## 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 Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific:

PALADI Florentin, dr. hab., prof. univ.

Autorul :

**GUBCEAC** Ghennadii

Chișinău, 2015

© GUBCEAC GHENNADII, 2015

ADNOTARE	5
LISTA DE ABREVIERI	8
INTRODUCERE	9
1. SITUAȚIA ACTUALĂ ÎN CERCETAREA TEORETICĂ A TRANZIȚIILOR DI FAZĂ DE ORDINUL ÎNTÂI1	E 7
1.1. Starea intermediară metastabilă în teoria termodinamică a relaxării structurale din lichidel subrăcite1	e 7
1.2. Studiul dinamicii proceselor de cristalizare pe baza noțiunii de cluster2	7
1.3. Aprecieri asupra modelării parametrice a relaxării stocastice în sistemele eterogene	2
1.4. Aprecieri asupra modelării computaționale ABM a proceselor de cristalizare	5
1.5. Concluzii la Capitolul 1	9
2. CINETICA TRANZIȚIEI DE FAZĂ ÎN PREZENȚA UNEI STĂRI INTERMEDIARI	E
ÎN MODELUL CU UN PARAMETRU DE ORDINE4	1
2.1. Introducere4	1
2.2. Cadrul teoretic general al modelului4	3
2.3. Descrierea parametrică a tranzițiilor de fază4	5
2.4. Reprezentarea asimptotică a dependenței parametrice5	0
2.5. Analiza stabilității stărilor staționare5	5
2.6. Rezultate numerice și discuții6	0
2.7 Aplicații ale teoriei și comparația cu experimentul	0
2.8. Concluzii la Capitolul 2	1
3. ANALIZA BIFURCAȚIONALĂ ȘI DE STABILITATE PENTRU TRANZIȚIA DI FAZĂ ÎN PREZENȚA UNEI STĂRI INTERMEDIARE ÎN MODELUL CU DO PARAMETRI DE ORDINE ȘI MODELAREA PROBABILISTICĂ A SISTEMELOI	E /I R
COMPLEXE DE TIP CLUSTER	5
3.1. Generalizarea modelului matematic pentru tranziția de fază în sisteme subrăcite	5
3.2. Analiza stabilității soluțiilor staționare ale sistemului descris de doi parametri de ordine8	9

# CUPRINS

3.3. Analiza bifurcațională a soluțiilor staționare	.105
3.4. Modele computaționale ABM în comparație cu modelul probabilistic	.107
3.5. Concluzii la Capitolul 3	.115
4. CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	.117
BIBLIOGRAFIE	.120
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	.129
CURRICULUM VITAE	.130
LISTA LUCRĂRILOR	.132

#### 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 Губчеак 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 *т*-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 свойствами. микроскопической взаимосвязей между 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 кристализации» 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.

### LISTA DE ABREVIERI

ABM	- modelare bazată pe agent (Agent-Based Modeling)
DSC	- calorimetru diferențial de scanare (Differential Scanning Calorimetry)
EBM	- modelare bazată pe ecuații (Equation-Based Modeling)
HON	– germinare omogenă (HOmogeneous Nucleation)
HEN	- germinare eterogenă (HEterogeneous Nucleation)
LSW	– teoria Lifshitz-Slyozov-Wagner
ODE	- ecuații diferențiale ordinare (Ordinary Differential Equations)
Salol	– salicilat de fenil
SAXS	– difracția razelor X la unghiuri mici (Small-Angle X-ray Scattering)
VTF	– ecuația Vogel-Tamman-Fulcher

#### **INTRODUCERE**

#### Actualitatea și importanța problemei

Tranziția de fază lichid⇔solid este studiată mai superficial decât tranzița lichid⇔gaz. 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. De exemplu, deși potențialele chimice  $\mu_1$  și  $\mu_2$  sunt egale în punctul tranziției de fază, pentru fiecare potențial în parte acest punct rămâne a fi unul obișnuit. Totodată, funcția  $\mu(P,T)$  este definită cu o incertitudine în domeniul metastabil. 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 starea 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. Primii doi factori determină tranziția intrinsecă. Totodată, includerea factorului de eterogenitate în model este important și rezidă în rezultatele experimentale. În particular, realizarea fenomenelor de generare, extincție și apoi 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 obenzilfenol, 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; totodată este dificil a explica aceste rezultate doar pe baza eterogenității care contribuie exclusiv la apariția nucleelor de cristalizare. Prin urmare, este necesar să se țină cont și de starea intermediară metastabilă existentă în compușii subrăciți. În același timp, nu este elucidat complet rolul câmpului extern în procesul de cristalizare a lichidelor subrăcite, către anul 2010 în publicațiile de specialitate existând 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 acestei teme de cercetare, a devenit actuală problema cu privire la generalizarea modelului parametric cu potențial cinetic de tip Landau, in cadrul căruia să fie efectuată o analiză de stabilitate exhaustivă, precum și să fie studiat timpul mediu de relaxare la tranziția de fază. O posibilă comparație cu datele experimentale ar permite determinarea valorilor parametrilor de control din model, pentru care rezultatul experimental ar putea fi descris satisfăcător de modelul teoretic generalizat. Astfel, pentru a studia rolul stării intermediare metastabile în cinetica tranzițiilor induse de fluctuații dintre starea inițială și cea finală, în perioada 2005-2010 a fost dezvoltat un model parametri cu potențial cinetic de tip Landau format inițial dintr-un parametru de ordine și doi parametri de control, care reprezintă cazul intrinsec al tranziției de fază.

Însă, modelele analitice sunt aplicabile limitat din cauza caracterului complex al sistemelor cercetate, de aceea 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 master din modelul Szilard este o ecuație diferențială ce indică cum probabilitatea sistemului structurat de a se afla în careva moment de timp într-o anumită stare variază din cauza fluxurilor de probabilitate. 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 se referă la modelarea computațional-probabilistică și la modelarea bazată pe agent (ABM) a sistemelor complexe de tip cluster și, în particular, 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 computatională ABM realizată la nivel microscopic. Întelegerea 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]. Particulele din starea lichidă subrăcită se pot uni în clusteri, în care legăturile sunt similare cu acelea din cristalul solid și sunt caracterizate prin ordine apropiată. Totodată, din punct de vedere statistic, formarea clusterilor este un fenomen aleator.

Astfel, *scopul principal al tezei* este de a dezvolta modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau cu unul și doi parametri de ordine pentru a face o analiză de stabilitate completă a

stărilor la tranziția de fază de ordinul întâi, pentru a calcula timpul mediu de relaxare în prezența unei stări intermediare metastabile, precum și pentru a efectua o comparație a rezultatelor teoretice obținute cu datele experimentale, determinând astfel setul de valori corespunzătoare ale parametrilor de control. În general, aceasta ar dezvolta teoria fenomenelor de relaxare structurală și cristalizare, aspectele privind cinetica proceselor de stabilizare structurală, precum și referitor la mecanismul de creștere a cristaliților. Pe de altă parte, elucidarea proprietăților modelului matematic care descrie interacțiunea stocastică a agenților într-un sistem eterogen la modelarea computațional-probabilistică reprezintă un important argument întru susținerea ipotezei cu privire la 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 ştiințifice* 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 științifică a rezultatelor obținute:

- A fost demonstrată importanța eterogenității şi a stării intermediare metastabile pentru micșorarea timpului mediu de relaxare şi, prin urmare, pentru accelerarea tranziției de fază de ordinul întâi.
- 2. A fost generalizat modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau cu *r* parametri de ordine și *m* parametri de control.
- A fost efectuată analiza bifurcațională și de stabilitate completă pentru tranziția de fază în prezența unei stări intermediare în modelul cu unul și cu doi parametri de ordine. A fost analitic determinată reprezentarea asimptotică a dependenței parametrice.

- 4. A fost examinat rolul stării intermediare metastabile în cinetica tranziţiilor induse de fluctuații între starea iniţială şi cea finală pentru unul şi doi parametri de control, în urma includerii în potențial a termenilor care caracterizează eterogenitatea sistemului şi influența câmpurilor externe constant şi periodic.
- 5. 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.

#### Importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

Importanța teoretică a tezei constă în dezvoltarea teoriei tranzițiilor de fază de ordinul întâi în lichide subrăcite, ținându-se cont de eterogenitatea sistemulor complexe de tip cluster și de influența câmpurilor externe constant și periodic. Rezultatele obținute demonstrează importanța eterogenității și a stării intermediare metastabile pentru micșorarea timpului mediu de relaxare și, prin urmare, pentru accelerarea tranziției de fază de ordinul întâi, precum și a modelării computațional-probabilistice a interacțiunilor stocastice în sistemele eterogene în comparație cu modelele ABM.

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 ca una necesară 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. În particular, în cadrul cercetărilor reflectate în teză a fost efectuată o comparație a rezultatelor teoretice obținute cu datele experimentale pentru experimentul de cristalizare ce implică proteina de lizozimă din precipitant, determinând astfel setul de valori corespunzătoare ale parametrilor de control.

De asemenea, rezultatele obținute în domeniul modelării stocastice a sistemelor complexe au fost și sunt intens utilizate în cadrul Proiectului instituțional de cercetări științifice fundamentale 15.817.02.29F, direcția strategică "Materiale, tehnologii și produse inovative". Bineînțeles, cercetările respective sunt reflectate în curriculele cursurilor universitare pentru studii la masterat "Fizica clusterilor" și "Modelarea sistemelor complexe", ținute la Universitatea de Stat din Moldova (USM), precum și în cursul special elaborat pentru studenții anului III care se specializează la Catedra Fizica Teoretică a USM, intitulat "Teoria proceselor de cristalizare".

#### *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.

*Problema ştiințifică 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.

*Aprobarea și implementarea rezultatelor științifice:* Materialele tezei au fost prezentate la Conferința Fizicienilor din Moldova (CFM-2014, Chișinău, 22-25 octombrie 2014, raport oral), 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP, Chișinău, 16-19 septembrie 2014), 14<sup>th</sup> 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), 10<sup>th</sup> International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENY, Kaunas, 29-31 mai 2013, raport oral), 34<sup>th</sup> 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.

**Publicații.** 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 constă din introducere, trei capitole, concluzii, bibliografia ce cuprinde 104 titluri. Lucrarea conține 41 figuri, 1 tabel și este expusă pe 134 pagini.

#### Sumarul capitolelor tezei:

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

În Capitolul 1, intitulat "Situația actuală în cercetarea teoretică a tranzițiilor de fază de ordinul întâi", este efectuată o analiză generală a situației în domeniul investigat. Capitolul respectiv contine referinte bibliografice ce vizează publicatii importante în domeniu, o atenție deosebită fiind acordată realizărilor din ultimii ani. În rezultatul studierii literaturii de specialitate, este realizată o analiză comparativă a situației existente în domeniu și sunt formulate problemele proprii de cercetare, precum și direcțiile de soluționare a lor. În particular, sunt analizate starea intermediară metastabilă în teoria termodinamică a relaxării structurale din lichidele subrăcite, dinamica proceselor de cristalizare pe baza noțiunii de cluster în cadrul modelului Szilard, fiind aduse aprecieri asupra modelării parametrice a relaxării stocastice în sistemele eterogene și asupra modelării computaționale ABM a proceselor de cristalizare. Este menționată importanța practică a proceselor de nucleere. Totodată, se constată că modelul Szilard este o aproximație bună pentru studiul dinamicii proceselor de cristalizare pe baza notiunii de cluster, dar este limitată de performantele de calcul numeric pentru sistemul de ecuații master. Această restricție se referă în egală măsură și la modelele computaționale de tip ABM. Modelele teoretice propuse trebuie să descrie rezultatele experimentale pentru diferiți compuși chimici, așa ca existența sau lipsa cristaliților în lichidele subrăcite de o-benzilfenol, salicilat de fenil (salol) și 2,2'-dihidroxibenzofenon, care poate fi apreciată experimental ținânduse cont de faptul dacă procesul de cristalizare a fost sau nu observat în cursul măsurării cu calorimetrul diferențial de scanare. Prin urmare, se constată că un model elaborat în baza unui set de parametri de control ar putea descrie tranziția de fază de ordinul întâi, fără restricții la compusii chimici pentru care tranzitia de fază este cercetată experimental. În baza potentialului cinetic de tip Landau poate fi dezvoltat un astfel de model teoretic care ar permite și o cercetare riguroasă a stabilității stărilor la tranziția de fază pentru întregul plan de variație a parametrilor

de control. În final sunt formulate unele aprecieri asupra modelării computaționale ABM a proceselor de cristalizare.

În **Capitolul 2**, intitulat "*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 potențial de tip Landau, fiind cercetată dinamica de tranziție în prezența eterogenității și a câmpului extern. Este efectuată reprezentarea asimptotică a dependenței parametrice și analiza stabilității stărilor staționare pentru sistemele descrise de potențialul asimetric și de potențialul ce conține un termen liniar după parametrul de ordine care descrie influența câmpului extern. În baza rezultatelor numerice obținute este cercetat impactul eterogenității și impactul câmpului extern asupra tranziției în starea cristalină. Rezultatele analitice generale sunt analizate și demonstrate în cazurile particulare ale dinamicii intrinsece de tranziție. Timpul mediu de tranziție este calculat în funcție de parametrii de control și este realizată o analiză comparativă a modelelor dezvoltate din perspectiva micșorării timpului de tranziție, fapt important în procesul de cristalizare a substanțelor macromoleculare greu de cristalizat, cum ar fi, de exemplu, proteinele – substanțe organice macromoleculare. În acest context, este examinat experimentul de cristalizare a lizozimei, fiind calculat timpul mediu de tranziție pentru parametrii de control calculați în baza comparației cu datele experimentale pentru această substanță.

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 și doi parametri de ordine în cadrul a trei modele matematice: intrinsec și în prezența câmpului extern constant sau periodic. Domeniile de existentă a solutiilor reale sunt determinate pentru întreg spectrul de valori ale parametrilor de control, iar impactul câmpului 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 ramuri asociate stărilor staționare instabile. Pentru modelele intrinsec și cel formulat pentru tranzițiile de fază în prezența câmpului extern a fost efectuată analiza bifurcațională a soluțiilor staționare. La finele acestui capitol, modelele computationale ABM sunt cercetate în comparație cu modelul probabilistic aplicat sistemelor complexe de tip cluster care descrie calitativ formarea nucleelor de cristalizare. În ultimul paragraf a fost prezentată o serie de proprietăți ale modelului matematic, așa ca relația de recurență, formula pentru elementele diagonale ale mulțimii bi-triunghiulare generate de către

funcția de distribuție, funcția de generare, precum și formula asimptotică pentru coeficientul binomial central. Aceste rezultate noi contribuie la dezvoltarea metodologiei de cercetare a sistemelor complexe de tip cluster în cadrul modelelor probabilistice de interacțiune în sisteme eterogene, pentru care a fost dedusă formula generală pentru distribuția particulelor în clusteri în funcție de numărul total de particule în sistem și de numărul corespunzător de stări.

# 1. SITUAȚIA ACTUALĂ ÎN CERCETAREA TEORETICĂ A TRANZIȚIILOR DE FAZĂ DE ORDINUL ÎNTÂI

## 1.1. Starea intermediară metastabilă în teoria termodinamică a relaxării structurale din lichidele subrăcite

Prin definiție, tranzițiile de fază de ordinul întâi se realizează la variația temperaturii sau presiunii și sunt însoțite de un salt al densității și schimb de căldură [8]. La cristalizarea substanței, în lichidul răcit până la o temperatură  $T_0$ , specifică fiecărei substanțe, apar centre (nuclee, germeni) de cristalizare sub forma unor cristaliți, care reprezintă domenii cu distribuția spațială regulată a moleculelor constituente. Numeroare experimente au arătat că majoritatea lichidelor organice și proteinele la răcire bruscă nu cristalizează, dar se solidifică sub formă amorfă. Aceste substanțe, numite sticle, se consideră ca un *lichid subrăcit*, în care viscozitatea este foarte mare. Odată cu micșorarea temperaturii, rata lor de cristalizare mai întâi crește, apoi scade brusc. Nucleele de cristalizare care au apărut în procesul răcirii nu pot să crească, majoritatea lichidului subrăcit rămânând în formă amorfă.

Din punct de vedere fizic, lichidul subrăcit reprezintă o stare intermediară între starea solidă și cea gazoasă, adică reprezintă o stare lichidă și este determinată de două mărimi fizice: temperatură și presiune, dar această stare este diferită de starea lichidă ordinară. Starea lichidă a substanței subrăcite nu reprezintă un lichid perfect, deoarece conține clusteri de molecule și cantități de fază solidă sub formă de cristaliți. Pentru gaze și cristale există modelul de gaz ideal, în care forțele de interacțiune dintre molecule lipsesc, iar mișcarea lor are un caracter haotic și modelul de cristal ideal, în care existența forțelor de atracție între particule determină un aranjament compact și o amplasare regulată, respectiv. Atomii aflați în poziție de echilibru formează o rețea tridimensională regulată și trăsătura caracteristică a corpului solid cristalin este *ordinea îndepărtată*. La lichide nu avem un model de aranjament al particulelor, acestea se caracterizează prin energia de interacțiune a particulelor, apropiată de energia agitației termice. Coeziunea particulelor și mobilitatea lor sunt relativ mari, astfel lichidele ocupând un rol intermediar între gaz și corpul solid. Datorită acestei mobilități, lichidele iau forma vasului în care se află, sunt fluide și se caracterizează prin mișcarea browniană a particulelor, iar prin încălzire lichidele pot fi transformate în stare gazoasă. Lichidele aflate la temperaturi apropiate de temperatura de cristalizare după proprietăți și structură sunt mai apropiate de corpurile solide. Această concluzie se bazează pe următoarele considerente:

- La topirea corpurilor solide creșterea în volum nu depăşeşte 10%, ceea ce înseamnă că distanțele medii dintre atomi nu se modifică aproape deloc la topire, în timp ce la trecerea în starea gazoasă aceste distanțe se măresc de zeci de ori.
- Căldura degajată la topire (căldura latentă de topire) este mult mai mică decât căldura degajată la vaporizare (căldura latentă de vaporizare).
- 3. Capacitatea calorică a corpurilor solide nu se modifică la topire, ceea ce înseamnă că după topire se păstrează aceeaşi agitație termică a atomilor, aceştia oscilează în jurul unor poziții temporare de echilibru. Atomii dobândesc energie suplimentară pe seama vecinilor lor şi îşi schimbă poziția în salturi. În lichide frecvența acestor salturi este mai mare decât în corpul solid.
- Lichidele manifestă proprietăți elastice şi chiar fragile în condițiile acționării asupra lor cu forțe rapide.

Numărul de atomi pe unitatea de volum la o distanță radială *R* față de un atom de referință este determinat de *funcția de distribuție radială a atomilor*, care se poate determina prin folosirea razelor X la fotografierea lichidelor. Astfel, pentru maximele curbei respective vom înregistra distanțele cele mai probabile dintre atomi, iar minimele vor corespunde distanțelor la care atomii se regăsesc cu o probabilitate mai mică. Dacă luăm un volum infinitezimal *dV* la distanța *R* de o particulă, adică volumul sub forma unui strat sferic aflat între sferele concentrice de rază *R* și *R* + *dR*, atunci acest volum este  $dV = 4\pi R^2 dR$ . Presupunând că în stratul sferic se găsesc *dN* atomi, atunci concentrația acestora va fi:

$$\rho(R) = \frac{dN}{dV} = \frac{dN}{4\pi R^2 dR}.$$
(1.1)

Dacă notăm cu  $\rho_0$  densitatea că restul partculelor dintr-un volum *V*, de exemplu de un mol, adică *N*-*dN*, să ocupe oricare altă poziție din sistem, atunci  $\rho(R)/\rho_0$  poate fi reprezentat în raport cu *R* și obținem *funcția de densitate radială*. Numărul total de atomi care se regăsesc la suprafața sferică  $4\pi R^2$  poate fi reprezentat în raport cu distanța *R* de la atomul de referință, aceasta constituind tot o funcție de distribuție a atomilor, funcție care oscilează în jurul parabolei  $4\pi R^2 \rho_0$ . Primul maxim pe curbă apare la aceeași distanță ca și cel mai apropiat atom din cristal, iar restul maximelor se situează la aproximativ aceleași distanțe succesive, însă mărimea lor scade, ceea ce demonstrează că aranjamentul atomilor în jurul unui atom de referință instantaneu este limitat în spațiu. Astfel, în cazul lichidelor subrăcite putem considera existența doar a unei *ordine apropiate* în structura lor. Aceste domenii, reprezentate în modele în calitate de *clusteri*, își modifică dimensiunile pe seama particulelor din starea lichidă. De asemenea, pe baza legii lui Maxwell de distribuție a particulelor după energia lor s-a ajuns la concluzia că particulele cu energie termică relativ mică se unesc în grupări, în care legăturile sunt similare cu cele din cristalul solid și sunt caracterizate prin ordine apropiată. Unul dintre primele din aceste modele este cel *sibotaxic* [9]. Sibotaxisul reprezintă un aranjament spațial de un anumit tip al atomilor. Mai târziu au apărut termenii similari de *cluster*, *complex*, *cvasicristal*, *cluster fluctuant*, *cuant fluctuant* etc.

Dacă în corpurile solide se poate indica exact tipul rețelei cristaline și dimensiunile celulei elmentare, atunci la lichide acest lucru nu rezultă: pe lângă funcția radială de distribuție se impune folosirea noțiunii de *coordinație*. Numărul de coordinație se poate fi determinat din mărimea ariei (integrala) delimitată de maximele de pe curba ce reprezintă funcția  $4\pi R^2 \rho(R)$  și *R*. Se poate calcula cu suficientă precizie numai primul număr de coordinație notat cu Z<sub>1</sub>, care corespunde primului maxim: numărul de coordinație de ordinul întâi. Determinarea cifrelor de coordinație de ordin superior este afectată de mari erori. Prin urmare, analizând datele experimentale pot fi formulate următoarele concluzii:

- Distanțele dintre atomi în stare lichidă sunt mai mari față de cele dintre atomi în stare solidă.
- 2. Cifra de coordinație în starea lichidă este mai mică decât cea în starea solidă.

Totodată, anumitor valori ale numărului de coordinație Z și ale distanțelor interatomice medii le pot corespunde diferite combinații de aranjamente ale atomilor, acestea nepermițând aprecierea exactă a caracterului complex al proprietăților lichidelor subrăcite. Repetarea ciclului de determinări la încălzire-răcire duce, de obicei, la neconcordanța rezultatelor, ceea ce poartă denumirea de *histerezisul proprietăților*. Fenomenul de menținere, mai mult sau mai puțn îndelungată, a stării de dezechilibru este legat de menținerea în timp a modificărilor structurale, fenomen denumit *memorie structurală*.

Este cunoscut faptul că în starea gazoasă moleculele sunt aranjate la întâmplare cu privire la pozițiile lor și orientări. Lichidul poate fi format printr-o transformare continuă de fază de la starea gazoasă și este macroscopic izotrop și fluid. Aceste caracteristici sugerează că structura lichidă ar putea fi recunoscută omogenă ca și în starea gazoasă, astfel încât moleculele ar putea fi aranjate la întâmplare, chiar și la o scară microscopică [10]. Cristalul posedă un aranjament ordonat al moleculelor cu privire atât la poziții, cât și la orientări într-un interval spațial mare; prin umare, aranjamentul moleculelor este destul de diferit între lichid și cristal. De aceea,

cristalizarea în lichid trebuie să înceapă cu generarea nucleelor de cristalizare ca formațiuni ale unor mici regiuni în care moleculele sunt aranjate în aceeași manieră ca și în cristal. Astfel, cristalizarea substanței, ca proces microscopic, ar trebui să se declanșeze printr-o fluctuație a structurii lichidului și este urmată de creșterea cristaliților ca un proces de cristalizare macroscopică [11-14].

Stabilitatea nucleului cristalin este estimată, de obicei, cu referință la energia Gibbs a lichidului. Dacă vom presupune că lichidul este adus în starea extremă de neechilibru (de exemplu prin răcire rapidă), atunci energia Gibbs a lichidului este cu mult mai mare decât valoarea respectivă de echilibru și, prin urmare, o anumită regiune ordonată structural, cum ar fi nucleul cristalin, are tendința de a fi generată ca una din stările mai stabile decât cea lichidă, structura lichidului cu timpul relaxează spre o stare de echilibru. În consecință, energia Gibbs a lichidului scade odată cu apropierea de valoarea de echilibru, iar nucleul cristalin devine instabil și poate dispărea cu timpul. Astfel, existența unui asemenea fenomen de generare și extincție a nucleului cristalin poate fi interpretată pornind de la ideea că lichidul subrăcit posedă o structură fluctuată de clusteri de diferite dimensiuni, deoarece nucleul cristalin ar putea fi recunoscut doar ca un reprezentant instabil al acestor clusteri.

Existența stărilor metastabile în lichidele subrăcite este determinată de prezența barierelor de cristalizare care sunt mult mai înalte decât  $k_BT$ , unde  $k_B=1.380662 \times 10^{-23}$  J/K este constanta Boltzmann. Acest fapt este deosebit de accentuat în soluțiile proteinice sau în stările coloidale, unde interacțiunile de atracție dintre molecule posedă o rază scurtă de acțiune și sunt slabe. Aici timpul de viață al stărilor metastabile este mare, iar relaxarea lor este un proces foarte lent, din cauza unor bariere energetice de circa 100  $k_BT$  [15, p.23]. Particulele din starea amorfã, necesare formării și creșterii cristaliților, sunt, de asemenea, împiedicate să se deplaseze de barierele energetice mari; totodată, starea intermediară metastabilă a substanței, care mediază tranzițiile de fază de ordinul întâi, tinde în anumite condiții să amplifice substanțial rata de cristalizare. Există o dimensiune minimă critică a nucleelor formate în starea metastabilă a substanței subrăcite, pentru ca acestea să devină centre de formare a fazei noi, în caz contrar ele sunt instabile și dispar. Nucleele de dimensiune critică se află în echilibru instabil cu starea metastabilă, iar începutul tranziției de fază este determinat anume de probabilitatea apariției nucleelor critice. O lacună a teoriilor cinetice de cristalizare constă în omiterea proceselor cooperative (sinergice), apariția acestor clusteri fiind examinată doar ca un lanț de procese stocastice unitare, iar modificarea concomitentă a dimensiunilor lor cu două sau mai multe unități se consideră, nejustificat, puțin probabilă. O divizare, însă, a clusterului poate fi ușor realizată, de exemplu, în rezultatul deformării sale sub acțiunea perturbațiilor stocastice în timpul difuziei.

Astfel de stări ca lichidă și solidă sau diferite modificații cristaline ale substanței (forme alotropice în cazul substanțelor simple sau forme polimorfe în cazul substanțelor complexe) se deosebesc calitativ între ele, deoarece diferă printr-o simetrie internă proprie. În orice stare corpul va poseda o anumită simetrie; prin urmare, se poate indica starea care-i corespunde. Tranziția de fază se produce nu gradual, dar spontan, prin salt. Punctul critic nu poate exista pentru asemenea stări, iar curba echilibrului de fază trebuie sau să tindă către infinit, sau să sfârșească prin intersecția curbelor de echilibru ale altor stări. Existența frontierei de instabilitate a stărilor omogene ale substanței nu rezultă dintr-un posibil echilibru cu o altă stare, iar fenomenul de variație a stabilității stărilor metastabile la tranzițiile solid→lichid este studiată mult mai superficial, decât în cazul tranzițiilor lichid↔gaz. Mai mult ca atât, o frontieră a stabilității termodinamice pentru lichidul subrăcit nu poate fi construită, iar lipsa ei poate fi conditionată de aceeași cauză fundamentală, care determină și lipsa punctului critic al echilibrului de fază lichid⇔solid și imposibilitatea unor tranziții continue între aceste stări [16, p.20]. Un punct obișnuit, aflat pe curba echilibrului de fază, este ordinar și din punct de vedere matematic pentru mărimile termodinamice. Inegalitățile termodinamice aici nu se încalcă, iar fiecare dintre stări poate exista și de cealaltă parte a punctului de tranziție într-o stare metastabilă. De exemplu, deși potențialele chimice  $\mu_1$  și  $\mu_2$  sunt egale în punctul tranziției de fază, pentru fiecare potențial în parte acest punct rămâne a fi unul obișnuit. Totodată, funcția  $\mu(P,T)$  este definită cu o oarecare incertitudine în domeniul metastabil [17, p.284]. 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 starea 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.

Vom considera cazul ideal al nucleelor omogene de formă sferică (datorită dimensiunilor foarte mici, influența câmpului de gravitație poate fi neglijată), care se află în echilibru cu mediul înconjurător. Pentru echilibrul a două faze izotrope putem scrie potențialul termodinamic total  $\Omega$  al sistemului [17, p.567; 9, p.10]:

$$\Omega = -P_1 V_1 - P_2 V_2 + \alpha S, \qquad (1.2)$$

unde indicii se referă la cele două faze coexistente,  $\alpha$  este coeficientul de tensiune superficială, iar *S* reprezintă aria suprafeței nucleului sferic ce separă aceste două faze,  $S = 4\pi r^2$  (*r* este raza sferei). Presiunile a două faze aflate în echilibru satisfac ecuația

$$\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) \equiv \mu, \tag{1.3}$$

unde  $\mu$  este potențialul chimic. Astfel, pentru  $\mu$  și *T* constante vor fi constante și diferite presiuni  $P_1$  și  $P_2$ , precum și coeficientul de tensiune superficială  $\alpha$ . O presiune mai mare în nuclee este determinată de acțiunea tensiunii superficiale. Relația (1.3) caracterizează echilibrul dinamic la schimbul de particule prin frontiera de separație a fazelor, cu alte cuvinte - lipsa unui flux rezultant orientat de substanță. Formula (1.3) mai este numită *condiția de echilibru material*. Dacă  $\mu_1 < \mu_2$ , atunci faza *1* este termodinamic mai stabilă decât 2 și ea va crește din contul celei din urmă. Din condiția de maximum al potențialului termodinamic

$$d\Omega = -(P_1 - P_2)dV_1 + \alpha dS = 0, \tag{1.4}$$

unde  $dV_2 = -dV_1$ , deoarece  $V_1 + V_2 = const$ , iar  $V_1 = 4\pi r^3/3$ , se obține formula pentru diferența de presiune:

$$P_1 - P_2 = \frac{2\alpha}{r} \,. \tag{1.5}$$

Din relația (1.5) putem scrie formula Laplace pentru raza nucleului critic:

$$r_{cr} = \frac{2\alpha}{P' - P},\tag{1.6}$$

unde presiunile P' și P se referă, respectiv, la nucleu și la starea metastabilă subrăcită.

Probabilitatea apariției prin fluctuație a nucleului, w, este proporțională cu  $\exp(-R_{\min}/T)$ , unde  $R_{min}$  este lucrul minim necesar pentru formarea acestor clusteri, iar temperatura se calculează în unități energetice, adică  $k_B \equiv 1$ . Într-adevăr, probabilitatea fluctuației este proporțională cu  $\exp(\Delta S_t)$ , unde  $\Delta S_t$  este variația entropiei întregului corp la această fluctuație [17, p.370], care este  $\Delta S_t = -R_{\min}/T_0$ . Totodată, potențialul termodinamic total al sistemului până la și după formarea prin fluctuație a nucleului este, respectiv,  $\Omega_1 = -P(V+V')$  și  $\Omega_2 = -PV - P'V' + \alpha S$ , unde V' este volumul nucleului, iar V + V' – volumul întregului sistem metastabil până la formarea nucleului. Prin urmare,

$$R_{\min} = \Delta \Omega = \Omega_2 - \Omega_1 = -(P' - P)V' + \alpha S$$
(1.7)

și, ținând cont de (1.6), pentru un nucleu sferic se obține:

$$R_{\min} = \frac{16\pi\alpha^3}{3(P' - P)^2}.$$
(1.8)

Fie  $P_0$  este presiunea ambelor stări la temperatura dată T în cazul unei suprafețe plane de separație a fazelor. Altfel spus, aceasta este presiunea la care temperatura T reprezintă punctul

tranziției de fază, de la care se calculează subrăcirea sistemului. Ținând cont de condiția de echilibru material, putem scrie:

$$\mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_0, T). \tag{1.9}$$

Diferența termenilor corespunzători ai relațiilor (1.3) și (1.9) este

$$\mu_1(P_1,T) - \mu_1(P_0,T) = \mu_2(P_2,T) - \mu_2(P_0,T).$$
(1.10)

Considerând formula diferențială cunoscută a potențialului chimic

$$d\mu = -sdT + vdP, \tag{1.11}$$

unde *s* și *v* sunt, corespunzător, entropia și volumul raportate la o moleculă, precum și faptul că diferențele

$$\delta P' = P_1 - P_0 \quad \text{si} \quad \delta P = P_2 - P_0 \tag{1.12}$$

sunt mici (lichid puțin subrăcit), obținem

$$v'\delta P' = v\delta P, \tag{1.13}$$

unde v' și v sunt, respectiv, volumul molecular al nucleului și volumul stării metastabile. Fie în formula (1.8)  $P' - P \equiv \delta P' - \delta P$ , și exprimând din (1.13)  $\delta P' = v \delta P / v'$ , obținem probabilitatea de formare a nucleului într-o fază puțin subrăcită (fluctuațiile presiunii sunt mici):

$$w \sim \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^{3} v'^{2}}{3T(v-v')^{2}(\delta P)^{2}}\right).$$
 (1.14)

Conform formulei Clapeyron-Clausius, se poate trece la variația temperaturii  $\delta T = T - T_0$ , unde *T* este temperatura stării metastabile, iar  $T_0$  - temperatura de echilibru al fazelor pentru o suprafață plană de separație:

$$\delta P = \frac{q}{T_0(v - v')} \delta T , \qquad (1.15)$$

unde q = T(s - s') este căldura moleculară de trecere din starea metastabilă în cea a nucleelor. La substituția (1.15) în (1.14) se obține o nouă relație pentru probabilitatea de formare a nucleelor:

$$w \sim \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 T_0}{3q^2 (\delta T)^2}\right).$$
(1.16)

Pentru raza nucleului critic (1.16), luând în considerare că  $P' - P = \delta P(\frac{v}{v'} - 1) = \frac{q\delta T}{v'T_0}$ , se mai obține [16, p.67]:

$$r_{cr} = \frac{2\alpha T_0 v'}{q\delta T}.$$
(1.17)

Procesele de nucleere determină tipul structurii inițiale la solidificarea substanțelor, distribuția fazelor, mărimea cristaliților, omogenitatea compoziției etc. În practica de finisare a granulației structurii un rol important îl joacă subrăcirea. Starea de echilibru este atinsă când energia liberă Gibbs este minimă. În general, aceasta se poate exprima matematic prin ecuația:

$$dG_{P,T,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} dn_i = 0, \qquad (1.18)$$

unde  $n_i$  este numărul de moli sau atomi ai componentului *i*, iar ultima derivată parțială poartă denumirea de potențial chimic  $\mu_i$ . În general, potențialul chimic al sistemului este energia liberă Gibbs per particulă [17, p.89].

Atât germinarea, cât și creșterea sunt fenomene care se desfășoară la scară atomică. Acestea determină morfologia microstructurii primare de formare, precum și fazele pe care le conține. În jurul temperaturii de echilibru în topitură există fluctuații de temperatură, de densitate, diferite configurații atomice etc. Se formează microgrupări numite embrioni. Între embrioni și topitură se formează interfața lichid-solid (L-S), căreia îi este asociată o energie de interfață. Dacă nu există o subrăcire adecvată, atunci embrionii se retopesc, iar dacă există o subrăcire suficientă embrionul crește și formează un cluster sau germene. Principalul efect al subrăcirii rapide a lichidului este legat de frânarea creșterii cristalelor și de creșterea numărului germenilor. Există germinare omogenă (în engleză, HON = homogeneous nucleation) și eterogenă (HEN = heterogeneous nucleation). Denumirea de germinare omogenă este atribuită din cauza că germenele are aceeași compoziție pe care o are lichidul și solidul. Dacă luăm în considerare un embrion cu raza r la germinare, atunci la formarea lui are loc o descrestere a energiei libere ca urmare a formării unui volum de rază r din faza lichidă în cea solidă. Considerând că volumul respectiv este de formă sferică, descreșterea energiei libere este direct proporțională cu volumul  $4\pi r^3/3$  și cu energia liberă volumetrică  $\Delta G_V$ , iar odată cu formarea interfeței L-S, energia liberă crește. Această creștere este direct proporțională cu suprafața  $4\pi r^2$  și cu energia superficială  $\sigma_{LS}$ . Prin urmare, variația energiei libere este dată de ecuația:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{LS}. \tag{1.19}$$

Variația concurențială a acestor doi termeni din (1.19) determină variația energiei libere Gibbs.



Fig. 1.1. Reprezentarea schematică a procesului de apariție a nucleului cristalin (cerc) întrun lichid subrăcit. Dependența de temperatură a gradului de aranjament al moleculelor corespunde regiunilor  $T_{g\beta}$  (a),  $T_{g\alpha}$  (b) și  $T_{g\alpha} < T < T_{fus}$  (c), în conformitate cu creșterea temperaturii (săgeata).

