerente fizice, relevant este domeniul pozitiv de variație a parametrului γ . Putem observa că odată cu creșterea valorii parametrului de control γ crește stabilitatea stării solide: deci, rata de tranziție de la starea lichidă $L1$ către starea solidă S poate fi sporită. Altfel spus, timpul mediu de tranziție poate fi redus. Acest rezultat este în concordanță directă cu rezultatele obținute anterior, unde parametrul de control γ este asociat eterogenității sistemului, similar parametrului de control ξ pentru modelul cu un parametru de ordine [8,10].

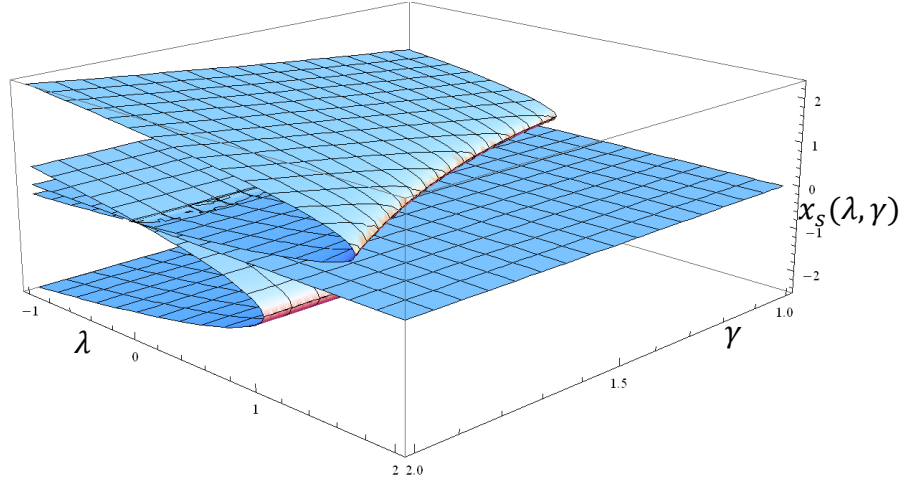


Fig.13. Diagrama de bifurcație a soluțiilor staționare ale sistemului (21). Parametrii de control sunt variați în intervalul $\lambda = \{-1,2\}$ și $\gamma = \{1,2\}$, pentru $\mu = 2$.

Un alt obiectiv a fost de a determina proprietățile generale ale modelului matematic. În acest scop, a fost utilizată formula generală ce descrie procesul de formare a clusterilor la interacțiunea între agenți într-un sistem eterogen, cum ar fi, procesul de partiționare în subseturi nule și nenule [26,27]. Astfel, fie $N=1,2,\dots,\infty$ numărul total de entități/agenți în model și $\{n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6\}$ sunt partițiile în $m=6$ subseturi. Fiecare subset poate fi numit *cluster*, iar procesul – *clusterizare/grupare*. Dimensiunea fiecărui cluster poate varia de la 0 la N , $n_i = \overline{0, N}$, $i = \overline{1, 6}$, și $\sum_{i=1}^6 n_i = N$. Numărul total de distribuții posibile P pentru N agenți în m subgrupuri sau subseturi [26-28] este:

$$P(N, m) = \frac{1}{(m-1)!} \prod_{i=1}^{m-1} (N+i). \quad (9)$$

Formula (9) a fost aplicată la cercetarea etapei inițiale a procesului de cristalizare pentru a estima impactul interfeței între nucleu, considerat cluster cu număr cunoscut de atomi sau molecule, și faza lichidă, în vederea sporirii ratei de nucleere [29]. Se cunoaște că tranziția de fază de ordinul întâi se realizează prin mecanismul de nucleere și că nucleul (clusteri de atomi sau molecule), precum și lucrul de nucleere (bariera energetică pentru tranziția de fază) sunt, de fapt, mărimi termodinamice în teoria nucleerii. Cu toate acestea, formarea nucleelor de cristalizare statistic este un eveniment aleator, cu probabilități determinate, în mare măsură, de lucrul de nucleere, care crește odată cu dimensiunea nucleului [30].

În continuare vom enumera *proprietățile modelului matematic*. Matricea $P(N, m)$ a valorilor posibilităților de distribuție a N particule în m stări este simetrică față de diagonală $P(N, i+1) = P(i, N+1)$, pentru $i=0,1,\dots, N-1$, și poate fi formată prin aranjarea numărului de partiții potrivit parametrilor N și m [27]. Tabelul de mai jos conține valorile pentru un număr dat

de partiții. Relația de recurență este $P(N, m) = P(N-1, m) + P(N, m-1)$ pentru $m > 0$ cu condiția inițială $P(0, m > 0) = 1$. De exemplu, numărul 330 din coloana $m=5$ și din rândul $N=7$ este constituit din $210+120$, unde 210 este numărul de mai sus de 330 și 120 este numărul din stânga de 330.

