1.12. Tranziții de fază

1.12.1. Tranziții de ordinul întâi și doi

Trecerea substanței dintr-o fază în alta, provocată de variația parametrilor care descriu starea sistemului, se numeşte *tranziție de fază*. Dacă în tranziția respectivă este prezentă o căldură de tranziție şi un lucru mecanic ($Q = Tds \neq 0; W = -P\Delta v \neq 0$), se spune că ea este o *tranziție de ordinul întâi*. Ca exemple sunt toate trecerile de la o stare de agregare la alta sau tranziția metalelor din starea normală în starea supraconductoare (n→sc) în prezența câmpului magnetic etc. O altă categorie de tranziții de fază, numită *tranziții de ordinul al doilea*, sunt cele lipsite de lucrul mecanic şi căldura de transformare, dar în care variază în salt mărimi legate de proprietățile de simetrie ale sistemului, cum ar fi: compresibilitatea, capacitatea calorică, coeficientul de dilatare în volum etc. Exemple de astfel de transformări sunt: tranziția He din stare normală în stare superfluidă, transformarea n→sc în absența câmpului magnetic, tranzițiile ordine-dezordine în aliajele binare etc. Ținând seama de ecuația Gibbs-Duhem (1.57), se obține:

$$d\mu = vdP - sdT ,$$

de unde rezultă imediat că

$$s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P , \; v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T ,$$

$$c_P = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P ,$$

$$\alpha_P = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{v}\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} ,$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T .$$

În consecință, Ehrenfest distinge cele două categorii de tranziții de fază de mai sus luând drept criteriu ordinul derivatei potențialului chimic μ care variază în mod discontinuu în tranziția respectivă [6]. Astfel, transformarea în care primele derivate ale potențialului chimic μ (sau ale entalpiei libere Φ), în raport cu temperatura şi presiunea, suferă salt, se numeşte transformare de fază dc ordinul întâi. In aceste condiții

$$\mu_1 = \mu_2, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T,$$

unde μ_1 şi μ_2 sunt potențialele chimice ale celor două faze. Dacă transformarea este de ordinul doi, atunci

$$\mu_1 = \mu_2, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T,$$

dar derivatele de ordinul doi ale potențialului chimic sunt diferite în faze diferite.

Ecuațiile fundamentale ale tranzițiilor de fază sunt:

Relația Clapeyron-Clausius: $$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\lambda}{T\Delta v} \qquad (1.70)$$

pentru tranziții de ordinul întâi şi

Relațiile Ehrenfest: $$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \alpha_P}{\Delta \kappa_T} = \frac{\Delta c_P}{Tv\Delta \alpha_P} \qquad (1.71)$$

pentru tranzițiile de ordinul doi. Aici $\lambda = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)$ este coeficientul de dilatare liniară, iar coeficientul izobar de dilatare termică α_P şi cel de compresibilitate izotermă κ_T sunt definiți mai sus şi la pag.10. După cum se vede, (1.70) şi (1.71) exprimă panta curbei de echilibru dintre cele două faze în funcție de mărimile care variază în salt în transformarea respectivă.

1.12.2. Teoria Landau a tranzițiilor de fază

Un principiu alternativ de clasificare a tranzițiilor de fază a fost adoptat inițial de către Landau şi extins apoi de Ghinsburg pornind de la observația că în multe transfomări de fază are loc o rupere de simetrie a sistemului. În aceste condiții, printre parametrii care descriu starea termodinamică a sistemului se include un *parametru de ordine*, η (ce poate fi scalar, vector, tensor, număr complex etc.), cu valoare nulă în starea simetrică (de regulă caracteristică pentru temperaturi $T>T_{cr}$, unde T_{cr} este *temperatura critică* la care are loc tranziția) şi diferită de zero în starea nesimetrică, adică pentru $T<T_{cr}$. Pentru descrierea cantitativă a comportării sistemului în apropierea punctului tranziției, potențialul termodinamic adecvat problemei, fie de exemplu Φ, se dezvoltă în serie după puterile lui η:

$$\Phi(T,P,\eta) = \Phi_0(T,P) + \sum_i \alpha_i(T,P)\eta^i \,, \qquad (1.72)$$

în care coeficienții $\alpha_i(T,P)$ sunt funcții definite pozitiv, slab dependente de temperatură şi presiune. Impunând condiția de minim a funcției din (1.72) în punctul de tranziție (astfel ca minimul să se realizeze dacă $T\geq T_{cr}$ doar pentru $\eta=0$, iar când $T<T_{cr}$ doar pentru $\eta>0$), se pot calcula în continuare proprietăți importante ale sistemului, cum ar fi: valoarea medie a parametrului de ordine, saltul capacităților termice la trecerea prin punctul de tranziție, cel al compresibilității, aportul de căldură etc.

1.12.3. Spațiul fazic. Stări staționare. Stabilitatea soluțiilor staționare

Evoluția temporală a sistemelor fizice, guvernate de legi deterministe, se transcrie matematic în ecuații diferențiale de evoluție. În cele ce urmează ne vom referi la sisteme finit dimensionale descrise de *ecuațiile de evoluție* continue

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, x_2, \dots x_n; \mu_1, \mu_2, \dots \mu_m), \qquad (1.73)$$

unde $x_i\ (i = \overline{1,n})$ sunt variabile de stare, $\mu_j\ (j = \overline{1,m})$ sunt parametrii de control, iar f_i sunt funcţii (în general neliniare). Spre deosebire de variabilele de stare, x_i, *parametrii de control*, μ_j, sunt caracteristici intrinseci ale sistemului dinamic (coeficient de vâscozitate, coeficient de difuzie, etc.) sau pot reflecta modalităţile specifice de comunicare între sistem şi mediu (gradienţi termici, timp de rezidenţă a unor reactanţi în tancul de reacţie etc.).