Experimental s-a constatat că germinarea începe la grade de subrăcire mult mai mici decât cele calculate la germinarea omogenă. Aceasta se explică prin faptul că germinarea începe pe fragmente preexistente de particule solide (cristale, oxizi), pe pereții formei sau pe unele adaosuri numite inoculanți sau modificatori. Această germinare se numește eterogenă. Nucleul cristalin este considerat ca fiind compus din 10–1000 molecule. Prin urmare, în timp ce nucleul este suficient de mare ca dimensiune pentru a fi recunoscut ca un grup structurat spațial în starea lichidă subrăcită, fenomenul de cristalizare este destul de dificil să fie observat prin metode experimentale utilizate, de obicei, pentru studierea transformărilor de fază în substanțe masive compuse, de regulă, din  $\sim 10^{23}$  molecule. Pe de altă parte, procesul de cristalizare poate fi observat la scară macroscopică folosind, de exemplu, calorimetrul diferențial de scanare DSC. Însă, niciun proces de cristalizare nu poate decurge fără apariția inițială a cristaliților. De aceea prezența sau absența unor nuclee în lichidul subrăcit poate fi stabilită pornind de la faptul dacă cristalizarea macroscopică poate fi observată sau nu prin metoda DSC [18, 19], fiind examinat modul în care procesele de generare, extincție și reapariție a nucleelor cristaline au loc în cursul îmbătrânirii la temperatură constantă după o răcire rapidă. Un fenomen interesant referitor la generarea și apoi extincția nucleelor de cristalizare la etapa inițială a relaxării structurale ireversibile după răcirea rapidă a substanței la temperaturi mult mai joase decât  $T_g$  de la temperaturi mai înalte decât temperatura de topire a fost descoperit pentru o-benzilfenol, salol și 2,2'-dihidroxibenzofenon [1, 2, 20-24]. În realitate, nimeni nu a putut mai înainte prezice un așa fenomen greu de explicat în cadrul modelelor deja existente, deoarece se considera, pe de o parte, că cristalitul, odată format, posedă o structură mai stabilă decât cea a lichidului și, pe de altă parte, că moleculele sunt imobile la temperaturi mai joase decât  $T_g$ . Procesul de apariție a nucleului cristalin la relaxarea structurală ireversibilă într-un lichid subrăcit, cercetată în aceste lucrări, este reprezentat schematic în Figura 1.1 [7]. Nivelul de aranjament al moleculelor în nucleu este "înghețat" la temperaturi mai joase de  $T_{g\alpha}$  (temperatura de tranziție în sticle pentru restructurări de tip  $\alpha$ ), dar depășirea dimensiunii sale critice poate fi realizată numai în procesul

în care moleculele la frontiera clusterului se reorientează pentru a i se asocia. Aceasta are loc și la temperaturi mult mai joase de  $T_{g\alpha}$ , fiind controlată de procesul de relaxare de tip  $\beta$  (Figura 1.1(a)) [18, 25-29]. Astfel, atunci când lichidul subrăcit este încălzit până în regiunea temperaturii tranziției  $\alpha$ , care corespunde rearanjării în regiunea din cluster (fapt reprezentat schematic pe figură prin culoarea fondului), mai întâi o stare cristalină metastabilă este formată (Figura 1.1(b)), iar la pasul următor o structură stabilă cu un aranjament ordonat al moleculelor se dezvoltă la temperaturi mai înalte (Figura 1.1(c)).

Un aspect esențial al acestui model este și independența manierei procesului de rearanjare moleculară de dimensiunea clusterului, nivelul de aranjament și de temperatură. Astfel, chiar dacă dimensiunea clusterului și gradul de aranjament molecular cresc odată cu micșorarea temperaturii, forțele de interacțiune dintre moleculele învecinate vor atinge valori finite, contrar modelului VTF la temperaturi foarte joase (temperatura Kauzmann). Evoluția gradului de aranjament al moleculelor este descrisă cantitativ de către micșorarea entropiei configuraționale. Modelul respectiv este propus în baza datelor experimentale pentru compușii moleculari organici, dar acest mecanism ar putea fi aplicat și în cazul lichidelor subrăcite anorganice și al polimerilor, atunci când dimensiunea unei unități de structură care participă la mișcarea corelată de rearanjare este mică în comparație cu dimensiunea clusterului.



Fig. 1.2. Diagrama care ilustrează calitativ procesele posibile pentru fenomenele de generare, extincție și regenerare al nucleului cristalin în timpul relaxării structurale ireversibile a unui lichid subrăcit. Regiunea încercuită corespunde nucleului cristalin, iar restul – unui domeniu lichid format din clusteri cu un grad diferit al aranjamentului molecular, astfel încât moleculele lichidului trebuie să posede un aranjament mai ordonat de la (a) la (b). Se mai poate considera că nucleul cristalin în (c) posedă un aranjament mai ordonat al moleculelor sale decât cel de la etapa (a) [7].

Nucleul cristalin poate fi considerat ca un reprezentant al clusterilor structurați. Desigur, clusterii cu diferite dimensiuni și structuri pot să apară și să dispară cu timpul, astfel încât sistemul ar putea fi privit ca un agregat de clusteri cu o diversitate de structuri. *Procesele de generare, extincție* și *re-generare* al nucleului cristalin sunt ilustrate schematic în Figura 1.2 în direcția de creștere a timpului de îmbătrânire, de la (a) spre (c).

Imediat după răcirea de la o temperatură ridicată, moleculele din cadrul clusterilor caracteristici lichidului sunt aranjate într-un mod mai puțin ordonat și, treptat, devin mai ordonate cu timpul, așa cum se reprezintă schematic pe desen printr-o modificare a culorii fondului. În același timp, nucleul cristalin format la această etapă ar poseda mai multe defecte de agregare al moleculelor. Acest lucru se datorează faptului, că energia Gibbs din sticlă, ca un indiciu al stabilității nucleului cristalin, este mult mai mare decât cea a lichidului subrăcit la echilibru (după cum a fost descris mai sus) și, prin urmare, orice nucleu cristalin, chiar și cu unele defecte de structură, tinde să se mențină ca o stare de agregare moleculară relativ stabilă. Odată ce aranjamentul moleculelor din clusterii lichidului subrăcit este mai ordonat, nucleul devine mai instabil cu referință la acești clusteri și tinde să dispară, așa cum este arătat schematic în Figura 1.2(b). Însă, aranjamentul molecular în cadrul clusterilor de lichid rămâne fixat la o anumită etapă în funcție de temperatura de îmbătrânire, mult mai joasă de valoarea temperaturii de tranziție  $T_{ga}$ , așa cum se reprezintă schematic cu aceeași culoare de fond în Figurile 1.2(b) și 1.2(c). Apoi, cu trecerea timpului, un nucleu cristalin nou, cu mai puține defecte de structură decât în cazul precedent (a se vedea Figura 1.2(a)), se formează [2].

#### 1.2. Studiul dinamicii proceselor de cristalizare pe baza noțiunii de cluster

Un studiu computațional al evoluției clusterilor a fost efectuat în cadrul modelului Szilard, fiind considerate două aproximații de bază [6, 7, 28, 29]:

- Există clusteri în starea inițială care constau dintr-un număr diferit n de monomeri (n = 1, 2, ...);
- 2. Transformările de la clusterii cu dimensiunea n către clusterii cu dimensiunea m în momentul de timp t au loc cu frecvențe de tranziție bine definite, care, în general, sunt funcții de timp  $f_{n,m}(t)(s^{-1})$  (n, m = 1, 2, ...).

În cadrul acestui model fenomenul de cristalizare a substanței a fost definit pentru scenarii diferite de evoluție. Astfel, prin *creștere* se va denumi procesul în care un cluster nou este introdus în sistem, fapt ce contribuie la creșterea dimensiunii acestuia. Prin *monomeri* vom denumi atomi, molecule sau pseudomolecule, care în procesul de cristalizare se comportă ca structuri unitare. *Fragmentarea* poate fi definită ca un process în care un cluster se divizează în monomeri liberi. *Coagularea* sau *fuziunea* este procesul de conexiune a doi clusteri, formând un singur cluster din cei doi prezenți inițial. *Adunarea* poate fi descrisă ca un caz special al fuziunii, când un monomer din sistem este anexat aleator la un oarecare cluster. *Anexarea* este procesul în care un monomer nou din exteriorul sistemului se anexează unui oarecare cluster contribuind la

creșterea dimensiunii atât a clusterului corespunzător, cât și a sistemului în întregime. În cazul anexării preferențiale procesul este proporțional cu numărul total de particule în clusterii de o anumită dimensiune, iar pentru cazul mai simplu al anexării nepreferențiale – cu numărul respectiv de clusteri.



Fig. 1.3. Reprezentarea schematică a tranzițiilor posibile pentru clusterul format din n monomeri. Numărul clusterilor cu dimensiunea respectivă se micşorează din cauza tranzițiilor n→m şi creşte datorită proceselor m→n, aceste transformări fiind reprezentate cu săgețile corespunzătoare [6].

Evoluția procesului este descrisă de funcția  $Z_n(t)$  care reprezintă soluția ecuației de bază și descrie dependența de timp a concentrației clusterilor de dimensiunea n, adică  $Z_n(t) \equiv n_n(t)/N(t)$ . Figura 1.3 reprezintă schematic modul cum un cluster cu dimensiunea n poate crește sau descrește. În particular, săgețile care pornesc de la dimensiunea n și sfârșesc pe m se referă la cantitatea  $f_{nm}(t)Z_n(t)$  corespunzătoare numărului de tranziții  $n \rightarrow m$  ale clusterului cu dimensiunea n într-o unitate de timp, raportate la numărul total de clusteri în sistem  $N(t) = \sum_{k=1}^{M} n_k(t)$ . Aici M este numărul total de monomeri constant într-un sistem închis,

iar  $n_k(t)$  este numărul de clusteri cu dimensiunea k în momentul de timp t. Astfel, concentrația clusterilor cu dimensiunea n se va micșora într-o unitate de timp cu mărimea:

$$\sum_{m=1}^{M} f_{nm}(t) Z_n(t) \,. \tag{1.20}$$

Săgețile care sfârșesc pe *n* ilustrează tranzițiile opuse  $m \rightarrow n$ . Datorită acestora,  $Z_n(t)$  crește într-o unitate de timp cu mărimea:

$$\sum_{m=1}^{M} f_{mn}(t) Z_m(t) .$$
(1.21)

Pe de altă parte, variația lui  $Z_n(t)$  într-o unitate de timp este echivalentă matematic cu derivata  $dZ_n(t)/dt$ , iar egalitatea dintre aceste două mărimi corespunde ecuației master a procesului într-un sistem închis [6]:

$$\frac{dZ_n(t)}{dt} = \sum_{m=1}^{M} \left[ f_{mn}(t) Z_m(t) - f_{nm}(t) Z_n(t) \right].$$
(1.22)

Ecuația (1.22) reprezintă un set de ecuații diferențiale de gradul întâi, care, în general, sunt neliniare datorită dependenței frecvențelor de tranziție de concentrația clusterilor  $Z_n(t)$ . Mărimile  $Z_n(t)$  și *M* satisfac ecuația [6]:

$$N(t)\sum_{n=1}^{M} nZ_{n}(t) = M , \qquad (1.23)$$

iar distribuția inițială a clusterilor  $Z_n(0)$  se consideră a fi cunoscută *a priori*.

Ţinând cont de cadrul general al problemei formulate mai sus, modelul Szilard este definit ca un caz particular al proceselor de tipul  $[Z_1] + [Z_n] \leftrightarrow [Z_{n+1}]$  cu frecvențele de tranziție independente de timp. Aceste procese au loc în special la etapa inițială de formare a clusterilor, atunci când probabilitatea de interacțiune pentru clusterii cu dimensiunile n = 2, 3, ... este foarte mică, deoarece concentrațiile lor sunt încă joase. Săgețile în Figura 1.4 reprezintă tranzițiile corespunzătoare  $n \rightarrow n + 1$  și  $n \rightarrow n-1$ . Notând  $f_n = f_{n,n+1}(t), f_{n-1} = f_{n-1,n}(t), g_n =$  $f_{n,n-1}(t), g_{n+1} = f_{n+1,n}(t),$  unde  $f_{n,m}(t) = 0$  pentru |n-m| > 1 și  $f_{n,m}(t) \neq 0$  doar pentru |n-m| = 1, dimensiunea clusterilor va varia în rezultatul tranzițiilor vecine și ecuația master (1.22) se va scrie astfel [6]:

$$\frac{dZ_n(t)}{dt} = f_{n-1}Z_{n-1}(t) - g_n Z_n(t) - f_n Z_n(t) + g_{n+1} Z_{n+1}(t), \qquad (1.24)$$

unde  $f_0 = 0$ ,  $g_1 = 0$  și  $Z_{M+1} = 0$ .

Condiția inițială pentru un sistem închis (M = const), când în momentul de timp t = 0 în sistem sunt doar monomeri cu concentrația  $Z_1$ , este  $Z_1(t=0) = 1$  și  $Z_n(0) = 0$  (n = 2, 3, ..., M). Totodată, pot fi aplicate două seturi diferite de condiții de frontieră pentru distribuția clusterilor



Fig. 1.4. Reprezentarea schematică a transformărilor posibile în cadrul modelului Szilard ale dimensiunii clusterului format din *n* monomeri [6].

la n = 1 și n = M. Primul set se bazează pe aproximația  $Z_1(t) \approx 1$  și  $Z_M(t) \equiv 0$ , astfel încât concentrația monomerilor se consideră a fi mult mai mare decât  $Z_n(t)$  pentru n = 2, 3, ..., M - 1și rămâne constantă pe durata întregului proces. Prin urmare, ecuația (1.24) se transformă aici într-un set de M-2 ecuații diferențiale liniare cu M-2 necunoscute  $Z_2(t), Z_3(t), ..., Z_{M-1}(t)$ . Cel de-al doilea set de condiții de frontieră constă din funcția dependentă de timp  $Z_1(t)$  și  $Z_M(t) \equiv 0$ , iar ecuației (1.24) îi va corespunde acum setul format din M - 1 ecuații diferențiale liniare omogene care se soluționează ca un caz particular al problemei precedente. Astfel este suficient să se examineze doar prima variantă a problemei – cazul condițiilor de frontieră constante.

Astfel, a fost cercetată evoluția concentrației clusterilor cu dimensiunea n pentru un număr arbitrar de particule în sistem și pentru diferite frecvențe de tranziție în cadrul modelului Szilard [7]. Pentru  $t \rightarrow 0$  funcțiile care aproximează analitic curbele obținute numeric variază conform  $t^{n-1}$ , indiferent de dimensiunea sistemului. Pentru clusterii mici ( $n \approx 5$ ) se poate constata existența unor evoluții liniare sau aproape liniare ale funcțiilor corespunzătoare în regim de timp scurt. Pentru aceste structuri echilibrul stabil se realizează mai rapid decât în cazul oricărui alt cluster de dimensiune mai mare (n > 5). Rezultatele pentru dimensiunea medie a clusterilor indică și faptul că relaxarea are loc către o valoare constantă care depinde de dimensiunea sistemului M, iar valoarea dată maximală tinde către (M-1)/2. Totodată, relaxarea sistemului devine mai rapidă în cazul unor clusteri prezenți inițial în sistem. Rezultatele obținute indică asupra importanței mecanismului de modificare a dimensiunii clusterilor, indiferent de condițiile inițiale și de frontieră folosite pentru a cerceta dinamica sistemului. Pentru limitele de timp  $t \rightarrow 0$  și  $t \rightarrow \infty$ , adică la etapele inițială și finală de evoluție a clusterilor, se consideră că dimensiunea acestor structuri variază în rezultatul anexării sau fragmentării unor monomeri individuali, deoarece concentrația relativ joasă a clusterilor la etapa inițială și existența unor structuri deja stabile și relativ imobile la etapa finală vor favoriza un astfel de proces de tip Szilard. La etapa avansată de formare a clusterilor,  $0 \ll t < \infty$ , sunt frecvente contactele dintre clusteri, deci și probabilitatea de coagulare a lor este mare. Astfel, contactele respective dintre clusteri de diferită dimensiune devin un element important al modelului în cadrul căruia se cercetează evoluția sistemului. La această etapă majoritatea monomerilor sunt deja anexați de către clusteri și atât concentrația clusterilor, cât și mobilitatea lor este relativ înaltă. În așa mod, un cluster de dimensiunea *n* poate crește nu doar în rezultatul anexării unui singur monomer, dar și în urma acestor procese mai complicate de fuziune. Prin urmare, deși modelul Szilard este o aproximație bună pentru studiul etapelor inițială și finală de evoluție a clusterilor, acest model este, de asemenea, aplicabil și întregului proces de evoluție.

În continuare a fost dezvoltat formalismul matematic al modelului Szilard pentru un sistem deschis, când monomeri sau clusteri pot intra în sistem, pentru cazul anexării preferențiale, pentru procesul de fuziune a clusterilor, propriu mai ales etapei intermediare de evoluție a lor etc., astfel încât a fost formulat un cadru mai general pentru studierea sistemelor complexe stocastice de tip cluster. Totodată, pentru un sistem presupus infinit de mare interacțiunea clusterilor poate fi neglijată, astfel încât este posibilă descrierea tranzițiilor de fază de ordinul întâi în cadrul teoriei clasice de cristalizare. Se obține un proces simultan de cristalizare și creștere independentă a clusterilor, cercetat, ca un caz particular, și în cadrul modelului Szilard. Astfel, se consideră că există o sursă infinită de monomeri sau particule libere. Pentru un sistem finit, însă, formarea și creșterea clusterilor este însoțită de un schimb reciproc de particule și acest scenariu este caracterizat de următoarele particularități: mai întâi în starea inițială omogenă are loc formarea embrionară a cristalitului într-un timp foarte scurt. Are loc o competiție între cele două stări de agregare, iar rolul fluctuațiilor stocastice este dominant în alegerea vectorului de evoluție a sistemului. Clusterii cu dimensiunile mai mari decât o valoare oarecare critică  $n > n^*$  cresc spontan, iar cei cu  $n < n^*$  își micșorează dimensiunea și dispar. Creșterea ulterioară a clusterilor stabili poate fi descrisă în mod determinist. La această etapă numărul clusterilor cu dimensiunea supracritică predomină și rata de cristalizare crește. Etapa finală, așanumita perioadă Ostwald, se va caracteriza printr-o creștere concurențială a clusterilor, care presupune micșorarea numărului de clusteri și creșterea dimensiunii lor medii [28]. La baza

acestor studii se află lucrările lui I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov [30] și C. Wagner [31]. Teoria clasică Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) descrie un sistem omogen sau eterogen (amestec binar) într-o regiune bifazică pe baza distribuției dimensiunii clusterilor care variază în rezultatul tranzițiilor monomerilor. Corelațiile dintre clusteri sunt neglijate. Conform teoriei LSW, există o funcție de distribuție universală a clusterilor, iar pentru densitatea clusterilor și dimensiunea medie a clusterilor se obține o dependență de timp exponențială generală. Universalitatea presupune aici o evoluție asimptotică independentă de particularitățile procesului inițial de cristalizare. S-a obținut, în particular, că dimensiunea critică a clusterului crește proporțională cu

 $t^{\frac{1}{3}}$ , iar numărul de clusteri la o etapă avansată descrește ca  $t^{-1}$  [32]. Pentru a reduce energia sa liberă, sistemul evoluează de la clusteri mici (cu curbură mare) către clusteri mari (cu curbură mică) în rezultatul dispariției primilor și anexării ulterioare a monomerilor la cei din urmă. Astfel, clusterii mici sunt anexați la cei mari, iar competiția respectivă se încheie cu apariția în sistem a unui singur megacluster. Deși cazurile limită au fost studiate satisfăcător, mult mai puțin se cunoaște despre evoluția completă a sistemului, de la apariția primelor centre sau nuclee de cristalizare până la etapa finală Ostwald. Inițial această problemă a fost studiată în aproximația câmpului mediu de către J.S. Langer și A.J. Schwartz [33], iar teoria ecuațiilor cinetice a stării metastabile pentru un sistem binar a fost ulterior dezvoltată de către M. Tokuyama și Y. Enomoto [34].

#### 1.3. Aprecieri asupra modelării parametrice a relaxării stocastice în sistemele eterogene

Descoperirea generării și extincției nucleelor de cristalizare la temperaturi foarte joase, descrisă în paragraful precedent al tezei, explorează un mod diferit de a cristaliza orice lichid care-i greu de cristalizat, deoarece până în prezent a fost frecvent recunoscut că doar așteptând o perioadă de timp mai îndelungată la unele temperaturi ar fi unicul mod de cristalizare a substanțelor. Astfel, generarea stocastică a nucleelor cristaline poate fi considerată doar un eveniment extrem de fluctuație a structurii de tip cluster. O altă fază lichidă cu o structură diferită de cea ordinară ar putea fi la fel generată într-o procedură similară, iar tranziția de fază lichid-lichid descoperită experimental în sistemele reale analizate în paragrafele precedente este strâns legată de acest fenomen.

Rolul unei stări intermediare metastabile în tranzițiile dintre două stări stabile induse de fluctuațiile de structură a fost analizat în cadrul modelelor cinetice cu unul sau doi parametri de ordine [4, 15], scopul principal fiind evidențierea condițiilor pentru care ratele de tranziție pot fi amplificate de prezența stării intermediare, atunci când forțele intermoleculare de interacțiune

sunt slabe și există doar o ordine apropiată în sistem. Aceasta corespunde situației când cristalizarea substanței se produce prin rearanjamentul moleculelor la interfața dintre clusteri, astfel încât procesul de creștere a lor are loc prin anexarea moleculelor fazei lichide de la frontiera cluster-lichid. În anumite condiții modelate cu ajutorul parametrilor de ordine, stările intermediare pot contribui esențial la cristalizarea substanțelor prin micșorarea barierei energiei libere, care ar putea fi de ordinul 100  $k_BT$  [35]. Astfel, procesul de formare a centrelor de cristalizare este asociat dinamicii unui set de parametri de ordine într-un câmp în prezența fluctuațiilor termice. În cadrul aproximației unui echilibru local, se presupune că câmpul respectiv al forțelor posedă structura derivatei funcției energiei libere de tip Landau, iar factorii de proporționalitate sunt coeficienții de difuzie, viscozitate etc. Vom limita, mai întâi, modelul la cazul unui singur parametru de ordine x și fie U(x) reprezintă potențialul efectiv. Evoluția parametrului x este descrisă de ecuația Langevin [36]:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} + F(t), \qquad (1.25)$$

unde F(t) este forța asociată fluctuațiilor termodinamice (așa-numitele "zgomote albe" sau fluctuații termice aleatorii sau stocastice), pentru care se respectă următoarele egalități [15]:

$$\langle F(t)\rangle = 0, \ \langle F(t)F(t')\rangle = q^2\delta(t-t').$$
(1.26)

Pentru a asigura consistența cu fizica statistică, relația de fluctuație-disipație trebuie satisfăcută, legând astfel dispersia fluctuației  $q^2$  cu coeficenții cinetici (de difuzie etc.) și la energia termică  $k_BT$ . În cadrul acestui model se consideră că, în dependență de condițiile de care se ține cont prin intermediul parametrilor de control, funcția U poate varia de la un potențial cu două gropi, în care minimele reprezintă fazele stabile lichidă (*L*1) și cristalină (*C*), la un potențial cu trei gropi, în care noul minim va reprezenta cea de-a doua stare lichidă metastabilă (*L*2). Acest scenariu de tranziție se dovedește a fi unul tipic în dinamica neliniară și corespunde efectului de tip catastrofă [37-44]. Un potențial de gradul șase după parametrul de ordine x și cu patru parametri de control ar descrie matematic complet procesul respectiv de relaxare. Din punct de vedere fizic, acești parametri descriu efectele, de exemplu, de asimetrie și de cuplare a sistemului la un câmp extern, fiind asociați, respectiv, termenului cubic și celui liniar după x din U(x). Ei îndeplinesc un rol important în legătură cu posibilitatea de a controla și, în special, de a optimiza rata de tranziție sub acțiunea, de exemplu, a câmpului extern.

În prezența fluctuațiilor starea lichidă stabilă comunică direct cu starea cristalină prin intermediul tranzițiilor prin starea intermediară instabilă. Există un mecanism intrinsec de amplificare a procesului de formare a centrelor de cristalizare la tranziția *Lichid*→*Solid* prin

prezența unei alte stări lichide intermediare. Aceste concluzii reprezintă esența modelului parametric generic care susține "modelul structurii de tip cluster" pentru sticle și lichide subrăcite formulat în paragrafele precedente, conform căruia sistemul respectiv ar poseda o structură formată din clusteri cu dimensiuni diferite și un grad diferit de aranjament al moleculelor constituente, astfel încât pot coexista și stările lichide sus-menționate.

În urma includerii separate a termenilor de asimetrie a sistemului și de acțiune a câmpului extern, a fost dezvoltat modelul parametric cu potențial cinetic format inițial dintr-un parametru de ordine și doi parametri de control pentru a studia rolul stării intermediare metastabile în cinetica tranzițiilor induse de fluctuații dintre starea inițială și cea finală [5]. Au fost cercetate cazurile care admit rezolvarea analitică a problemei: pentru potențialul cinetic cu coeficent de asimetrie ecuația master se reduce la o expresie de gradul patru față de parametrul de ordine care se soluționează prin metoda Decart-Euler și permite obținerea mai multor soluții care caracterizează scenariul bifurcațional de evoluție a sistemului, iar în cazul potențialului cinetic cu coeficent de cuplare la câmp extern problema poate fi rezolvată analitic pentru o valoare particulară realistă a parametrului de control respectiv. Însă, pentru a efectua o analiză completă a impactului câmpului extern asupra evoluției sistemului, problema dată a mai fost modelată numeric pe calculator și pentru alte valori ale parametrului de control respectiv. Caracteristicile principale ale modelului dezvoltat constau în faptul că acesta, fiind un model relativ simplu, poate genera numărul necesar de stări stabile, posedă un set de parametri de control cu ajutorul cărora pot fi modelate diferite scenarii de evoluție a sistemului, care, prin urmare, atribuie acestui model un grad mare de universalitate atât timp, cât parametrii de control respectivi sunt variați în conformitate cu scenarii realiste.

Astfel, odată cu creșterea asimetriei în sistem are loc creșterea stabilității stării lichide subrăcite și descreșterea stabilității stării cristaline sau, viceversa, descreșterea stabilității fazei lichide și creșterea stabilității fazei cristaline în funcție de semnul parametrului de control respectiv. Funcționala pentru energia liberă F posedă trei valori extreme care sunt asociate cu o stare cristalină și două faze lichide. Valorile maximă și minimă ale lui  $x_s$  corespund minimilor lui F, iar cea intermediară corespunde unei faze metastabile (când F are un minim local) [42]. Un experiment special referitor la observarea cristalizării fluctuante necesită date suplimentare despre relația variabilelor de stare și parametrului de ordine x, precum și determinarea liniilor binodale și spinodale pentru stabilirea regiunii metastabile cu tranziție de tipul lichid–lichid (a se vedea, de exemplu, [45] și alte referințe prezentate în articolul respectiv). Având în vedere că existența nucleelor a fost descoperită în unele experimente, dar nu și în altele, chiar și în aceleași condiții, germinarea ar putea avea o origine eterogenă: fără de originea necesară pentru a susține cristalizarea, un astfel de fenomen neordinar de generare și extincție a nucleelor de cristalizare nu ar putea fi observat. Pe de altă parte, studiul respectiv susține ideea că rolul originii este pentru a ajuta formarea centrelor de cristalizare printr-o fluctuație de structură și că realizarea fenomenului de generare si apoi de extinctie a nucleelor cristaline reflectă în esentă impactul structurii reale, de regulă eterogenă, și al relaxării sale în sticle și lichide subrăcite asupra stabilității nucleului. Un astfel de studiu este important pentru înțelegerea teoretică a formării centrelor de cristalizare ca un prim pas al întregului proces de cristalizare, precum și a structurii lichidului subrăcit și a relaxării sale structurale la temperaturi joase, fiind un argument forte în susținerea teoriei propuse cu privire la faptul că lichidul subrăcit posedă o structură eterogenă complexă de tip cluster. Mai putem menționa că impactul acțiunii câmpului extern constant asupra sistemului cu o stare intermediară metastabilă constă în reducerea stabilității ambelor stări stabile, iar, ca urmare, procesul stocastic de formare a nucleelor de cristalizare ar putea fi încetinit sau chiar oprit. În final, putem concluziona că modelul propus contribuie la soluționarea problemei privind formarea centrelor de cristalizare în substanțe unde deja a fost observată experimental existenta stărilor metastabile care fluctuează [1, 2, 20-24, 35, 45, 46], precum si la oferirea unor posibile soluții cu privire la dirijarea acestui proces stocastic neordinar.

#### 1.4. Aprecieri asupra modelării computaționale ABM a proceselor de cristalizare

În ultimii ani în literatura internațională de specialitate tot mai des este abordată noțiunea de *agent* și metodologia de *modelare bazată pe agent* (ABM – agent-based modelling). Agenții și sistemele multiagent reprezintă o nouă modalitate de analiză, modelare și implementare a sistemelor complexe. Viziunea bazată pe agenți oferă astăzi o gamă largă de instrumente, tehnici și paradigme cu un uriaș potențial de a îmbunătăți modul în care oamenii concep și utilizează tehnologia informațională. Conceptul de agent permite descrierea formală și construirea unor sisteme complexe. Agentul este o entitate complexă care are proprietăți ce-l deosebesc de un simplu program; agentul execută o serie de sarcini independente în favoarea utilizatorului, fără intervenția explicită a acestuia. De fapt, agentul este o stare a cărei acțiune nu are efecte secundare, este o entitate care execută o acțiune. Agentul este o reprezentare care produce anumite modificări în reprezentarea unui model. El este o unitate de procesare care operează în paralel cu alți agenți. Este un sistem complet de procesare a informației. Practic, din cele spuse mai sus se poate desprinde ideea că agentul este un întreg dotat cu o competență, care operează paralel și/sau în coordonare cu alți agenți [47].

În multe domenii, modelarea ABM concurează cu abordări bazate pe ecuații care identifică variabilele sistemului și evaluează sau integrează seturi de ecuații corespunzătoare acestor variabile. Ambele abordări simulează sistemul prin construirea modelului și executarea acestuia pe calculator. Diferenta este în forma modelului și cum acesta este executat. În modelarea ABM, modelul constă dintr-un set de agenți care încapsulează comportamentele diferiților agenți și execuția constă în emularea acestor comportamente. În modelarea bazată pe ecuații (EBM), modelul constă într-un set de ecuații și execuția constă în evaluarea acestora. Astfel, "simularea" este o noțiune generală care se aplică ambelor modele și care poate fi separată ca sens în emulare (bazată pe agent) și evaluare (bazată pe ecuații). ABM și EBM împart unele preocupări comune, însă diferă în două abordări: (1) relațiile fundamentale între entitățile pe care le modelează și (2) nivelul la care își focusează atenția [48, p.10-12]. Astfel, modelarea ABM își focusează atenția la micronivel, la nivel de agent (entitate sau particulă), starea sistemului fiind estimată din starea componentelor și a interacțiunilor (comportamentului) între aceastea, pe când modelarea EBM este preocupată de comportarea la nivel de sistem, starea acestuia fiind descrisă prin ecuații diferentiale ordinare (ODE). Ambele abordări recunosc faptul că lumea include două tipuri de entități: indivizi (agenți) și observabile, fiecare cu un aspect temporal.

Agenții sunt regiunile active delimitate ale domeniului. În unele domenii, limitele care delimitează agenții sunt fizice, ca atunci când studiem furnici, albine sau persoane. În alte domenii, limitele pot fi mai abstracte, ca în cazul aplicațiilor în economie, precum ar fi analiza dinamică a lanțurilor de aprovizionare, unde fiecare agent reprezintă un agent economic. În orice caz, limitele sunt de așa natură încât cei care sunt interesați în domeniul pot recunoaște entitățile ca fiind indivizi distincți. Adică, putem concepe precum că "regiunile active" au comportamente. Agenții "acționează" odată cu trecerea timpului.

Observabile sunt caracteristici masurabile ale interesului. Ele pot fi asociate fie agenților separați (de exemplu, viteza particulelor de gaz într-un vas) sau cu colectarea de agenți ca un tot întreg (presiunea gazului în vas). În general, valorile acestor observabile variază în timp. În ambele tipuri de modele, aceste observabile sunt reprezentate ca variabile care țin de sarcina modelului. Fiecare dintre aceste seturi de entități ne invită să exprimăm relațiile care le unifică și arată modul în care aceste relații prezic comportamentul în timp al sistemului global. Prima diferență fundamentală între ABM și EBM este în relațiile pe care se concentrează atenția. EBM începe cu un set de ecuații care exprimă relațiile dintre observabile. Evaluarea acestor ecuații generează evoluția observabilelor în timp. ABM incepe nu cu ecuații care se referă relațiilor între observabile, dar cu comportamente prin care agenții interacționează unul cu altul. Modelatorul începe prin reprezentarea comportamentului fiecărui agent, apoi le permite să interacționeze
liber. Relații directe între observabile sunt o ieșire a procesului, nu intrarea acestuia [48, p.10-26]. Combinarea acestor două abordări ar favoriza credibilitatea modelării bazate pe agent, pe de o parte, și ar contribui la înțelegerea comportamentului complex ce rezultă din interacțiunile în sistemele complexe, pe de altă parte.

Pentru a cunoște în practică modelarea ABM, am realizat un experiment virtual pentru a cerceta un sistem complex, precum ar fi procesul de formare a nucleelor de cristalizare care presupune utilizarea unor tehnici de modelare ABM. La nivelul comunității științifice internaționale, au fost dezvoltate o serie de produse informatice (softuri) care să facă posibile designul și testarea facilă a acestor modele. Una dintre aplicațiile cele mai populare, ale cărei biblioteci se dezvoltă foarte rapid, este aplicația NetLogo [49]. Astfel, am utilizat aplicația NetLogo pentru a simula procesul de solidificare a metalelor pentru diferite condiții inițiale, diferite valori ale parametrilor și am utilizat posibilitatea de a seta diferiți pereți ai vasului ca fiind izolatori termici (Figura 1.5).

În urma simulărilor multiple, realizate în anul 2009, am observat că durata procesului de solidificare fiind calculată în urma interacțiunilor între agenți, depinde (cantitativ) de toți acei parametri; mai mult ca atât, a fost observată o dependență a decurgerii procesului de solidificare



Fig.1.5. Rularea aplicației NetLogo cu utilizarea bibliotecii pentru simularea procesului de cristalizare. Valorile parametrilor de control:  $T_{init}=1600$  °C,  $T_{top}=1535$  °C (Fe),  $T_{cam}=20$  °C, Prezența particulelor 90%.

de forma vasului, pentru forme diferite a vaselor (precum ar fi forma cuasi-unidimensională), inclusiv am observa schimbări calitative în decurgerea experimentului. Adica, forma dependențelor temperatură-timp se dovedea a fi în concordanță cu cele cunoscute. Ulterior, am analizat diferite metode de fundamentare a modelelor ABM. Astfel, am constatat că mulți autori propun o fundamentare empirică sau probabilistică a modelelor ABM [50-54], cu referire la

domeniul exact de aplicație. În scopul de a cerceta aspectele microscopice ale modelelor stocastice, care pot fi comparate cu modelele computaționale bazate pe agenți, precum și de a stabili conexiunea dintre modelele ABM și procesele stocastice a fost propusă și dezvoltată fundamentarea matematică rezultată în baza comparației modelelor ABM cu modelul probabilistic, realizată în Capitolul 3 al tezei. Anterior s-a constatat, de către M.Oguni și F.Paladi, că extincția nucleelor metastabile este amplificată de efectul îmbătrânirii pentru o perioadă scurtă de timp în regiunea  $T_{g\alpha}$ . Procesul  $\beta$ , responsabil de rearanjarea moleculelor în regiunea dintre clusteri, ar putea controla evoluția formării centrelor de cristalizare ca urmare a existenței fluctuațiilor structurale la temperaturi cu mult sub  $T_{g\alpha}$ ; adică, este important rolul interfeței dintre cristaliți în micșorarea timpului mediu de tranziție. Acest fapt necesită un studiu suplimentar și va fi efectuat în teză în cadrul unei analize calitative realizate în cadrul modelului ABM.

Din cele expuse în Capitolul 1, *scopul tezei* este de a dezvolta teoria tranziției de fază de ordinul întâi pentru a modela procesul de cristalizare și a elucida proprietățile modelului matematic care descrie interacțiunea stocastică a agenților într-un sistem eterogen.

În acest context, *obiectivele* tezei rezidă în:

- 1. A dezvolta modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau pentru *r* parametri de ordine și *m* parametri de control;
- A aplica acest model la cercetarea procesului de nucleere în lichidele subrăcite, ca etapă inițială în procesul de cristalizare;
- A efectua analiza bifurcațională și de stabilitate pentru tranziția de fază în prezența unei stări intermediare în modelul cu unul și doi parametri de ordine și a examina rolul stării intermediare în cinetica tranzițiilor induse de fluctuații din starea inițială în cea finală;
- 4. A cerceta cinetica tranziției de fază, calculând timpul mediu de relaxare în prezența unei stări intermediare metastabile;
- 5. A cerceta impactul eterogenității şi a câmpului extern asupra tranziției de fază, determinând setul de valori ale parametrilor de control în corespundere cu datele experimentale, în cazurile când aceste date sunt reflectate în literatura ştiințifică de specialitate;
- A dezvolta teoria tranziţiilor de fază de ordinul întâi în lichide subrăcite pe baza conceptului de cluster şi a metodologiei ABM;

 A evidenția proprietățile modelului matematic respectiv, care descrie interacțiunea stocastică a agenților într-un sistem eterogen la modelarea computațional-probabilistică pe baza formulei pentru distribuția agenților în clusteri.

# 1.5. Concluzii la Capitolul 1

- 1. 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.
- Funcțiile termodinamice în starea metastabilă nu pot fi examinate ca o extrapolare analitică a celor din domeniul stabil, care corespunde doar stărilor de echilibru total ale substanței.
- 3. Pentru clusterii mici (n≈5) în cadrul modelului Szilard se poate constata existența unor evoluții liniare sau aproape liniare ale funcțiilor corespunzătoare în regim de timp scurt. Astfel, echilibrul stabil se realizează mai rapid decât în cazul clusterilor de dimensiune mai mare (n>5), când relaxarea se realizează către o valoare constantă care depinde de dimensiunea sistemului *M*, iar valoarea dată maximală tinde către (*M*−1)/2.
- Rezultatele din literatura de specialitate indică asupra importanţei mecanismului de modificare a dimensiunii clusterilor, indiferent de condiţiile iniţiale şi de frontieră folosite pentru a cerceta dinamica sistemului.
- 5. S-a constatat că modelul Szilard este o aproximație bună pentru studiul dinamicii proceselor de cristalizare pe baza noțiunii de cluster, dar este limitată de performanțele de calcul pentru sistemul de ecuații master. Această restricție se referă în egală măsură și la modelele computaționale de tip ABM.
- 6. Un model teoretic elaborat în baza unui set de parametri de control ar putea descrie tranziția de fază de ordinul întâi, fără restricții la compuşii pentru care tranziția de fază este cercetată experimental.
- 7. Creșterea asimetriei în sistem duce la creșterea stabilității stării lichide subrăcite şi la descreșterea stabilității stării cristaline sau, viceversa, în funcție de semnul parametrului de control respectiv. În teoria termodinamică aceasta corespunde funcționalei pentru energia liberă *F*, care posedă trei valori extreme ce pot fi asociate cu o stare cristalină şi două faze lichide.
- 8. În baza potențialului cinetic de tip Landau poate fi la fel dezvoltat modelul teoretic care ar permite și o cercetare riguroasă a stabilității stărilor la tranziția de fază pentru întregul

plan de variație a parametrilor de control. Modelul poate avea un grad mare de universalitate atât timp, cât parametrii de control respectivi sunt variați în conformitate cu scenarii realiste.