Tabel. Matricea bi-triunghiulară de valori pentru numerele de partiții $P(N, m)$

N, m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Relația de recurență
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$P(N, m) = P(N-1, m) + P(N, m-1)$
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
2	1	3	6	10	15	21	28	36	45	55	
3	1	4	10	20	35	56	84	120	165	220	
4	1	5	15	35	70	126	210	330	495	715	
5	1	6	21	56	126	252	462	792	1287	2002	
6	1	7	28	84	210	462	924	1716	3003	5005	
7	1	8	36	120	330	792	1716	3432	6435	11440	
8	1	9	45	165	495	1287	3003	6435	12870	24310	
9	1	10	55	220	715	2002	5005	11440	24310	48620	
10	1	11	66	286	1001	3003	8008	19448	43758	92378	

Elementele diagonale ale mulțimii bi-triunghiulare de valori pentru numărul de partiții sunt 1, 2, 6, 20, 70, 252, 924, 3432, 12870, 48620, ..., și sunt determinate de al n -lea coeficient binomial central [27]:

$$C(2n, n) \equiv \binom{2n}{n} = \frac{(2n)!}{(n!)^2}, \text{ pentru } n \geq 0. \quad (10)$$

Coeficienții (10) se numesc centrali deoarece aceștia apar exact în mijlocul rândurilor impare enumerate în triunghiul lui Pascal. Aceste numere au funcția de generare

$$\frac{1}{\sqrt{1-4x}} = 1 + 2x + 6x^2 + 20x^3 + 70x^4 + 252x^5 + 924x^6 + 3432x^7 + \dots$$

Se știe că formula asimptotică pentru coeficientul binomial central $C(2n, n)$ poate fi scrisă în

$$\text{forma particulară a formulei Wallis, de exemplu: } \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2^{4n}}{n \binom{2n}{n}^2} = \pi \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n [\Gamma(n)]^2}{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2} + n\right) \right]^2} = \pi, \text{ unde}$$

$\Gamma(x)$ este funcția Gamma, deci în cazul asimptotic $\binom{2n}{n} \sim \frac{4^n}{\sqrt{\pi n}}$, $n \rightarrow \infty$. De altfel, această ecuație poate fi de asemenea utilizată pentru a determina constanta $\sqrt{2\pi}$ care stă în fața formulei Stirling.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Rezultatele analitice generale sunt analizate și demonstrate în cazuri particulare ale dinamicii intrinsece de tranziție și ale dinamicii de tranziție în prezența eterogenității, când potențialul cinetic $U(x)$ implică un singur parametru de ordine x și conține un coeficient unitar adițional al asimetriei sistemului dat de parametrul ξ .
2. A fost calculat timpul mediu de tranziție în funcție de parametrii de control ζ și η , asociați eterogenității sistemului și în cazul cuplării sistemului la un câmp extern respectiv. Pe baza setului de curbe care descriu dependența $\tau(\eta, \xi, \lambda)$ am constatat că la creșterea valorii parametrului η are loc reducerea ratei de tranziție între stările $L1$ și C . Prin urmare, crește timpul mediu de tranziție $\tau_{L1 \rightarrow C}$, spre deosebire de dependența timpului mediu de tranziție de coeficientul de asimetrie ξ , când are loc accelerarea tranziției de fază.
3. În baza analizei asimptotice și a dependențelor parametrice au fost determinate domeniile de valori ale parametrilor de control pentru care sistemul posedă 0, 2 sau 4 soluții în cazul prezenței eterogenității și 1, 3 sau 5 soluții în cazul cuplării sistemului la un câmp extern. Drept consecință, analiza dependențelor parametrice ne-a permis să determinăm intervalele de valori pentru care sistemul posedă două stări stabile (lichidă și solidă) și o stare intermediară metastabilă.
4. După cum este prezentat în diagrama de bifurcație pentru soluțiile stărilor staționare și a timpului mediu de tranziție, în ambele cazuri, în timp ce asimetria sistemului crește, se observă o creștere a stabilității stării lichide sau cristaline în dependență de semnul parametrului ξ . Cu toate acestea, impactul unui câmp extern constant în prezența stării intermediare va reduce stabilitatea sistemului. Valoarea cea mai mare și valoarea cea mai mică ale parametrului de ordine în diagrama de bifurcație corespund minimului funcției de energie liberă F , pe când valorile intermediare corespund stărilor instabile (F are un maxim local sau un punct de inflexiune), și aceste trei extreme sunt identificate drept fază cristalină și două faze lichide.
5. În cazul sticlelor cu o singură componentă, care poate fi caracterizată în termeni de presiune P și volum V , relația dintre P și V poate fi obținută utilizând ecuația $P(V, T, x) = -(\partial F / \partial V)_{T, x}$. Menționăm că $P(V, T, x)$ pot fi derivate din datele experimentale și această ecuație poate fi utilizată în viitor pentru a determina dependența V de $F(V, T, x)$.