- 9. Având în vedere că în unele experimente existența nucleelor a fost descoperită, iar în altele nu, chiar şi în aceleaşi condiții, formarea cristaliților ar putea avea o origine eterogenă: fără de originea necesară pentru a susține cristalizarea nu ar putea fi observat un astfel de fenomen neordinar de generare şi extincție a nucleelor cristaline descoperite în lichidele subrăcite de *o*-benzilfenol, salol şi 2,2'-dihidroxibenzofenon.
- 10. În final, putem concluziona că modelele parametrice care urmează să fie dezvoltate în teză reprezintă o contribuție și la soluționarea problemei privind formarea centrelor de cristalizare în substanțe, unde deja a fost observată experimental existența stărilor metastabile care fluctuează, precum și la oferirea unor posibile soluții de perspectivă cu privire la dirijarea acestui proces stocastic neordinar.

# 2. CINETICA TRANZIȚIEI DE FAZĂ ÎN PREZENȚA UNEI STĂRI INTERMEDIARE ÎN MODELUL CU UN PARAMETRU DE ORDINE

Descrierea parametrică a tranzițiilor de fază de ordin întâi a fost realizată prin utilizarea metodelor analitice generale care implică analiza bifurcațională a soluțiilor ecuațiilor neliniare într-o formă analitică. Modelul include un parametru de ordine în potențial cinetic de tip Landau și a fost dezvoltat pentru a studia impactul atât al asimetriei, cât și al câmpului extern asupra tranziției de fază în prezența unei stări intermediare. Sunt prezentate soluțiile analitice generale, stabilitatea acestora și realizarea diferitelor scenarii ale tranzițiilor pe întreg plan parametric, care a fost divizat în trei și patru regiuni, acestea admit un număr diferit de soluții acceptabile fizic. A fost obținut timpul mediu al tranziției între starea stabilă lichidă și cea cristalină în regiunea de coexistență a două stări lichide. Rezultatele sunt analizate în comparație cu modelele generice ale dinamicii intrinsece de tranziție, când, ca caz particular, prezența eterogenității (clusterilor) în potențialul cinetic este dată de coeficientul unitar al asimetriei. În acest capitol a fost obținută și analizată reprezentarea asimptotică pentru întregul set al dependenței parametrice. Studiile prezentate în paragrafele 2.1-2.6 au post publicate în [55], rezultatele din 2.7.1 sunt publicare parțial în [56-58]. În lutimul paragraf a fost realizată o comparație a calculelor teoretice cu cele experimentale fiind observată o bună concordanță a acestora.

# 2.1. Introducere

Pentru a studia tranzițiile de fază în prezența unei stări intermediare metastabile a fost dezvoltat un model bazat pe potențial cinetic de tip Landau [4, 5, 15]. Aceste rezultate sunt relevante pentru studiile teoretice și experimentale recente ale fenomenului de nucleere a cristalelor în lichide subrăcite, precum și a cristalizării proteinelor. Fenomene de generare, dispăriție și re-generare a nucleelor de cristalizare în lichide subrăcite în stare de neechilibru au fost observate experimental în substanțele *o*-benzylphenol [2], salol (phenyl salicylate) [21] și 2,2'-dihydroxybenzophenone [1], după răcirea rapidă a lichidellor sub temperatura de solidificare (*glass transition temperature*)  $T_g$ , susține modelul de structură de tip cluster al sticlelor și lichidelor subrăcite [26]. În concordanță cu acest model rolul *eterogenității* în procesul de nucleere este de a spori generarea nucleelor de cristalizare ca clusteri ai stării noi. Recent, a fost demonstrat că modelul rețelelor continue aleatorii (*CRN - continuous random network*) ale structurii amorfe tetraedrale este în esență neomogenă și prezintă regiuni cu domenii de ordine

diferite, care este de așteptat să dispară dacă lichidul subrăcit este menținut la temperatură mai joasă de  $T_g$  [59]. În [5] a fost dezvoltat modelul cinetic general cu un parametru de ordine pentru studiul impactului asimetriei și al câmpului extern asupra tranziției de fază în prezența stării intermediare metastabile. Soluțiile analitice au fost obtinute în conformitate cu metoda Descartes-Euler de rezolvare a ecuațiilor polinomiale. În dependență de valorile parametrilor de control, potențialul poate avea un minim, două sau trei minime, și problema este abordată prin construcția diagramei de echilibru a fazelor. În general, caracteristicile generale ale scenariilor de tranziție pot fi descrise de un potențial de ordin șase care conține patru parametri de control asociați cuplării sistemului la un câmp extern, difuziei, asimetriei și viscozității. Deci, coeficienții de control sunt parte a potențialului efectiv descriind dinamica intrinsecă de tranziție bazată doar pe coeficienții de difuzie și viscozitate, precum și termenii liniar și cubic în parametrul de ordine asociati cuplării sistemului la un câmp extern si, respectiv, asimetriei sistemului. Când este definit un potențial de tip Landau ce posedă un singur parametru de ordine asociat fazei fluide și un set particular din trei parametri de control, s-ar putea evalua efectul asimetriei si al cuplării sistemului la un câmp extern în prezenta stării intermediare, dar nu poate fi studiat cantitativ procesul de bifurcație pentru întreg plan parametric.

Generarea și dispăriția nucleelor de cristalizare pot fi descrise ca rezultat al fluctuațiilor structurii de tip cluster, și rata de nucleere poate fi sporită prin prezența unei stări fluide intermediare. O altă stare lichidă de structură diferită de cea obișnuită poate fi generată printr-o procedură similară, și tranziția de fază lichid – lichid observată experimental în sisteme reale este strâns legată de acest fenomen [60-62]. La o temperatură finită, sistemul poate trece cu o anumită probabilitate în stare cu energie mai mare și, prin urmare, poate părăsi minimul local. Evidențiind domeniul de valori ale parametrilor de control pentru care creșterea sau reducerea ratei de nucleere pot fi observate, va fi posibilă realizarea unei analize vaste a rolului eterogenității și al câmpului extern în procesul de nucleere. Analiza stabilității și a bifurcației pentru asemenea sisteme pare a fi o modalitate puternică de analiză a proprietăților lor [63, 36], deoarece prezice ce fel de comportament se produce; adică, sistemul se află în stare de echilibru stabil sau acesta este într-o stare metastabilă, precum și domeniul din planul parametric pentru care acesta se produce. Scopul principal al acestui studiu este nu doar de a răspunde la întrebarea dacă modelele prezic o schimbare în natura soluțiilor, dar, de asemenea, de a studia cum dinamica modelului propus depinde de alegerea parametrilor de control.

#### 2.2. Cadrul teoretic general al modelului

Ecuația diferențială neliniară de ordin întâi, scrisă în forma

$$\frac{dx}{dt} = f(x;\alpha_1,\dots,\alpha_m) \tag{2.1}$$

stă la baza modeluli matematic al tranziției de fază discutată în capitolul respectiv, unde x și t sunt, respectiv, parametrul de ordine și timpul  $\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m$  sunt parametrii de control, funcția  $f(x; \alpha_1, ..., \alpha_m)$  fiind determinată de potențialul cinetic  $U(x; \alpha_1, ..., \alpha_m)$  prin relația  $f(x; \alpha_1, ..., \alpha_m) = -\frac{\partial U(x; \alpha_1, ..., \alpha_m)}{\partial x}$ . Astfel, pentru condițiile inițiale cunoscute, ecuația (2.1)

definește soluția  $x(t;\alpha_1,...,\alpha_m)$ , și stările staționare sunt determinate de ecuația  $\frac{dx}{dt} = 0$ . Prin urmare, vom putea scrie ecuația neliniară

$$f(x;\alpha_1,\ldots,\alpha_m) = 0, \tag{2.2}$$

care în final servește pentru a determina valorile de echilibru ale parametrului de ordine  $x_s$  untrun mod astfel în cât dependența  $x_s(\alpha_1,...,\alpha_m)$  să fie una implicită; deci, putem aplica teorema fundamentală în analiza matematică pentru funcțiile implicite [64]. În concordanță cu această teoremă, există o soluție unică  $x_s(\alpha_1,...,\alpha_m)$  pentru ecuația (2.2) în vecinătatea valorii fixate a parametrilor  $x_s^0$ ,  $\alpha_1^0,...,\alpha_m^0$ , pentru care  $f(x;\alpha_1,...,\alpha_m) = 0$  și  $\partial f(x;\alpha_1,...,\alpha_m)/\partial x \neq 0$ ; prin urmare, violarea unicității (bifurcația soluțiilor) apare pentru valorile parametrilor  $x_s, \alpha_1,...,\alpha_m$ 

$$f(x_s;\alpha_1,\ldots,\alpha_m) = 0, \ \partial f(x_s;\alpha_1,\ldots,\alpha_m)/\partial x = 0.$$
(2.3)

Prin excluderea din ecuația (2.3) a parametrului de ordine  $x_s$ , putem scrie dependența între parametrii de control sub forma

$$\Omega(\alpha_1, \dots, \alpha_m) = 0, \tag{2.4}$$

care corespund grafic cu diagrama soluțiilor staționare.

O preocupare deosebit de importantă din punct de vedere fizic este determinată de analiza stabilității soluțiilor staționare ale ecuației (2.2). Stabilitatea Lyapunov (a se vedea, de exemplu, [65]) pentru asemenea soluții ale ecuației (2.1), adică  $x_s(\alpha_1,...,\alpha_m)$ , este determinată de semnul  $\partial f(x_s;\alpha_1,...,\alpha_m)/\partial x$ . Prin urmare, soluțiile staționare stabile ale ecuației (2.1) sunt determinate conform expresiilor

$$f(x;\alpha_1,\ldots,\alpha_m) = 0, \ \frac{\partial f(x;\alpha_1,\ldots,\alpha_m)}{\partial x} < 0,$$
(2.5)

în timp ce soluțiile instabile sunt date prin relațiile

$$f(x;\alpha_1,\ldots,\alpha_m) = 0, \ \frac{\partial f(x;\alpha_1,\ldots,\alpha_m)}{\partial x} > 0.$$
(2.6)

Când derivatele în ecuațiile (2.5) și (2.6) tind către zero, aceasta înseamnă, în concordanță cu ecuația (2.3), că bifurcația soluțiilor staționare are loc sub condițiile respective și este necesară o analiză mai detaliată a stabilității.

Condițiile generale pentru stabilitatea soluțiilor staționare ale ecuațiilor (2.5) și (2.6), definite de potențialul cinetic  $U(x;\alpha_1,...,\alpha_m)$  în partea dreaptă a ecuației (2.1), iau forma

$$\frac{\partial U(x;\alpha_1,\dots,\alpha_m)}{\partial x} = 0, \ \frac{\partial^2 U(x;\alpha_1,\dots,\alpha_m)}{\partial x^2} > 0$$
(2.7)

pentru stările de echilibru stabile, și

$$\frac{\partial U(x;\alpha_1,\ldots,\alpha_m)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 U(x;\alpha_1,\ldots,\alpha_m)}{\partial x^2} < 0 \tag{2.8}$$

pentru cele instabile. Condițiile (2.7) și (2.8) au un sens fizic evident: potențialul cinetic pentru stările de echilibru stabil ia valorile unui minim (local), pe când pentru stările instabile – cele ale unui maxim (local).

Identificarea stărilor de echilibru stabile și instabile poate fi realizată eficient prin analiza diagramelor soluțiilor staționare  $x_s(\alpha_i)$  în planuri  $(x_s, \alpha_i)$  cu i = 1, 2, ..., m prin utilizarea derivatelor  $dx_s(\alpha_i)/d\alpha_i$ . Expresia acestor derivate este obținută în baza regulii de diferențiere pentru funcțiile definite implicit, și poate fi scrisă în forma

$$\frac{dx_s(\alpha_i)}{d\alpha_i} = -\frac{\partial f(x;\alpha_1,\dots,\alpha_m)/\partial \alpha_i}{\partial f(x;\alpha_1,\dots,\alpha_m)/\partial x}.$$
(2.9)

Astfel, rezultă că derivata în această ecuație tinde către infinit în punctele de bifurcație și pentru  $\partial f(x;\alpha_1,...\alpha_m)/\partial \alpha_i \neq 0$ . În același timp, în vecinătatea punctului de bifurcație schimbarea semnului pentru  $dx_s(\alpha_i)/d\alpha_i$  se poate produce doar prin schimbarea semnului la  $\partial f(x;\alpha_1,...\alpha_m)/\partial x$ , deoarece  $\partial f(x;\alpha_1,...\alpha_m)/\partial \alpha_i$  își păstrează semnul în vecinătatea acestor valori. Acest fapt, suplimentar criteriilor (2.5) și (2.6) ale stabilității stărilor de echilibru, face posibilă identificarea ariilor cu stări stabile și instabile în diagrama stărilor staționare  $x_s(\alpha_i)$ . Următoarea expresie se folosește în continuare pentru  $dx_s(\alpha_i)/d\alpha_i$ , când  $f(x;\alpha_1,...\alpha_m)$  este reprezentată prin potențialul cinetic în forma echivalentă

$$\frac{dx_s(\alpha_i)}{d\alpha_i} = -\frac{\partial^2 U(x;\alpha_1,\dots,\alpha_m)/\partial x \partial \alpha_i}{\partial^2 U(x;\alpha_1,\dots,\alpha_m)/\partial x^2} .$$
(2.10)

Calculele legate de analiza bifurcației și a stabilității soluțiilor staționare sunt date în detalii în paragraful următor, dedicat studiului tranziției de fază în prezența unei stări intermediare în baza unor potențiale cinetice specifice.

#### 2.3. Descrierea parametrică a tranzițiilor de fază

#### Dinamica de tranziție în prezența eterogenității

Potențialul cinetic  $U(x; \lambda, \mu, \xi)$  care implică un singur parametru de ordine *x* și coeficientul de asimetrie  $\xi$  are forma [55]:

$$U(x;\lambda,\mu,\xi) = -\lambda \frac{x^2}{2} + \xi \frac{x^3}{3} + \mu \frac{x^4}{4} + \frac{x^6}{6},$$
(2.11)

unde  $\lambda$  și  $\mu$  sunt parametri de control 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 find staționar în sens larg [66] și starea de echilibru a sistemului  $x_s$  descris de ecuația (2.11) 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 sa se poate schimba calitativ. Soluția trivială  $x_0=0$  satisface ecuația pentru orice valori ale parametrilor  $\lambda$ ,  $\mu$  și  $\xi$ ; alte patru soluții netriviale vor fi exprimate în termenii parametrilor de control calculați ca soluție a ecuației

$$F(x_s;\lambda,\mu,\xi) \equiv x_s^4 + \mu x_s^2 + \xi x_s - \lambda = 0.$$
(2.12)

Ecuația (2.12) poate fi considerată drept formă implicită a dependenței  $x_s(\lambda, \mu, \xi)$ . Această relație poate servi ca argument în vederea invariației ecuației (2.12), atât timp cât semnele variabilelor  $x_s$  și  $\xi$  se schimbă simultan  $x_s \rightarrow -x_s$  și  $\xi \rightarrow -\xi$ , avem  $x_s(\lambda, \mu, \xi) = -x_s(\lambda, \mu, -\xi)$ . În conformitate cu această ecuație, este suficient a utiliza doar valorile pozitive ale parametrilor  $\xi$  în analiza soluțiilor ecuației (2.12). Acesta este într-adevăr cazul când, pe baza teoremei fundamentale a analizei matematice pentru funcții implicite [64], dependența  $x_s(\lambda, \mu, \xi)$  este funcție unică a parametrilor  $\lambda$ ,  $\mu$  și  $\xi$  în vecinătate mică a valorii fixate a parametrilor  $x_s^0$ ,  $\lambda_0$ ,  $\mu_0$  și  $\xi_0$  pentru care  $\partial F/\partial x_s \neq 0$ . Astfel, valorile parametrilor pentru care singularitatea proprietăților sunt încălcate (ex.: are loc bifurcația soluției ecuației (2.12)) pot fi găsite utilizând condițiile

$$F(x_s;\lambda,\mu,\xi) = 0, \ \partial F(x_s;\lambda,\mu,\xi) / \partial x = 0.$$
(2.13)

Este necesar a sublinia că (2.13) nu este referită la forma funcțională specifică pentru dependența (2.12), dar reprezintă formularea generală a condițiilor pentru bifurcația soluției ecuației  $F(x_s; \lambda, \mu, \xi) = 0$  pentru funcțiile arbitrare  $F(x_s; \lambda, \mu, \xi)$  [67].

Prin întroducerea variabilei noi  $y = x_s \xi^{-\frac{1}{3}}$  ( $\xi \neq 0$ ) și a parametrilor noi  $\tilde{\lambda} = \lambda \xi^{-\frac{4}{3}}$  și  $\tilde{\mu} = \mu \xi^{-\frac{2}{3}}$ , ecuația (2.12) poate fi reprezentată ulterior, fără pierderi ale generalității, ca

$$\widetilde{F}(y;\widetilde{\lambda},\widetilde{\mu}) \equiv y^4 + \widetilde{\mu}y^2 + y - \widetilde{\lambda} = 0.$$
(2.14)

Menționăm că, spre deosebire de ecuația (2.12), aici sunt doar doi parametri de control -  $\tilde{\lambda}$ și  $\tilde{\mu}$ ; astfel, aceasta facilitează analiza ulterioară și raportarea soluțiilor ecuației (2.14). De asemenea, a fost considerat că  $\xi \neq 0$ ; deci, este necesar de a analiza suplimentar soluția ecuației (2.12) pentru  $\xi = 0$ . Condiția generală pentru bifurcația soluției (ecuația (2.13)) poate fi rescrisă pentru ecuația (2.14) ca

$$\widetilde{F}(y;\widetilde{\lambda},\widetilde{\mu}) = 0, \ \partial \widetilde{F}(y;\widetilde{\lambda},\widetilde{\mu}) / \partial y = 0.$$
(2.15)

Ținând cont de forma specifică a dependenței  $\tilde{F}(y; \tilde{\lambda}, \tilde{\mu})$  din ecuația (2.14), avem

$$y^{4} + \tilde{\mu}y^{2} + y - \tilde{\lambda} = 0, \ 4y^{3} + 2\tilde{\mu}y + 1 = 0.$$
 (2.16)

Reprezentăm soluția (2.16) rezolvată în raport cu parametrii  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$  ca

$$\widetilde{\lambda}(y) = -y^4 + \frac{1}{2}y, \ \widetilde{\mu}(y) = -2y^2 - \frac{1}{2y}, \ -\infty < y < \infty,$$
(2.17)

și vom considera ecuațiile (2.17) drept relație parametrică  $\Phi(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}) = 0$  între parametrii de control  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$ . Forma explicită a acestei dependențe poate fi obținută în principiu prin excluderea variabilei y din ecuația anterioară. Astfel, pentru toate valorile parametrilor  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$ , curbele  $\Phi(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}) = 0$  divizează planul parametric ( $\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}$ ) în mai multe regiuni. Pentru fiecare dintre ele obținem fie patru soluții reale, fie două soluții reale, fie pentru regiunea respectivă nu sunt soluții reale, ceea ce va defini un set netrivial de parametri ( $\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}$ ) pentru a reprezenta diagrama generală a bifurcațiilor pentru soluțiile stării stabile obținute pentru potențialul cinetic ce implică un singur parametru de ordine și coeficientul de asimetrie (2.11). În continuare trebuie să arătăm că relația parametrică (2.17) este descrisă grafic prin două curbe ce nu se intersectează. Să analizăm aceste ecuații mai întâi pentru valori negative  $-\infty < y < 0$  și să introducem un parametru nou pozitiv s=-y. În așa mod, putem rescrie ecuațiile (2.15) în forma

$$\tilde{\lambda}(s) = -s^4 - \frac{1}{2}s, \ \tilde{\mu}(s) = -2s^2 + \frac{1}{2s}, \ 0 < s < \infty.$$
(2.18)

Menționăm că, ca urmare a dependenței monotone a parametrului  $\tilde{\lambda}$  de variabila *s* în domeniul  $0 \le s < \infty$  există o singură funcție inversă  $s(\tilde{\lambda})$  care, fiind substituită în ecuația a doua din (2.18), rezultă într-o dependență unică  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  definită în intervalul  $-\infty < \tilde{\lambda} \le 0$ . Calculul direct al derivatelor  $d\tilde{\mu}/d\tilde{\lambda}$ , bazat pe regulile de calcul al derivatelor funcțiilor definite parametric, duce la expresia  $d\tilde{\mu}/d\tilde{\lambda} = 1/s^2 > 0$  și, astfel, dependența  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  reprezintă o funcție monoton crescătoare în domeniul de la  $-\infty$  la 0. Din ecuațiile (2.18) rezultă că  $\tilde{\lambda}(s) \rightarrow 0$  și  $\tilde{\mu}(s) \rightarrow \infty$  pentru  $s \rightarrow 0$ , precum și  $\tilde{\lambda}(s) \rightarrow -\infty$  și  $\tilde{\mu}(s) \rightarrow -\infty$  pentru  $s \rightarrow \infty$ , de unde obținem dependențele asimptotice  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \rightarrow \infty$  pentru  $\tilde{\lambda} \rightarrow 0$  și  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \rightarrow -\infty$  pentru  $\tilde{\lambda} \rightarrow -\infty$ . De asemenea, observăm că graficul acestei funcții intersectează axa  $\tilde{\lambda}$  în punctul  $\tilde{\lambda}_{+} = -\frac{3}{4\sqrt[3]{4}}$ , care corespunde valorii  $s_{+}^{(\lambda)} = 1/\sqrt[3]{4}$  determinate de condiția  $\tilde{\mu}(s) = 0$ . Pentru discuțiile ce urmează, ar fi comod de a introduce notația  $\Gamma_{02}$ - pentru direcția descrisă de definiția  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$ , care are reprezentarea parametrică de mai sus.

Vom introduce notația  $\Gamma_{24}$ - în cazul ecuațiai (2.17) pentru intervalul pozitiv  $0 < y < \infty$ . Această dependență  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$ , spre deosebire de cazul precedent, nu este unică, deoarece niciuna din relațiile  $\tilde{\lambda}(y)$  și  $\tilde{\mu}(y)$  nu este monotonă în intervalul  $0 < y < \infty$ . Conturul  $\Gamma_{24}$ , definit de relația (2.17), are un punct unghiular, care este determinat în baza condițiilor generale  $\dot{\lambda}(y) = 0$  și  $\dot{\mu}(y) = 0$  scrise sub forma

$$\frac{d\lambda(y)}{dy} = -4y^3 + \frac{1}{2} = 0, \ \frac{d\tilde{\mu}(y)}{dy} = \left(-4y^3 + \frac{1}{2}\right)/y^2 = 0.$$
(2.19)

Conform ecuației (2.19), conturul  $\Gamma_{24}$  are doar un punct unghiular determinat de valoarea  $y_* = 1/2$ ; astfel, din ecuațiile (2.17) avem  $\tilde{\lambda}_* = \tilde{\lambda}(y_*) = 3/16 = 0.1875$  și  $\tilde{\mu}_* = \tilde{\mu}(y_*) = -3/2 = -1.5$ , respectiv. Pentru intervalele  $0 < y \le y_*$  și  $y_* \le y < \infty$ , ținând cont

de expresia analitică a derivatelor (2.19) și  $d\tilde{\mu}/d\tilde{\lambda} = 1/y^2 > 0$ , conchidem că conturul  $\Gamma_{24}$ constă din două ramuri care se întâlnesc în punctul unghiular cu coordonatele  $(\tilde{\lambda}_*, \tilde{\mu}_*)$  și fiecare ramură este descrisă de o funcție monoton crescătoare. Ramurile superioară și inferioară ale acestui contur sunt descrise de ecuația (2.17), în timp ce parametrul y variază în intervalele  $0 < y \le y_*$  și  $y_* \le y < \infty$ , respectiv. Trebuie de menționat că, în conformitate cu aceste ecuații, avem  $\tilde{\lambda}(y) \rightarrow 0$  și  $\tilde{\mu}(y) \rightarrow -\infty$  când  $y \rightarrow 0$ ; astfel,  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \rightarrow -\infty$  când  $\tilde{\lambda} \rightarrow 0$ pentru ramura de contur corespunzătoare valorilor parametrului de ordine situate în intervalul  $0 < y \le y_*$ . Pentru valorile parametrului de ordine  $y_* \le y < \infty$  vom obține  $\tilde{\lambda}(y) \rightarrow -\infty$ și  $\tilde{\mu}(y) \rightarrow -\infty$  când  $y \rightarrow \infty$  și, prin urmare,  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \rightarrow -\infty$  când  $\tilde{\lambda} \rightarrow -\infty$  pentru cealaltă ramură a conturului.

# Dinamica de tranziție la cuplaj cu câmpul extern

Potențialul cinetic  $U(x; \lambda, \mu, \eta)$  care invocă un singur parametru de ordine x și coeficientul de cuplaj cu câmpul extern  $\eta$  are forma [55]:

$$U(x;\lambda,\mu,\eta) = \eta x - \lambda \frac{x^2}{2} + \mu \frac{x^4}{4} + \frac{x^6}{6} .$$
(2.20)

Utilizăm metoda descrisă în paragraful anterioar, stările staționare  $x_s$  ale sistemului dat de ecuația (2.18) satisfac ecuația

$$F(x_s;\lambda,\mu,\eta) \equiv x_s^5 + \mu x_s^3 - \lambda x_s + \eta = 0.$$

$$(2.21)$$

Ecuația (2.21) este considerată ulterior forma implicită a dependenței  $x_s(\lambda, \mu, \eta)$ . În vederea invarianței acestei ecuații, de asemenea se poate argumenta că în timp ce semnele variabilelor  $x_s$  și  $\eta$  se schimbă simultan, și anume:  $x_s \rightarrow -x_s$  și  $\eta \rightarrow -\eta$ , obținem  $x_s(\lambda, \mu, \eta) = -x_s(\lambda, \mu, -\eta)$ ; astfel, analizând soluțiile ecuației (2.21) este suficient de a opera doar cu valorile pozitive ale parametrului  $\eta$ . Vom considera dependența  $x_s(\lambda, \mu, \eta)$ . Astfel, bifurcația soluțiilor ecuației (2.21) poate fi găsită aplicând condițiile

$$F(x_s;\lambda,\mu,\eta) = 0, \ \partial F(x_s;\lambda,\mu,\eta)/\partial x = 0.$$
(2.22)

Ecuațiile (2.22) servesc drept formulare generală a condițiilor de bifurcare a soluțiilor ecuației  $F(x_s; \lambda, \mu, \eta) = 0$  pentru funcții arbitrare  $F(x_s; \lambda, \mu, \eta)$ , care nu sunt legate de forma funcțională specifică (2.21).

Să introducem o variabilă nouă  $y = x_s \eta^{-\frac{1}{5}}$  și, respectiv, parametrii noi  $\tilde{\lambda} = \lambda \eta^{-\frac{4}{5}}$  și  $\tilde{\mu} = \mu \eta^{-\frac{2}{5}}$ . Considerăm parametrul de control  $\eta$  ca fiind nenul ( $\eta \neq 0$ ). Ecuația (2.21), fără a pierde din generalitate, poate fi reprezentată ca

$$\widetilde{F}(y;\widetilde{\lambda},\widetilde{\mu}) \equiv y^5 + \widetilde{\mu}y^3 - \widetilde{\lambda}y + 1 = 0.$$
(2.23)

Aici vom avea doar doi parametri  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$ , ceea ce facilitează analiza ecuației (2.21). Pentru ecuația (2.23) putem rescrie condiția genereală de bifurcație a soluțiilor în forma (2.15) și, ținând cont de forma specifică a dependenței  $\tilde{F}(y; \tilde{\lambda}, \tilde{\mu})$ , obținem

$$y^{5} + \tilde{\mu} y^{3} - \tilde{\lambda} y + 1 = 0, \ 5y^{4} + 3\tilde{\mu} y^{2} - \tilde{\lambda} = 0.$$
 (2.24)

Ecuațiile (2.24), rezolvate în dependență de parametrii  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$ , i-au forma

$$\tilde{\lambda}(y) = -y^4 + \frac{3}{2y}, \quad \tilde{\mu}(y) = -2y^2 + \frac{1}{2y^3}, \quad -\infty < y < \infty.$$
(2.25)

Ecuațiile (2.25) sunt analizate drept relație parametrică  $\Psi(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}) = 0$  între parametrii de control  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$ . Forma explicită a acestei dependențe poate fi obținută, în principiu, prin excluderea variabilei y din aceste ecuații. Astfel, pentru toate valorile parametrilor  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$ , curbele  $\Psi(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}) = 0$  divizează planul parametric  $(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu})$  în regiuni, pentru fiecare din ele fiind fie cinci soluții reale, fie trei soluții reale sau doar o soluție reală a ecuației (2.23).

Relația parametrică (2.25) este descrisă grafic prin două curbe. S-ă analizăm mai întâi aceste ecuații pentru valorile pozitive y > 0, în domeniul dat de valori  $d\tilde{\lambda}/dy = -4y^3 - \frac{3}{2y^2} \neq 0$ ; deci, dependența  $\tilde{\lambda}(y)$  este o funcție monotonă și unica funcție inversă  $y(\tilde{\lambda})$  care, fiind substituită în ecuația a doua din (2.25), rezultă în dependență unică între parametrii de control  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$ . Derivata funcției  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  este  $d\tilde{\mu}/d\tilde{\lambda} = 1/y^2 > 0$  și, astfel, dependența  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  este funcție monoton crescătoare pe intervalul de la  $-\infty$  până la  $+\infty$ .  $+\infty$ . Să introducem notația  $\Gamma_1$ - pentru conturul definit de  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  pentru valori pozitive y > 0. Menționăm că pentru  $\tilde{\lambda}(y) \rightarrow \infty$  și  $\tilde{\mu}(y) \rightarrow \infty$  când  $y \rightarrow 0$ , la fel ca  $\tilde{\lambda}(y) \rightarrow -\infty$  și  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \rightarrow -\infty$  când  $y \rightarrow \infty$ ; aici obținem dependența asimptotică  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \rightarrow \infty$  pentru  $\tilde{\lambda} \rightarrow \infty$  și  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \rightarrow -\infty$  când  $\tilde{\lambda} \rightarrow -\infty$ , respectiv.

Pentru domeniul negativ de valori  $-\infty < y < 0$ , să introducem un parametru nou, pozitiv s = -y, și să rescriem ecuațiile (2.25) în formă nouă

$$\widetilde{\lambda}(s) = -s^4 - \frac{3}{2s}, \ \widetilde{\mu}(s) = -2s^2 - \frac{1}{2s^3}, \ 0 < s < \infty.$$
(2.26)

Dependența  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  definită de ecuațiile (2.26), spre deosebire de cazul precedent, nu este unică, deoarece niciuna din relațiile  $\tilde{\lambda}(y)$  și  $\tilde{\mu}(y)$  nu este monotonă pe intervalul  $0 < s < \infty$ . Punctele unghiulare ale conturului notat prin  $\Gamma_2$  sunt determinate pe baza condițiilor generale  $\dot{\tilde{\lambda}}(s) = 0$  și  $\dot{\tilde{\mu}}(s) = 0$  și pot fi descrise în forma

$$\frac{d\tilde{\lambda}(s)}{ds} = -4s^3 + \frac{3}{2s^2} = 0, \ \frac{d\tilde{\mu}(s)}{ds} = \left(-4s^3 + \frac{3}{2s^2}\right) / s^2 = 0.$$
(2.27)

Conform ecuației (2.27), acest contur are un singur punct unghiular determinat de valoarea  $s_* = \sqrt[5]{3/8} \approx 0.82$ , și în ecuațiile (2.26) obținem  $\tilde{\lambda}_* = \tilde{\lambda}(s_*) = -5\sqrt[5]{81/4}/4 \approx -2.28$  și  $\tilde{\mu}_* = \tilde{\mu}(s_*) = -5/\sqrt[5]{54} \approx -2.25$ , respectiv. Ținând cont de faptul că  $d\tilde{\mu}/d\tilde{\lambda} = 1/s^2 > 0$  în intervalele  $0 < s \le s_*$  și  $s_* \le s < \infty$ , conchidem că conturul  $\Gamma_2$  constă din două ramuri,  $\Gamma_{21}$  și  $\Gamma_{22}$ , care se întâlnesc în punctul unghiular cu coordonatele ( $\tilde{\lambda}_*, \tilde{\mu}_*$ ), și fiecare din ele este descrisă de câte o funcție monoton crescătoare. Mai trebuie de menționat că, în conformitate cu ecuațiile (2.26), avem  $\tilde{\lambda}(s) \to -\infty$  și  $\tilde{\mu}(s) \to -\infty$  când  $s \to 0$ ; astfel,  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \to -\infty$  când  $\tilde{\lambda} \to -\infty$  pentru ramura de contur corespunzătoare valorilor parametrului *s* în domeniul  $0 < s \le s_*$ . Pentru valorile parametrilor  $s_* \le s < \infty$  obținem iarăși  $\tilde{\lambda}(s) \to -\infty$  și  $\tilde{\mu}(s) \to -\infty$  când  $s \to \infty$  și, prin urmare, același comportament asimptotic  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \to -\infty$  când  $\tilde{\lambda} \to -\infty$  pentru a doua ramură a acestui contur.

# 2.4. Reprezentarea asimptotică a dependenței parametrice

Definirea parametrică (2.18) a funcției  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  prevede, de asemenea, o cale simplă de obținere a părții principale a reprezentării asimptotice pentru această funcție în cazul valorilor asimptotice ale parametrului  $\tilde{\lambda}$ ; altfel spus, celelalte părți ale acestor reprezentări asimptotice precise dispar pentru  $-\tilde{\lambda} \ll 1$  și  $-\tilde{\lambda} \gg 1$ . În cazul  $-\tilde{\lambda} \ll 1$ , să reprezentăm prima ecuație din (2.18) în forma  $s = -2(\tilde{\lambda} + s^4)$ . Aceasta poate fi tratată ca ecuație neliniară dependentă de parametrul  $s = \varphi(\tilde{\lambda}, s)$ , ale cărei soluții  $s(\tilde{\lambda})$  sunt funcții inverse ale dependenței liniare  $\tilde{\lambda}(s)$ . Poate fi utilizată metoda iterațiilor pentru rezolvarea ecuației neliniare, în conformitate cu care avem  $s_{n+1} = \varphi(\tilde{\lambda}, s_n)$  (n = 0, 1, 2, ...). Procesul iterativ converge la soluția exactă, și

anume:  $s(\tilde{\lambda}) = \lim_{n \to \infty} s_n(\tilde{\lambda})$ , dacă  $q \equiv \left| \frac{\partial \varphi(\tilde{\lambda}, s)}{\partial s} \right| < 1$ . În acest caz,  $q = 8s^3$ , și astfel convergența spre soluția exactă are loc în domeniul de valori  $0 \le s < 1/2$ . Considerăm drept aproximație inițială  $s_0(\tilde{\lambda}) = 0$ ; consecutiv obținem  $s_1(\tilde{\lambda}) = -2\tilde{\lambda}$ ,  $s_2(\tilde{\lambda}) = -2\tilde{\lambda} - 32\tilde{\lambda}^4$ , .... Creșterea ulterioară a iterațiilor duce doar la apariția termenilor de ordin mai mare fără a modifica primii doi termeni. Substituind această dependență  $s(\tilde{\lambda})$  în a doua ecuație din (2.18) și păstrând doar primii doi termeni, obținem  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -\frac{1}{\sqrt{2}} - 8\tilde{\lambda}^2$ . Termenul doi al reprezentării asimptotice tinde spre zero pentru  $-\tilde{\lambda} \ll 1$  și ajungem la reprezentarea asimptotică finală  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -\frac{1}{4\tilde{\lambda}}$ . Pentru cazul când  $-\tilde{\lambda} >> 1$ , prima ecuație din (2.18) o vom reprezenta într-o formă nouă:  $s = \varphi(\tilde{\lambda}, s) = \sqrt[4]{-\tilde{\lambda} - s/2}$ . Soluția ecuației trebuie căutată prin utilizarea aceleiași metode de iterații  $s_{n+1}(\tilde{\lambda}) = \sqrt[4]{-\tilde{\lambda} - s_n(\tilde{\lambda})/2}$  și drept aproximație inițială alegem  $s_0(\tilde{\lambda}) = \sqrt[4]{-\tilde{\lambda}}$ . La prima iterație obținem  $s_1(\tilde{\lambda}) = \sqrt[4]{-\tilde{\lambda} - \sqrt[4]{-\tilde{\lambda}}/2}$ , .... Deoarece condiția de convergență  $q \equiv \left| \frac{\partial \varphi(\bar{\lambda}, s)}{\partial s} \right| < 1$  în acest caz este satisfacută cu rezervă 0 considerabilă  $(q = \frac{1}{8} \frac{1}{\sqrt[4]{(-\tilde{\lambda} - s(\tilde{\lambda})/2)^3}} <<1), \text{ totdeuna trebuie să avem } s(\tilde{\lambda}) = \lim_{n \to \infty} s_n(\tilde{\lambda}). \text{ Putem scrie}$ espresia  $s_1(\tilde{\lambda}) \approx \sqrt[4]{-\tilde{\lambda} - \sqrt[4]{-\tilde{\lambda}}} \approx \sqrt[4]{-\tilde{\lambda}} - \frac{1}{4\sqrt{-\tilde{\lambda}}}$  în limita  $-\tilde{\lambda} >> 1$ , și substituirea acesteia în ecuația a doua din (2.16) duce la dependența asimptotică  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\tilde{\lambda}} + \frac{1}{2\sqrt[4]{-\tilde{\lambda}}}$ . Deoarece termenul doi în această dependență tinde către zero, obținem dependența asimptotică  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\tilde{\lambda}}$ . În fine, pentru ambele dependențe asimptotice, avem

$$\widetilde{\mu}(\widetilde{\lambda}) \approx -\frac{1}{4\widetilde{\lambda}} \ (-\widetilde{\lambda} <<1) \text{ si } \widetilde{\mu}(\widetilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\widetilde{\lambda}} \ (-\widetilde{\lambda} >>1), \tag{2.28}$$

unde termenii omiși tind către zero atunci când parametrul  $\tilde{\lambda}$  tinde către valoarea de limită.

Acum să ne întoarcem la analiza asimptotică  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  reprezentată în formă parametrică (2.17) pentru  $0 < y < \infty$ . Menționăm că în domeniul  $0 \le y < y_*$  dependența  $\tilde{\lambda}(y) = -y^4 + \frac{1}{2}y$  este monotonă și, prin urmare, relația inversă  $y(\tilde{\lambda})$  cu y(0) = 0 este unică pe acest interval; astfel, valorile mici ale parametrului  $\tilde{\lambda}$  corespund valorilor mici ale lui y. Pentru valori mici pozitive  $\tilde{\lambda} <<1$  trebuie de rescris prima ecuație din (2.15) sub forma  $y = 2(\tilde{\lambda} + y^4) = \chi(\tilde{\lambda}, y)$  și vom aplica iarăși metoda iterațiilor  $y_{n+1}(\tilde{\lambda}) = \chi(\tilde{\lambda}, y_n(\tilde{\lambda}))$ . Pe de altă parte, această ecuație poate fi reprezentată în forma  $y = \chi(\tilde{\lambda}, y) = \sqrt[4]{-\tilde{\lambda} + y/2}$  pentru  $-\tilde{\lambda} >>1$  și stabilim procesul iterativ corespunzător  $y_{n+1}(\tilde{\lambda}) = \sqrt[4]{-\tilde{\lambda} + y_n(\tilde{\lambda})/2}$ . Repetând argumentarea despre convergența acestui proces și calculele făcute prin analiza asimptotică a dependenței (2.16), obținem reprezentarea asimptotică

$$\widetilde{\mu}(\widetilde{\lambda}) \approx -\frac{1}{4\widetilde{\lambda}} - 4\widetilde{\lambda}^{2} \ (\widetilde{\lambda} <<1) \text{ si } \widetilde{\mu}(\widetilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\widetilde{\lambda}} - \frac{1}{\sqrt[4]{-\widetilde{\lambda}}} \ (-\widetilde{\lambda} >>1)$$
(2.29)

sau, deoarece termenul doi tinde către zero când parametrul  $\tilde{\lambda}$  tinde la limita sa, reprezentarea asimptotică poate fi scrisă în forma finală  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -\frac{1}{4\tilde{\lambda}}$  pentru  $-\tilde{\lambda} \ll 1$  și  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\tilde{\lambda}}$  pentru  $-\tilde{\lambda} \gg 1$ . La fel, în vecinătatea mică a punctului unghiular  $(\tilde{\lambda}_* = 3/16, \tilde{\mu}_* = -3/2)$ , al conturului  $\Gamma_{24}$ , pentru ramurile sale de sus și de jos  $\tilde{\mu}_1(\tilde{\lambda})$  și  $\tilde{\mu}_2(\tilde{\lambda})$ , respectiv, avem reprezentarea asimptotica

$$\widetilde{\mu}_{1,2}(\widetilde{\lambda}) \approx \widetilde{\mu}_* - 4(\widetilde{\lambda}_* - \widetilde{\lambda}) \pm \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2}{3} (\widetilde{\lambda}_* - \widetilde{\lambda})^3} + \dots,$$
(2.29a)

unde  $\widetilde{\lambda}_* - \widetilde{\lambda} << 1$ .

Să efectuăm acum analiza asimptotica  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  reprezentată în forma parametrică (2.25) pentru  $0 < y < \infty$  referitoare la conturul  $\Gamma_1$ . Analiza trebuie să o facem pentru valorile mici ale parametrului de control y (y <<1) și valorile mari ale acestuia (y >>1). În primul caz, notăm că valorile pozitive mari ale lui  $\tilde{\lambda}(y)$  și  $\tilde{\mu}(y)$  corespund valorilor mici ale lui y. Dependența  $\tilde{\lambda}(y)$  este monotonă, deci există relația inversă  $y(\tilde{\lambda})$  în forma  $y = \frac{3}{2(\tilde{\lambda} + y^4)} = \zeta(\tilde{\lambda}, y)$  și poate fi utilizată metoda iterațiilor  $y_{n+1}(\tilde{\lambda}) = \zeta(\tilde{\lambda}, y_n(\tilde{\lambda}))$  (n = 0, 1, 2, ...). Acest proces iterativ converge către soluția exactă  $y(\tilde{\lambda}) = \lim_{n \to \infty} y_n(\tilde{\lambda})$ , deoarece condiția necesară pentru convergență  $q = \left| \frac{\partial \zeta(\tilde{\lambda}, y)}{\partial y} \right| <1$  este satisfăcută și pentru cazul dat avem  $q = \frac{6y^3}{(\tilde{\lambda} + y^4)^2} \ll 1$  pentru  $y \ll 1$ . Alegând drept aproximație inițială  $y_0(\tilde{\lambda}) = 0$ , primim

consecutiv  $y_1(\tilde{\lambda}) = \frac{3}{2\tilde{\lambda}}$ ,  $y_2(\tilde{\lambda}) = \frac{3}{2(\tilde{\lambda} + y_1(\tilde{\lambda})^4)} \approx \frac{3}{2\tilde{\lambda}} - \left(\frac{3}{2}\right)^5 \frac{1}{\tilde{\lambda}^6}$ . Substituind această dependență asimptotică  $y(\tilde{\lambda})$  în a doua ecuație din (2.25) și păstrând primii doi termeni, obținem  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx \frac{4}{27} \tilde{\lambda}^3 - \frac{9}{4\tilde{\lambda}^2}$ ; deci, relația asimptotică este  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx \frac{4}{27} \tilde{\lambda}^3$  pentru  $\tilde{\lambda} >> 1$ , unde partea omisă tinde rapid către zero pentru  $\tilde{\lambda} \to \infty$ . Pe de altă parte, valorile absolute, mari ale parametrilor de control negativi  $\tilde{\lambda}(y)$  și  $\tilde{\mu}(y)$  corespund valorilor pozitive mari ale lui y, exemplu:  $-\tilde{\mu} >> 1$  și  $-\tilde{\lambda} >> 1$  pentru y >> 1. Reprezentăm  $\tilde{\lambda}(y)$  în forma  $y = \zeta(\tilde{\lambda}, y) = \sqrt[4]{\frac{3}{2y} - \tilde{\lambda}}$  și utilizând procesul iterativ  $y_{n+1}(\tilde{\lambda}) = \sqrt[4]{\frac{3}{2y_n(\tilde{\lambda})} - \tilde{\lambda}}$ , unde n = 0, 1, 2, ..., cu condiția de convergență  $q = \frac{3}{8} \frac{1}{\sqrt[4]{\left(\frac{3}{2y} - \tilde{\lambda}\right)^3}} \frac{1}{y^2} << 1$ , care este satisfăcută de o

bandă largă a valorilor y >>1; deci, procesul de convergență este foarte rapid și, drept rezultat, consecutiv obținem  $y_1(\tilde{\lambda}) = \sqrt[4]{-\tilde{\lambda}}$ ,  $y_2(\tilde{\lambda}) = \sqrt[4]{\frac{3}{2\sqrt[4]{-\tilde{\lambda}}} - \tilde{\lambda}} \approx \sqrt[4]{-\tilde{\lambda}} - \frac{3}{8\tilde{\lambda}}$ , când  $-\tilde{\lambda} >>1$  și aproximația inițială este  $y_0(\tilde{\lambda}) = \infty$ . Substituirea lui  $y_2(\tilde{\lambda})$  în ecuația a doua din (2.25) duce la dependența asimptotică  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\tilde{\lambda}} + \frac{2}{\sqrt[4]{-\tilde{\lambda}^3}}$  și forma sa simplificată  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\tilde{\lambda}}$  este identică cu ecuațiile asimptotice corespunzătoare (2.28) și (2.29), deoarece al doilea termen tinde către zero când  $\tilde{\lambda} \to -\infty$ . În final, ambele reprezentări asimptotice din (2.25) pentru  $0 < y < \infty$  pot fi scrise ca:

$$\widetilde{\mu}(\widetilde{\lambda}) \approx \frac{4}{27} \widetilde{\lambda}^3 \ (\widetilde{\lambda} >> 1) \text{ si } \widetilde{\mu}(\widetilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\widetilde{\lambda}} \ (-\widetilde{\lambda} >> 1).$$
(2.30)

Trebuie efectuată analiza asimptotică a lui  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  dat prin (2.26) pentru  $0 < s < \infty$ . Acum notăm că valorile negative mari pentru  $\tilde{\lambda}(s)$  și  $\tilde{\mu}(s)$ , exemplu:  $-\tilde{\lambda} >> 1$  și  $-\tilde{\mu} >> 1$  corespund ambelor domenii de valori, valorilor mici (s << 1) și valorilor mari (s >> 1) ale parametrului de ordine s pozitiv. De asemenea, conturul  $\Gamma_2$  are un singur punct unghiular  $s_* = \sqrt[5]{3/8}$ , deci

ramurile sale superioară și inferioară care se întrunesc în acest punct sunt notate prin  $\Gamma_{21}$  pentru  $0 < s \leq s_*$  și  $\Gamma_{22}$  pentru  $s_* \leq s < \infty$ , respectiv. În asemenea mod, analiza asimptotică a lui  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$ pentru s <<1 este reprezentată mai jos doar pentru conturul  $\Gamma_{21}$  și atunci analiza pentru s >>1este suficient de a fi facută în cazul conturului  $\Gamma_{22}$ . Dependența  $\tilde{\lambda}(s)$  (s <<1) poate fi reprezentată în formă echivalentă  $s = -\frac{3}{2(\tilde{\lambda} + s^4)} = \theta(\tilde{\lambda}, s)$ . Menționăm că această reprezentare diferă doar prin semn de relația similară  $\zeta(\tilde{\lambda}, y)$  pentru conturul  $\Gamma_1$  și, în conformitate cu aceasta, putem utiliza reprezentarea asimptotică obținută anterior. Ținând cont de semn, avem  $s_a(\tilde{\lambda}) \approx -\frac{3}{2} + \left(\frac{3}{2}\right)^5 \frac{1}{11}$  și  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx \frac{4}{2} \tilde{\lambda}^3 - \frac{27}{27}$ , unde  $-\tilde{\lambda} >>1$ . Reprezentarea asimptotică

$$s_2(\lambda) \approx -\frac{1}{2\lambda} + \left(\frac{1}{2}\right) \frac{1}{\lambda^6} \quad \text{si} \quad \tilde{\mu}(\lambda) \approx \frac{1}{27}\lambda^3 - \frac{1}{4\lambda^2} \text{, unde } -\lambda >>1. \text{ Representation assumptotical}$$

finală  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx \frac{1}{27} \tilde{\lambda}^3$  este identică cu prima ecuație din (2.30), deoarece partea omisă tinde către zero când  $\tilde{\lambda} \rightarrow -\infty$ . În cazul conturului  $\Gamma_{22}$  pentru s >> 1, dependența  $\tilde{\lambda}(s)$  poate fi reprezentată în forma  $s = \sqrt[4]{-\tilde{\lambda} - \frac{3}{2s}} = \theta(\tilde{\lambda}, s)$ . Procesul de iterație

$$s_{n+1}(\tilde{\lambda}) = \sqrt[4]{-\tilde{\lambda} - \frac{3}{2s_n(\tilde{\lambda})}} = \theta(\tilde{\lambda}, s_n) \quad (n = 0, 1, 2, ...) \text{ converge foarte repede spre soluția exactă,}$$

deoarece condiția necesară pentru convergență  $q = \frac{3}{8} \frac{1}{\sqrt[4]{\left(-\tilde{\lambda} - \frac{3}{2s}\right)^3}} \frac{1}{s^2} <<1$  este satisfăcută cu o

rezervă impunătoare, când s >> 1. Alegând drept aproximație inițială  $s_0(\tilde{\lambda}) = \infty$ , consecutiv avem  $s_1(\tilde{\lambda}) = \sqrt[4]{-\tilde{\lambda}}$ ,  $s_2(\tilde{\lambda}) = \sqrt[4]{-\tilde{\lambda} - \frac{3}{2\sqrt[4]{-\tilde{\lambda}}}} \approx \sqrt[4]{-\tilde{\lambda}} + \frac{3}{4\tilde{\lambda}}$   $(-\tilde{\lambda} >> 1)$ . Astfel relația

asimptotică respectivă este  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\tilde{\lambda}} - \frac{1}{\sqrt[4]{-\tilde{\lambda}^3}}$ , unde al doilea termen tinde către zero atunci când  $\tilde{\lambda} \to -\infty$ , deci pentru  $-\tilde{\lambda} \gg 1$  reprezentarea asimptotică finală devine  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\tilde{\lambda}}$  care este identică cu ecuațiile corespunzătoare din (2.28) și (2.30).

Pentru a realiza analiza asimptotică a relației  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  în vecinătatea mică a punctului unghiular  $(\tilde{\lambda}_*, \tilde{\mu}_*)$  al conturului  $\Gamma_2$ , unde valorile lui  $\tilde{\lambda}_*$  și  $\tilde{\mu}_*$  sunt definite de parametrul  $s_* = \sqrt[5]{3/8}$ , astfel  $\tilde{\lambda}_* \equiv \tilde{\lambda}(s_*) = -5\sqrt[5]{\frac{81}{4}}/4$  și  $\tilde{\mu}_* \equiv \tilde{\mu}(s_*) = -\frac{5}{\sqrt{54}}$ , menționăm că contururile  $\Gamma_{21}$  și  $\Gamma_{22}$  au o tangență comună în  $S_*$  care se caracterizează prin valoarea derivatei  $(d\tilde{\mu}/d\tilde{\lambda})_{s=s_*} = 1/s_*^2$ , sau  $(d\tilde{\mu}/d\tilde{\lambda})_{s=s_*} = \sqrt[5]{(8/3)^2} \approx 1.49$ . Să schimbăm variabila s prin  $s_* + \tau$  în dependența parametrică (2.24) pentru conturul  $\Gamma_2$  și să reprezentăm dependențele parametrice  $\tilde{\lambda}(s)$  și  $\tilde{\mu}(s)$  sub forma seriei de putere a variabilei noi  $\tau$ . Dependența lor asimptotică poate fi scrisă acum ca  $\tilde{\lambda}(\tau) \approx \tilde{\lambda}_* - \alpha_2 \tau^2 - \alpha_4 \tau^4 + \dots$  și  $\tilde{\mu}(\tau) \approx \tilde{\mu}_* - \beta_2 \tau^2 + \beta_3 \tau^3 + \dots$ , unde  $\alpha_2 = 15\sqrt[5]{(8/3)^3}/4$ ,  $\alpha_4 = 5$  și  $\beta_2 = 10$ ,  $\beta_3 = 40\sqrt[5]{8/3}/3$ , respectiv. Expresia pentru  $\tilde{\lambda}(\tau)$  poate fi reprezentată în formă

echivalentă 
$$\tau^2 = \frac{\tilde{\lambda}_* - \tilde{\lambda}}{\alpha_2} - \frac{\alpha_4}{\alpha_2}\tau^4 + \dots$$
, deci rădăcinile sunt  $\tau_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{\tilde{\lambda}_* - \tilde{\lambda}}{\alpha_2} - \frac{\alpha_4}{\alpha_2}\tau^4 + \dots}$ , sau

$$\tau_{1,2} = \pm \varepsilon(\tilde{\lambda}, \tau) \text{ Deoarece } q \equiv \left| \frac{\partial \varepsilon(\tilde{\lambda}, \tau)}{\partial \tau} \right| \text{ si, respectiv, } q = \frac{2\alpha_4}{\alpha_2} \frac{\tau^3}{\sqrt{\frac{\tilde{\lambda}_* - \tilde{\lambda}}{\alpha_2} - \frac{\alpha_4}{\alpha_2}\tau^4 + \dots}} <<1 \text{ când}$$

 $\tau \ll 1, \text{ putem defini procesul iterativ } \tau_{n+1}(\tilde{\lambda}) = \varepsilon(\tilde{\lambda}, \tau_n(\tilde{\lambda})) \text{ pentru a găsi dependența explicită}$   $\tau(\tilde{\lambda}). \text{ Astfel, alegând aproximația inițială } \tau_{1,2}^{(0)}(\tilde{\lambda}) = 0, \text{ succesiv obținem aproximațiile}$  $\tau_{1,2}^{(1)}(\tilde{\lambda}) = \pm \sqrt{\frac{\tilde{\lambda}_* - \tilde{\lambda}}{\alpha_2}}, \tau_{1,2}^{(2)}(\tilde{\lambda}) = \pm \sqrt{\frac{\tilde{\lambda}_* - \tilde{\lambda}}{\alpha_2} - \frac{\alpha_4}{\alpha_2} \frac{(\tilde{\lambda}_* - \tilde{\lambda})^2}{\alpha_2^2}} \approx \pm \sqrt{\frac{\tilde{\lambda}_* - \tilde{\lambda}}{\alpha_2}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha_4}{\alpha_2^2} (\tilde{\lambda}_* - \tilde{\lambda}) + \dots\right).$ 

Substituția acestei reprezentări asimptotice pentru  $\tau(\tilde{\lambda})$  în dependența parametrică anterioară  $\tilde{\mu}(\tau)$  duce la reprezentarea asimptotică în vecinătatea mică a punctului unghiular  $S_*$  al conturului  $\Gamma_2$ , adică:  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx \tilde{\mu}_* - \sqrt[5]{\left(\frac{8}{3}\right)^2} (\tilde{\lambda}_* - \tilde{\lambda}) \pm \frac{8}{3\sqrt{15}} \sqrt[10]{\left(\frac{8}{3}\right)^3} (\tilde{\lambda}_* - \tilde{\lambda})^{\frac{3}{2}} + \dots$  Putem concluie ace devie achilibre se întrunese în unul în punctul unghiular și, asempnee *hifureatiei* 

conchide că două echilibre se întrunesc în unul în punctul unghiular și, asemenea *bifurcației tangențiale*, pot fi interpretate drept extindere subită a fazelor.

#### 2.5. Analiza stabilității stărilor staționare

#### Stabilitatea sistemului descris de un potențial cinetic asimetric

Să revenim la o analiză mai detaliată a stărilor staționare pentru sistemul caracterizat de un potențial cinetic asimetric (2.11) în termenii stabilității acestora. În acest scop, se cere de a aplica condițiile generale de stabilitate (2.7) și (2.8) ținând cont de ecuația (2.11) pentru potențialul cinetic. Drept rezultat, concludem că stările staționare stabile sunt descrise de relațiile:

$$(-\lambda + \xi x_s + \mu x_s^2 + x_s^4) x_s = 0, \ -\lambda + 2\xi x_s + 3\mu x_s^2 + 5x_s^4 > 0,$$
(2.31)

iar cele instabile sunt descrise precum urmează:

$$(-\lambda + \xi x_s + \mu x_s^2 + x_s^4) x_s = 0 \quad \text{si} \quad -\lambda + 2\xi x_s + 3\mu x_s^2 + 5x_s^4 < 0.$$
(2.32)

Mai întâi, menționăm că, precum rezultă din ecuațiile (2.31) și (2.32), stabilitatea stării staționare nule  $x_s = 0$  nu depinde de parametrii de control  $\xi$  și  $\mu$  și este determinată doar de semnul parametrului de control  $\lambda$ . Astfel, în conformitate cu eceste ecuații, starea  $x_s = 0$  este stabilă pentru valorile negative  $\lambda$ , pe când pentru cele pozitive este instabilă.

Vom analiza în continuare stările staționare  $x_s \neq 0$ ; în acest scop, vom scrie ecuațiile (2.31) și (2.32) corespunzător:

$$-\lambda + \xi x_s + \mu x_s^2 + x_s^4 = 0, \quad -\lambda + 2\xi x_s + 3\mu x_s^2 + 5x_s^4 > 0.$$
(2.33)

pentru stările stabile și

$$-\lambda + \xi x_s + \mu x_s^2 + x_s^4 = 0, \ -\lambda + 2\xi x_s + 3\mu x_s^2 + 5x_s^4 < 0$$
(2.34)

pentru cele instabile. Condițiile de stabilitate (2.33) și (2.34) pot fi scrise în formă mai explicită prin excluderea parametrului  $\lambda$ . Deci, stările netriviale de echilibru stabile sunt descrise de relațiile

$$\xi + 2\mu x_s + 4x_s^3 > 0 \text{ pentru } x_s > 0 \text{ si } \xi + 2\mu x_s + 4x_s^3 < 0 \text{ pentru } x_s < 0, \qquad (2.35)$$

și stările instabile pot fi descrise conform expresiilor

$$\xi + 2\mu x_s + 4x_s^3 < 0 \text{ pentru } x_s > 0 \text{ si } \xi + 2\mu x_s + 4x_s^3 > 0 \text{ pentru } x_s < 0.$$
(2.36)

Relațiile (2.35) și (2.36) implică ca frontierele de separare a regiunilor ce conțin strări staționare stabile și instabile să fie definite de

$$\xi + 2\mu x_s + 4x_s^3 = 0 \tag{2.37}$$

sau, ținând cont de variabilele  $y = x_s \xi^{-\frac{1}{3}}$  și  $\tilde{\mu} = \mu \xi^{-\frac{2}{3}}$  introduse în 2.3.1, această ecuație capătă forma

$$y^{3} + \frac{\tilde{\mu}}{2}y + \frac{1}{4} = 0.$$
 (2.38)

Spre deosebire de ecuația (2.37), ecuația (2.38) depinde doar de un parametru. Astfel, dependența  $y(\tilde{\mu})$  a rădăcinilor reale ale ecuației ce conține parametrul  $\tilde{\mu}$  este determinată de ecuația (2.38). Menționăm că graficele acestor curbe nu intersectează axa  $\tilde{\mu}$ , deoarece partea stângă a acestei ecuații nu sjunge în zero pentru y = 0; astfel, curbele  $y(\tilde{\mu})$  aparțin complet fie semiplanului superior, fie celui inferior al planului parametric  $(y, \tilde{\mu})$ . Bifurcația soluțiilor ecuației (2.38), în corespondență cu condițiile generale (2.3), se produce atunci când punctele parametrilor sunt definite de sistemul de ecuații  $y^3 + \frac{\tilde{\mu}}{2}y + \frac{1}{4} = 0$  și  $3y^2 + \frac{\tilde{\mu}}{2} = 0$ , de unde se pot obține valorile de bifurcare  $y_* = \frac{1}{2}$  și  $\tilde{\mu}_* = -\frac{3}{2}$ . Drept rezultat, concludem că există doar o

soluție reală  $y(\tilde{\mu})$  pentru  $\tilde{\mu} > \tilde{\mu}_*$  și trei soluții reale pentru  $\tilde{\mu} < \tilde{\mu}_*$ .

Reprezentarea grafică a dependenței  $y(\tilde{\mu})$  definită de ecuația (2.38) este prezentată în Figura 2.1. Aici se poate vedea că contururile  $\Gamma_1$ , situat în jumătate de jos a planului, și  $\tilde{\mu}$  - în jumătatea de sus, divizează planul parametric ( $\tilde{\mu}, y$ ) în trei regiuni:  $D_1^-$  care cuprinde suprafața sub curba  $\Gamma_1$ ,  $D_2^+$  reprezintă regiunea situată între curbele  $\Gamma_1$  și  $\tilde{\mu}$ , și  $D_3^-$  este cuprinsă în interiorul conturul  $\tilde{\mu}$ .



Fig. 2.1. Analiza stabilității stărilor staționare în prezența eterogenității. Contururile  $\Gamma_1$  și  $\Gamma_2$  divizează planul parametric ( $\tilde{\mu}, y$ ) în trei domenii:  $D_1^-$ ,  $D_2^+$ , și  $D_3^-$ .

În cadrul fiecărei regiuni, partea stângă a ecuației (2.38) pentru toate punctele din aceste domenii ia valorile de același semn. Deoarece această expresie ia valoare pozitivă în origine, atunci ea este pozitivă pe întreg domeniul  $D_2^+$ . Aceasta implică faptul că partea stângă a ecuației (2.38) în regiunile  $D_1^-$  și  $D_3^-$  poate lua doar valori negative. Presupunem că conturul  $\Gamma_1$  este descris de relația  $y_1(\tilde{\mu})$  și  $\tilde{\mu}$  - de cele două dependențe  $y_2(\tilde{\mu})$  și  $y_3(\tilde{\mu})$ , corespunzător. Prin aceasta, dependența  $y_1(\tilde{\mu})$  descrie ramura inferioară a curbei și  $y_3(\tilde{\mu})$  ramura superioară. Reprezentarea asimptotică pentru aceste dependențe pentru valorile parametrului  $|\tilde{\mu}| >> 1$  poate fi scrisă precum urmează:

$$\Gamma_1: y_1(\tilde{\mu}) \approx -\frac{1}{2\tilde{\mu}}, \quad \tilde{\mu} >> 1, \quad y_1(\tilde{\mu}) \approx -\sqrt{-\frac{\tilde{\mu}}{2}}, \quad -\tilde{\mu} >> 1; \quad (2.39)$$

$$\Gamma_2: y_2(\tilde{\mu}) \approx -\frac{1}{2\tilde{\mu}}, \quad -\tilde{\mu} >> 1, \quad y_3(\tilde{\mu}) \approx \sqrt{-\frac{\tilde{\mu}}{2}}, \quad -\tilde{\mu} >> 1.$$
(2.40)

# Stabilitatea sistemului în prezența câmpului extern constant

În cazul tranzițiilor de fază care au loc în prezența unui câmp extern, potențialul cinetic este descris prin ecuația (2.20) și condițiile generale de stabilitate a stărilor staționare (2.7) și (2.8) în cazul acestui potențial sunt descrise de relațiile

$$\eta - \lambda x_s + \mu x_s^3 + x_s^5 = 0, \ -\lambda + 3\mu x_s^2 + 5x_s^4 > 0$$
(2.41)

pentru stările stabile de echilibru și, cele instabile fiind descrise după cum urmează:

$$\eta - \lambda x_s + \mu x_s^3 + x_s^5 = 0, \ -\lambda + 3\mu x_s^2 + 5x_s^4 < 0.$$
(2.42)

Soluționând egalitățile respective în raport cu parametrul  $\lambda$  și substituind expresia obținută în inegalitățile (2.41) și (2.42), ajungem la reprezentarea condițiilor de stabilitate a stărilor de echilibru în forma

$$-\eta + 2\mu x_s^3 + 4x_s^5 > 0, \ x_s > 0, \ -\eta + 2\mu x_s^3 + 4x_s^5 < 0, \ x_s < 0$$
(2.43)

pentru stările stabile și

$$-\eta + 2\mu x_s^3 + 4x_s^5 < 0, \ x_s > 0, \ -\eta + 2\mu x_s^3 + 4x_s^5 > 0, \ x_s < 0$$
(2.44)

pentru cele instabile. Deci, relațiile de mai sus implică ca frontiera ce separă regiunile cu stări staționare stabile de cele instabile să fie definită prin

$$-\eta + 2\mu x_s^3 + 4x_s^5 = 0. ag{2.45}$$

Ținând cont de variabilele  $y = x_s \eta^{-\frac{1}{5}}$  și  $\tilde{\mu} = \mu \eta^{-\frac{2}{5}}$  introduse în 2.3.2, ecuația (2.45) poate fi rescrisă în forma dependenței de un singur parametru

$$y^{5} + \frac{\tilde{\mu}}{2} y^{3} - \frac{1}{4} = 0.$$
(2.46)

Dependența  $y(\tilde{\mu})$  al rădăcinilor reale ale ecuației ce conține parametrul  $\tilde{\mu}$  este determinată de ecuația (2.46). Iarăși menționăm faptul că graficul acestor curbe nu intersectează axa  $\tilde{\mu}$ , deoarece partea stângă a ecuației (2.46) nu poate fi redusă la zero pentru y = 0, deci curbele  $y(\tilde{\mu})$  aparțin în întregime fie jumătății superioare, fie celei inferioare a planului parametric

 $(\tilde{\mu}, y)$ . În baza condiției generale (2.3), bifurcația soluțiilor ecuației are loc atunci când valorile parametrilor sunt definite de sistemul de ecuații  $y^5 + \frac{\tilde{\mu}}{2}y^3 - \frac{1}{4} = 0$  și  $5y^4 + \frac{3\tilde{\mu}}{2}y^2 = 0$ . Astfel, obținem valorile de bifurcație pentru parametrii  $y_* = -5\sqrt{\frac{3}{8}}$  și  $\tilde{\mu}_* = -\frac{5}{5\sqrt{54}}$ . Graficile dependențelor  $y(\tilde{\mu})$  definite de ecuația (2.46) sunt prezentate în Figura 2.2. Se poate vedea că



Fig. 2.2. Analiza stabilității stărilor staționare la cuplarea cu un câmp extern. Contururile  $\Gamma_1$ și  $\tilde{\mu}$  divizează planul parametric ( $\tilde{\mu}, y$ ) în trei domenii:  $D_1^+, D_2^-$ , și  $D_3^+$ .

contururile  $\Gamma_1$ , situat în semiplanul superior, și  $\tilde{\mu}$  - în semiplanul inferior, divizează planul parametric ( $\tilde{\mu}, y$ ) în trei regiuni:  $D_1^+$  se întinde mai sus de conturul  $\Gamma_1$ ,  $D_2^-$  reprezintă regiunea cuprinsă între  $\Gamma_1$  și  $\tilde{\mu}$  și  $D_3^+$  - regiunea cuprinsă în interiorul conturului  $\tilde{\mu}$ . În cadrul fiecărei regiuni, valoarea din partea stângă a ecuației (2.46), pentru toate punctele din domeniile respective, va avea același semn. Deoarece expresia ia valori negative în origine, valorile negative vor fi înregistrate pe întreg domeniul  $D_2^-$ . Partea stângă a ecuației va lua doar valori pozitive pentru domeniile  $D_1^+$  și  $D_3^+$ . Presupunem că conturul  $\Gamma_1$  corespunde dependenței  $y_1(\tilde{\mu})$  și conturul  $\tilde{\mu}$  corespunde dependențelor  $y_2(\tilde{\mu})$  și  $y_3(\tilde{\mu})$ . 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  $|\tilde{\mu}| >>1$  sunt:

$$\Gamma_1: y_1(\tilde{\mu}) \approx \sqrt[3]{\frac{1}{2\tilde{\mu}}}, \quad \tilde{\mu} >> 1, \quad y_1(\tilde{\mu}) \approx \sqrt{-\frac{\tilde{\mu}}{2}}, \quad -\tilde{\mu} >> 1; \quad (2.47)$$

$$\Gamma_2: y_2(\tilde{\mu}) \approx -\sqrt[3]{-\frac{1}{2\tilde{\mu}}}, \quad -\tilde{\mu} >> 1, \quad y_3(\tilde{\mu}) \approx -\sqrt{-\frac{\tilde{\mu}}{2}}, \quad -\tilde{\mu} >> 1.$$
(2.48)

#### 2.6. Rezultate numerice și discuții

#### Impactul asimetriei asupra tranziției de fază

În Figura 2.3 este prezentată dependența parametrică  $\Phi(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}) = 0$  între parametrii de control  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$  definiți de ecuațiile (2.17) în domeniul de valori ale parametrului de ordine  $-2 \le y \le 2$ . În această figură este ușor de urmărit evoluția acestei relații parametrice în dependență de setul de parametri de control  $(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu})$ . Astfel, ca rezultat al analizelor, conchidem că contururile  $\Gamma_{02}$  și  $\Gamma_{24}$  separă planul parametric  $(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu})$  în trei regiuni, notate prin  $D_0$ ,  $D_2$ , și  $D_4$ . Regiunea  $D_0$  din partea de sus conține valori ale parametrilor pentru care ecuația (2.14) nu are soluții reale. Domeniul  $D_2$  reprezintă domeniul de valori ale parametrilor, pentru care sunt două soluții fizic acceptabile și este situat pe partea dreaptă a Figurii 2.3, precum și în aria îngustă între contururile  $\Gamma_{02}$  și  $\Gamma_{24}$ . Domeniul cu patru soluții reale este  $D_4$  situat în partea de jos a conturului  $\Gamma_{02}$ . Conturul  $\Gamma_{02}$  intersectează axa  $\tilde{\lambda}$  în punctul  $\tilde{\lambda}_+ = -\frac{3}{4\sqrt[3]{4}} \approx -0.47$  care corespunde valorii  $y_+^{(\lambda)} = -1/\sqrt[3]{4} \approx -0.63$ . Ramura superioară a conturului  $\Gamma_{02}$  intersectează axa  $\tilde{\mu}$  la  $\tilde{\mu}_+ = -\frac{3}{\sqrt[3]{4}} \approx -1.89$ , care corespunde valorii  $y_+^{(\mu)} = 1/\sqrt[3]{2} \approx 0.79$ .

Cum a fost arătat în paragraful 2.5, valorile mici pozitive ale parametrului  $\tilde{\lambda}$  corespund valorilor mici pozitive pentru y în domeniul  $0 \le y < y_*$ , unde punctul unghiular  $y_* = 1/2$  și reprezentarea asimptotică corespunzătoare este  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -\frac{1}{4\tilde{\lambda}}$  pentru  $\tilde{\lambda} \ll 1$  pozitiv. Ecuația  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\tilde{\lambda}}$  pentru  $-\tilde{\lambda} \gg 1$  reprezintă dependența asimptotică pentru ambele cazuri: a)  $y > y_*$  pozitiv (ramura superioară  $\tilde{\mu}_1(\tilde{\lambda})$  a conturului  $\Gamma_{02}$ ) și b) valorile absolute mari pentru y negativ (ramura inferioară a conturului  $\Gamma_{02}$ ), și anume: |y| >> 1, care este reprezentată în Figura 2.3 prin linie întreruptă. De asemenea, valorile negative mici ale lui  $\tilde{\lambda}(y)$  și valorile pozitive mari ale lui  $\tilde{\mu}(y)$  în continuarea conturului  $\Gamma_{24}$  corespund valorii absolute mici a parametrului de ordine negativ y. Reprezentarea asimptotică corespunzătoare este  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -\frac{1}{4\tilde{\lambda}}$  pentru valorile  $-\tilde{\lambda} \ll 1$ .

Pentru a identifica domeniile  $D_0$ ,  $D_2$ , și  $D_4$ , este suficient a stabili numărul soluțiilor în doar un punct arbitrar pentru fiecare domeniu prin selectarea setului de parametri  $(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu})$ , care sunt cele mai convenabile pentru această analiză. Mai întâi, calculele simple pot fi efectuate pentru valoarea zero a parametrilor de control, altfel spus, punctul respectiv va fi originea sistemului de coordonate a planului parametric  $\tilde{\lambda} = 0$  și  $\tilde{\mu} = 0$ . Pentru aceste valori ale parametrilor ecuația (2.14) este scrisă sub forma  $\tilde{F}(y;0,0) = y^4 + y = 0$ , care are doar două soluții reale  $y_1=0$  și  $y_2=-1$ ; astfel, rezultă că pentru toate valorile parametrilor  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$  aparținând acestui deomeniu ( spațiul situat între contururile  $\Gamma_{02}$  și  $\Gamma_{02}$ ) ecuația (2.14) are doar două soluții distincte, acceptabile fizic. Prin urmare, notăm regiunea prin D<sub>2</sub>. Să stăbilim numărul soluțiilor în regiunea stângă a conturului  $\Gamma_{02}$ . În acest scop, analizăm numărul soluțiilor ecuației (2.14) pentru valorile parametrilor aparținând domeniului  $D_0$  din Figura 2.3, de exemplu  $\tilde{\lambda} = -1$  și  $\tilde{\mu} = 0$ . În acest caz, obținem  $\tilde{F}(y;-1,0) = y^4 + y + 1 = 0$ . Deoarece derivata a doua  $\tilde{F}''(y;-1,0)$  este pozitivă și egală cu  $12y^2$ , această funcție este convexă și astfel are doar un punct extrem (minim) pentru  $y_{\min} = -1/\sqrt[3]{4}$ , care este egal cu  $\tilde{F}_{\min} = 1 - 3/4\sqrt[3]{4} > 0$ . Deci, am obținut  $\tilde{F}(y; -1, 0) \ge \tilde{F}_{\min} > 0$ , iar ecuația  $\tilde{F}(y; -1, 0) = 0$  nu are soluții reale pentru orice valori ale parametrilor  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$  ce aparțin acestui domeniu. Astfel, ecuația (2.14) nu are soluții acceptabile fizic și domeniul din partea superioară a Figura 2.3 este notat prin  $D_0$  corespunzător. În sfârșit, să analizăm numărul soluțiilor reale ale ecuației (2.14) pentru domeniul de valori ale parametrilor delimitat de conturul  $\Gamma_{02}$ . Selectăm punctul cu coordonatele  $\tilde{\lambda} = 0$  și  $\tilde{\mu} = -3$  ca punct specific al acestei regiuni. Ecuația (2.14) ia forma  $\tilde{F}(y;0,-3) = y^4 - 3y^2 + y = 0$  pentru acest set al parametrilor și are patru soluții reale: y=0 și trei soluții reale ale ecuației  $y^3 - 3y + 1 = 0$ . Astfel, pentru toate valorile parametrilor  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$  în regiunea delimitată de conturul  $\Gamma_{02}$  (și notat prin  $D_4$ ), ecuația (2.14) are patru soluții reale.