Atunci F poate fi aplicat pentru a primi entropia $S = -(\partial F/\partial T)_{V,x}$ și în acest mod pot fi definite căldura specifică și alte mărimi termodinamice ale sistemului.

6. Pentru experimentul de cristalizare a lizozimei potențialul poate fi scris în forma $U(x, M)$ pentru valorile constantelor $\beta = 56.15$ și $x_c = 0.125$. Acesta posedă forma potențialului asociat cu două stări simultan stabile separate printr-o stare instabilă pentru un interval limitat de valori $M \in [7.3, 11.2]$. Cum și era de așteptat din modelul parametric al tranzițiilor de fază de ordinul întâi în prezența unei stări intermediare descris în paragraful 2.3, modelul respectiv a fost realizat cu un parametru de ordine în potențialul cinetic de tip Landau în cazul influenței câmpului extern asupra tranziției de fază, unde o creștere mică a parametrului η influențează substanțial stabilitatea sistemului. Totodată, potențialul $U(x)$ este susceptibil la variația valorilor critice ale parametrului de ordine x_c .
7. Prezența unui câmp extern constant, descrisă de parametrii η și M , încetinește procesul de cristalizare și, ca rezultat, timpul de tranziție va crește, iar între parametrul de control η din modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau și parametrul M din modelul fenomenologic analizat în contextul experimentului de cristalizare a lizozimei există o dependență liniară. Totodată, concluzionăm că se obține o corespondență a rezultatelor teoretice cu cele calculate fenomenologic în baza procesului de cristalizare a lizozimei pentru valorile parametrilor de control $\eta \in [0, 0.08]$, $\xi = 0.5$, $\mu = -1.5$ și $\lambda = -0.62$.
8. Modelul matematic generalizat pentru un număr r al parametrilor de ordine și m parametri de control este aplicat pentru studiul stabilității stărilor staționare care se obțin în modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau și doi parametri de ordine. Este analizată stabilitatea soluțiilor staționare $x_{(s)}$: sistemul conține trei stări stabile pentru domeniul de valori $\lambda < 0$, asociate stării lichide $L1$, și două stări solide stabile cu simetrii diferite S_+ și S_- , iar pentru $\lambda > 0$ mai există o stare intermediară lichidă $L2$. Sistemul de ecuații posedă în total nouă soluții, două dintre care sunt excluse, deoarece corespund valorilor imaginare fizic inacceptabile pentru parametrul de ordine $y_{(s)}$.
9. Impactul cuplării sistemului la câmpul extern asupra tranziției de fază de ordinul întâi în prezența stării intermediare metastabile este generalizat în diagrama de bifurcație care cuprinde fazele stabile lichidă ($L1$) și solidă (S_{\pm}), starea lichidă metastabilă ($L2$), precum și ramurile u_1 și u_{\pm} care sunt asociate stărilor staționare instabile.

10. Pe baza analizei portretului de fază în regiunea de existență a patru stări staționare stabile $L1$, $L2$, S_+ și S_- ($\lambda > 0$) pentru diferite valori ale parametrilor de control s-a stabilit că influența câmpului extern reduce rata de tranziție din starea $L1$ în starea S_{\pm} în toate cazurile, cu excepția unui câmp extern periodic, pentru care timpul mediu de tranziție se micșorează. Am arătat că efectul combinat dintre parametrul de control η și frecvența câmpului periodic ω influențează diferit rata de tranziție: creșterea parametrului η micșorează rata de tranziție, iar creșterea frecvenței ω o mărește.

11. Numărul total al distribuțiilor posibile P este o funcție de numărul total de particule N și numărul de clusteri m , $P(N, m)$, iar matricea este simetrică față de diagonală $P(N, i+1) = P(i, N+1)$, pentru $i=0, 1, \dots, N-1$. Relația de recurență este $P(N, m) = P(N-1, m) + P(N, m-1)$ pentru $m > 0$, cu condiția inițială $P(0, m > 0) = 1$.