Să menționăm cazul particular, și anume: pentru  $\xi=1$ . Ținând cont de  $y = x_s \xi^{-\frac{1}{3}}$ ,  $\tilde{\lambda} = \lambda \xi^{-\frac{4}{3}}$ , și  $\tilde{\mu} = \mu \xi^{-\frac{2}{3}}$  pentru  $\xi \neq 0$ , ne întoarcem la valorile vechi ale parametrilor de ordine și control  $x_s = y$ ,  $\lambda = \tilde{\lambda}$ , și  $\mu = \tilde{\mu}$  și reutilizăm rezultatele reprezentate prin diagrama de bifurcație a soluțiilor stărilor stabile versus  $\lambda$ , și anume: dependența parametrului de ordine  $x_s$  de



Fig. 2.3. Dependența parametrică  $\Phi(\tilde{\lambda}(y), \tilde{\mu}(y))$  pentru  $-2 \le y \le 2$ . Contururile  $\Gamma_{02}$  și  $\Gamma_{24}$  divizează planul parametric în domeniile  $D_0, D_2$ , și  $D_4$ . Liniile întrerupte reprezintă dependențele asimptotice  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  când  $-\tilde{\lambda} >>1$ .

parametrului de control  $\lambda$  în domeniul de valori  $\lambda \in [-4, 4]$ , pentru  $\mu = -2$  și  $\xi = 1$  [55]. În domeniul de valori  $\tilde{\lambda} \in [-2, 0.2]$ , precum este arătat în Figura 2.3 pentru  $\tilde{\mu} = \mu = -2$ , este indicată tranziția de la regiunea  $D_2$  către regiunea  $D_4$ , și iarăși către regiunea  $D_2$ , respectiv de la dreapta spre stânga. Cu toate acestea, pentru  $\xi = 2\sqrt{2}$  și  $\mu = -2$ , care corespund în Figura 2.3 pentru  $\tilde{\mu} = -1$ , este doar o tranziție de la domeniul  $D_0$  către domeniu  $D_2$  pentru întreg intervalul de valori  $\tilde{\lambda}$ .

Precum se mai poate vedea din Figura 2.4(a), cea mai joasă ramură negativă și cea mai înaltă ramură pozitivă sunt asociate lichidului *L*1 și fazei cristaline *C*. Ramura  $x_0=0$  pentru  $\lambda < 0$ corespunde unei noi faze fluide *L*2, diferite de *L*1 [4, 5, 55]. Ramurile *L*1, *C*, și *L*2 ( $\lambda < 0$ ) corespund minimului potențialului de tip Landau  $U(x; \lambda, \mu, \xi)$ , pe când celelalte rămase sunt instabile și corespund maximelor. Să studiem în continuare stabilitatea soluțiilor stărilor staționare  $x_s(\lambda)$  reprezentate prin diagrama de bifurcație (Figura 2.4) și aplicând condițiile generale pentru stările stabile și instabile, ecuațiile (2.7) și (2.8) respectiv, precum și ecuația (2.10) pentru derivata parametrului de ordine. În acest caz particular al dinamicii de tranziție în prezența eterogenității, setul parametrilor de control  $\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m$  este reprezentat de o singură variabilă  $\alpha_1 = \lambda$ . Prin prezenta, condițiile (2.7) și (2.8) își păstrează forma și ecuația (2.10) devine

$$\frac{dx_s}{d\lambda} = -\frac{\partial^2 U(x;\lambda,\vec{\alpha}_0)/\partial x \partial \lambda}{\partial^2 U(x;\lambda,\vec{\alpha}_0)/\partial x^2},$$
(2.49)

unde  $\vec{\alpha}_0 = (\alpha_2, \alpha_3, ..., \alpha_m)$  este un set de valori fixate ale parametrului. Pentru potențialul cinetic  $U(x; \lambda, \vec{\alpha}_0)$  care implică un singur parametru de ordine și coeficientul de asimetrie  $\xi$ 



Fig. 2.4. Diagrama de bifurcație pentru soluțiile staționare  $x_s$  ale ecuațiilor (a)  $F(x_s; \lambda, \mu, \xi) = 0$  și (b)  $F(x_s; \lambda, \mu, \eta) = 0$  versus  $\lambda$ . Linniile continue în (a) și (b) reprezintă cazul dinamicii intrinsece de tranziție ( $\xi = \eta = 0$ ). Curbele întreruptă și punctată în (a), întreruptă, punctată și întreruptă și punctată în (b) corespund potențialului cinetic ce implică un efect adițional de asimetrie prin  $\xi = \pm 1$  și  $\pm 2\sqrt{2}$ , precum și valorile coeficientului de cuplare la un câmp extern  $\eta = (2/5)^{5/2}$ ,  $(2/3)^{5/2}$ , și  $4\sqrt{2}$ , respectiv. Valoarea parametrului  $\mu = -2$ . *C*, *L*1 și *L*2 reprezintă, corespunzător, faza cristalină și două faze lichide.

definit de ecuația (2.11), putem scrie  $\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial \lambda} = -x_s$ ; deci, avem  $\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial \lambda} < 0$  pentru  $x_s > 0$  și  $\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial \lambda} > 0$ pentru  $x_s < 0$ . Putem conclude că  $\frac{\partial^2 U(x; \lambda, \xi_0, \mu_0)}{\partial x^2} > 0$ în regiunea valorilor pozitive  $x_s > 0$ pentru dependențele  $x_s(\lambda)$ , unde  $\frac{dx_s}{d\lambda} > 0$ , și aceste stări de echilibru sunt stabile, în timp ce stările de echilibru instabile sunt date de  $\frac{\partial^2 U(x; \lambda, \xi_0, \mu_0)}{\partial x^2} < 0$  în regiunile cu  $\frac{dx_s}{d\lambda} < 0$ . Prin analogie ajungem la concluzia că stările de echilibru sunt instabile pentru valorile negative  $x_s$  în regiunile  $x_s(\lambda)$  pentru care  $\frac{dx_s}{d\lambda} > 0$ , iar pentru  $\frac{dx_s}{d\lambda} < 0$  aceste stări devin stabile.

#### Impactul câmpului extern continuu asupra tranziției de fază

În Figura 2.5 este arătată dependența parametrica  $\Psi(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}) = 0$  între parametrii de control  $\tilde{\lambda}$ și  $\tilde{\mu}$  definiți de ecuațiile (2.25) în domeniul de valori ale parametrului de ordine  $0.2 \le |y| \le 2$ . Rezultatele analitice ale comportamentului asimptotic pentru |y| <<1 și |y| >>1 au fost prezentate în paragraful 2.5. Aici am obținut că contururile  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{21}$  și  $\Gamma_{22}$  ce separă planul parametric ( $\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}$ ) în patru regiuni notate prin  $D_1, D_{31}, D_{32}, și D_5$ . Astfel, domeniul  $D_1$  este caracterizat de o singură soluție reală a ecuației (2.23), fiind situat în partea de sus a Figurii 2.5. Domeniile  $D_{31}$  și  $D_{32}$  sunt caracterizate de câte trei soluții distincte acceptabile fizic:  $D_{31}$  este situat în partea dreaptă a figurii și  $D_{32} -$ în domeniul îngust delimitat de contururile  $\Gamma_{22}, \Gamma_{21}$  și  $\Gamma_1$ . În domeniul  $D_5$ , situat în partea de jos între contururile  $\Gamma_1$  și  $\Gamma_{21}$ , există cinci soluții reale pentru ecuația (2.23). Punctul de intersecție între aceste contururi are coordonatele ( $\tilde{\lambda}_{int} \approx -2.87$ ,  $\tilde{\mu}_{int} \approx -3.79$ ) și corespund parametrului de ordine  $y_{int}^+ \approx 1.41$  pentru valorile pozitive ale lui y și  $y_{int}^- \approx -0.54$  pentru  $-\infty < y < 0$ . Dependența asimptotică  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx -2\sqrt{-\tilde{\lambda}}$  (y>>1 și s>>1, unde s=-y) este prezentată în figură prin linie întreruptă. Pe de altă parte, valorile mari pozitive ale lui  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$  în continuarea conturului  $\Gamma_1$  corespund valorilor mici ale lui y și reprezentarea asimptotică a acestora este  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx \frac{4}{27} \tilde{\lambda}^3$  pentru  $\tilde{\lambda} >>1$ . Ecuația  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda}) \approx \frac{4}{27} \tilde{\lambda}^3$  reprezintă dependența asimptotică în cazul  $s \ll 1$  pentru valori negative mari ale parametrilor  $\tilde{\lambda}$  și  $\tilde{\mu}$  în continuarea conturului  $\Gamma_{21}$ .

Să determinăm numărul soluțiilor reale ale ecuației (2.23) pentru orice set de parametri ( $\tilde{\lambda}$ ,  $\tilde{\mu}$ ) din fiecare regiune cu scopul de a identifica aceste domenii. Când  $\tilde{\lambda} = 0$  și  $\tilde{\mu} = 0$ , ecuația devine  $y^5 + 1 = 0$ , și aici este identificată doar o soluție reală (domeniul  $D_1$ ). Ecuația  $y^5 + \tilde{\mu} y^3 + 1 = 0$  are trei soluții reale, când  $\tilde{\lambda} = 0$  și  $\tilde{\mu} < \tilde{\mu}_+$  (domeniul  $D_{31}$ ). Conturul  $\Gamma_1$  intersectează ambele axe  $\tilde{\mu}$  și  $\tilde{\lambda}$  în punctele de intersecție  $\tilde{\mu}_+ = -5/\sqrt[5]{108} \approx -1.96$  și  $\tilde{\lambda}_+ = \frac{5}{2\sqrt[5]{8}} \approx 1.65$  care corespund pentru  $y_+^{(\mu)} = \sqrt[5]{3/2} \approx 1.08$  și  $y_+^{(\lambda)} = 1/\sqrt[5]{4} \approx 0.76$ , respectiv.



Fig. 2.5. Dependența parametrică  $\Psi(\tilde{\lambda}, \tilde{\mu}) = 0$  pentru  $0.2 \le |y| \le 2$  (2.25). Contururile  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{21}$ , și  $\Gamma_{22}$  divizează planul parametric în regiunile  $D_1$ ,  $D_{31}$ ,  $D_{32}$ , și  $D_5$ . Linia întreruptă reprezintă dependența asimptotică  $\tilde{\mu}(\tilde{\lambda})$  atunci când  $-\tilde{\lambda} >>1$ .

Mai sunt două domenii cu trei soluții distincte acceptabile fizic în domeniul îngust între contururile  $\Gamma_{22}$ ,  $\Gamma_{21}$  și  $\Gamma_1$  (doemniul  $D_{32}$ ), precum și cinci soluții reale ale ecuației (2.23) între contururile  $\Gamma_1$  și  $\Gamma_{21}$  (domeniul  $D_5$ ) pentru orice set al parametrilor de control ( $\tilde{\lambda}$ ,  $\tilde{\mu}$ ) din domeniile respective. Tinând cont de notațiile  $y = x_s \eta^{-\frac{1}{5}}$ ,  $\tilde{\lambda} = \lambda \eta^{-\frac{4}{5}}$  și  $\tilde{\mu} = \mu \eta^{-\frac{2}{5}}$  pentru  $\eta \neq 0$ , acum ne întoarcem la parametrii inițiali  $x_s$ ,  $\lambda$ , și  $\mu$ . Această problemă a fost soluționată anterior doar în caz particular, când parametrii de control sunt proporționali  $(\eta \sim \lambda)$  [5, 55]. În Figura 2.4(b) este prezentată diagrama de bifurcație a stărilor staționare ca soluții ale ecuației  $F(x_s; \lambda, \mu, \eta) = 0$ versus  $\lambda$ , de exemplu: dependența parametrului de ordine  $x_s$  de parametrului de control  $\lambda$  în domeniul de valori  $\lambda \in [-5, 5]$ , și pentru  $\mu = -2$  și  $\eta = (2/5)^{5/2}$ ,  $\eta = (2/3)^{5/2}$  și  $\eta = 2\sqrt{2}$ , care corespund în Figura 2.5 cu  $\tilde{\mu} = -5$ , -3 și -1, respectiv. Menționăm trei scenarii de tranziții diferite pe întreg plan parametric. Pentru  $\tilde{\mu} = -1$  este o singură tranziție între  $D_1$  și  $D_{31}$ . În Figura 2.5 pentru  $\tilde{\mu} = -3$  este prezentă tranziția de la domeniul  $D_1$  către domeniul  $D_{32}$ , iarăși către domeniul  $D_1$  și mai apoi către domeniul  $D_{31}$ , de la stânga spre dreapta, respectiv. Pentru  $\tilde{\mu} = -5$ are loc tranziția din domeniul  $D_1$  în domeniul  $D_{32}$ , apoi în domeniul  $D_5$ , și, în final, către domeniul  $D_{31}$  de la stânga spre dreapta, respectiv. Menționăm că stabilitatea ambelor stări, lichidă L1 și cristalină C, descrește în timp ce crește valoarea  $\eta$  a coeficientului de cuplaj cu câmpul extern.

Revenind la analiza stabilității soluțiilor staționare reprezentată grafic prin diagrama de bifurcație (Figura 2.4(b)), să urmărim metoda descrisă în ultima secțiune a paragrafului 2.5. Potențialul cinetic  $U(x; \lambda, \mu, \eta)$  acum este definit de ecuația (2.20), dar se poate scrie din nou  $\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial \lambda} = -x_s$  care coincide cu reprezentarea analogică a potențialului definit de ecuația (2.11). Respectiv, toate argumentările și concluziile obținute anterior pentru analiza stabilității stărilor staționare reprezentate de Figura 2.4(a) sunt valide și în cazul dinamicii de tranziție în prezența câmpului extern.

#### Dinamica de tranziție sub efectul fluctuațiilor termice

Deoarece tranziția de la starea L1 la starea C are loc prin intermediul unei stări intermediare L2, procesul global al tranziției poate fi reprezentat schematic după cum urmează:

$$L1 \Leftrightarrow L2 \rightarrow C,$$
  
 $k_2$ 

unde starea *C* este tratată ca barieră de absorbție și  $k_i$ ,  $i = \overline{1,3}$  sunt date de ecuația generală pentru ratele de tranziție [36]:

$$k_{i} = \frac{1}{2\pi} \left( -U''(x_{\min}) U''(x_{\max}) \right)^{1/2} \exp\left[ \frac{-\Delta U_{i}}{(q^{2}/2)} \right].$$
(2.50)

Aici U'' este derivata secundă a potențialului U(x) pentru ecuațiile (2.11) și (2.20), și barierele de potențial  $\Delta U_i = U(x_{\text{max}}) - U(x_{\text{min}})$ , în cazul în care  $x_{\text{min}}$  este valoarea lui x asociată minimului U(x),  $x_{\text{max}}$  corespunde valorii maxime pentru U(x), separând acest minim de referință de la un al doilea minim adiacent  $x'_{\text{min}}$ . Să menționăm că validitatea ecuației (2.50) implică ca  $\Delta U_i$  să fie mult mai mare ca  $q^2/2$  și că rata de tranziție este dată din  $x_{\text{min}}$  în  $x'_{\text{min}}$ .

Dinamica implică trei tranziții:  $L1 \rightarrow L2$ ,  $L2 \rightarrow L1$  și  $L2 \rightarrow C$ , deci probabilitățile de a găsi sistemul în stările L1 și L2 vor fi  $p_{L1}$  și  $p_{L2}$ , iar  $p_C = 1 - p_{L1} - p_{L2}$ ; acestea satisfac ecuațiile pentru ratele de tranziție

$$\frac{dp_{L1}}{dt} = -k_1 p_{L1} + k_2 p_{L2} \text{ si } \frac{dp_{L2}}{dt} = k_1 p_{L1} - (k_2 + k_3) p_{L2}.$$
(2.51)

Rata generală a tranzițiilor din starea *L*1 în starea *C* este dată de valoarea absolută minimă a valorii proprii  $\kappa$  a matricii probabilităților de tranziție ce se conține în ecuațiile (2.51) per unitate de timp:

$$\kappa = \frac{1}{2} \left[ -(k_1 + k_2 + k_3) + \sqrt{-4k_1k_3 + (k_1 + k_2 + k_3)^2} \right],$$
(2.52)

deci timpul mediu de tranziție corespunzător este  $\tau_{L1\to C} = |\kappa|^{-1}$ . Cazul particular  $k_2 = k_3$  poate fi găsit în [15]. În Figura 2.6 am reprezentat logaritmul zecimal al timpului mediu de tranziție  $\tau$ între starea lichidă *L*1 și starea cristalină *C* versus  $\lambda$  în regiunea de coexistență a stărilor *L*1 și *L*2 pentru valoarea parametrului de control  $\mu$ =-2 și  $q^2$ =0.1. Linia continuă reprezintă cazul intrinsec al tranziției de fază ( $\eta = 0$  și  $\xi = 0$ ), curbile întreruptă și punctată reprezintă cazurile  $\xi = -0.1$ și -0.25, respectiv. Linia întreruptă și punctată corespunde valorii  $\eta$ =(2/5)<sup>7/2</sup> a coeficientului de cuplare al sitemului la un câmp extern constant. Astfel, putem conclude că timpul mediu de tranziție descrește în prezența stării intermediare *L*2, unde sistemul trece printr-un minim local pentru valorile parametrului de control  $\lambda$  corespunzătoare regiunii de coexistență a stărilor *L*1 și *L*2, *U*(*L*1)=*U*(*L*2) pentru diferite valori ale parametrilor de control  $\xi$  și  $\eta$ , când barierele  $\Delta U_i$ 



Fig. 2.6. Logaritm zecimal al timpului mediu de tranziție  $\tau$  între fazele lichidă *L*1 și cristalină *C* versus  $\lambda$  în regiunea de coexistență a stărilor *L*1 și *L*2, unde sistemul trece printr-un minim. Curbele continuă, întreruptă și cea punctată reprezintă cazurile  $\eta=0$  și  $\xi=0$ , -0.1 și -0.25, respectiv. Linia întreruptă și punctată corespunde coeficientului de cuplare la un câmp extern  $\eta=(2/5)^{7/2}$ . Valorile parametrilor  $\mu=-2$  și  $q^2=0.1$ .

pentru tranzițiile  $L1 \rightarrow L2$  și  $L2 \rightarrow L1$  devin asemenea. Datorită barierilor de potențial mici în comparație cu  $q^2$ , validitatea ecuației (2.50) nu este îndeplinită în regiunea apropiată de  $\lambda=0$ . Menționăm că prezența stării intermediare poate într-adevăr spori rata de nucleere și, în plus, o creștere a eterogenității sistemului accelerează dinamica tranziției, în timp ce prezența unui câmp extern constant ar crește timpul mediu de tranziție.

#### Cazul general al dinamicii intrinsece de tranziție

Să considerăm cazurile valorilor nule ale parametrilor de control  $\xi$  și  $\eta$ . Liniile solide în Figura 2.4(a) și în Figura 2.4(b) indică dinamica de tranziție intrinsecă. Potențialul cinetic U(x)este unul simetric când  $\xi$ =0 sau  $\eta$ =0 în ecuațiile (2.11) sau (2.20), respectiv, și doi parametri de control notați prin  $\lambda$  și  $\mu$  se referă doar la cazul general al dinamicii intrinsece de tranziție. Funcția  $F(x_s; \lambda, \mu, 0)$  corespunde acestui potențial și ambele ecuații (2.12) și (2.21) pot fi scrise sub forma

$$F(x_s; \lambda, \mu, 0) \equiv x_s^4 + \mu x_s^2 - \lambda = 0.$$
(2.53)

Ecuația (2.53) este o ecuație bipătratică, toate soluțiile sale sunt reprezentate de patru expresii:

$$x_{1,2,3,4} = \pm \sqrt{-\frac{\mu}{2} \pm \sqrt{\frac{\mu^2}{4} + \lambda}} .$$
(2.54)

Soluțiile (2.44) ale ecuației (2.53) permit o analiză bifurcațională fundamentală a cineticii tranzițiilor de fază [15], dar mai putem aplica și abordarea generală anterioară pentru a obține o analiză calitativă a soluțiilor (2.54). Rezultatul acestor analize permite schițarea concluziilor despre structura soluțiilor ecuației  $F(x_s; \lambda, \mu, 0) = 0$  nu doar pentru ecuația bipătratică (2.53), dar și pentru o clasă mai largă de funcții  $F(x_s; \lambda, \mu)$ . Pentru comoditatea discuțiilor următoare, trebuie să explicăm cazul valorilor pozitive și negative ale parametrului  $\mu$  în ecuația (2.53).

Pentru valorile pozitive  $\mu > 0$ , introducem parametrii noi  $y = x_s / \sqrt{\mu}$  și  $\gamma = \lambda / \mu^2$ ; atunci ecuația (2.53) poate fi rescrisă într-o formă echivalentă

$$\tilde{F}(y;\gamma) \equiv y^4 + y^2 - \gamma = 0.$$
(2.55)

Ecuația (2.55), spre deosebire de (2.53), depinde doar de un parametru. Menționăm proprietățile generale ale funcției  $\tilde{F}(y;\gamma)$  care sunt importante pentru analiza ulterioară, și anume: a) proprietatea de paritate  $\tilde{F}(y;\gamma) = \tilde{F}(-y;\gamma)$  și b) proprietatea convexității  $\partial^2 \tilde{F}(y;\gamma)/\partial y^2 = 12y^2 + 2 > 0$ . Aceste proprietăți implică ca funcția  $\tilde{F}(y;\gamma)$  să posede un singur minim  $\tilde{F}_{min} = \tilde{F}(0;\gamma) = -\gamma$  pe întreg interval  $-\infty < y < \infty$ ; prin urmare,  $\tilde{F}(y;\gamma) \ge \tilde{F}_{min} = -\gamma$ . Bifurcația soluțiilor ecuației (2.55) este confirmată prin calcule specifice, utilizând condițiile generale de bifurcație  $\tilde{F}(y;\gamma) \equiv y^4 + y^2 - \gamma = 0$  și  $\partial \tilde{F}(y;\gamma)/\partial y = 2y(2y^2 + 1) = 0$ , de unde obținem valorile de bifurcație ale parametrilor  $\gamma = 0$  și y = 0.

Pentru valorile negative  $\mu < 0$ , introducem parametrii  $x_s = \sqrt{-\mu y}$  și  $\gamma = \lambda/\mu^2$ . Atunci ecuația (2.53) poate fi rescrisă într-o formă echivalentă

$$\tilde{F}(y;\gamma) \equiv y^4 - y^2 - \gamma = 0.$$
 (2.56)

Menționăm că ambele ecuații (2.55) și (2.56), spre deosebire de ecuația (2.53), depind de un singur parametru de control. Și iarăși putem menționa două proprietăți generale ale funcției  $\tilde{F}(y;\gamma)$ , care sunt importante pentru analiza ulterioară: a) proprietatea de paritate  $\tilde{F}(y;\gamma) = \tilde{F}(-y;\gamma)$  și b) prezența a adouă minime ale funcției  $\tilde{F}(y;\gamma)$  egale și simetrice unul față de altul care apar la  $y_{1,2} = \pm \sqrt{2}/2$ , și anume:  $\tilde{F}_{min} = \tilde{F}(\pm \sqrt{2}/2;\gamma) = -1/4 - \gamma$ , deci  $\tilde{F}(y;\gamma) \ge \tilde{F}_{min} = -1/4 - \gamma$ . Imediat rezultă că avem  $\tilde{F}_{min} > 0$  pentru toate valorile parametrului  $\gamma < -1/4$ . Astfel, partea stângă a ecuației (2.56) este strict pozitivă, deci lipsesc soluții reale ale acestei ecuații în domeniul de valori  $-\infty < \gamma < -1/4$ . Pe lângă două minime, funcția  $\tilde{F}(y;\gamma)$  are

și un maxim local pentru y=0, adică:  $\tilde{F}_{max} = \tilde{F}(0;\gamma) = -\gamma$ ; în asemenea mod,  $\tilde{F}_{max} < 0$  pentru  $\gamma > 0$ și  $\tilde{F}_{max} > 0$  pentru  $\gamma < 0$ . Rezultat similar cu referire la bifurcația soluțiilor (2.56), precum a fost demonstrat, se obține prin aplicarea condițiilor generale de bifurcație  $\tilde{F}(y;\gamma) \equiv y^4 - y^2 - \gamma = 0$ și  $\partial \tilde{F}(y;\gamma)/\partial y = 2y(2y^2 - 1) = 0$ , de unde obținem valorile de bifurcație ale parametrilor  $\gamma = -1/4$ ,  $y_{1,2} = \pm \sqrt{2}/2$  și  $\gamma = 0$ , y = 0.

# 2.7. Aplicații ale teoriei și comparația cu experimentul

# Timpul mediu de tranziție în funcție de parametrii de control: analiză comparativă a modelelor

Este cunoscut faptul că cristalizarea începe cu generarea cristaliților ca o regiune mică în cadrul căreia moleculele sunt aranjate într-un mod similar ca și în cristal [2, 21, 29]. Solidificarea sub formă de cristal la nivel microscopic trebuie să decurgă prin fluctuația structurii lichide, fiind apoi urmată de creșterea cristalului ca un proces de cristalizare macroscopic. Fenomenul de relaxare a stărilor metastabile la tranzițiile lichid⇔solid este studiat mult mai superficial decât tranzițiile de fază lichid⇔gaz, iar relaxarea structurală în lichidele subrăcite reprezintă un proces stocastic, care, în general, este descris de o funcție aleatoare cu un domeniu de definiție temporal sau spațial.

Rolul unei stări intermediare metastabile în tranzițiile dintre două stări stabile induse de fluctuațiile de structură a fost analizat în cadrul modelelor cinetice macroscopice cu unul și doi parametri de ordine [5, 68], scopul principal fiind evidențierea condițiilor pentru care ratele de tranziție pot fi amplificate de prezența stării intermediare, atunci când forțele intermoleculare de interacțiune sunt slabe și există doar o ordine apropiată în sistem. Aceasta corespunde situației când cristalizarea substanței se produce prin rearanjarea moleculelor la interfața dintre clusteri și lichid astfel încât procesul de creștere a lor are loc prin anexarea moleculelor fazei lichide de la frontiera cluster-lichid [68]. În cadrul aproximației unui echilibru local, se presupune că câmpul respectiv al forțelor posedă structura derivatei funcției energiei libere de tip Landau, iar factorii de proporționalitate sunt coeficienții de difuzie, viscozitate etc. În anumite condiții modelate cu ajutorul parametrilor de ordine, stările intermediare pot contribui esențial la cristalizarea substanțelor prin micșorarea barierei energiei libere, care ar putea fi de ordinul  $100k_{\rm B}T$ , sau, dimpotrivă, reduce semnificativ rata de tranziție în dependență de valorile parametrilor de control.

În modelul parametric al procesului de cristalizare [55, 56, 68-71] am obținut dependența logaritmică a timpului mediu de tranziție când procesul este descris de un potențial cinetic de tip Landau  $U(x;\lambda,\mu,\xi,\eta)$  [56, 57, 69]. Potențialul de ordinul 6 a permis să descriem sistemul cu două stări stabile *a* și *c* (*lichid* și *cristal*) și o stare intermediară metastabilă *b* (*lichid* 2), precum este prezentat în Figura 2.7.

Ca urmare a descoperirii generării și extincției nucleelor de cristalizare în lichide suprarăcite la temperaturi foarte joase, a fost dezvoltată teoria tranziției de fază în lichide subrăcite și gaze bazat pe conceptul de clusteri. Odată ce generarea și extinderea nucleelor de cristalizare a fost observată experimental în lichidele subrăcite, aceasta a dat naștere unui nou concept de relaxare ireversibilă în lichide și gaze subrăcite [1, 2, 21]. Valoarea practică al acestei cercetări este determinată de importanța înțelegerii conexiunii între proprietățile fizice, structura microscopică a substanței și condițiile macroscopice de procesare a materialului, care este deosebit de important pentru a produce materiale noi cu proprietăți tehnologice avansate.

Importanța proceselor de relaxare  $\alpha$  și  $\beta$  în lichide subrăcite, care sunt caracterizate în termenii de regiuni structurale ale lichidului, a fost discutată pentru prima dată de prof. M.Oguni de la Tokyo Institute of Technology [26]. Astfel, relaxarea  $\alpha$  a fost definită ca fiind reorganizarea



Fig.2.7. Prezentarea grafică a densității staționare de probabilitate  $p_s(x)$  și a potențialului model U(x).

moleculară în interiorul clusterului, iar relaxarea de tip  $\beta$  – reorganizarea în spațiul dintre clusteri. Deci, când lichidul subrăcit este încălzit, în regiunea temperaturii de tranziție mai întâi se formează starea cristalină metastabilă și, la urmatoarea etapă, structura stabilă cu molecule

aranjate ordonat, care cresc în clusteri la temperaturi mai înalte datorită procesului de relaxare  $\alpha$ . Modelul se bazează pe date experimentale pentru compuși organici moleculari, dar acest mecanism poate fi aplicat pentru orice lichid subrăcit, atunci când dimensiunile unităților structurale implicate în mișcarea corelată de reorganizare sunt mici în comparație cu dimensiunile clusterilor.

În [55] a fost dezvoltat modelul cinetic general care implică un parametru de ordine pentru a studia impactul asimetriei și al câmpului extern asupra tranziției de fază în prezența stării intermediare metastabile. Soluțiile analitice au fost obținute conform metodei Descartes-Euler de soluționare a ecuațiilor polinomiale. În dependență de valorile parametrilor de control, potențialul poate avea una, două sau trei minime, și problema este abordată prin construcția diagramelor de fază la echilibru. În general, caracteristicile universale ale scenariului de tranziție pot fi descrise prin potențial de ordin șase cu patru parametri de control asociați cuplării sistemului la un câmp extern, difuziei, asimetriei și viscozității. Deci, acestea sunt referite unor părți ale potențialului efectiv ce descrie dinamica intrinsecă de tranziție, bazată doar pe coeficienții de difuzie și viscozitate, precum și termenii liniar și cubic pe lângă parametrul de ordine, asociați cuplării sistemului la un câmp extern și, respectiv, asimetriei sistemului. Când potențialul de tip Landau posedă un singur parametru de ordine asociat fazei fluidului și un set particular din trei parametri de control, s-ar putea evalua influența asimetriei și a cuplării sistemului la un câmp extern în prezența stării intermediare, dar nu studiul cantitativ al procesului de bifurcație pentru întreg plan parametric.

Potențialul cinetic  $U(x; \lambda, \mu, \xi)$ , care implică un singur parametru de ordine x și coeficientul de asimetrie  $\xi$ , are forma (2.11), aceasta caracterizând dinamica de tranziție în prezența eterogenității, pe când (2.20) caracterizează dinamica de tranziție la cuplaj cu câmpul extern (a se vedea paragraful 2.3).

Vom analiza modelul pentru difuzia în potențualul cu două gropi, pentru care densitatea de probabilitate p(x,t) a particulei care satisface ecuația Fokker-Planck  $\partial_t p(x,t) = \partial_x [U'(x)p(x,t)] + D\partial_x^2 p(x,t)$ , iar distribuția staționară este  $p_s(x) = N \cdot \exp[-U(x)/D].$  (2.57)

Forma potențialului U(x) este prezentată în Figura 2.7, corespunzător cu **a**, **c** și **b**, care sunt două minime și un maxim central. Astfel, sistemul este cel mai probabil de a fi găsit în stările **a** sau **c**.
În 1940, Kramers a introdus ecuația ce-i poartă numele, în care a luat în considerare mișcarea particulei sub influența unui potențial V(x) cu două gropi [36]. În cazul amortizării mari, poate fi utilizată ecuația Smoluchowski corespunzătoare și problema de trecere peste bariera de potențial se reduce la

$$\frac{\partial \hat{p}}{\partial t} = \beta^{-1} \left\{ V'(x) \hat{p} + kT \frac{\partial \hat{p}}{\partial x} \right\}.$$
(2.58)

Considerăm mișcarea particulei în mediu fluctuant ca fiind unidimensională; astfel, starea particulei este descrisă de poziția x și viteza v. Aceasta duce la ecuația diferențială

$$\hat{Z}_{t} = \sum_{k} B_{ik}^{-1}(x) \left[ 2D_{k}(x) - \frac{\sum_{j} \partial}{\partial x_{j}} B_{kj}(x) \right], \qquad (2.59)$$

unde  $\frac{dx}{dt} = v$  și  $m\frac{dv}{dt} = -V'(x) - \beta v + \sqrt{2\beta kT}\xi(t)$ , care, în esență, sunt ecuații Langevin, în care, pentru simplicitate, scriem  $6\pi\eta a = \beta$  și V(x) este potențialul al cărui gradient V'(x) generează o creștere a forței ce acționează asupra particulei. Dacă admitem ca forța fizică de fluctuații  $\xi(t)$ să fie interpretată ca  $\xi(t)dt = dW(t)$ , obținem:

$$m\mathrm{d}v = -\left[V'\left(x\right) + \beta v\right]\mathrm{d}t + \sqrt{2\beta kT}\mathrm{d}W(t), \qquad (2.60)$$

pentru care ecuația corespunzătoare Fokker-Planck este

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{-\partial}{\partial x} (vp) + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial v} \{ [V'(x) + \beta v] p \} + \frac{\beta kT}{m^2} \frac{\partial^2 p}{\partial v^2}.$$
(2.61)

Ecuația poate fi puțin simplificată prin introducerea variabilelor noi  $y = x\sqrt{m/kT}$ ,  $u = v\sqrt{m/kT}$ , U(y) = V(x)/kT,  $\gamma\beta/m$ .

Astfel, ecuația Fokker-Planck ia forma

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{-\partial}{\partial y} (up) + \frac{\partial}{\partial u} \left[ U'(y)p \right] + y \frac{\partial}{\partial u} \left( up + \frac{\partial p}{\partial u} \right), \tag{2.62}$$

care se numește *ecuația Kramers*. Utilizând notațiile pentru două minime și un maxim central, **a**, **c** și **b**, respectiv, precum în Figura 2.7, vom defini

$$M(x,t) = \int_{-\infty}^{x} dx' p(x',t),$$
 (2.63)

$$N_a(t) = 1 - N_c(t) = M(b,t), \qquad (2.64)$$

şi

$$N_0(t) = (c-a)p(x_0,t).$$
(2.65)

Ulterior, să definim mărimile staționare corespunzătoare prin

$$n_{a} = 1 - n_{c} = \int_{\infty}^{c} p_{s}(x') dx', \quad n_{0} = (c - a) p_{s}(x_{0}).$$
(2.66)

Din ecuația Fokker-Planck

$$\partial_t p(x,t) = \partial_x [U'(x)p(x,t)] + D\partial_x^2 p(x,t)$$
(2.67)

 $p_s(x)$  va fi scris în forma

$$p_s(x) = N \cdot \exp[-U(x)/D].$$
(2.68)

Astfel, putem scrie

$$dM(x,t) = D \cdot p_s(x)\partial_x[p(x,t)/p_s(x)].$$
(2.69)

Aceste ecuații pot fi integrate pentru a se obține

$$d_t \int_{a}^{x_0} dx M(x,t) / p_s(x) = D[p(x_0,t) / p_s(x_0) - p(a,t) / p_s(a)].$$
(2.70)

Ecuațiile respective nu conțin aproximații; astfel, suntem nevoiți să introducem un argument mai puțin riguros, care este dorit pentru a prezenta esența metodei. Deoarece consideram că relaxarea în cadrul fiecărei gropi este destul de rapidă, ne-am aștepta ca distribuția în fiecare groapă să se apropie de aceeași formă ca și distribuția staționară, dar ponderile relative ale celor două pic-uri să fie diferite [56]. Aceasta poate fi formalizată prin scrierea

$$p(x,t) = \begin{cases} p_s(x)N_a(t)/n_a, & x < b \\ p_s(x)N_c(t)/n_c, & x > b. \end{cases}$$
(2.71)

Acest lucru va fi corect pentru cel mai mic ordin al lui D, cu excepția regiunii de magnitudine

 $\sqrt{D}$  în apropierea maximului **b**. Dacă substituim acestea în (2.71), obținem

$$k(x_0)N_a(t) = D[N_0(t)/n_0 - N_a(t)/n_a]$$
(2.72a)

$$\mu(x_0)N_c(t) = D[N_0(t)/n_0 - N_c(t)/n_c]$$
(2.72b)

cu

$$k(x_0) = \int_{a}^{x_0} p_s(x)^{-1} [1 - \psi(x)] dx$$
(2.73a)

$$\mu(x_0) = \int_{x_0}^c p_s(x)^{-1} [1 - \psi(x)] dx$$
(2.73b)

şi

$$\psi(x) = \begin{cases} n_a^{-1} \int_x^b p_s(Z) dz, & x < b \\ n_a^{-1} \int_x^b p_s(Z) dz, & x > b. \end{cases}$$
(2.74)

Vom menționa că dacă x este diferit de **a** sau **c**, atunci  $\psi(x)$  discrește exponențial când  $D \rightarrow 0$ , după cum rezultă direct din forma explicită pentru  $p_s(x)$ . Astfel, prin aplicarea procedeului descris în secțiunea a treia a paragrafului 2.6 vom determina ratele de tranziție corespunzătoare (2.50) cu implicarea acestora pentru a determina timpul mediu de tranziție între fazele lichidă *L*1 și cea cristalină *C* în prezența stării intermediare metastabile pentru diferite valori ale parametrilor de control  $\eta$  și  $\zeta$ , asociați cuplării sistemului la un câmp extern și în prezența eterogenității în sistem dată de prezența clusterilor de diferite mărimi (Figura 2.8).



Fig. 2.8. Logaritm zecimal al timpului mediu de tranziție  $\tau$  între stările lichidă *L*1 și cristalină *C* versus  $\lambda$  în regiunea de coexistență a stărilor *L*1 și *L*2, unde sistemul trece prin minim. Curbele solide reprezintă cazul  $\eta=0$  și  $\xi=0$ , liniile întrerupte reprezintă cazurile valorilor coieficienților  $\eta$  și  $\xi$  prezentați pe figură. Cu valori constante pentru parametrii  $\mu=-2$  și  $q^2=0.1$ .

În Figura 2.9 este prezentat logaritmul zecimal al timpului mediu de tranziție  $\tau$  între faza lichidă stabilă *a* și faza cristalină *c* în raport cu parametrii de control  $\zeta$  și  $\eta$  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  $\lambda$ . Totodată, prezența unui câmp extern, legată de coeficientul  $\eta$ , va înceteni procesul de cristalizare; respectiv, timpul de tranziție va crește. Pe când prezența eterogenității în sistem, dată prin coeficientul  $\xi$ , va accelera tranziția de fază [56, 57, 70]. Aceste rezultate sunt generale și nu depind de natura substanței.

În general, valoarea cea mai mare și valoarea cea mai mică a parametrului de ordine în diagrama de bifurcație (Figura 2.4) 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 [42]. În cazul sticlei cu o singură componentă care poate fi caracterizată în termenii presiunii P și ai



Fig. 2.9. Timpul mediu de tranziție  $\tau$  în funcție de parametrii de control  $\xi$  și  $\eta$ .

volumului *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 [17].

#### Experimentul de cristalizare a lizozimei

În calitate de exemplu experimental vom analiza cristalizarea lizozimei cu structura prezentată în Figura 2.10. Experimentul de cristalizare implică proteina de lizozimă din

precipitat cu raza tipică unui monomer  $\overline{R} \approx 3 nm$  și densitatea egală cu 1.233  $g/cm^3$ . Masa molară este 14600 g/mol și aceasta corespunde unei densități molare  $\rho \approx 0.85 \times 10^{-4} mol/cm^3$ . Densitatea numărului de particule în precipitat, considerată ca fiind o caracteristică constantă a materialului, este estimată ca numărul de particule din clusterul critic n, care este egală cu aproximativ 5 particule într-un volum de  $0.265 \times 10^{-20} cm^3$ . Concentrația monomerilor în faza lichidă pentru o suprafață plană  $C_{\infty}$  este, în esență, determinată de solubilitate, care pentru lizozimă la 20°C pentru 1.9% de clorură de sodiu (NaCl) și o aciditate pH de 4.5 este egală cu 4 mM (sau m mol/l). În sfârșit, constanta capilară  $\Gamma$  este considerată



Fig. 2.10. Structura lizozimei în baza analizei roentgenostructurale [76].

egală cu 10 nm, în care valorile pH-ului și ale concentrației sunt cele estimate mai sus. Substituind aceste valori în ecuația  $\beta = \frac{4\pi \bar{R}\rho n \bar{R}}{C_{\infty}}$ , obținem  $\beta = 56.15$  [40, 72-75], care va fi luată în considerare în calculul timpului mediu de relaxare în cadrul modelului teoretic. De asemenea, fie R(r,t) raza cristalitului de formă sferică în funcție de distanța r în momentul t. Valoarea estimată  $R_c$ , pentru care se obține o valoare maximală a funcției radiale de distribuție a moleculelor solventului în jurul lizozimei, este 0.375 nm [77]. Prin urmare, valoarea critică a parametrului de ordine  $x_c = \frac{R_c}{\bar{R}}$  este egală cu 0.125. Pentru variabile dependente ale teoriei fenomenologice respective,  $x = \frac{R}{\bar{R}}$  și  $\sigma$ , unde  $C(r,t) = C_{\infty} \left[1 + \left(\frac{\Gamma}{R(r,t)}\right)\sigma\right]$  este concentrația monomerilor care formează precipitatul în faza lichidă, este definită ecuatia care descrie cinetica tranziției de fază în variabilele respective,  $\frac{dx}{dt} = \sigma - \frac{2x^2}{2x^3 + x_c^3}$ , a cărei formă mediată după întregul ansamblu este  $\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{M}{2} - \frac{\beta}{3}x^3 - \frac{2x^2}{2x^3 + x_c^3}$ , unde  $\bar{\sigma} + \frac{\beta}{3}\overline{x^3} = \frac{M}{2} = const$  [40].

Ținând cont de ecuația Langevine,  $\frac{d\bar{x}}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \bar{x}}$ , pentru potențialul *U*, în rezultatul integrării se obține:

$$U(x; M, \beta, x_c) = -\frac{M}{2}x + \frac{\beta}{12}x^4 + \frac{1}{3}\ln(2x^3 + x_c^3) + const, \qquad (2.75)$$

unde constantele M și  $\beta$  posedă semnificația parametrilor de control asociați cuplării sistemului la un câmp extern constant  $\eta$  și a viscozității  $\mu$ , respectiv. Acești parametri de control sunt definiți în potențialul cinetic de tip Landau (2.20). Prin urmare, potențialul  $U(x; M, \beta, x_c)$  este un caz particular al formulei (2.20), unde termenul de difuzie este definit de expresia  $\frac{1}{3}ln(2x^3 + x_c^3)$ . Pentru experimentul de cristalizare a lizozimei potențialul poate fi scris în forma U(x, M)



Fig. 2.11. Potențialul U(x) asociat cu stările lichide, simultan stabilă și metastabilă, și o stare cristalină stabilă, obținute pentru (a): M=7.6 (curba punctată), 8.0 (curba întreruptă), 8.4(linia continuă),  $\beta$ =56.15 și (b): x<sub>c</sub>=0.125 și M=8.0,  $\beta$ =56.15 și x<sub>c</sub>=0.1 (curba punctată), 0.15 (curba întreruptă), 0.2 (linia continuă).



Fig. 2.12. 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<sub>c</sub>=0.125.

pentru valorile definite mai sus  $\beta = 56.15$  și  $x_c = 0.125$ .

Acest potențial construit în Figura 2.11 (a) 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 dat fiind 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  $\eta$  influențează substanțial stabilitatea sistemului. Totodată, potențialul U(x) este susceptibil la variația valorilor critice ale parametrului de ordine  $x_c$ , așa cum este prezentat în Figura 2.11 (b). Prin metoda Kramers, descrisă la începutul acestui paragraf, este calculat timpul mediu de relaxare în funcție de valorile parametrilor fixate, astfel încât potențialul model să descrie cât mai exact potențialul (2.75) definit fenomenologic (Figura 2.12).

Astfel, potențialul model prezentat în paragraful 2.3 prin (2.11) și (2.20) va fi unul mai general, care conține atât termenul cubic ( $\xi$ ) legat de prezența clusterilor în sistem, cât și termenul liniar dat prin parametrul  $\eta$ . Logaritmul zecimal al timpului mediu la tranziția din faza lichidă în starea cristalină este prezentat în Figura 2.13.



Fig. 2.13. Logaritmul zecimal al timpului mediu de tranziție  $\tau$  între stările stabile lichidă și cristalină în funcție de parametrul de control  $\eta$ , unde  $\mu = -1.5$ ,  $\lambda = -0.62$ ,  $\beta = 56.15$ ,  $x_c = 0.125$ ,  $\xi = 0.5$  și  $q^2 = 0.1$ .

Din Figura 2.14 observăm că, similar calculelor de la inceputul paragrafului, are loc o încetinire a procesului de tranziție, dat printr-o tendință continuă de creștere a dependenței logaritmice a timpului de tranziție de parametrul de control  $\eta$  asociat influenței câmpului extern. Prin urmare, putem concluziona că calculele particulare, realizate pentru cristalizarea lizozimei, se află într-o corespondență cu calculele teoretice generale, iar între parametrul de control  $\eta$  din modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau și parametrul *M* din modelul



Fig. 2.14. Logaritmul zecimal al timpului mediu de tranziție  $\tau$  între stările stabile lichidă și cristalină în funcție de parametrul de control  $\eta$ . Linia continuă corespunde cazului valorilor parametrilor de control fitați la valorile experimentale. Linia punctată corespunde rezultatelor din [58] prezentate la inceputul acestui paragraf.

fenomenologic analizat în contextul experimentului de cristalizare a lizozimei există o dependență liniară.

În [78] au fost realizate observații în timp real asupra procesului de cristalizare a proteinei  $\beta$ lactoglobulin în prezența CdCl<sub>2</sub> 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 care invocă cristalizarea omogenă. În lucrare se afirmă că cristalizarea proteinilor începe cu formarea stării intermediare lichide, stare în care se observă agregarea monomerilor de proteină (clusteri), Figura 2.15. Ulterior, apar primii cristaliți care mai apoi cresc în baza clusterilor ca reprezentanți ai starii intermediare; astfel, aceste agregări dispar fiind mai puțin stabile în comparație cu starea



Fig. 2.15. Mecanismul de cristalizare într-o singură etapă (a) și mecanismul de cristalizare în două etape (b) [78].

cristalină. În Figura 2.16 este reprezentată dependența ratei de cristalizare (linia continuă) de distribuția moleculelor în stările lichidă (linia punctată și întreruptă) și cea intermediară (linia întreruptă). Liniile punctate reprezintă ratele de formare a cristalelor din starea lichidă și cea intermediară, respectiv.



Fig. 2.16. Dependența ratei de cristalizare a proteinei  $\beta$ -lactoglobulin [78].

Drept consecință, putem conclude că modelul dezvoltat este în deplină concordanță cu observațiile experimentale. S-a confirmat experimental existența stării intermediare, iar timpul mediu al tranziției de fază calculat pentru lizozime este de aproximativ 7 ore în absența câmpului extern. În cazul cristalizării clasice (temperatură și condiții constante) a  $\beta$ -lactoglobulinei, cristalizarea completă durează câteva zile (în dependență de concentrația CdCl<sub>2</sub>). Pe de altă parte, prin variația temperaturii se obține o neomogenitate în sistem; astfel, cristalizarea este redusă la aproximativ 2 ore [78]. Această observație de asemenea confirmă rezultatele anterioare, și anume: faptul că prezența eterogenității în sistem va accelerea tranziția de fază [55-58].

#### 2.8. Concluzii la Capitolul 2

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  $\xi$ .

- 2. A fost calculat timpul mediu de tranziție în funcție de parametrii de control  $\xi$  și  $\eta$ , 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  $\eta$  are loc reducerea ratei de tranziție între stările *L*1 și *C*. Prin urmare, crește timpul mediu de tranziție  $\tau_{L1\to C}$ , spre deosebire de dependența timpului mediu de tranziție de coeficientul de asimetrie  $\xi$ , când are loc accelerarea tranziției de fază.
- 3. În cazul dinamicii de tranziție simplistă, F̃(y;γ) > 0 pentru valorile negative ale parametrului de control γ şi valorile pozitive μ>0, soluții reale ale ecuației F̃(y;γ) = 0 nu există pentru γ<0. F̃<sub>min</sub> = -γ < 0 pentru valorile pozitive γ>0 şi graficul funcției convexe F̃(y;γ) intersectează axa y în doar două puncte, ceea ce înseamnă că există doar două soluții reale ale ecuației pentru 0<γ<∞.</li>
- Pentru valorile negative ale parametrului de control μ<0, conchidem că graficul funcției *F*(y;γ) intersectează axa y în patru puncte, deci există patru soluții reale ale ecuației *F*(y;γ) = 0 pentru domeniul de valori −1/4 < γ < 0.
   </li>
- 5. Întrucât maximul local F̃<sub>max</sub> = -γ < 0 pentru γ>0, atunci graficul funcției F̃(y;γ) intersectează axa y în doar două puncte pentru valorile pozitive ale parametrului de control γ şi, prin urmare, există doar două soluții reale. Drept rezultat, concluzionăm că două puncte de bifurcație ale parametrului de control γ (γ = -1/4 şi γ = 0) divizează întreg domeniu de valori -∞ < γ <∞ în trei regiuni -∞ < γ <-1/4, -1/4 < γ < 0 şi 0 < γ <∞. În acest caz, nu există soluții reale pentru orice valoare a parametrului γ în prima regiune, şi există patru soluții distincte acceptabile fizic pentru al doilea interval şi respectiv, două soluții distincte acceptabile fizic pentru orice valoare γîn 0 < γ <∞.</p>
- 6. În cazul sistemelor eterogene contururile Γ<sub>02</sub> şi Γ<sub>24</sub> divizează planul parametric (λ̃, μ̃) în trei domenii notate prin D<sub>0</sub>, D<sub>2</sub>, şi D<sub>4</sub>. Regiunea D<sub>0</sub> conține valorile parametrilor pentru care nu există soluții staționare reale, regiunea D<sub>2</sub> reprezintă doemniul de valori ale parametrilor de control pentru care există două soluții distincte acceptabile fizic, la fel ca şi în aria din interiorul contururilor Γ<sub>02</sub> şi Γ<sub>24</sub>, şi există patru soluții reale în regiunea D<sub>4</sub> răspândită în interiorul conturului Γ<sub>02</sub>.

- 7. În cazul prezenței câmpului extern, contururile Γ<sub>1</sub>, Γ<sub>21</sub> şi Γ<sub>22</sub> divizează planul parametric (λ
  , μ
  ) în patru regiuni notate prin D<sub>1</sub>, D<sub>31</sub>, D<sub>32</sub>, şi D<sub>5</sub>. Aici există doar o soluție reală staționară în domeniul D<sub>1</sub>. În domeniile D<sub>31</sub> şi D<sub>32</sub> există trei soluții distincte acceptabile fizic şi, în fine, exstă cinci soluții reale în regiunea D<sub>5</sub>, situată între contururile Γ<sub>1</sub> şi Γ<sub>21</sub>.
- Reprezentarea asimptotică analitică μ(λ̃) asigură o aproximație bună pentru dependența parametrică F(y; λ̃, μ̃), de exemplu F(x<sub>s</sub>; λ, μ, ζ) şi F(x<sub>s</sub>; λ, μ, η) descriu corespunzător dinamica de tranziție în prezența eterogenității şi a câmpului extern.
- 9. 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  $\xi$ . Cu toate acestea, impactul unui câmp extern constant în prezența stării intermediare va reduce stabilitatea sistemului.
- 10. Rezultatele obținute sunt generale și oferă un set complet al diferitelor scenarii de tranziție pentru întregul plan parametric. În general, valoarea cea mai mare și valoarea cea mai mică ale parametrului de ordine în diagrama de bifurcație (Figura 2.4) 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.
- 11. În cazul sticlelor cu o singură componentă care poate fi caracterizată în termenii presiunii Pși ai volumului 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.
- 12. Pentru experimentul de cristalizare a lizozimei potențialul poate fi scris în forma U(x, M)pentru valorile constantelor  $\beta = 56.15$  și  $x_c = 0.125$ . Acest potențial 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 partea a doua a paragrafului 2.3. Acest model 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  $\eta$  influențează substanțial stabilitatea sistemului. Totodată, potențialul U(x) este susceptibil la variația valorilor critice ale parametrului de ordine  $x_c$ .

13. Prezența unui câmp extern constant, descrisă de parametrii  $\eta$  și M, încetinește procesul de cristalizare și, ca rezultat, timpul de tranziție va crește, iar între parametrul de control  $\eta$  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  $\lambda = -0.62$ .

# 3. 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

În capitolul curent a fost realizată generalizarea modelului propus anterior pentru un număr r al parametrilor de ordine și m parametri de control. Au fost prezentate rezultatele analizelor de stabilitate și bifurcațională ale soluțiilor staționare ale modelului descris prin potențial cinetic caracteristic sistemelor descrise prin mai mulți parametri de ordine. Pe lângă analiza generală prezentată în paragraful 3.1, se prezintă rezultatele pentru cazul când sistemul este descris prin potențial cinetic de tip Landau cu doi parametri de ordine. Rezultatele din paragrafele 3.2 și, parțial, 3.3 au fost prezentate în cadrul conferinței [79]. A fost realizată fundamentarea modelelor bazate pe agent prin comparația acestora cu modelul probabilistic, cu publicarea rezultatelor esențiale în [54, 80]. În ultimul paragraf a fost prezentată o serie de proprietăți ale formulei de distribuție a N particule în m stări, rezultatele fiind publicate în [81].

#### 3.1. Generalizarea modelului matematic pentru tranziția de fază în sisteme subrăcite

Procesele cinetice discutate mai jos corespund ranzițiilor de fază de ordin întâi pentru sistemele ce pot fi caracterizate prin r parametri de ordine  $x_1, x_2, ..., x_r$  și m parametri de control  $\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m$ . Procesul de tranziție este descris prin sistemul de ecuații diferențiale, scrise în forma

$$\frac{dx_{1}}{dt} = f_{1}(x_{1}, x_{2}, ..., x_{r}; \alpha_{1}, \alpha_{2}, ..., \alpha_{m}),$$

$$\frac{dx_{2}}{dt} = f_{2}(x_{1}, x_{2}, ..., x_{r}; \alpha_{1}, \alpha_{2}, ..., \alpha_{m}),$$

$$\frac{dx_{r}}{dt} = f_{r}(x_{1}, x_{2}, ..., x_{r}; \alpha_{1}, \alpha_{2}, ..., \alpha_{m})$$
(3.1)

unde t este timpul.

Pentru condițiile inițiale  $t = t_0$  date de

$$x_1(t_0) = x_{10}, x_2(t_0) = x_{20}, \dots, x_r(t_0) = x_{r0},$$
(3.2)

și presupunând că funcțiile  $f_i(x_1, x_2, ..., x_r; \alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m)$ , pentru i = 1, 2, ..., r, satisfac condiția de existență și unicitate a soluțiilor sistemului (3.1), drept soluție a problemei Cauchy (3.1), (3.2) servește o traiectorie în spațiul r-dimensional având reprezentarea parametrică

$$x_1 = x_1(t), x_2 = x_2(t), \dots, x_r = x_r(t),$$
 (3.3)

care trece prin punctul  $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{r0}$ .

Stările staționare (de echilibru) ale sistemului de ecuații diferențiale (3.1) sunt definite din condiția  $dx_i/dt = 0$  i = 1, 2, ..., r sau

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = 0, \dots, f_r(x_1, x_2, \dots, x_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = 0$$
(3.4)

și, astfel, valorile staționare ale parametrilor de ordine  $x_1, x_2, ..., x_r$  satisfac sistemul de ecuații neliniare (3.4), dependent de parametrii de control  $\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m$ .

Sistemul de ecuații (3.4) poate fi analizat drept o formă a dependenței implicită a parametrilor de ordine  $x_1, x_2, ..., x_r$  de parametrii de control  $\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m$ , adică:

$$x_{1}^{s} = x_{1}^{s}(\alpha_{1}, \alpha_{2}, ..., \alpha_{m}), ..., x_{r}^{s} = x_{r}^{s}(\alpha_{1}, \alpha_{2}, ..., \alpha_{m}),$$
(3.5)

În corespundere cu teoria fundamentală de analiză a existenței și unicității sistemului definit implicit, funcțiile de soluționare a sistemului de ecuații (3.4) în forma (3.5) va fi unică în vecinătatea valorilor fixate  $\alpha_{10}, \alpha_{20}, ..., \alpha_{m0}$  și a valorilor  $x_{10}^s = x_{10}^s (\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m), ...,$  $x_{r0}^s = x_{r0}^s (\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m)$  ce corespund acestora. În aceste împrejurări, Jacobianul în acest punct va fi diferit de zero și poate fi definit în forma

$$J(x_1, x_2, ..., x_r; \alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m) = Det \begin{bmatrix} \partial f_1 / \partial x_1 & \dots & \partial f_1 / \partial x_r \\ \dots & \dots & \dots \\ \partial f_r / \partial x_1 & \dots & \partial f_r / \partial x_r \end{bmatrix}$$
(3.6)

Astfel, încălcarea condiției de unicitate a soluțiilor (3.5), adica bifurcația soluțiilor, poate avea loc doar pentru valorile parametrilor  $\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m$  care satisfac condiția

$$Det\begin{bmatrix} \partial f_1 / \partial x_1 & \dots & \partial f_1 / \partial x_r \\ \dots & \dots & \dots \\ \partial f_r / \partial x_1 & \dots & \partial f_r / \partial x_r \end{bmatrix} = 0$$
(3.7)

Fie  $x_1^s, x_2^s, ..., x_r^s$  - una dintre soluțiile staționare ale sistemului (3.1), vom analiza stabilitatea acestei soluții. Cu acest scop vom întroduce funcțiile  $u_1(t), u_2(t), ..., u_r(t)$  conform condiției  $x_1(t) = x_1^s(t) + u_1(t), x_2(t) = x_2^s(t) + u_2(t), ..., x_r(t) = x_r^s(t) + u_r(t),$  (3.8) care iau valori nule în stările staționare. Vom aplica metoda lui Lyapunov pentru a analiza stabilitatea acestor stări. În conformitate cu această metodă, vom introduce expresiile (3.8) în sistemul (3.1) și, selectând în partea dreaptă a ecuațiilor (3.1) termenii liniari față de  $u_i(t)$  în formă explicită, vom prezenta sistemul de ecuații (3.1) în forma

$$\frac{du_1}{dt} = \frac{df_1}{dx_1}u_1 + \dots + \frac{df_1}{dx_r}u_r + \phi_1(u_1, u_2, \dots, u_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m),$$

$$\frac{du_2}{dt} = \frac{df_2}{dx_1}u_1 + \dots + \frac{df_2}{dx_r}u_r + \phi_2(u_1, u_2, \dots, u_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m),$$

$$\frac{du_r}{dt} = \frac{df_r}{dx_1}u_1 + \dots + \frac{df_r}{dx_r}u_r + \phi_r(u_1, u_2, \dots, u_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$$
(3.9)

unde, prin definiție, funcțiile

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

reprezintă niște funcții neliniare față de variabilele  $u_1^s, u_2^s, \dots, u_r^s$  și reprezintă 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

$$Det\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} - \lambda & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_r} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} - \lambda & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_r}{\partial x_1} & \frac{\partial f_r}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_r}{\partial x_r} - \lambda \end{bmatrix} = 0$$
(3.10)

Vom nota prin  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_r$  soluțiile ecuației caracteristice dată de (3.10). Menționăm că pentru funcții reale  $f_i(x_1, x_2, ..., x_r; \alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m)$  cu argumenți reali  $x_1, ..., x_r; \alpha_1, ..., \alpha_m$  și coeficienți ai polinomului caracteristic (3.10) reali, rădăcinile polinomului caracteristic sunt fie toate reale, fie, în cazul existenței rădăcinilor complexe, rădăcini sunt și mărimile complex conjugate.

Conform teoriei lui Lyapunov stările staționare sunt stabile dacă toate rădăcinile ecuației caracteristice  $\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_r$  ce corespund 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  $\lambda_i$  sunt negative. Astfel, pentru soluții stabile (asimptotic stabile) avem

Re 
$$\lambda_i < 0, i = 1, 2, \dots, r$$
 (3.11)

Menționăm că pentru cazurile când printre rădăcinile  $\lambda_i$  sunt valori pur imaginare sau nule, acestea pot corespunde cazurilor când soluțiile sunt periodice și necesită o analiză particulară care poate fi efectuată pentru anumite exemple particulare.

Ecuațiile (3.1) - (3.11) reprezintă relațiile de bază pentru analiza stabilității soluțiilor stațioanre în studiul cineticii tranzițiilor de fază ale sistemelor caracterizate de mai mulți parametri de ordine.

Pentru sistemele fizice descrise de un potențial cinetic  $U(x_1, x_2, ..., x_r; \alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m)$ , funcțiile  $f_i(x_1, x_2, ..., x_r; \alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m)$  prezentate în (3.1) sunt definite prin potențialul cinetic  $f_i(x_1, x_2, ..., x_r; \alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m) = -\frac{\partial U(x_1, x_2, ..., x_r; \alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m)}{\partial x_i}$ , i = 1, 2, ..., r. (3.12)

Condiția de existență a stărilor staționare este dată de relațiile pentru determinarea punctelor de extremă a funcției  $U(x_1, x_2, ..., x_r; \alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m)$ , și anume:

$$\frac{\partial U(x_1, x_2, \dots, x_r; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)}{\partial x_i} = 0$$
(3.13)

Expresia pentru Jacobianul (3.6) în cazul respectiv capătă forma

$$J(x_1, \dots, x_r; \alpha_1, \dots, \alpha_m) = Det \begin{bmatrix} -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_r} \\ -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_1} & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2^2} & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r \partial x_1} & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r \partial x_2} & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r^2} \end{bmatrix}$$
(3.14)

Condiția (3.13) și condiția

$$(-1)^{r} J(x_{1}, \dots, x_{r}; \alpha_{1}, \dots, \alpha_{m}) > 0,$$
(3.15)

corespund minimului potențialului cinetic, în timp ce condițiile (3.13) și condiția

$$(-1)^r J(x_1, \dots, x_r; \alpha_1, \dots, \alpha_m) < 0, \tag{3.16}$$

corespund maximului local.

Sistemul de ecuații (3.10) pentru definirea indicilor de stabilitate caracteristică a stărilor staționare va fi rescris în forma

$$Det \begin{bmatrix} -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} - \lambda & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_r} \\ -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_1} & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2^2} - \lambda & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r \partial x_1} & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r \partial x_2} & \dots & -\frac{\partial^2 U}{\partial x_r^2} - \lambda \end{bmatrix} = 0$$
(3.17)

Relația (3.17) 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, adică  $A_{i,j} = A_{j,i}$ , prin urmare, toate valorile proprii ale sale sunt reale. De aici rezultă o concluzie importantă despre lipsa printre soluțiile staționare a soluțiilor periodice, deorece pentru existența soluțiilor periodice este necesar ca printre rădăcinile  $\lambda_i$  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  $\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m$  ce satisfac relația  $J(x_1^s, ..., x_r^s; \alpha_1, ..., \alpha_m) = 0$  (3.18) Jacobianul fiind definit de (3.14).

# 3.2. Analiza stabilității soluțiilor staționare ale sistemului descris de doi parametri de ordine

# Modelul intrinsec al tranzițiilor de fază

În acest paragraf vom prezenta analiza de stabilitate și bifurcațională pentru modelul descris de un potențial cinetic de tip Landau care invocă doi parametri de ordine (Figura 3.1.) definit în forma

$$U(x, y; \lambda, \mu, \gamma) = \frac{\lambda}{2} (x^2 + y^2) + \frac{\mu}{3} x^3 - \gamma x y^2 + \frac{1}{4} (x^4 + y^4), \qquad (3.19)$$

unde x, y sunt parametri de ordine,  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\gamma$  - parametri de control.



Fig. 3.1. Potențialul cinetic (3.19) în dependență de parametrii de ordine x şi y, pentru valori constante ale parametrilor de control  $\lambda = 0.5$ ,  $\mu = -2$ ,  $\gamma = -1.6$ .

Relațiile cinetice (3.1) în corespundere cu potențialul cinetic (3.19) le vom rescrie în forma

$$\frac{dx}{dt} = f_1(x, y; \lambda, \mu, \gamma) = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\lambda x - \mu x^2 + \gamma y^2 - x^3,$$
  

$$\frac{dx}{dt} = f_2(x, y; \lambda, \mu, \gamma) = -\frac{\partial U}{\partial y} = -\lambda y + 2\gamma x y - y^3.$$
(3.20)

Similar sistemului de ecuații (3.4), determinarea stărilor staționare în cazul analizat se reduce la un sistem din două ecuații neliniare față de parametrii de ordine x, y

$$-\lambda x - \mu x^{2} + \gamma y^{2} - x^{3} = 0,$$
  

$$-\lambda y + 2\gamma xy - y^{3} = 0.$$
(3.21)

Pentru a determina soluțiile acestui sistem, vom analiza trei cazuri distincte:

I – cazul trivial

Vom rescrie ecuațiile (3.21) într-o formă din care este comod de a obține soluțiile staționare:

$$(\lambda + \mu x + x^2)x = 0,$$
  $(\lambda - 2\gamma x + y^2)y = 0.$  (3.22)

Acum, ușor observăm că valorile  $x_{(s)} = y_{(s)} = 0$  sunt soluțiile triviale pentru sistemul de ecuații (3.22).

II - cazul semi-trivial

Pe lângă valoarea  $x_{(s)} = 0$ , pentru ecuația a doua observăm că din relația (3.22) se obțin încă două rădăcini pentru  $y_{(s)} = 0$ 

$$x_{(s)1,2} = -\mu \pm \frac{\sqrt{\mu^2 - 4\lambda}}{2}, y_{(s)} = 0,$$
(3.23)

condiția  $(\mu^2 - 4\lambda) \ge 0$  rezultă din condiția de a avea valori reale pentru parametrii de control.

III – cazul complet netrivial

Simplificând prin y ecuația a doua a sistemului (3.21), acesta poate fi scris în forma

$$-\lambda x - \mu x^{2} + \gamma y^{2} - x^{3} = 0,$$
  

$$-\lambda + 2\gamma x - y^{2} = 0$$
(3.24)

astfel, putem exprima y = y(x) și apoi introducem acesta în prima ecuație. Astfel, obținem  $\lambda x + \mu x^2 + (\lambda - 2\gamma^2)x + \lambda \gamma = 0, \ 2\gamma x \ge \lambda.$ (3.25)

Cea de a doua inegalitate reiese din faptul că  $y^2 \ge 0$ . Menționăm că deoarece parametrul y în prima relație a sistemului (3.24) intră la puterea a doua, ambele valori y și -y vor fi soluții al acestui sistem. Astfel, putem lua în calcul doar valorile y pozitive.

Sistemul de ecuații (3.19) pentru definirea indicilor de stabilitate caracteristici stărilor staționare poate fi rescris în forma

$$Det\begin{bmatrix} -\lambda - \mu x_{(s)} - 3x_{(s)}^2 - \lambda & 2\gamma y_{(s)} \\ 2\gamma y_{(s)} & -\lambda + 2\gamma x_{(s)} - 3y_{(s)}^2 - \lambda \end{bmatrix} = 0$$
(3.26)

Sau într-o formă mai desfășurată putem scrie

$$\begin{split} \lambda^{2} + \left[ 2\lambda + 2(\mu - \lambda)x_{(s)} + 3(x_{(s)}^{2} + y_{(s)}^{2}) \right] \lambda + \left( \lambda + 2\mu x_{(s)} + 3x_{(s)}^{2} \right) \left( \lambda - 2\gamma x_{(s)} + 3y_{(s)}^{2} \right) - 4\gamma^{2} y_{(s)}^{2} = 0, \end{split}$$
(3.27)

care reprezintă polinomul caracteristic.

Vom considera stabile acele stări ale sistemului, care sunt date de valorile parametrilor de ordine  $x = x_{(s)}$  și  $y = y_{(s)}$ , pentru care rădăcinile ecuației caracteristice definite de (3.26) și (3.27) iau valori negative, adică  $\hat{x}_1 < 0$  și  $\hat{x}_2 < 0$ .

În particular, pentru starea staționară  $x_{(s)} = 0$  și  $y_{(s)} = 0$  relația (3.27) ia forma  $(\mathcal{X} - \lambda)^2 = 0$ , astfel  $\mathcal{X}_{1,2} = -\lambda$ . Prin urmare, starea trivială a sistemului este stabilă pentru  $\lambda > 0$  și instabilă pentru  $\lambda < 0$ . Dependența rădăcinilor caracteristice  $\mathcal{X}_1$  și  $\mathcal{X}_2$  pentru soluțiile triviale ale parametrilor de ordine  $x = x_{(s)}$  și  $y = y_{(s)}$  este reprezentată în Figura 3.2, de unde este evident că soluția respectivă va fi stabilă doar pentru valorile pozitive  $\lambda$ .



Fig. 3.2. Dependența rădăcinilor caracteristice  $\hat{x}_{1,2}$  de parametrul de control  $\lambda$  pentru soluția trivială  $x_{(s)} = 0$  și  $y_{(s)} = 0$ .

Pentru o analiză mai generală, în continuare vom prezenta tabloul dependenței rădăcinilor caracteristice definite prin (3.27) pentru toate stările  $(x_{(s)}, y_{(s)})$ , considerând valorile parametrilor de control  $\gamma = 1.6$  și  $\mu = 2$ ; aceste rezultate confirmă analiza realizată în [15]. Rădăcinile ecuației caracteristice pentru soluțiile parțial triviale date de relațiile (3.23) sunt

$$\hat{\chi}_1 = -2\gamma + 2\gamma\sqrt{1-\lambda} - \lambda, \tag{3.28a}$$

$$\hat{x}_2 = 2\left(-3 + 3\sqrt{1-\lambda} + \lambda + \mu - \sqrt{1-\lambda}\mu\right),\tag{3.28b}$$

pentru soluția  $(x_{(s)1}, y_{(s)})$  și

$$\hat{\chi}_1 = -2\gamma - 2\gamma\sqrt{1-\lambda} - \lambda, \tag{3.29a}$$

$$\hat{\chi}_2 = 2(-3 - 3\sqrt{1 - \lambda} + \lambda + \mu + \sqrt{1 - \lambda}\mu, \qquad (3.29b)$$

pentru soluția  $(x_{(s)2}, y_{(s)})$ , iar dependențele rădăcinilor polinomului caracteristice de parametrul de control  $\lambda$  este prezentat în Figura 3.3 și Figura 3.4. La determinarea acestor soluții, variabilele ce identifică parametrii de control nu au fost setate; astfel, prin selectarea parametrilor corespunzători, soluțiile obținute în formă generală pot fi ajustate la parametrii sistemului fizic studiat.



Fig. 3.3. Dependența rădăcinilor caracteristice  $\hat{x}_1$  și  $\hat{x}_2$  de parametrul de control  $\lambda$  pentru soluția parțial trivială  $x_{(s)1}$  și  $y_{(s)}$  dată de (3.23).

Din Figura 3.3. se observă că starea  $(x_{(s)1}, y_{(s)})$  este o stare metastabilă, deoarece rădăcinile ecuației caracteristice sunt de semne diferite, astfel de stări mai sunt numite ca fiind *saddle*. Pe de altă parte, starea  $(x_{(s)2}, y_{(s)})$  dată de relațiile (3.23) este stabilă pentru valorile  $\lambda \leq 1$  (Figura 3.4).

Pentru soluțiile netriviale  $(x_{(s)}, y_{(s)})$ , care se obțin din sistemul (3.24), am realizat analiza stabilității. Astfel, am determinat că doar una dintre soluțiile ce urmează este stabilă, această soluție fiind

$$\begin{split} x_{(s)} &= \frac{1}{6} \Biggl( -2\mu + \frac{22^{1/3}(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)}{\left( -27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2} \right)^{1/3}} + \\ & 2^{2/3} \left( -27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2}} \right)^{1/3} \Biggr), \end{split}$$



Fig. 3.4. Dependența rădăcinilor caracteristice  $\hat{x}_1$  și  $\hat{x}_2$  de parametrii de control  $\lambda$ ,  $\gamma$  (a) și pentru  $\gamma = 1.6$  (b) a soluției parțial triviale  $x_{(s)2}$  și  $y_{(s)}$  dată de (3.23).

Introducând soluțiile respective în relația (3.27), obținem dependențele rădăcinilor polinomului caracteristice  $\hat{\chi}_1$  și  $\hat{\chi}_2$  de parametrul de control  $\lambda$ , care sunt prezentate în Figura 3.5.



Fig. 3.5. Dependența rădăcinilor caracteristice  $\hat{x}_1$  și  $\hat{x}_2$  de parametrii de control  $\lambda$ ,  $\gamma$  (a) și pentru  $\gamma = 1.6$  (b) a soluției netriviale  $x_{(s)}$  și  $y_{(s)}$  dată de (3.30).

Pentru celelalte două stări

$$\begin{aligned} x_{(s)} &= \frac{1}{12} \left( -4\mu - \frac{2i2^{1/3}(-i+\sqrt{3})(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)}{(-27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4}(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2})^{1/3}} + i2^{2/3}(i+\sqrt{3})(-27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4}(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2})^{1/3}) \\ y_{(s)} &= \sqrt{(-\lambda + \frac{1}{6}\gamma(-4\mu - \frac{2i2^{1/3}(-i+\sqrt{3})(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)}{(-27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4}(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2})^{1/3}} + i2^{2/3}(i+\sqrt{3})(-27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4}(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2})^{1/3}} + i2^{2/3}(i+\sqrt{3})(-27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4}(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2})^{1/3}) \\ &= \sqrt{(-\lambda + \frac{1}{6}\gamma(-4\mu - \frac{2i2^{1/3}(-i+\sqrt{3})(-27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4}(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2})^{1/3}} + i2^{2/3}(i+\sqrt{3})(-27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4}(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2})^{1/3}})), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_{(s)} &= \frac{1}{12} \left( -4\mu + \frac{2i2^{1/3}(i+\sqrt{3})(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)}{(-27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2})^{1/3}} - 2^{2/3}(1+i\sqrt{3})(-27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2})^{1/3}}) \\ y_{(s)} &= \sqrt{(-\lambda + \frac{1}{6}\gamma(-4\mu + \frac{2i2^{1/3}(i+\sqrt{3})(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)}{(-27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2})^{1/3}} - 2^{2/3}(1+i\sqrt{3})(-27\gamma\lambda - 18\gamma^2\mu + 9\lambda\mu - 2\mu^3 + \sqrt{-4(6\gamma^2 - 3\lambda + \mu^2)^3 + (27\gamma\lambda + 18\gamma^2\mu - 9\lambda\mu + 2\mu^3)^2})^{1/3}}) \\ \end{aligned}$$

valorile proprii  $\hat{x}_1$  și  $\hat{x}_2$  sunt de semne diferire (Figura 3.7), ceea ce definește stările ca fiind metastabile, similar soluțiilor  $(x_{(s)1}, y_{(s)})$  prezentate în Figura 3.3.

În Figura 3.8. am selectat doar acele curbe ale valorilor proprii  $\tilde{\lambda}$  pentru care condiția  $\tilde{\chi}_1 < 0$  și  $\tilde{\chi}_2 < 0$  este satisfacută, adică starile staționare stabile care intră în relația (3.27).



Fig. 3.6. Dependența rădăcinilor caracteristice  $\hat{x}_1$  și  $\hat{x}_2$  de parametrul de control  $\lambda$  pentru soluția netrivială  $x_{(s)}$  și  $y_{(s)}$  dată de (3.31).

Din studiul stabilității soluțiilor staționare ale sistemului descris prin doi parametri de ordine conchidem că pentru valorile negative ale parametrului de control  $\lambda$  avem două stări staționare stabile, pe când pentru valorile pozitive  $\lambda$  numărul stărilor staționare stabile al sistemului este egal cu trei. Această analiză împreună cu analiza de bifurcație a soluțiilor ne va permite să descriem tranzițiile posibile în sistemul studiat.

Odată ce am realizat analiza stabilității stărilor staționare ale sistemului, vom prezenta în continuare portretul de fază pentru două cazuri distincte:  $\lambda < 0$  și  $\lambda > 0$ . Sistemul fizic posedă două stări staționare stabile (starea lichida și cea solidă), precum putem observa din Figura 3.8,



Fig. 3.7. Dependența rădăcinilor caracteristice  $\hat{x}_1$  și  $\hat{x}_2$  de parametrul de control  $\lambda$  pentru soluția netrivială  $x_{(s)}$  și  $y_{(s)}$  dată de (3.32).

pentru cazul  $\lambda < 0$ . Pentru  $\lambda > 0$ , sistemul fizic posedă însă trei stări staționare stabile: lichidă L1, lichidă intermediară L2 și cea solidă. Portretul de fază pentru valoarea coeficientului de control  $\lambda = -0.5$  și  $\lambda = 0.5$  este prezentat în Figura 3.9 și în Figura 3.10, respectiv. În Figura 3.9. stările staționare stabile nu se încadrează în limitele cuprinse în portretul de fază și sunt situate precum urmează: starea L în partea sângă îndepărtată de regiunea cuprinsă în portretul de fază; starea  $S_+$  în partea dreaptă superioară îndepărtată; starea  $S_-$  - în partea dreaptă inferioară



Fig. 3.8. Valorile proprii  $\lambda_i$  pentru soluțiile stabile  $(x_{(s)i}, y_{(s)i})$ . Linia punctată corespunde soluției triviale  $x_{(s)} = 0$ ,  $y_{(s)} = 0$ , liniile punctate reprezintă soluția (3.30), iar curbele continue reprezintă soluția stabilă  $(x_{(s)2}, y_{(s)})$  din (3.23).