12. Elementele diagonale ale mulțimii bi-triunghiulare de valori pentru numărul de partiții sunt definite de al n -lea coeficient binomial central $C(2n, n) \equiv \binom{2n}{n} = \frac{(2n)!}{(n!)^2}$, pentru $n \geq 0$. Aceste

elementele diagonale posedă funcția de generare $\frac{1}{\sqrt{1-4x}} = 1 + 2x + 6x^2 + 20x^3 + 70x^4 + 252x^5 + 924x^6 + 3432x^7 + \dots$. Formula asimptotică

pentru coeficientul binomial central $C(2n, n)$ poate fi scrisă în forma particulară a formulei

Wallis, astfel încât $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2^{4n}}{n \binom{2n}{n}^2} = \pi \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n[\Gamma(n)]^2}{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2} + n\right)\right]^2} = \pi$, unde $\Gamma(x)$ este funcția Gamma,

deci în cazul asimptotic $\binom{2n}{n} \sim \frac{4^n}{\sqrt{\pi n}}$, $n \rightarrow \infty$.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Tomitaka S. et al. Thermal and dielectric studies of 2,2'-dihydroxybenzophenone: progress of crystal nucleation and growth below the glass transition temperature. În: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, vol. 81, nr. 3, p. 637–643, doi:10.1007/s10973-005-0836-x
- [2] Paladi F., Oguni M. Anomalous generation and extinction of crystal nuclei in nonequilibrium supercooled liquid *o*-benzylphenol. În: Physical Review B, 2002, vol. 65, nr. 14, 144202, doi:10.1103/PhysRevB.65.144202.

- [3] Paladi F., Gamurari V., Oguni M. Computer simulation studies of structural relaxation in supercooled liquids SiO₂ and BeF₂. În: *Moldavian Journal of Physical Sciences*, 2002, vol. 1, nr. 4, p. 56–63.
- [4] Nicolis G., Nicolis C. Enhancement of the nucleation of protein crystals by the presence of an intermediate phase: a kinetic model. În: *Physica A*, 2003, vol. 323, p. 139-154.
- [5] Paladi F. Effects of asymmetry and external field on phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. În: *Physica A*, 2010, vol. 389, nr. 10, p. 1986 - 1992, doi:10.1016/j.physa.2010.01.015.
- [6] Paladi F., Ereemeev V. A Szilard model-based computational study of the evolution of agents-clusters. În: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2005, vol. 348, p. 630–640
- [7] Paladi F. Procese stocastice de relaxare și fluctuații în medii de tip cluster. Teză de dr.hab. în științe fizico-matematice. Chișinău, 2010. 221 p.
- [8] Barsuk A. et al. Bifurcation analysis of phase transitions in the presence of an intermediate metastable state: A general solution. În: *Physica A*, 2013, vol. 392, nr. 9, p. 1931–1945, doi:10.1016/j.physa.2013.01.036.
- [9] Jacobs K. *Stochastic Processes for Physicists. Understanding Noisy Systems*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 204 p. ISBN 978-0521765428
- [10] Gubceac G., Paladi F., Barsuk A. Contributions to the fluid dynamics and phase transitions at low temperatures. În: *Proceedings of 10th International Conference of Young Scientists on Energy Issues CYSENI*. Kaunas: Lithuanian Energy Institute, 2013, p. VI-370 – VI-375.
- [11] Gubceac G., Paladi F. Tranziții de fază de ordinul întâi: de la modelarea microscopică ABM la modele macroscopice parametrice. În: *Integrare prin cercetare și inovare. Materialele conferinței științifice*. Chișinău: Universitatea de Stat din Moldova, 2014, p. 88 – 91.
- [12] Gubceac G. 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 „Științe Exacte și Economice”*, 2013, vol. 7 nr. 67, p. 28-35.
- [13] Paladi F. Gubceac G. Impact of asymmetry on phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. În: *Proceedings of 36th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO36*, 5-7 April 2011, Lviv, Ukraine, p. 89.
- [14] Paladi F., Barsuk A., Gubceac G. Bifurcation analysis of phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. În: *Proceedings of International Conference „Dynamics Days Europe”*. Gothenburg, Sweden, 2012, p. 229.
- [15] Gubceac G., Paladi F., Barsuk A. Calculul timpului mediu la tranziții de fază în prezența unei stări intermediare metastabile. În: *Educație prin Cercetare – Garant al Performanței Învățământului Superior. Materialele conferinței interuniversitare*. Chișinău: Universitatea de Stat din Moldova, 2012, p. 48 – 49.
- [16] Rypniewski W.R., Holden H.M., Rayment I. Structural consequences of reductive methylation of lysine residues in hen egg white lysozyme: an X-ray analysis at 1.8-Å resolution. În: *Biochemistry*, 1993, vol. 32, p. 9851-9858.
- [17] Sauter A. et al. Real-time observation of nonclassical protein crystallization kinetics. În: *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, nr. 4, p. 1485–149, doi: 10.1021/ja510533x

- [18] Salam Al Karadaghi, Protein crystallization: basic approach. În: Center for Molecular Protein Science, Lund University, 2015. <http://www.proteinstructures.com/Experimental/Experimental/protein-crystallization.html> (vizitat 20.06.2015).
- [19] Cudney B. Protein Crystallization and dumb luck. În: The Rigaku Journal, 1999, vol. 16, no. 1, p. 1-7.; Sridhara S. Can a protein crystallize after 2 months of its introduction to a particular well condition? În: ResearchGate, 2013. http://www.researchgate.net/post/Can_a_protein_crystallize_after_2_months_of_its_introduction_to_a_particular_well_condition (vizitat 20.06.2015).
- [20] Li F. Automated high throughput protein crystallization screening at nanoliter scale and protein structural study on lactate dehydrogenase. Teză de dr. în filosofie. Iowa, 2006. 88 p.
- [21] Gubceac G., Șveț A., Paladi F. Cinetica tranzițiilor de fază dirijată cu parametrii de control. În: Integrare prin cercetare și inovare. Materialele conferinței științifice, Chișinău: Universitatea de Stat din Moldova, 2013, p. 120 – 122.
- [22] Paladi F., Gubceac G., Barsuc A. Studii ale tranzițiilor de fază în prezența unei stări intermediare metastabile. În: Interferențe universitare – integrare prin cercetare și inovare. Materialele conferinței științifice cu participare internațională. Chișinău: Universitatea de Stat din Moldova, 2012, p. 109 – 112.
- [23] Simon O. et al. Two-dimensional crystallization of microspheres by a coplanar AC electric field. În: Langmuir (published by American Chemical Society), 2004, vol. 20, nr. 6, p. 2108–2116. doi: 10.1021/la035812y
- [24] Maheshwari G. et al. Electrically driven assembly of CdTe quantum dots into photoconductive microwires. În: J. Mater. Chem. C, 2015, vol. 3, p. 1645-1648. doi: 10.1039/C4TC02784A
- [25] Nicolis G., Nicolis C. Kinetics of phase transitions in the presence of an intermediate metastable state: a generic model. În: Physica A, 2005, vol. 351, p. 22 - 39, doi:10.1016/j.physa.2004.12.006.
- [26] Gubceac G., Paladi F. Probabilistic approach to stochastic and agent-based computational models. În: Proceedings of Third Conference of Mathematical Society of Moldova IMCS-50. Chisinau: Institute of Mathematics and Computer Science, 2014, p. 358 – 361.
- [27] 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. În: Applied Mathematics - Special Issue on Advances in Mathematical Physics, 2013, vol. 4, nr. 10C, p. 14 – 21.
- [28] Gubceac G., Paladi F. Analytical and computational study of the heterogeneity in complex systems. În: Proceedings of 34th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO34. Leipzig: Institut für Theoretische Physik, 2009, p. 61 – 62.
- [29] Schmelzer J., Röpke G., Mahnke R. Aggregation phenomena in complex systems. Weinheim, New York: Wiley–VCH, 1999. 459 p.
- [30] Taylor H.M., Karlin S. An introduction to stochastic modeling. San Diego: Academic Press, 1998. 631 p.

**LISTA LUCRĂRILOR
ȘTIINȚIFICE, ȘTIINȚIFICO-METODICE ȘI DIDACTICE**

LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE

- *Articole în reviste de circulație internațională (cotate ISI și SCOPUS)*
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. În: Physica A, 2013, vol. 392, Nr. 9, p. 1931 – 1945.
 2. 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. În: Applied Mathematics - Special Issue on Advances in Mathematical Physics, 2013, vol. 4, Nr. 10C, p. 14 – 21.
- *Articole în reviste din Registrul Național al revistelor de profil*
Categoria C:
3. Gubceac G. 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 „Științe Exacte și Economice”, 2013, vol. 7, (67), p. 28 – 35. ISSN 1857-2073
- *Articole în culegeri internaționale (recenzate)*
4. Gubceac G., Paladi F., Barsuk A. Contributions to the fluid dynamics and phase transitions at low temperatures. În: Proceedings of 10-th International Conference of Young Scientists on Energy Issues CYSENI. Kaunas, Lithuania, 2013, p. VI-370 – VI-375. ISSN 1857-3665
- *Articole în culegeri naționale*
5. Gubceac G. Studii ale tranzițiilor de fază în prezența unei stări intermediare metastabile. În: Analele Științifice ale Universității de Stat din Moldova „Științe ale naturii și exacte”, 2012, p. 75 – 78.
- *Materiale ale comunicărilor științifice*
6. Gubceac G., Paladi F. Probabilistic Approach to Stochastic and Agent-Based Computational Models. În: Proceedings of Third Conference of Mathematical Society of Moldova IMCS-50, Chisinau, Moldova, 2014, p. 358 – 361. ISBN 978-9975-68-244-2
 7. Gubceac G., Paladi F. Tranziții de fază de ordinul întâi: de la modelarea microscopică ABM la modele macroscopice parametrice. În: Materialele conferinței științifice „Integrare prin cercetare și inovare”. Chișinău, Moldova, 2014, p. 88 – 91.
 8. Gubceac G., Paladi F. Concepte privind modelarea ABM și analiza de bifurcație în cercetarea proceselor de cristalizare. În: Materialele Conferinței Fizicienilor din Moldova CFM, Chișinău, Moldova, 2014, p. 32 – 33.
 9. Gamurari V., Gubceac G., Paladi F. Metode teoretice de cercetare a sistemelor complexe. În: Materialele Simpozionului Științific Internațional „Materiale noi multifuncționale și studierea proprietăților fizice și chimice” desfășurat în cadrul conferinței științifice internaționale „Învățământul universitar din Republica Moldova la 80 ani”. (publicate în 2011), Chișinău: Universitatea de Stat din Tiraspol, 2010, p.75–81.
 10. Gubceac G., Șveț A., Paladi F. Cinetica tranzițiilor de fază dirijată cu parametrii de control. În: Materialele conferinței științifice „Integrare prin cercetare și inovare”. Chișinău: CEP USM, 2013, p. 120 – 122.