Fig. 3.9. Portretul de fază al sistemului (3.1) în regiunea de existență a trei stări staționare stabile, pentru valorile parametrilor de control  $\lambda = -0.5$ ,  $\mu = 2$  și  $\gamma = 1.6$ .



Fig. 3.10. Portretul de fază al sistemului (3.20) în regiunea de existență a trei stări staționare stabile, pentru valorile parametrilor de control  $\lambda = 0.5$ ,  $\mu = 2$  și  $\gamma = 1.6$ .

îndepărtată, respectiv. Stările u corespund stărilor instabile implicate în tranzițiile de fază. Datorită faptului că în potențialul cinetic (3.19) există termenul cubic, în modelul respectiv se ține cont și de asimetria sistemului, fapt ce cauzează existența a două stări staționare stabile asociate stării solide, și anume: starea  $S_+$  în partea dreaptă superioară corespunde stării cu structură stabilă, pe când starea  $S_-$  este o altă stare solidă, însă structura acesteia este metastabilă. Pentru a trece din starea  $S_-$  în starea stabilă structural  $S_+$  necesită o reorganizare a elememtelor ce formează starea  $S_-$ , iar tranziția respectivă va avea loc cu implicarea stării instabile  $u_1$ . Astfel, contribuția parametrului de ordine y generalizează modelul pentru a ține cont și de structura stării solide. Prin Figura 3.10. vom prezenta portretul de fază pentru valorile parametrilor de control  $\lambda = 0.5$ ,  $\mu = 2$  și  $\gamma = 1.6$  în regiunea de coexistență a trei stări staționare stabile, adică încă o stare lichidă stabilă L2.

Spre deosebire de cazul precedent, de data aceasta trecerea din starea staționară  $S_{-}$  poate avea loc doar prin implicarea unei alte stări stabile *L*2, asociată stării lichide intermediare. Contribuția stării intermediare în tranziția de fază de ordin întâi în lichide subrăcite a fost analizată în [4, 5, 15, 69], iar în continuare vom cerceta influența câmpului extern asupra tranziției de fază pentru modelul cu doi parametri de ordine.

### Modelul tranzițiilor de fază în prezența câmpului extern

În cazul prezenței câmpului extern, potențialul de tip Landau (3.19) care implică doi parametri de ordine, pe lângă termenii menționați, va mai conține coeficientul  $\eta$  pe lângă termenul liniar față de parametrul de ordine x [15, 55]. Mai mult ca atât, pentru un asemenea potențial nu contează de ce natură este câmpul extern și se va ține cont doar de influența acestuia asupra potențialului model. Excepție poate servi câmpul periodic, atunci când perioada câmpului este aproximativ egală cu perioada liniilor echipotențiale în portretul de fază. Astfel, în acest paragraf vom analiza două cazuri: Cazul general este al potențialului (3.19) ce ține cont de influența câmpului extern, rescris în forma

$$U(x, y; \lambda, \mu, \gamma) = \eta x + \frac{\lambda}{2} (x^2 + y^2) + \frac{\mu}{3} x^3 - \gamma x y^2 + \frac{1}{4} (x^4 + y^4)$$
(3.33)

unde *x*, *y* sunt parametri de ordine și  $\eta$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\gamma$  - parametri de control. Iar în calitate de caz particular vom analiza cazul câmpului extern periodic, atunci când perioada câmpului extern este aproximativ cu perioada liniilor în portretul de fază.

#### A. Influența câmpului extern dată prin parametrul de control η

Pentru cazul general, vom repeta procedura de determinare a soluților sistemului de ecuații:

$$\frac{dx}{dt} = f_1(x, y; \lambda, \mu, \gamma) = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\eta - \lambda x - \mu x^2 + \gamma y^2 - x^3,$$
  

$$\frac{dx}{dt} = f_2(x, y; \lambda, \mu, \gamma) = -\frac{\partial U}{\partial y} = -\lambda y + 2\gamma x y - y^3.$$
(3.34)

Pentru a determina punctele critice ale sistemului (3.23) vom rezolva problema

$$-\eta - \lambda x - \mu x^{2} + \gamma y^{2} - x^{3} = 0, \qquad -\lambda y + 2\gamma x y - y^{3} = 0, \qquad (3.35)$$

soluțiile sistemului de ecuații (3.35) vor corespunde stărilor staționare pentru sistemul fizic studiat. Din ecuația  $-\lambda y + 2\gamma xy - y^3 = 0$  observăm că una din soluții este  $y_{(s)} = 0$ , însă, spre deosebire de secțiunea întâi a paragrafului 3.2, pentru valoarea  $y_{(s)} = 0$  vom avea trei soluții distincte  $x_{(s)}$ , iar valoarea  $x_{(s)} = 0$  deja nu mai este soluție pentru sistemul (3.35).

Astfel, vom analiza separat două cazuri: soluțiile semi-triviale, pe de o parte, și soluțiile complet netriviale, pe de altă parte.

I – cazul semi-trivial  $y_{(s)} = 0$ 

Din ecuația (3.35) avem

$$x_{(s)}^3 + \mu x_{(s)}^2 + \lambda x_{(s)} + \eta = 0.$$
(3.36)

Realizând substituția  $x_{(s)} = v - \frac{\mu}{3}$ , obținem o nouă reprezentare pentru ecuația cubică față de variabila *v*:

$$\left(v - \frac{\mu}{3}\right)^3 + \mu \left(v - \frac{\mu}{3}\right)^2 + \lambda \left(v - \frac{\mu}{3}\right) + \eta = 0,$$
(3.37)

sau, desfășurând parantezele, obținem o nouă ecuație cubică pentru care s-a redus termenul pătratic

$$v^{3} + \left(\lambda - \frac{\mu^{2}}{3}\right)v + \left(\eta + \frac{2\mu^{3}}{27} - \frac{\lambda\mu}{3}\right) = 0.$$
(3.38)

Menționăm că substituțiile realizate nu limitează domeniul de valori admisibile. Pentru a reduce numărul de variabile în ecuația (3.38), vom realiza o nouă substituție:

$$v = \sqrt[3]{\eta + \frac{2\mu^3}{27} - \frac{\mu\lambda}{3}} u \quad \text{si } \gamma = \frac{\lambda - \frac{\mu^2}{3}}{\sqrt[3]{\left(\eta + \frac{2\mu^3}{27} - \frac{\mu\lambda}{3}\right)^2}}.$$
(3.39)

Ecuația nouă va primi forma:

$$u^3 + \gamma u + 1 = 0 \tag{3.40}$$

Astfel, am obținut o ecuație cubică față de variabila u care conține explicit un singur parametru  $\gamma$  dat de (3.39). Dat fiind faptul că soluțiile ecuației cubice (3.36) pot lua valori

imaginare pentru domeniul de valori studiat (caz confirmat în partea a doua a paragrafului 3.3), vom realiza o analiză a bifurcației soluțiilor ecuației (3.40) reprezentând grafic dependența  $u(\gamma)$ . Trecând la variabilele  $\tilde{\lambda} = \frac{\lambda}{\mu^2}$  și  $\tilde{\eta} = \frac{\eta}{\mu^3}$ , normate la  $\mu$ , obținem reprezentarea pentru  $\gamma$  prin:

$$\gamma = \frac{\tilde{\lambda} - \frac{1}{3}}{\sqrt[3]{\left(\tilde{\eta} + \frac{2}{27} - \frac{\tilde{\lambda}}{3}\right)^2}}.$$
(3.41)

Conform condițiilor generale de existență a bifurcației soluțiilor, funcția și derivata funcției trebuie să fie concomitent egale cu zero, adică:

$$F(u, \gamma) = 0, F'_u(u, \gamma) = 0, \qquad (3.42)$$

sau

$$u^3 + \gamma u + 1 = 0, \, 3u^2 + \gamma = 0. \tag{3.43}$$

Putem determina valorile funcției u și ale parametrului  $\gamma$  pentru care are loc bifurcația soluțiilor ecuației (3.40) (diagrama de bifurcație este prezentată în Figura 3.11). Din condițiile (3.43) obținem:

$$\gamma_* = -3u_*^2, u_*^3 - 3u_*^3 + 1 = 0, \tag{3.44}$$

prin urmare:

$$u_* = \frac{1}{\sqrt[3]{2}}; \gamma_* = -\frac{3}{\sqrt[3]{4}}.$$
(3.45)



Fig. 3.11. Bifurcația soluțiilor ecuației cubice (3.40) dată prin dependența  $u(\gamma)$ .

Din Figura 3.11. observăm că valorile de bifurcație sunt constante pentru acest tip de ecuații. Pentru toate valorile  $\gamma_* > -\frac{3}{\sqrt[3]{4}}$ , pentru ecuația (3.40) va exista o singură soluție reală, pe când pentru valorile  $\gamma_* < -\frac{3}{\sqrt[3]{4}}$  soluții reale ale acestei ecuații vor fi toate trei rădăcini.

Din relațiile (3.41), (3.44),  $\tilde{\lambda} = \frac{\lambda}{\mu^2}$  și  $\tilde{\eta} = \frac{\eta}{\mu^3}$ , obține domeniile în coordonatele  $(\lambda, \eta)$ , pentru care vor exista fie trei soluții reale, fie o singură soluție reală pentru ecuația (3.36). Rezultatele sunt prezentate grafic în Figura 3.12.



Fig. 3.12. Domeniile de valori  $\lambda \neq \eta$  pentru care ecuația (3.36) are o soluție reală în domeniul D1 și trei soluții reale în domeniul D3.

Observăm că domeniul D3 din Figura 3.12 este foarte mic în regiunea  $\lambda > 0$  și  $\eta > 0$ ; mai mult ca atât, pentru valoarea  $\eta = 0$  ecuația (3.36) are o singură soluție reală.

II – cazul complet netrivial

Din ecuația a doua a sistemului

$$-\eta - \lambda x_{(s)} - \mu x_{(s)}^2 + \gamma y_{(s)}^2 - x_{(s)}^3 = 0,$$
  
$$-\lambda + 2\gamma_{(s)} x_{(s)} - y_{(s)}^2 = 0$$
(3.46)

putem exprima y = y(x) și apoi introducem acesta în prima ecuație; astfel, obținem

$$\lambda x_{(s)} + \mu x_{(s)}^2 + (\lambda - 2\gamma^2) x_{(s)} + \lambda \gamma = 0, \ 2\gamma x \ge \lambda.$$
(3.47)

A doua inegalitate rezultă din faptul că  $y^2 \ge 0$ . Menționăm că deoarece parametrul y în prima relație a sistemului (3.46) intră la puterea a doua, ambele valori y și -y vor fi soluții ale acestui sistem. Astfel, putem lua în calcul doar valorile y pozitive.

O analiză a portretului de fază pentru cazul prezenței câmpului extern a fost realizată prin construirea portretelor de fază ale sistemului pentru diferite valori ale parametrului de control  $\eta$ , în comparație cu cazul intrinsec  $\eta = 0$ .

Portretul de fază ne va permite să realizăm o analiză calitativă a influenței câmpului extern asupra sistemului studiat. Analizând Figura 3.13.(a) constatăm că, deși valoarea parametrului de control  $\eta$  este foarte mică ( $\eta < 10^{-2}$ ), deja poate fi observat fenomenul de apropiere a stării instabile  $u_1$  de originea sistemului de coordonate, fenomen ce se evidențiază și mai bine în Figura 3.13.(b).



Fig. 3.13. Portretul de fază al sistemului (3.34) în regiunea de existență a trei stări staționare stabile, pentru valorile parametrilor de control  $\lambda = 0.5$ ,  $\mu = 2$  și  $\gamma = 1.6$ ,  $\eta = 0.008$  (a) și  $\eta = 0.04$  (b).

Observăm că, odată cu creșterea valorii coeficientului de control asociat impactului câmpului extern (Figura 3.13.(b)), starea instabilă  $u_1$  este complet absorbită de starea lichidă stabilă L1, adică tranziția prin starea instabilă  $u_1$  nu va mai fi posibilă. Acest fapt duce la creșterea instabilității sistemului și, astfel - la reducerea ratei 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 II și în lucrările publicate la subiectul dat [56-58, 82].

#### B. Influența câmpului extern periodic

După cum am menționat mai sus, câmpul extern periodic 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 un potențial de forma:

 $U(x, y; \lambda, \mu, \gamma) = \eta x + \frac{\lambda}{2}(x^2 + y^2) + \frac{\mu}{3}x^3 - \gamma xy^2 + \frac{1}{4}(x^4 + y^4); \quad \eta = \alpha \operatorname{Sin}[\omega t + \phi]. \quad (3.48)$ Similar procedurii realizate anterior, vom căuta stările staționare ca fiind date de soluțiile sistemului

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\alpha \operatorname{Sin}[\omega t + \phi] - \lambda x - \mu x^{2} + \gamma y^{2} - x^{3},$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial y} = -\lambda y + 2\gamma x y - y^{3}.$$
(3.49)

Cunoaștem că influența câmpului extern este considerabilă pentru valori mici  $\eta$ , cercetarea influenței câmpului extern periodic asupra procesului tranziției de fază va fi realizată pentru valori  $\eta \sim 10^{-3} \div 10^{-1}$ ; astfel, valorile  $\alpha, \omega, \phi$  vor fi ajustate la această condiție.

Menționăm că, datorită dependenței de timp prezentă în sistemul (3.49), soluționarea acestui sistem va fi mult mai dificilă, iar obținerea soluțiilor analitice devine imposibilă. Astfel, aportul câmpului periodic poate fi estimat prin analiza portretului de fază pentru diferite valori ale parametrilor  $\alpha, \omega, \phi$ . Valorile selectate pentru  $\alpha, \omega, \phi$  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. În pofida acestui fapt, valorile selectate pot fi ajustate la necesitățile fizice.

Evident că, odată cu creșterea valorii parametrului  $\alpha$ , pentru valori mici  $\omega, \phi$  trebuie să observăm comportament similar cazului precedent (secțiunea precedentă **A**), fapt confirmat de calculele realizate și prezentate în Figura 3.14. Pe de altă parte, odată cu creșterea valorii  $\omega$  se evidențiază o comportare calitativ diferită a liniilor echipotențiale în vecinătatea



Fig. 3.14. Portretul de fază al sistemului (3.49) în regiunea de existență a trei stări staționare stabile, pentru valorile parametrilor de control  $\lambda = 0.5$ ,  $\mu = 2$ ,  $\gamma = 1.6$ ,  $\omega = 0.1$ ,  $\phi = \pi/4$  și  $\alpha = 0.008$  (a),  $\alpha = 0.04$  (b).



Fig. 3.15. Portretul de fază al sistemului (3.49) în regiunea de existență a trei stări staționare stabile, pentru valorile parametrilor de control  $\lambda = 0.5$ ,  $\mu = 2$ ,  $\gamma = 1.6$ ,  $\phi = \pi/4$ ,  $\alpha = 0.04$ , și  $\omega = 0.5$  (a),  $\omega = 1.0$  (b).

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 (Figura 3.15).

În ce privește starea instabilă  $u_1$ , observăm că pentru valoarea  $\alpha = 0.04$  și odată cu creșterea valorii  $\omega$  are doc deplasarea stării  $u_1$  către starea L1, fapt ce duce la creșterea instabilității stării lichide; astfel, rata de tranziție din starea lichidă în starea solidă poate fi amplificată 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 menținută constantă sub temperatura de cristalizare [83, 84] confirmă aceste rezultate. Trebuie de menționat că experimentele prezentate în [83, 84] au fost realizate pentru substanțe la a căror cristalizare, starea intermediară metastabilă nu a fost observată. Cu toate acestea, pentru domeniul anumite valori ale parametrilor de control (de exemplu,  $\lambda < 0$ ), drept cazuri particulare, modelul dezvoltat va putea descrie și sistemele a căror stare intermediară nu există, acestea însă nu vor fi analizate în cercetarea respectivă.

Pe de altă parte, 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.

#### 3.3. Analiza bifurcațională a soluțiilor staționare

#### Modelul intrinsec al tranzițiilor de fază

Având deja calculate soluțiile sistemului (3.21), putem ușor reprezenta tabloul de bifurcație a soluțiilor staționare  $x = x_{(s)}(\lambda, \gamma)$  în dependență de parametrul de control  $\lambda$ , pentru valorile  $\gamma = 1.6$  și  $\mu = 2$ , (Figura 3.16).



Fig. 3.16. Diagrama de bifurcație a soluțiilor staționare ale sistemului (3.21), parametrul de control  $\lambda$  este variat în intervalul {-1,1}, pentru  $\gamma = 1.6$  și  $\mu = 2$ .

Din paragraful 3.2 cunoaștem că starile *L*1 din (3.23) și *S* din (3.30) sunt stări stabile și acestea sunt asociate stărilor lichidă și solidă, respectiv, pe când starea *L*2 dată de soluția trivială al sistemului (3.22) ( $x_{(s)} = y_{(s)} = 0$ ) este stabilă doar pentru domeniul  $\lambda > 0$  și este asociată stării lichide intermediare, având o structură diferită de cea lichidă *L*1 [15, 55]. Celelalte două ramuri reprezintă stările instabile ale sistemului (3.21). Soluția (3.31), având o dependență liniară de  $\lambda$ , a fost neglijată, deoarece aceasta ia valori pur imaginare care nu au sens fizic. Datorită faptului că sistemul analizat este unul complex și că 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 având variația parametrului de control  $\gamma$ , fapt ce ne permite să determinăm domeniul de existență a soluțiilor staționare și stabilitatea acestora (Figura 3.17.).

Astfel, vom demonstra că stările sistemului sunt stabile pentru domenii largi ale parametrilor de control, iar calculele realizate sunt generale și nu depind de sistemul fizic ales. Din considerente fizice, relevant este domeniul pozitiv de variație a parametrului  $\gamma$ , această dependență este prezentată în Figura 3.18. Astfel, putem observa că odată cu creșterea valorii



Fig. 3.17. Diagrama de bifurcație a soluțiilor staționare ale sistemului (3.21). Parametrii de control sunt variați în intervalul  $\lambda = \{-1,1\}$  și  $\gamma = \{-2,2\}$ , pentru  $\mu = 2$ .



Fig. 3.18. Diagrama de bifurcație a soluțiilor staționare ale sistemului (3.21). Parametrii de control sunt variați în intervalul  $\lambda = \{-1,2\}$  și  $\gamma = \{1,2\}$ , pentru  $\mu = 2$ .

parametrului de control  $\gamma$  crește stabilitatea stării solide; deci, rata de tranziție de la starea lichidă *L*1 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  $\gamma$  este asociat eterogenității sistemului, similar parametrului de control  $\xi$  pentru modelul cu un parametru de ordine [55, 56].

# Modelul tranzițiilor de fază în prezența câmpului extern

Odată cu cuplarea sistemului la un câmpul extern, vom utiliza rezultatele obținute în partea a doua a paragrafului 3.2. Astfel, din Figura 3.12 și din explicațiile corespunzătoare cunoaștem că,

în dependență de valorile  $\eta$  și  $\lambda$ , sistemul (3.36) poate avea trei soluții reale sau doar o soluție reală. Diagrama de bifurcație pentru cazul respectiv este prezentată în Figura 3.17, unde discontinuitățile curbelor corespund condiției când sistemul (3.36) are o singură soluție reală. Din Figura 3.19. observăm că influența câmpului extern se face simțită prin îndepărtarea curbei  $u_1$  și L2 care corespund stării lichide instabile și stării intermediare lichide metastabile, respectiv. Cu creșterea influenței câmpului extern, tendința de reducere a ratei de tranziție crește



Fig. 3.19. Diagrama de bifurcație a soluțiilor staționare ale sistemului (3.34), parametrul de control  $\lambda$  este variat în intervalul {-1,1}, pentru  $\gamma = 1.6$ ,  $\mu = 2$  și  $\eta = 0.005$ .

esențial, astfel încât pentru valori  $\eta$  mai mari de valoarea critică  $\eta^* = \frac{\mu^3}{27}$  starea  $u_1$  va fi complet absorbită de starea L1, iar starea L2 nu va putea fi găsită în domeniul de existență a stărilor L1 și  $S_{\pm}$ . Astfel, tranziția de fază prin intermediul stării lichide intermediare metastabile nu va fi posibilă. Rezultatele expuse în acest paragraf sunt în concordanță cu rezultatele obținute în cazul modelului cu un singur parametru de ordine [55, 56, 69].

# 3.4. Modele computaționale ABM în comparație cu modelul probabilistic

### Modelarea AMB a sistemelor complexe de tip cluster

Modelele ABM (*agent based models*) reprezintă o metodologie nouă dezvoltată cu scopul de a studia procese din sisteme complexe la interacțiunea dintre structurile macro- și microscopice [85]. De regulă, multe asemenea sisteme sunt caracterizate prin faptul că proprietățile lor generale, rezultat al superpoziției mai multor stări individuale ale subsistemelor componente sau un agregat al acestora, nu pot fi deduse printr-o simplă extrapolare a evoluției părților componentelor de la un nivel structural inferior la unul mai superior, ci reprezintă proprietăți calitativ noi. Acesta este cazul sistemelor complexe care manifestă deseori proprietatea de

autoorganizare, care reprezintă, în temei, capacitatea sistemului de a manifesta noi strategii individuale de evoluție [29, 86-101]. Totodată, asemenea sisteme neliniare complexe necesită și metode mai avansate, "netradiționale" de cercetare, modelele analitice fiind acceptabile doar în cazuri limită, iar simplificarea corespunzătoare a modelului riscă să conducă deseori la excluderea a însuși factorului-cheie. Pe de altă parte, un design flexibil la nivel microscopic ar descrie adecvat interacțiunea și comportarea părților componente sau agenților care formează sistemul complex, iar, în consecință, și a sistemului în ansamblu. Metodologia respectivă s-a consolidat pe parcursul ultimelor decenii ale secolului XX, deși ponderea rezultatelor corespunzătoare în totalul cercetărilor științifice, atât din motive obiective, cât și subiective, este încă nesemnificativă. Totodată, modelele ABM oferă atât un grad sporit de generalitate, cât și posibilitatea unei estimări adecvate a rezultatelor. Mai mult ca atât, avantajul esențial al acestora constă în capacitatea lor de a descrie fenomene complexe, deoarece modelele ABM suportă o detaliere mai bogată a fenomenului. Totodată, au fost elaborate și programe de calcul corespunzătoare. De exemplu, JAS reprezintă un cunoscut program pentru simulări în baza modelelor ABM cu următoarele trăsături de bază: simularea evenimentelor discrete temporal, bazată pe tehnica de programare Java, management flexibil al unității de timp utilizate (secunde, minute, ore, zile etc.), generator de evenimente desfășurate în timp real.

O altă problemă actuală se referă la modelarea computațional-probabilistică și AMB a sistemelor complexe de tip cluster. În general, clusterul reprezintă un agregat format dintr-un număr oarecare de elemente similare considerate unitare și indivizibile. Astfel, această problemă actuală în domeniu constă în demonstrarea conexiunii dintre modelarea probabilistică sau stocastică și cea computațională ABM, despre care cunoscutul fizician italian D.Costantini în 2004 a menționat următoarele: "Our ambition is to bridge the gap between agent-based computational models (where there is a lack of probabilistic insight) and stochastic processes (that appear "phenomenological" if they are non- "agent-based")" [101]. Importanța rezolvării acestei probleme rezidă în faptul că soluția ei ar oferi modelelor ABM un instrument puternic de optimizare a distribuției agenților în sistem, care în modelele ABM se realizează, de regulă, prin metoda probelor și erorilor. Totodată, ecuațiile probabilistice sau stocastice determină valoarea medie a soluției problemei, care în modelarea ABM se obține doar după realizarea tuturor interactiunilor posibile din sistem, care în cazul unui număr mare de particule poate rula pe calculator o perioadă îndelungată de timp. Nu în ultimul rând, cercetarea ar putea demonstra un fapt fascinant despre existența unor legități universale în sistemele complexe indiferent de natura lor.
#### Bazele matematice ale modelelor computaționale ABM

În continuare vom efectua o generalizare a componentei matematice a modelelor respective, deoarece simularea propriu-zisă a sistemului se realizează conform unui set de funcții bine definite atât deterministic, cât și stocastic. Aceste funcții descriu în mod univoc dinamica sistemului la nivel macroscopic. Mai mult ca atât, o eventuală stare de echilibru este descrisă cu ajutorul unei funcții bine definite de parametrii structurali și de condițiile inițiale impuse sistemului. Să considerăm că în fiecare moment de timp *t* un element, singleton sau agent *i*, unde  $i \in 1, 2, ..., n$ , este descris univoc cu ajutorul unei variabile de stare x(i,t), iar evoluția acesteia este caracterizată de ecuația:

$$x(i, t) = f_i(x(i, t), x(-i, t); a(i)),$$
(3.50)

unde sunt specificate caracteristicile individuale atât sub aspect funcțional și structural ( $f_i$  și a(i), respectiv), cât și starea celorlaltor unități, cu excepția lui *i*, din sistem, x(-i, t). După ce au fost apreciate caracteristicile sistemului la nivel microscopic, urmează definirea unor mărimi macroscopice, astfel *Y* referindu-se la întreg ansamblul:

$$Y(t) = F(x(1, t), ..., x(n, t)).$$
(3.51)

Problema se reduce la soluționarea ecuației (3.51) pentru fiecare moment de timp *t*, indiferent de particularitățile lui  $f_i$ , astfel încât o soluție există oricând dacă vom rezolva iterativ fiecare termen x(i, t) din (3.51) folosind relațiile:

$$Y(0) = s (x(1, 0), ..., x(n, 0)),$$
  

$$Y(1) = s (x(1, 1), ..., x(n, 1)) = s (f_1 (x(1, 0), x(-1, 0); a(1)), ..., f_n (x(n, 0), x(-n, 0); a(n)))$$
(3.52)  

$$= g_1 (x(1, 0), ..., x(n, 0); a(1), ..., a(n)),$$
  

$$\vdots$$
  

$$Y(t) = g_t (x(1, 0), ..., x(n, 0)); a(1), ..., a(n)).$$

Ecuația de mișcare (3.52) exprimă univoc valoarea lui Y în orice moment de timp t prin condițiile inițiale ale sistemului și valorile parametrilor a(i). Când  $g_t$  conferge către o funcție independentă de timp, se obține expresia pentru valoarea de echilibru a lui Y, ca funcție de condțiile inițiale și parametri:

$$Y^{e} = \lim_{t \to \infty} Y_{t} = g(x(1,0), ..., x(n,0); a(1), ..., a(n))$$
(3.53)

Relațiile (3.50)–(3.53) definesc formalismul matematic atât al modelelor microscopice dinamice, cât și cel al modelelor ABM. Să considerăm în continuare implementarea acestei scheme în cazul modelului bazat pe agentul reprezentativ: indicele *i* se omite în virtutea faptului că nu putem vorbi despre careva caracteristici individuale sub aspect funcțional și structural, iar ecuațiile rezultante de mișcare (3.52) vor fi foarte simple, adică este posibilă transformarea lor algebrică, pot fi calculate derivatele, comparate diferite soluții care descriu starea de echilibru etc. În varianta "tradițională", atunci când condițiile de echilibru sunt impuse sistemului din exterior, acesta trece în echilibru, iar mișcarea lui către echilibru este ignorată. Prin urmare, o asemenea descriere nu poate fi una de tip cinetic și va fi ignorată în continuare.

Să revenim însă la modelele ABM analizând din ecuațiile (3.52) ecuatia de miscare pentru Y(t). Pentru valori mari ale lui t și n, evaluarea expresiei  $g_t$  (...) poate fi dificilă, fiind imposibilă orice tentativă de soluționare a ei prin metode algebrice. Această situație este similară celei din teoria jocurilor, când sunt implicați un număr mare de agenți. Totodată, funcțiile (3.52) sunt complet determinate, astfel fiind posibilă calcularea valorilor lui Y(t) pentru diferiți parametri și condiții inițiale, în particular specificând forma funcțională  $\hat{g}_t(x_{1,0},...,x_{n,0},\alpha_1,...,\alpha_n,\overline{\beta})$  pentru a fi acordată unui oarecare set artificial de date generat de simulare, unde  $\beta$  sunt coeficienții pentru  $\hat{g}_t(...)$ . De exemplu, dacă  $\hat{g}_t(...)$  posedă o dependență liniară, atunci vor exista doi coeficienți  $\beta_0$ și  $\beta_1$  (punctul de intersecție și panta) pentru a fi estimați în baza datelor simulării. Aceasta este o practică obișnuită în simulare, iar modelele obținute sunt denumite *metamodele* sau *simulatoare* [98]. Latura slabă a acestei proceduri constă în faptul că setul de date artificiale poate să nu fie reprezentativ pentru toate rezultatele modelului respectiv. Cu alte cuvinte, este posibil că atunci când vom alege alt set de parametri comportarea funcției  $g_t(...)$  se va schimba substanțial, iar metamodelul  $\hat{g}_t(...)$  va deveni o descriere vagă a realității. Aici sunt necesare două observații. În primul rând, dacă modelul se referă la date obținute la simularea pe calculator, atunci el ar trebui să conțină și referințe la unele date experimentale. În timp ce aceste date observabile care generează procesul sunt necunoscute, rezultatele simulării ar putea, în principiu, devia de la descrierea corectă într-un oarecare moment de timp. În al doilea rând, ar putea exista și anumite combinații ireale de parametri, dar de care nu ar trebui să se țină cont atât timp cât sunt rare (acesta nu este cazul modelelor al căror scop reprezintă studierea fenomenelor critice). Uneori combinatii particulare ale parametrilor adecvati modelului pot fi obtinute prin metoda "probelor și erorilor", iar atunci când valoarea de echilibru a lui Y (3.53) nu depinde de condițiile inițiale, sistemul se va considera ergodic. Dacă sistemul este ergodic, pentru t>T starea sistemului se va caracteriza de o singură funcție de distribuție  $F(\alpha_1,...,\alpha_n)$ , indiferent de starea sa inițială, iar fiecare rezultat particular al simulării se va încadra în limitele generale de evoluție ale sistemului în ansamblu.

Aproximarea de către ecuația de mișcare  $g_t(...)$  a variabilei *Y* nu poate fi utilizată pentru estimarea de mai departe a datelor reale. Expresia, care nu posedă niciun coeficient necunoscut, reprezintă o descriere a modelului bazat pe simulare pentru un set concret de parametri structurali și condiții inițiale și poate fi folosită pentru a estima capabilitatea modelului respectiv

de a reproduce fenomenul analizat, prin aplicarea aceluiași metamodel  $\hat{g}_i$  (...) datelor reale și comparând vectorul-coeficient  $\overline{\beta}$ , estimat în baza datelor artificiale, cu setul de coeficienți corespunzători obținuți pe baza datelor reale. Totodată, diferiți vectori-coeficienți  $\overline{\beta}$  sunt obținuți pentru diferite valori ale parametrilor de structură  $\alpha_i$ . Astfel, efectuând o comparație a rezultatelor simulării cu datele reale, putem varia valorile coeficienților de structură cu scopul de a micșora diferența dintre rezultate. Procedura respectivă se numește calibrare. Pe de altă parte, un exces de parametri ar putea deseori conduce la o subidentificare a modelului în virtutea reducerii restricțiilor, dar acest fapt nu poate fi un obstacol categoric în elaborarea modelului. Mai degrabă incapacitatea acestuia de a descrie satisfăcător fenomenul, de exemplu în cazul modelelor algebrice simple, reprezintă un adevărat obstacol. Modelele ABM acceptă descrierea fenomenelor complexe și aceasta este o trăsătură fundamentală a lor. Subidentificarea modelului este uneori inevitabilă, deoarece evoluția sistemelor complexe este nedeterministă, bazată pe o interacțiune deseori aleatoare a părților componente.

Domeniul de aplicatie al modelelor ABM este foarte vast. Din punct de vedere metodologic, modelele ABM trebuie validate atât la nivel macro, cât și la micronivel. Validarea la macronivel este dificilă, deoarece deseori rezultatele posedă o dependență complexă, și doar uneori, ca în cazul modelelor statistice simple, se obțin distribuții Gauss cu valori medii și dispersii constante. O problemă de natură tehnică reprezintă gestionarea unui volum uneori enorm de date, fapt ce implică programarea paralelă [102]. Mai mult ca atât, aceste date trebuie să fie funcții de timp. Totodată, acești indicatori temporali sau lipsesc, sau posedă un caracter neunivoc. Care sunt atunci criteriile necesare pentru validarea modelelor ABM? În primul rand, comparația cu datele observabile experimental, atunci când ele există, nu poate fi un criteriu sigur în cazul sistemelor complexe. Importanța majoră a modelului ar putea rezulta atunci fie din faptul că acesta sporește nivelul nostru teoretic de întelegere a unui careva fenomen, fie că permite "experimentarea" pe calculator, fie ambele cazuri ar putea fi caracteristice. Făcând o paralelă cu studiul materiei la nivelul atomic/molecular, această situație este similară cu modelarea dinamicii moleculelor (MD computer simulation), când, folosind simulările pe calculator, putem studia detaliat mișcarea moleculară sau explora domenii ale temperaturii și presiunii neaccesibile experimental în prezent, iar rezultatele sunt folosite atât la testarea teoriilor curente, cât și pentru scoaterea în evidență a noi proprietăți încă neobservate experimental. Prin urmare, un al doilea criteriu important este acela că modelul generează informații noi.

# Formularea modelului probabilistic pentru interacțiunea stocastică a agenților într-un sistem eterogen: formarea nucleelor de cristalizare

În matematică, mai cu seamă în matematica combinatorie, numerele Stirling de grad 2  $S(n,k) \equiv \begin{cases} n \\ k \end{cases}$  enumeră numărul de posibilități de a partiționa un set din *n* obiecte în *k* subseturi. Însă, numerele Stirling nu țin cont de subseturile nule, adică de acele subseturi, pentru care, probabilitatea de a fi populate  $p_i=0$ , unde *i* este indicele subsetului respectiv, sau, altfel spus, pentru un sistem din atomi sau molecule, în calitate de subsistem vom considera stările în care, cu o anumită probabilitate, putem găsi sistemul. Prin numerele Stirling, de asemenea, putem determina numărul diferitelor relații de echivalență cu clasa de precizie *k*, care pot fi definite pentru un set din *n* elemente. Formula explicită este  $S(n,k) = \frac{1}{k!} \sum_{j=0}^{k} (-1)^{k-j} {k \choose j} j^n$ , unde  ${k \choose j}$  este coeficient binomial. Suma după *k* pentru numerele Stirling de grad doi  $\sum_{k=0}^{n} {n \choose k} = B_n$  determină al *n*-lea număr Bell, care reprezintă numărul total al partițiilor unui cluster cu *n* entități sau agenți [86]. Întrebarea apare atunci când subseturile nule sunt necesare de a fi utilizate în model, de

Stirling devine insuficientă pentru enumerarea partițiilor în asemenea sistem complex [87]. În general, modelarea bazată pe agent este o metodologie utilizată pe larg în simularea sistemelor complexe cu aplicație în științe sociale și "computer sciences". Pe de altă parte, un proces de tip Marcov este un proces stocastic a cărui probabilitate viitoare depinde de valorile cele mai recente. Modelele computaționale ABM satisfac această condiție, excepție fiind cazul

exemplu la interacțiunea structurilor eterogene; în astfel de cazuri, partiționarea după numerele

cele mai recente. Modelele computaționale ABM satisfac această condiție, excepție fiind cazul când decizia depinde de starea sistemului cu mai mult decât un pas precedent, acesta fiind cazul când agenții ABM posedă proprietăți de adaptare [88].

Au fost cercetate proprietățile și utilizată formula generală ce descrie procesul de formare a clusterilor la interacțiunea între agenți într-un sitem eterogen, cum ar fi, procesul de partiționare în subseturi (clusteri) nule și nenule [80, 81]. Astfel, fie  $N = 1, 2, ..., \infty$  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 al distribuțiilor posibile P este o funcție de N si m, si solutia explicită este

$$P(N,m=6) = {}_{6}C_{1} + (N-1) {}_{6}C_{2} + (1+\sum_{i=2}^{N-2}i) {}_{6}C_{3}$$

$$+ (N-3+(N-2)\sum_{i=2}^{N-3}i-\sum_{i=2}^{N-3}i^{2}) {}_{6}C_{4} + (1+\sum_{i=2}^{N-4}i)$$

$$+ \sum_{i=3}^{N-3}i\sum_{l=2}^{i-1}l - (N-3)\sum_{i=2}^{N-4}i^{2} + \sum_{i=2}^{N-4}i^{3}) {}_{6}C_{5} + (N-5)$$

$$+ \sum_{i=2}^{N-5}(N-i-4)i + \sum_{i=3}^{N-4}(N-i-3)i\sum_{l=2}^{i-1}l$$

$$- \sum_{i=2}^{N-5}i\sum_{l=i+1}^{N-4}l + \sum_{i=3}^{N-5}(N-i-4)i^{3}) {}_{6}C_{6} =$$

$$2(74N-213) + 2(11N-13)\sum_{i=2}^{N-5}i + 2(1-3N)\sum_{i=2}^{N-5}i^{2}$$

$$+ (2+N)\sum_{i=2}^{N-5}i^{3} - \sum_{l=2}^{N-5}i^{4}$$

$$+ \sum_{i=3}^{N-4}((3+N)i-i^{2})\sum_{l=2}^{i-1}l - \sum_{i=2}^{N-5}i^{2}\sum_{l=i+1}^{N-4}l = \frac{1}{5!}\prod_{i=1}^{5}(N+i),$$
(3.54)

unde,  ${}_{_{6}C_{1}={}_{6}C_{5}=6}, {}_{6}C_{2}={}_{6}C_{4}=15, {}_{6}C_{3}=20, {}_{6}C_{6}=1$  sunt combinațiile date de coeficientul binomial  ${}_{m}C_{k}=\binom{m}{k}\equiv \frac{m!}{(m-k)!k!}$ . În general, când numărul de subseturi m>1, numărul total de distribuții

posibile P pentru N agenți în m subgrupuri sau subseturi [80, 81, 103] este:

$$P(N,m) = \frac{1}{(m-1)!} \prod_{i=1}^{m-1} (N+i)$$
(3.55)

Formula (3.55) a fost aplicată la cercetarea etapei inițiale a procesului de cristalizare, așa cum este reprezentat schematic în Figura 3.20, 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 [93]. 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 [90]. Modelarea tradițională, cu ajutorul ecuațiilor diferențiale, nu este o alternativă (la nivel microscopic) pentru modelarea ABM, deoarece doar un set de ecuații diferențiale, fiecare componentă descriind dinamica unei unități constituente a sistemului, poate fi o alternativă pentru modelarea ABM [92].