11. Gubceac G., Paladi F., Barsuk A. Calculul timpului mediu la tranziții de fază în prezența unei stări intermediare metastabile. În: Materialele conferinței interuniversitare “Educație prin Cercetare – Garant al Performanței Învățământului Superior”. Chișinău: CEP USM, 2012, p. 48 – 49.
 12. Paladi F., Gubceac G., Barsuc A. Studii ale tranzițiilor de fază în prezența unei stări intermediare metastabile. În: Materialele conferinței științifice cu participare internațională „Interferențe universitare – integrare prin cercetare și inovare”. Chișinău: CEP USM, 2012, p. 109 – 112.
 13. Gubceac G., Paladi F., Gamurari V. Fundamentarea Matematică a Modelelor ABM cu Interacțiuni Stocastice în Structuri Eterogene de Tip Cluster. În: Materialele conferinței științifice cu participare internațională consacrată aniversării a 65-a a USM. Chișinău: CEP USM, 2011, p. 115 – 118.
- ***Teze ale comunicărilor științifice***
14. Gubceac G., Paladi F. Parametric modeling of first-order phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. În: Proceedings of 14-th International Balkan Workshop on Applied Physics IBWAP. Constanta, Romania, 2014, p. 56.
 15. Gubceac G., Barsuk A., Paladi F. Analysis of phase transitions in the presence of an intermediate state. The model with two order parameters. În: Proceedings of 7-th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP. Chisinau, Moldova, 2014, p. 74.
 16. Gubceac G., Barsuk A., Paladi F. A two-order parameter model for the analysis of phase transitions. În: Proceedings of the International Conference on Statistical Physics. Rhodes, Greece, 2014, p. 60.
 17. Paladi F., Barsuk A. and Gubceac G. Bifurcation analysis of phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. În: Proceedings of International Conference „Dynamics Days Europe”. Gothenburg, Sweden, 2012, p. 229.
 18. Paladi F. and Gubceac G. Impact of asymmetry on phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. În: The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO36. Lviv, Ukraine, 2011, p. 89.
 19. Gubceac G., Paladi F. Analytical and computational study of the heterogeneity in complex systems. În: Proceedings of 34-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO34, Leipzig, Germany, 2009, p. 61 – 62.
 20. Paladi F. and Gubceac G. Modeling Nucleation Phenomenon Using Stochastic and Agent-Based Computational Models. În: Proceedings of 10-th International Balkan Workshop on Applied Physics IBWAP. Constanța, Romania, 2009, p. 76 – 77.

LUCRĂRI DIDACTICE

- ***Curiculele elaborate pentru cursurile universitare***
21. „*Moldelarea Sisitemelor Complexe*”, Facultatea de Fizică și Inginerie, programul de master Tehnologii Informaționale în Modelare.
 22. „*Programarea Procesoarelor Grafice*”, Facultatea de Fizică și Inginerie, programul de master Tehnologii Informaționale în Modelare.
 23. „*Moldelarea Sisitemelor Complexe*”, Facultatea de Fizică și Inginerie, specialitatea Fizica, ciclul I.

ADNOTARE

la teza de doctorat *“Tranziții de fază printr-o stare intermediară metastabilă”*, specialitatea 131.03 – Fizică statistică și cinetică, prezentată de Ghennadii GUBCEAC, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, 2015, pentru a obține titlul de doctor în științe fizice. Teza este alcătuită din introducere, trei capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografia care conține 104 titluri bibliografice, cu volum total de 134 pagini, conține 41 figuri și un tabel.

Rezultatele prezentate în teză sunt publicate în 20 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: lichid subrăcit, tranziție de fază, timp mediu de tranziție, cluster, sistem eterogen, bifurcația soluțiilor, model parametric, analiză de stabilitate, stare metastabilă.

Domeniul de studiu: fizica sistemelor complexe

Scopul cercetării a fost de a studia tranzițiile de fază de ordinul întâi în lichide subrăcite în prezența unei stări intermediare metastabile.

Obiectivele înaintate constau în dezvoltarea teoriei tranzițiilor de fază de ordinul întâi în lichide subrăcite pe baza conceptului de cluster și a stării intermediare metastabile; efectuarea analizei bifurcaționale și de stabilitate pentru tranziția de fază în prezența unei stări intermediare în modelul cu unul și doi parametri de ordine; examinarea rolului stării intermediare în cinetica tranzițiilor induse de fluctuații din starea inițială în cea finală; cercetarea impactului eterogenității și al câmpului extern asupra tranziției de fază; determinarea setului de valori ale parametrilor de control în corespundere cu datele experimentale; determinarea proprietăților modelului matematic care descrie interacțiunea stocastică a agenților într-un sistem eterogen.

Noutatea și originalitatea științifică rezidă în faptul că a fost generalizat modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau cu r parametri de ordine și m parametri de control, fiind demonstrată importanța eterogenității, a câmpului extern și a stării intermediare metastabile pentru micșorarea timpului mediu de relaxare și, prin urmare, accelerarea tranziției de fază de ordinul întâi, precum și au fost determinate pentru prima dată unele proprietăți ale modelului matematic care descrie interacțiunea stocastică a agenților într-un sistem eterogen la modelarea computațional-probabilistică pe baza formulei pentru distribuția agenților în clusteri.

Problema științifică soluționată constă în formularea teoriei tranziției de fază de ordinul întâi pe baza stării intermediare metastabile și a conceptului de cluster pentru cercetarea analitică și numerică a cineticii proceselor colective de relaxare în lichide subrăcite și soluții de proteine în proces de cristalizare, precum și în determinarea unor soluții generale și proprietăți matematice ale modelelor teoretice aplicate la studiul tranziției de fază.

Semnificația teoretică a tezei constă în dezvoltarea teoriei tranzițiilor de fază de ordinul întâi în lichide subrăcite, ținându-se cont de eterogenitatea sistemelor complexe de tip cluster și de influența câmpurilor externe constant și periodic.

Valoarea aplicativă a lucrării este determinată de importanța înțelegerii conexiunii dintre proprietăți, structura microscopică a substanței și condițiile macroscopice de prelucrare a materialelor, care se impune a fi categorică la producerea unor materiale noi cu proprietăți tehnologice avansate.

Implementarea rezultatelor: Rezultatele obținute sunt utilizate în cadrul proiectului instituțional de cercetări științifice fundamentale 15.817.02.29F, direcția strategică „Materiale, tehnologii și produse inovative”, în curriculele cursurilor la masterat „Fizica clusterilor”, „Modelarea sistemelor complexe” și „Teoria proceselor de cristalizare” care sunt ținute la Universitatea de Stat din Moldova.

АННОТАЦИЯ

к диссертации „Фазовые переходы через промежуточное метастабильное состояние”, специальность 131.03 – Статистическая физика и кинетика, представленной Геннадием Губчак на соискание ученой степени доктора физических наук, МолдГУ, Кишинев 2015 год. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и рекомендации и библиографии включающей 104 наименования. Работа представлена на 134 страницах; содержит 41 рисунков и одну таблицу. Результаты опубликованы в 20 научных работах.

Ключевые слова: переохлажденная жидкость, фазовые переходы, среднее время перехода, кластер, гетерогенная система, бифуркация состояния, параметрическая модель, анализ устойчивости, параметрическая модель, метастабильные состояния, комплексная система.