Fig.3.20. Reprezentarea schematică a distribuției particulelor cu ponderile corespunzătoare în *cluster* –  $p_1$ , *lichid* –  $p_4$  și la *interfață* –  $p_2$  și  $p_3$  [104].

#### 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,..., N-1, și poate fi formată prin aranjarea numărului de partiții potrivit parametrilor N și m [81]. Tabelul 3.1 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.

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

**Tabelul 3.1.** Matricea bi-triunghiulară de valori pentru numerele de partiții P(N,m).

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 [81]:

$$C(2n,n) \equiv {\binom{2n}{n}} = \frac{(2n)!}{(n!)^2}, \text{ pentru } n \ge 0.$$
(3.56)

Coeficienții (3.56) se numesc centrali, deoarece aceștia apar exact în mijlocul rândurilor impare enumerate în triunghiul lui Pascal. Aceste numere au funcția de generare

$$\frac{1}{\sqrt{1-4x}} = 1 + 2x + 6x^2 + 20x^3 + 70x^4 + 252x^5 + 924x^6 + 3432x^7 + \dots$$
(3.57)

Se știe că formula asimptotică pentru coeficientul binomial central C(2n,n) poate fi scrisă în forma particulară a formulei Wallis, de exemplu:  $\lim_{n \to \infty} \frac{2^{4n}}{n \binom{2n}{n}^2} = \pi \lim_{n \to \infty} \frac{n[\Gamma(n)]^2}{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2} + n\right)\right]^2} = \pi$ , unde  $\Gamma(x)$ 

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

#### 3.5. Concluzii la Capitolul 3

- Modelul matematic generalizat pentru un număr r al parametrilor de ordine şi m parametri de control este aplicat pentru studiul stabilității stărilor staționare care se obțin în modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau şi doi parametri de ordine.
- Este analizată stabilitatea soluțiilor staționare x<sub>(s)</sub>: sistemul conține trei stări stabile pentru domeniul de valori λ < 0, asociate stării lichide L1, şi două stări solide stabile cu simetrii diferite S<sub>+</sub> şi S<sub>-</sub>, iar pentru λ > 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<sub>(s)</sub>.
- Domeniile de existență a soluțiilor reale sunt determinate pentru întreg spectrul de valori ale parametrilor de control pentru modelul tranziției de fază în prezența unui câmp extern constant.
- 4. 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) şi solidă (S<sub>±</sub>), starea lichidă metastabilă (L2), precum şi ramurile u<sub>1</sub> şi u<sub>+</sub> care sunt asociate stărilor staționare instabile.
- 5. 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.

- 6. Am arătat că efectul combinat dintre parametrul de control  $\eta$  și frecvența câmpului periodic  $\omega$  influențează diferit rata de tranziție: creșterea parametrului  $\eta$  micșorează rata de tranziție, iar creșterea frecvenței  $\omega$  – o mărește.
- Numărul total al distribuțiilor posibile P este o funcție de numărul total de particule N şi 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,...,N-1.
- 8. 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.
- 9. Elementele diagonale ale mulțimii bi-triunghiulare sunt definite de al *n*-lea coeficient binomial central  $C(2n,n) \equiv {2n \choose n} = \frac{(2n)!}{(n!)^2}$ , pentru  $n \ge 0$ , iar coeficienții respectivi sunt denumiți centrali, deoarece ei apar exact în mijlocul rândurilor impare în triunghiul lui Pascal.
- 10. Aceste elemente diagonale posedă funcția de generare  $\frac{1}{\sqrt{1-4x}} = 1 + 2x + 6x^2 + 20x^3 + 70x^4 + 252x^5 + 924x^6 + 3432x^7 + \dots$
- 11. Formula asimptotică pentru coeficientul binomial central C(2n,n) poate fi scrisă în forma particulară a formulei Wallis, astfel încât  $\lim_{n \to \infty} \frac{2^{4n}}{n \binom{2n}{n}^2} = \pi \lim_{n \to \infty} \frac{n [\Gamma(n)]^2}{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2} + n\right)\right]^2} = \pi$ , unde  $\Gamma(x)$  este funcția Gamma deci în cazul asimptotic  $\binom{2n}{n} = \frac{4^n}{n}$   $n \to \infty$

unde  $_{\Gamma(x)}$  este funcția Gamma, deci în cazul asimptotic  $\binom{2n}{n} \sim \frac{4^n}{\sqrt{\pi n}}, n \to \infty.$ 

# 4. 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  $\xi$ .
- A fost calculat timpul mediu de tranziție în funcție de parametrii de control ζ şi η, asociați eterogenității sistemului şi ai cuplării sistemului la un câmp extern respectiv. Pe baza setului de curbe care descriu dependența τ(η, ξ, λ) am constatat că la creșterea valorii parametrului η are loc reducerea ratei de tranziție între stările L1 şi C. Prin urmare, crește timpul mediu de tranziție τ<sub>L1→C</sub>, 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 şi a dependenţelor parametrice au fost determinate domeniile de valori ale parametrilor de control pentru care sistemul posedă 0, 2 sau 4 soluţii în cazul prezenţei eterogenităţii şi 1, 3 sau 5 soluţii în cazul cuplării sistemului la un câmp extern. Drept consecinţă, analiza dependenţelor parametrice ne-a permis să determinăm intervalele de valori pentru care sistemul posedă două stări stabile (lichidă şi solidă) şi 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  $\xi$ . 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* şi ai volum *V*, relația dintre *P* şi *V* poate fi obținută utilizând ecuația *P*(*V*,*T*,*x*) = −(∂*F*/∂*V*)<sub>*T*,*x*</sub>. Menționăm că *P*(*V*,*T*,*x*) pot fi derivate din datele experimentale şi 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 β = 56.15 şi x<sub>c</sub> = 0.125. Acest potențial posedă forma potențialului asociat cu două stări simultan stabile separate printr-o stare instabilă pentru un interval limitat de valori M ∈ [7.3, 11.2]. Cum şi era de aşteptat din modelul parametric al tranzițiilor de fază de ordinul întâi în prezența unei stări intermediare descris la sfârșitul paragrafului 2.3. Acest model 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<sub>c</sub>.
- 7. Prezența unui câmp extern constant, descrisă de parametrii η şi M, încetineşte procesul de cristalizare şi, ca rezultat, timpul de tranziție va creşte, iar între parametrul de control η din modelul parametric cu potențial cinetic de tip Landau şi 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 η ∈ [0, 0.08], ξ = 0.5, μ = −1.5 şi λ = −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<sub>±</sub>), starea lichidă metastabilă (L2), precum și ramurile u<sub>1</sub> și u<sub>±</sub> care sunt asociate stărilor staționare instabile.

- 10. Pe baza analizei portretului de fază în regiunea de existență a patru stări staționare stabile *L*1, *L*2,  $S_+$  și  $S_-$  ( $\lambda > 0$ ) pentru diferite valori ale parametrilor de control s-a stabilit că influența câmpului extern reduce rata de tranziție din starea *L*1 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  $\eta$  și frecvența câmpului periodic  $\omega$ influențează diferit rata de tranziție: creșterea parametrului  $\eta$  micșorează rata de tranziție, iar creșterea frecvenței  $\omega$  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,...,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  $n \ge 0$ . 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  $\lim_{n\to\infty} \frac{2^{4n}}{n\binom{2n}{n}^2} = \pi \lim_{n\to\infty} \frac{n[\Gamma(n)]^2}{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}+n\right)\right]^2} = \pi$ , unde  $\Gamma(x)$  este funcția Gamma, deci în cazul asimptotic  $\binom{2n}{n} = \frac{4^n}{n}$

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

#### **BIBLIOGRAFIE**

- [1] Tomitaka S. ş.a. Thermal and dielectric studies of 2,2'-dihydroxybenzophenone: progress of crystal nucleation and growth below the glass transition temperature. In: 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. In: 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 SiO<sub>2</sub> and BeF<sub>2</sub>. In: 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. In: 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. In: Physica A, 2010, vol. 389, nr. 10, p. 1986 - 1992, doi:10.1016/j.physa.2010.01.015.
- [6] Paladi F., Eremeev V. A Szilard model-based computational study of the evolution of agents-clusters. In: Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2005, vol. 348, p. 630–640
- [7] Paladi F. Procese stocastice de relaxare şi fluctuații în medii de tip cluster. In: Teză de dr.hab. în ştiințe fizico-matematice. Chişinău, 2010. 221 p.
- [8] Nicolaescu I., Canțer V. Fizica corpului solid, partea 1. Chișinău, 1991. 225 p.
- [9] Uglea C.V. Oligomer technology and applications (Plastics engineering series, vol. 44). New York: Marcel Dekker Inc, 1997. 516 p.
- [10] Zallen R. The physics of amorphous solids. New York: John Wiley & Sons, 1983. 320 p.
- [11] Uhlmann D.R. Materials science research. NewYork: Plenum, 1969. 172 p.
- [12] Kelton K.F. Crystal nucleation in liquids and glasses. In: Solid State Physics, 1991, vol. 45, p. 75–177.
- [13] Ehrenreich H., Turnbull D. Solid state physics: advances in research and applications. New York: Academic Press, 1991, vol. 44, 465 p.
- [14] Johari G.P. Secondary relaxations and the properties of glasses and liquids. Lecture Notes in Physics. In: Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses. Berlin-Heidelberg: Springer, 1987, vol. 277, p. 90–112.

- [15] 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, doi:10.1016/j.physa.2004.12.006.
- [16] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Москва: Наука, 1984. 230 р.
- [17] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, часть 1. Москва: Наука, 1976.584р.
- [18] Okamoto N., Oguni M. Discovery of crystal nucleation proceeding much below the glass transition temperature in a supercooled liquid. In: Solid State Communications. 1996, vol. 99, no. 1, p. 53–56
- [19] Okamoto N., Oguni M., Sagawa Y. Generation and extinction of a crystal nucleus below the glass transition temperature. In: Journal of Physics: Condensed Matter. 1997, vol. 9, no. 43, p. 9187–9198
- [20] Paladi F., Gamurari V., Oguni M. Effect of annealing in glass-transition region on anomalous generation and extinction of crystal nuclei at very low temperatures in obenzylphenol and salol. In: Moldavian Journal of Physical Sciences, 2002, vol. 1, no. 4, p. 64–68.
- [21] Paladi F. Oguni M. Generation and extinction of crystal nuclei in an extremely nonequilibrium glassy state of salol. In: Journal of Physics: Condensed Matter, 2003, vol. 15, nr. 23, p. 3909–3917, doi:10.1088/0953-8984/15/23/306.
- [22] Paladi F., Oguni M. Generation and extinction of crystal nuclei in non-equilibrium supercooled liquid o-benzylphenol. In: Proceedings of 4<sup>th</sup> International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Hersonissos, Greece, 2001, p.18–19.
- [23] Paladi F., Oguni M. Generation and extinction of crystal nuclei in non-equilibrium supercooled liquid of salol. In: Proceedings of 37<sup>th</sup> Japanese Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Sendai, Japan, 2001, p.164–165.
- [24] Paladi F., Oguni M., Generation and extinction of crystal nuclei in the extremely nonequilibrium glassy state of *o*-benzylphenol and salol. In: Proceedings of 5<sup>th</sup> International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems: New Results, Directions, and Opportunities, Lille, France, 2005, p.82–83.
- [25] Hikima T., Hanaya M., Oguni M. Microscopic observation of a peculiar crystallization in the glass transition region and  $\beta$ -process as potentially controlling the growth rate in triphenylethylene. In: Journal of Molecular Structure, 1999, vol. 479, no. 2–3, p. 245–250.

- [26] Oguni M. Intra-Cluster Rearrangement model for the α-Process in Supercooled Liquids, as Opposed to Cooperative Rearrangement of Whole Molecules within a Cluster. In: Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, vol. 210, p. 171–177.
- [27] Hikima T., Hanaya M., Oguni M.  $\beta$ -molecular rearrangement process, but not an  $\alpha$ process, as governing the homogeneous crystal-nucleation rate in a supercooled liquid. In: Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1996, vol. 69, no. 7, p. 1863–1868.
- [28] Kashchiev D. Nucleation. Basic theory with applications. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. 529 p.
- [29] Paladi F. Sisteme complexe: modele analitice şi numerice avansate de tip cluster. Chişinău: CEP USM, 2005. 174 p.
- [30] Lifshitz I.M., Slyozov V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. In: Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1961, vol. 19, no. 1–2, p. 35–50
- [31] Wagner C. Theory of precipitate change by redissolution. In: Zeitschrift fur Elektrochemie, 1961, vol. 65, p. 581–594
- [32] Mahnke R., Kaupužs J., Lubashevsky I. Probabilistic description of traffic flow. In: Physics Reports, 2005, vol. 408, no. 1–2, p. 1–130
- [33] Langer J.S., Schwartz A.J. Kinetics of nucleation in near-critical fluids. In: Physical Review A, 1980, vol. 21, no. 3, p. 948–958
- [34] Tokuyama M., Enomoto Y. Dynamics of crossover phenomenon in phase-separating systems. In: Physical Review Letters, 1992, vol. 69, no. 2, p. 312–315
- [35] ten Wolde P.R., Frenkel D. Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations. In: Science, 1997, vol. 277, no. 5334, p. 1975–1978
- [36] Gardiner C.W. Handbook of Stochastic Methods: for Physics, Chemistry and the Natural Sciences 3<sup>rd</sup> ed. Berlin: Springer, 2004. 415p.
- [37] Saunders P.T. An introduction to catastrophe theory. New York: Cambridge University Press, 1980. 144 p.
- [38] de Groot S.R., Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics. Amsterdam: Dover, 1984. 544p.
- [39] Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. London: John Wiley & Sons, 1971. 232 p.
- [40] Nicolis G., Basios V., Nicolis C., Pattern formation and fluctuation-induced transitions in protein crystallization. In: The Journal of Chemical Physics, 2004, vol. 120, nr. 16, p. 7708-7719.

- [41] Roy A. ş.a. Simulation study of nucleation in a phase-field model with nonlocal interactions. In: Physical Review E, 1998, vol. 57, no. 3, p. 2610–2617.
- [42] Ortoleva P.J. Glass transitions: A chemical kinetic/Landau theory. In: Journal of Physical Chemistry B, 1997, vol. 101, nr. 41, p. 8324-8330, doi: 10.1021/jp962453p
- [43] Matkowsky B.J., Schuss Z. The exit problem for randomly perturbed dynamical systems.
   In: SIAM Journal on Applied Mathematics, 1977, vol. 33, no. 2, p. 365–382. doi: 10.1137/0133024
- [44] Langer J.S. Statistical theory of the decay of metastable states. In: Annals of Physics, 1969, vol. 54, no. 2, p. 258–275.
- [45] Galkin O., Vekilov P.G. Nucleation of protein crystals: critical nuclei, phase behavior, and control pathways. In: Journal of Crystal Growth, 2001, vol. 232, no. 1–4, p. 63–76
- [46] Talanquer V., Oxtoby D.W. Crystal nucleation in the presence of a metastable critical point. In: Journal of Chemical Physics, 1998, vol. 109, no. 1, p. 223–227.
- [47] Alaiba V. Reprezentarea cunoştinţelor în Sistem Multi Agent. In: MediaWiki, 2008. <u>http://profs.info.uaic.ro/~alaiba/mw/index.php?title=Reprezentarea\_cuno%C5%9Ftin%C5</u> <u>%A3elor\_%C3%AEn\_Sistem\_Multi\_Agent</u> (vizitat 04.04.2015).
- [48] Conte R., Gilbert N., Sichman J. Agent-Based Modeling vs. Equation-Based Modeling. In: Lecture Notes in Artificial Intelligence. Berlin: Springer-Verlag, 1998, 245 p.
- [49] Wilensky, U. NetLogo Crystallization Basic model. In: Center for Connected Learning and Computer-Based Modeling, Northwestern University, Evanston, IL, 2009. <u>http://ccl.northwestern.edu/netlogo/models/CrystallizationBasic</u>. (vizitat la 03.04.2015)
- [50] Janssen M., Ostrom E. Empirically Based, Agent-based models. In: Ecology and Society, 2006, vol. 11, nr. 2, atr. 37. <u>http://www.ecologyandsociety.org/vol11/iss2/art37/</u> (vizitat 03.04.2015)
- [51] Sornette D. Physics and financial economics (1776–2014): puzzles, Ising and agent-based models. In: Reports on Progress in Physics, 2014, vol. 77, nr. 7, 062001. doi:10.1088/0034-4885/77/6/062001
- [52] Alfarano S., Lux T., Wagner F. Estimation of Agent-Based Models: The Case of an Asymmetric Herding Model. In: Computational Economics, 2005, vol. 26, p. 19-49.
- [53] Bonabeau E. Agent-based modeling: Methods and techniques for simulating human systems. In: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002, vol. 99, p. 7280-7287. doi: 10.1073/pnas.082080899
- [54] Gubceac G., Paladi F., Gamurari V. Fundamentarea Matematică a Modelelor ABM cu Interacțiuni Stocastice în Structuri Eterogene de Tip Cluster. In: Creșterea Impactului

Cercetării și Dezvoltarea Capacității de Inovare. Materialele conferinței științifice cu participare internațională consacrată aniversării a 65-a a USM. Chișinău: Universitatea de Stat din Moldova, 2011, p. 115 – 118.

- [55] Barsuk A. et al. Bifurcation analysis of phase transitions in the presence of an intermediate metastable state: A general solution. In: Physica A, 2013, vol. 392, nr. 9, p. 1931–1945, doi:10.1016/j.physa.2013.01.036
- [56] Gubceac G., Paladi F., Barsuk A. Contributions to the fluid dynamics and phase transitions at low temperatures. In: Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference of Young Scientists on Energy Issues CYSENI. Kaunas: Lithuanian Energy Institute, 2013, p. VI-370 – VI-375.
- [57] Gubceac G., Paladi F., Barsuk A. Calculul timpului mediu la tranziții de fază în prezența unei stări intermediare metastabile. In: Educație prin Cercetare – Garant al Performanței Învățămîntului Superior. Materialele conferinței interuniversitare. Chişinău: Universitatea de Stat din Moldova, 2012, p. 48 – 49.
- [58] Gubceac G., Şveţ A., Paladi F. Cinetica tranziţiilor de fază dirijată cu parametrii de control. In: Integrare prin cercetare şi inovare. Materialele conferinţei ştiinţifice, Chişinău: Universitatea de Stat din Moldova, 2013, p. 120 – 122.
- [59] Sava F., Popescu M. New structural features of non-crystalline tetrahedrally bonded networks: A modeling approach. In: Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, vol. 357, nr. 14, p. 2552–2554, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.056
- [60] Poole P.H. ş.a. Phase behaviour of metastable water. In: Nature, 1992, vol. 360, nr. 6402, p. 324-328.
- [61] Aasland S., McMillan P.F. Density-driven liquid-liquid phase separation in the system AlO-YO. In: Nature, 1994, vol. 369, nr. 6482, p. 633-636, doi:10.1038/369633a0
- [62] Ito K., Moynihan C.T., Angell C.A. Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water. In: Nature, 1999, vol. 398, p. 492-494.
- [63] Strogatz S.H. Nonlinear Dynamics and Chaos: with Applications to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering (Studies in Nonlinearity). Boulder, CO: Westview Press, 2001. 512 p. ISBN: 978-0738204536
- [64] Fikhtengol'ts G.M., The Fundamentals of Mathematical Analysis (International series of monographs on pure and applied mathematics). Oxford: Pergamon Press, 1965. 540 p. ISBN 978-1483121710
- [65] Iooss G., Joseph D.D. Elementary Stability and Bifurcation Theory. Berlin: Springer-Verlag, 1980. 286 p. ISBN 978-3540905264

- [66] Jacobs K. Stochastic Processes for Physicists. Understanding Noisy Systems. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 204 p. ISBN 978-0521765428
- [67] Vainberg M.M., Trenogin V.A. Theory of Branching of Solutions of Non-linear Equations (Monographs and textbooks on pure and applied mathematics). Leyden (USA): Wolters-Noordhoff B.V., 1974. 510 p. ISBN 978-9001882808
- [68] Gubceac G., Paladi F. Tranziţii de fază de ordinul întâi: de la modelarea microscopică ABM la modele macroscopice parametrice. In: Integrare prin cercetare şi inovare. Materialele conferinţei ştiinţifice. Chişinău: Universitatea de Stat din Moldova, 2014, p. 88 – 91.
- [69] 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. In: Studia Universitatis Moldaviae Seria "Stiinte Exacte si Economice", 2013, vol. 7 nr. 67, p. 28-35.
- [70] Paladi F. Gubceac G. Impact of asymmetry on phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. In: Proceedings of 36<sup>th</sup> Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO36, 5-7 April 2011, Lviv, Ukraine, p. 89.
- [71] Paladi F., Barsuk A., Gubceac G. Bifurcation analysis of phase transitions in the presence of an intermediate metastable state. In: Proceedings of International Conference "Dynamics Days Europe". Gothenburg, Sweden, 2012, p. 229.
- [72] Hafner J., Zheng W. All-atom modeling of anisotropic atomic fluctuations in protein crystal structures. In: J. Chem. Phys., 2011, vol. 135, nr. 14, eid: 144114. doi: 10.1063/1.3646312
- [73] Hou D., Chang H. AC field enhanced protein crystallization. In: Appl. Phys. Lett., vol. 92, 2008, nr. 22, eid: 223902. doi: 10.1063/1.2938887
- [74] Izsák F., Lagzi I. Precipitate pattern formation in fluctuating media. In: J. Chem. Phys. 2004, vol. 120, nr. 4, p. 1837-1840. doi: 10.1063/1.1635354
- [75] Lomakin A., Asherie N., Benedek G. Liquid-Solid Transition in Nuclei of Protein Crystals. In: AIP Conference Proceedings, 2003, vol. 690, nr. 1, p. 390-391. doi: 10.1063/1.1632160
- [76] 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-A resolution. In: Biochemistry, 1993, vol. 32, p. 9851-9858.

- [77] Na P.ş.a. Analysis and Simulation of Molecular Dynamics of Lysozyme in Water Cluster System. In: Trans. Tianjin Univ., 2012, vol. 18, nr. 1, p. 1-7. doi:10.1007/s12209-012-1775-9
- [78] Sauter A. ş.a. Real-Time Observation of Nonclassical Protein Crystallization Kinetics. In:
   J. Am. Chem. Soc., 2015, vol. 137, nr. 4, p. 1485–149, doi: 10.1021/ja510533x
- [79] Gubceac G., Barsuk A., Paladi F. Analysis of phase transitions in the presence of an intermediate state. The model with two order parameters. In: Proceedings of 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP. Chisinau, Moldova, 2014, p. 74.
- [80] Gubceac G., Paladi F. Probabilistic Approach to Stochastic and Agent-Based Computational Models. In: Proceedings of Third Conference of Mathematical Society of Moldova IMCS-50. Chisinau: Institute of Mathematics and Computer Science, 2014, p. 358 – 361.
- [81] 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. In: Applied Mathematics - Special Issue on Advances in Mathematical Physics, 2013, vol. 4, nr. 10C, p. 14 – 21.
- [82] Paladi F., Gubceac G., Barsuc A. Studii ale tranziţiilor de fază în prezenţa unei stări intermediare metastabile. In: Interferenţe universitare – integrare prin cercetare şi inovare. Materialele conferinţei ştiinţifice cu participare internaţională. Chişinău: Universitatea de Stat din Moldova, 2012, p. 109 – 112.
- [83] Simon O. ş.a. Two-Dimensional Crystallization of Microspheres by a Coplanar AC Electric Field. In: Langmuir (published by American Chemical Society), 2004, vol. 20, nr. 6, p. 2108–2116. doi: 10.1021/la035812y
- [84] Maheshwari G. ş.a. Electrically driven assembly of CdTe quantum dots into photoconductive microwires. In: J. Mater. Chem. C, 2015, vol. 3, p. 1645-1648. doi: 10.1039/C4TC02784A
- [85] Gamurari V., Gubceac G., Paladi F. Metode teoretice de cercetare a sistemelor complexe. In: Materiale noi multifuncționale și studierea proprietăților fizice și chimice. Materialele Simpozionului Științific Internațional. Chișinău: Universitatea de Stat din Tiraspol, 2010 (publicate în 2011), p. 75–81.
- [86] Adomian G. Applications of nonlinear stochastic systems theory to physics (Mathematics & its applications series). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988. 248 p.

- [87] van Kampen N.G. Stochastic processes in physics and chemistry. Dordrecht: Elsevier, 1992. 480 p.
- [88] Higgins J.J., Keller-McNulty S. Concepts in probability and stochastic modeling. Belmont: Duxbury Press, 1994. 432 p.
- [89] Snell J.L. Topics in contemporary probability and its applications (Probability & stochastics series). Boca Raton (USA): CRC Press Inc, 1995. 400 p.
- [90] Taylor H.M., Karlin S. An introduction to stochastic modeling. San Diego: Academic Press, 1998. 631 p.
- [91] Brzezniak Z., Zastawniak T. Basic stochastic processes: a course through exercises. Berlin: Springer Verlag, 1998. 236 p.
- [92] Øksendal B. Stochastic differential equations: an introduction with applications. Berlin: Springer Verlag, 1998. 346 p.
- [93] Schmelzer J., Röpke G., Mahnke R. Aggregation phenomena in complex systems. Weinheim, New York: Wiley–VCH, 1999. 459 p.
- [94] Grimmett G.R., Stirzaker D.R. Probability and random processes. Oxford University Press, 2001. 608 p.
- [95] Papoulis A., Pillai S.U. Probability, random variables and stochastic processes. McGraw-Hill Education, 2002. 852 p.
- [96] Descalzi O., Martínez J., Rica S. Instabilities and nonequilibrium structures (Nonlinear phenomena & complex systems). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. 423 p.
- [97] Contini B., Leombruni R., Richiardi M. Advances in complex systems. În: Selected papers from the Workshop on Industrial and Labor Dynamics. The Agent-based Computational Approach (Wild@Ace), vol. 7, no. 2, 2004. 288 p.
- [98] Kleijnen J.P.C. Experimental design for sensitivity analysis, optimization, and validation of simulation models. In: Banks J. (editor), Handbook of Simulation. New York: Wiley, 1998, Chapter 6, p. 173–223.
- [99] Gleick J. Chaos: making a new science. New York: Penguin Books, 1988. 368 p.
- [100] Horgan J. From complexity to perplexity. In: Scientific American, 1995, vol. 272, no. 6, p. 104–109.
- [101] Garibaldi U., Costantini D., Viarengo P. A finite characterization of Ewens sampling formula. In: Advances in Complex Systems, 2004, vol. 7, no. 2, p. 265–284.
- [102] Paladi F., Dotenco D., Gamurari V. Measuring heterogeneity in stochastic models. In: Studia Universitatis Moldaviae, 2007, no.1, p. 319–322.

- [103] Gubceac G., Paladi F. Analytical and computational study of the heterogeneity in complex systems. In: Proceedings of 34<sup>th</sup> Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO34. Leipzig: Institut für Theoretische Physik, 2009, p. 61 – 62.
- [104] Paladi F. Modele computaționale ABM de cercetare a sistemelor complexe. In: Fizica şi Tehnologiile Moderne, 2009, vol. 7, nr. 1–2 (25–26), p.14–24.

# DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

**GUBCEAC** Ghennadii

Data: \_\_\_/\_\_/\_\_\_\_

# **CURRICULUM VITAE**

# Ghennadii GUBCEAC



Data nașterii: 17 Martie 1988 Cetățenia: Republica Moldova Stare civilă: Căsătorit Domiciliul: str. Vasile Cheltuială, Chișinău MD-2009, Moldova Telefon: +373-22-577-787 E-Mail: gghennadii@gmail.com

## Studii:

- din 1 Noiembrie 2012 Doctorand la Facultatea de Fizică și Inginerie, USM, str. Alexei Mateevici 60, Chișinău MD-2009, Moldova.
- 2012 Master în Științe Exacte, Facultatea de Fizică și Inginerie, USM, str. Alexei Mateevici 60, Chișinău MD-2009, Moldova.
- 2009 Licențiat în Științe Exacte, Facultatea de Fizică, USM, str. Alexei Mateevici 60, Chișinău MD-2009, Moldova.
- 2005 Absolvent al Ş.M. Balasineşti, Briceni, Moldova.

# Experiență de Lucru:

- 1 Septembrie 2010 30 August 2012 Lector universitar, <u>Universitatea de Stat din Moldova</u>, <u>Facultatea de Fizică și Inginerie</u>, str. Alexei Mateevici 60, Chisinau MD-2009, Moldova.
- 13 Septembrie 2010 1 Noiembrie 2012 Cercetător ştiințific în Laboratorul "Rezonanța Magnetică Nucleară şi Spectroscopia Laser", <u>Institutul de Chimie</u>, <u>Academia de Ştințe a Moldovei</u>, str. Academiei 3, Chişinău MD-2028, Moldova.
- 1 Iunie 2009 6 Septembrie 2010 Programator la ICS "<u>Cedacri International s.a.</u>", str. Stefan cel Mare 171/1, Chişinău MD-2004, Moldova.

<u>Responsabilități și obligațiuni</u>: Programare în limbajele de programare Cobol/CICS și studiul limbii Italiene.

## Stagii:

- 01-14 Iulie 2013 Participant la Școala de vară "Hands-on Research in Complex Systems" la *"Abdus Salam" International Centre for Theoretical Physics* (ICTP), Trieste, Italia.
- 2011 Curs de specializare conform standardului "Cerințele SM SR EN ISO/CEI 17025:2006 şi SM SR EN ISO 19011:2004", Centrul de Acreditare în Domeniul Evaluării Conformității Produselor, Bl. Ştefan Cel Mare 162, MD 2004, Chişinău. Republica Moldova.
- 15 Iunie 2011 8 Septembrie 2011 Participant în programul de schimb cultural <u>"American</u> <u>Summer</u>", 1428 Valarian str. Anchorage, AK, USA.

## Conferințe științifice/Workshop-uri:

- 10-11 Noiembrie 2014 Participant la Conferința Științifică Națională cu Prticipare Internațională "Integrare Prin Cercetare și Inovare", Chișinău, Moldova (raport oral).
- 22-25 Octombrie 2014 Participant la Conferința Fizicienilor din Moldova CFM-2014 cu participare internațională, Chișinău, Moldova (raport oral).

- 19-23 August 2014 Participant la "Third Conference of Mathematical Society of the Republic of Moldova" IMCS-50, Chişinău, Moldova (raport oral).
- 4-5 Iunie 2014 Participant la workshop-ul "University / Enterprise Cooperation Knowledge and Innovation Transfer", Chisinau, Moldova.
- 26-28 Septembrie 2013 Participant la Conferința Științifică "Integrare Prin Cercetare și Inovare", Chișinău, Moldova (raport oral).
- 20 Mai 2013 Participant la Conferința științifico-practică cu participare internațională "Teoria și Practica Administrării Publice" TPAP-2013, Chișinău, Moldova (raport oral).
- 29-31 Mai 2013 Participant la 10<sup>th</sup> International Conference of Young Scientists on Energy Issues, Kaunas, Lithuania (raport oral).
- 27-28 Septembrie 2012 Participant la întrunirea "ESNET Regional Workshop" în cadrul proiectului ESNET Black Sea Earthquake Safety Net(work), Istanbul, Turcia.
- 25-26 Septembrie 2012 Participant la Conferința Științifică Națională cu Prticipare Internațională "Interferențe Universitare – Integrare prin Cercetare și Inovare", Chișinău, Moldova (raport oral).
- 13 Septembrie 2012 Participant la întrunirea "Inaugural Network Meeting" în cadrul Proiectului *ESNET* Black Sea Earthquake Safety Net(work), Varna, Bulgaria.
- 3-4 Mai 2012 Participant la Conferința Interuniversitară "Educație prin Cercetare Garant al Performanței Învățământului Superior", Chișinău, Moldova (raport oral).

## Participări în proiecte:

- 15.817.02.29F proiect instituțional de cercetări științifice fundamentale, direcția strategică "Materiale, tehnologii și produse inovative".
- *Cunoașterea calculatorului: SO:* MS Windows/ GNU Linux; Modelarea proceselor în sisteme complexe; Simularea interacțiunilor în sisteme multi-agent (ABM); Calcul numeric; Programare C++ & PHP; Gestionarea bazelor de date (MySQL).

## Premii / mențiuni:

- 2013 Bursa de excelență a Guvernului pentru doctoranzi pe anul 2014, prin Hotărârea Guvernului nr. 1087, din 30 decembrie 2013.
- 2014 Mențiune la decernarea Premiului Municipal Pentru Tineret în domeniul științei, tehnicii, literaturii și artelor, ediția 2014.

#### Cunoașterea limbilor străine:

Limba maternă	Romanian								
Alte limbi străine cunoscute	INTELE	EGERE	VOR	SCRIERE					
	Ascultare	Citire	Conversație	Discurs oral					
Engleză	C1	C1	B2	B2	B2				
Rusă	C2	C1	B2	C1	B2				
Ucraineană	C1	C1	B1	B2	A2				

# LISTA LUCRĂRILOR

# **ŞTIINȚIFICE, ŞTIINȚIFICO-METODICE, DIDACTICE**

#### LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE

#### • Articole în reviste de circulație internațională (cotate ISI și SCOPUS)

- 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, 2013, Vol. 392, Nr. 9, p. 1931 – 1945.
- 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. In: 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:

- 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. In: Studia Universitatis Moldaviae Seria "Stiinte Exacte si Economice", 2013, Vol. 7, (67), p. 28 – 35. ISSN 1857-2073
- Articole în culegeri internaționale (recenzate)
- Gubceac G., Paladi F., Barsuk A. Contributions to the fluid dynamics and phase transitions at low temperatures. In: 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
- Gubceac G. Studii ale tranziţiilor de fază în prezenţa unei stări intermediare metastabile.
   In: Analele Ştiinţifice ale Universităţii de Stat din Moldova "Ştiinţe ale naturii şi exacte", 2012, p. 75 – 78.
- Materiale ale comunicărilor științifice

- Gubceac G., Paladi F. Probabilistic Approach to Stochastic and Agent-Based Computational Models. In: Proceedings of Third Conference of Mathematical Society of Moldova IMCS-50, Chisinau, Moldova, 2014, p. 358 – 361. ISBN 978-9975-68-244-2
- Gubceac G., Paladi F. Tranziții de fază de ordinul întâi: de la modelarea microscopică ABM la modele macroscopice parametrice. In: Materialele Conferinței ştiințifice "Integrare prin cercetare şi inovare". Chişinău, Moldova, 2014, p. 88 – 91.
- Gubceac G., Paladi F. Concepte privind modelarea ABM şi analiza de bifurcație în cercetarea proceselor de cristalizare. In: Materialele Conferinței Fizicienilor din Moldova CFM, Chişinău, Moldova, 2014, p. 32 – 33.
- 9. Gamurari V., Gubceac G., Paladi F. Metode teoretice de cercetare a sistemelor complexe. In: Materialele Simpozionului ştiinţific internaţional "Materiale noi multifuncţionale şi studierea proprietăţilor fizice şi chimice" desfăşurat în cadrul conferinţei ştiinţifice internaţionale "Învăţământul universitar din Republica Moldova la 80 ani" (publicate în 2011), Chişinău: Universitatea de Stat din Tiraspol, 2010, p.75–81.
- Gubceac G., Şveţ A., Paladi F. Cinetica tranziţiilor de fază dirijată cu parametrii de control. In: Materialele Conferinţei ştiinţifice "Integrare prin Cercetare şi Inovare". Chişinău: CEP USM, 2013, p. 120 – 122.
- Gubceac G., Paladi F., Barsuk A. Calculul timpului mediu la tranziții de fază în prezența unei stări intermediare metastabile. In: Materialele Conferinței interuniversitare "Educație prin Cercetare – Garant al Performanței Învățămîntului Superior". Chișinău: CEP USM, 2012, p. 48 – 49.
- Paladi F., Gubceac G., Barsuc A. Studii ale tranziţiilor de fază în prezenţa unei stări intermediare metastabile. In: Materialele Conferinţei ştiinţifice cu participare internaţională "Interferenţe universitare – Integrare prin Cercetare şi Inovare". Chişinău: 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. In: Materialele conferinei științifice cu participare internațională consacrată aniversării a 65-a a USM. Chişinău: 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. In: 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. In: Proceedings of 7-th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP. Chisinau, Moldova, 2014, p. 74.
- Gubceac G., Barsuk A., Paladi F. A two-order parameter model for the analysis of phase transitions. In: 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. In: 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. In: The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO36. Lviv, Ukraine, 2011, p. 89.
- Gubceac G., Paladi F. Analytical and computational study of the heterogeneity in complex systems. In: 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. In: Proceedings of 10-th International Balkan Workshop on Applied Physics IBWAP. Constanţa, Romania, 2009, p. 76 – 77.

# LUCRĂRI DIDACTICE

- Curricule elaborate pentru cursurile universitare
- 21. "Moldelarea Sisitemelor Complexe" Facultatea de Fizică și Inginerie, specialitatea Tefnologii Informaționale în Modelare, ciclul II.
- "Programarea Procesoarelor Grafice" Facultatea de Fizică și Inginerie, specialitatea Tefnologii Informaționale în Modelare, ciclul II.
- "Moldelarea Sisitemelor Complexe" Facultatea de Fizică și Inginerie, specialitatea Fizica, ciclul I.