Область исследования: физика комплексных систем. **Цель исследования:** изучение фазовых переходов первого порядка в переохлажденной жидкости при наличии метастабильного промежуточного состояния. **Задачи:** создание теории фазовых переходов первого порядка в переохлажденной жидкости на базе кластеров и метастабильных промежуточных состояний; анализ бифуркаций и устойчивость фазового перехода в присутствии промежуточных состояний в модели с одним-двумя параметрами порядка; изучение роли промежуточного состояния в кинетике переходов вызванных флуктуациями из начального состояния в конечное; изучение воздействия гетерогенности и внешнего поля на фазовый переход; определение возможных значений параметров которые описывают систему в соответствии с экспериментальными данными; изучение общих свойств математической модели, описывающей стохастические взаимодействия членов гетерогенной системы. **Новизна и научная оригинальность работы** состоит в выведении обобщенной модели с кинетическим потенциалом Ландау с r -параметрами порядка и m -параметрами контроля. С помощью введенной модели была показана значимость гетерогенности, внешнего поля и промежуточного метастабильного состояния для уменьшения среднего времени релаксации и, как результат – для ускорения фазового перехода первого порядка. Также впервые были определены общие свойства математической модели, которые определяют стохастическое взаимодействие членов гетерогенной системы при помощи компьютерного моделирования, основанного на формуле распределения агентов в кластерах. **Решенная научная задача** заключается в формулировании теории фазовых переходов первого порядка на базе метастабильного состояния и понятия «кластер» для аналитического и численного исследования кинетики коллективных процессов релаксации в переохлажденных жидкостях и протеиновых растворах в процессе кристаллизации, а также в определении общих решений и математических свойств теоретических моделей применяемых в исследовании фазовых переходов. **Теоретическая значимость** работы состоит в развитии теории фазовых переходов первого порядка в переохлажденных жидкостях, с учетом гетерогенности комплексных кластерных систем и воздействия внешних постоянных и периодических полей. **Прикладная ценность работы** предопределена необходимостью понимания взаимосвязей между свойствами, микроскопической структурой тела и макроскопическими условиями обработки материалов, которые играют важную роль в создании новых материалов с улучшенными технологическими свойствами. **Реализация результатов:** полученные результаты были использованы в проекте фундаментальных исследований 15.817.02.29F, стратегическое направление «Материалы, инновационные технологии и продукты», при разработке учебных курсов для магистратуры «Физика кластеров», «Моделирование комплексных систем» и «Теория процессов кристаллизации» читаемых в Молдавском Государственном Университете.

SUMMARY

of the doctoral thesis "Phase transitions through a metastable intermediate state" in the specialty 131.03 - Statistical physics and kinetics, presented by Ghennadii GUBCEAC, Moldova State University, Chisinau, 2015, to obtain title of doctor in Physical Sciences. The thesis consists of introduction, three chapters, general conclusions and recommendations, and bibliography of 104 references. This work contains 41 figures, one table and is carried on 134 pages. The results are published in 20 research papers.

Keywords: supercooled liquid, phase transitions, mean transition time, cluster, heterogeneous system, bifurcation, parametrical model, stability analysis, metastable states, complex system.

Field of study: physics of complex systems

The **goal of the research** was to study first-order phase transitions in a supercooled liquid in the presence of an intermediate metastable state.

The **objectives** were to develop an advanced theory of first order phase transitions in a supercooled liquid based on the cluster concept, bifurcation and stability analysis for the phase transition in the presence of an intermediate metastable state in the model with one and two order parameters, estimation of the intermediate state's role in the kinetics of transitions induced by fluctuations from the initial to the final states, analysis of the impact of heterogeneity and external field on the phase transition and determination of the control parameters values accordingly to the experimental data, as well as determination of the general properties of stochastic mathematical model which describes the interaction of agents in a heterogeneous system.

Scientific novelty consists in the introduction of a generalized parametric model based on Landau-type kinetic potential with r order parameters and m control parameters, being shown the importance of the heterogeneity, external field and intermediate metastable state on the first order phase transition acceleration and, therefore, transition time reduction. General properties of the mathematical model, which describes stochastic interaction of agents in the heterogeneous system by computation-probabilistic modeling based on the formula for distribution of agents in clusters, were determined for the first time.

The **scientific problem solved** concerns the development of the theory of first order phase transitions based on the intermediate metastable state and the cluster concept for analytic and numerical modeling of the relaxation processes in supercooled liquids and protein solutions in the process of crystallization, as well as the determination of a general solutions and mathematical properties of theoretical models applied to the study of phase transitions.

The **theoretical significance** is to develop the theory of first order phase transitions in supercooled liquid by taking into account the system heterogeneity due to the presence of clusters and the influence of constant and periodic external fields.

Applicative value of the work is determined by the importance of understanding the connection between the properties, microscopic structure of the substance and macroscopic conditions of material processing, which is of great importance in the production of new materials with advanced technological properties.

Results implementation: the results are used within the institutional project of fundamental scientific research 15.817.02.29F, strategic direction "Materials, technologies and innovative products", within the master courses curricula "The physics of clusters", "Complex systems modeling" and "The theory of crystallization processes" held at the Moldova State University.

GUBCEAC GHENNADII

**TRANZIȚII DE FAZĂ PRINTR-O STARE INTERMEDIARĂ
METASTABILĂ**

131.03 – FIZICĂ STATISTICĂ ȘI CINETICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 21.08.15
Hîrtie ofset. Tipar ofset.
Coli de tipar.: 2.0

Formatul hîrtiei 60x84 1/16
Tiraj 50 ex.
Comanda nr. 351

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. A.Mateevici 60, Chișinău MD-2009, Republica Moldova