Definiţie 1. Soluţia sistemului (1.73) descrie poziţiile succesive ale unui punct figurativ şi determină o traiectorie, numită *traiectorie fazică*.

Definiţie 2. Spaţiul $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ este numit (prin analogie cu fizica statistică) *spaţiu fazic*.

Definiţie 3. În spaţiul fazic, punctele pentru care $f_i(x_1, x_2, \dots x_n; \mu_1, \mu_2, \dots \mu_m) = 0$, se numesc *puncte singulare*.

Definiţie 4. Dacă sistemul (1.73) este autonom, adică funcţiile f_i nu depind explicit de timp, atunci punctele singulare au o poziţie fixă în spaţiul fazic şi se numesc *puncte fixe*.

Definiţie 5. Mulţimea traiectoriilor fazice netede (care nu conţin puncte singulare), împreună cu punctele singulare, formează *portretul fazic*.

Pentru punctele nesingulare ale spaţiului fazic, în condiţiile în care câmpul vectorial f este Lipschitzian, are loc teorema de existenţă şi unicitate a soluţiilor sistemului (1.73). Aceasta sugerează că nu sunt posibile autointersecţii ale traiectoriilor fazice. În spaţiul fazic mai pot exista obiecte geometrice cu proprietatea remarcabilă de a fi mărginite şi, în plus, orice stare a acestui obiect geometric este dusă într-o altă stare, prin aplicaţia (1.73), a aceluiaşi obiect. Astfel de obiecte se numesc *varietăţi invariante*, iar dimensiunea acestora este întotdeauna mai mică decât dimensiunea spaţiului fazic. Punctele fixe sunt varietăţi invariante de dimensiunea d=0. Un alt exemplu de varietate invariantă îl reprezintă curbele închise, care reflectă existenţa unor soluţii periodice, de dimensiune d=1. În sistemele cu n≥4 pot exista (hiper)suprafețe invariante cu d=3,.... Există şi varietăți invariante cu dimensiune neîntreagă, numite *fractali*. Pentru caracterizarea obiectelor fractale se foloseşte setul (spectrul) dimensiunilor fractale. Din acest set cea mai des folosită măsură este *dimensiunea de capacitate*

$$D_0 = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln(1/\varepsilon)}, \tag{1.74}$$

unde $N(\varepsilon)$ reprezintă numărul de obiecte geometrice regulate (segmente, pătrate, etc.) cu *lungimea caracteristică* ε, necesare pentru acoperirea obiectului geometric studiat. De exemplu, *setul Cantor* se obține dintr-un segment de mărime unitate care este divizat în trei părți egale şi dintre care se elimină segmentul central. Cu segmentele rămase se procedează în mod similar, aşa cum este prezentat în Fig. 7. Conform relației (1.74), $D_0 = \ln 2/\ln 3 \approx 0.63$.

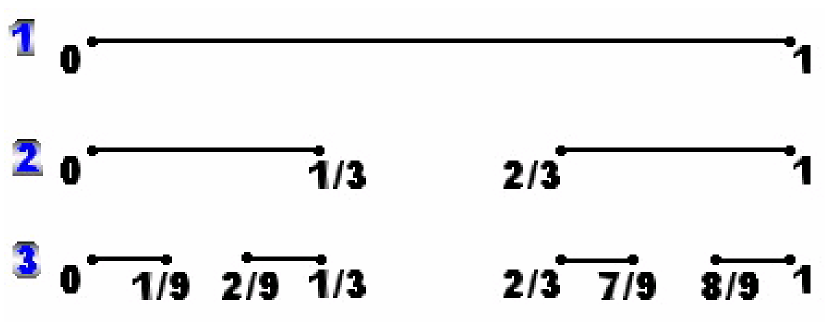

Fig.7. Setul Cantor.

În sistemele fizice reale există în orice moment perturbații ale parametrilor de stare şi/sau de control datorită interacțiunii cu mediul exterior. Astfel, parametrii de stare se abat de la valoarea staționară:

$$x_i(t) = x_i^0 + u_i(t), \tag{1.75}$$

unde x_i^0 sunt valorile staționare ale variabilelor de stare x_i, iar $u_i(t)$ reprezintă perturbațiile stării staționare.

Fie $D(\delta(\varepsilon))$ un domeniu din jurul stării staționare $\boldsymbol{x}^0$ având dimensiunea caracteristică $\delta(\varepsilon)$: de exemplu, se poate considera o sferă centrată pe $\boldsymbol{x}^0$ de rază $\delta(\varepsilon)$.

Teoremă. Se spune că *soluția* $\boldsymbol{x}^0$ este *stabilă în sens Lyapunov*, dacă pentru o vecinătate $D(\varepsilon)$ a lui $\boldsymbol{x}^0$ există o vecinătate $D(\delta(\varepsilon))$, astfel încât orice traiectorie care pleacă din $D(\delta(\varepsilon))$ nu părăseşte vecinătatea $D(\varepsilon)$. Soluția $\boldsymbol{x}^0$ este instabilă, dacă nu există o vecinătate $D(\delta(\varepsilon))$ cu proprietatea indicată anterior. Soluția $\boldsymbol{x}^0$ este asimptotic stabilă, dacă este stabilă în sens Lyapunov şi, în plus, orice traiectorie care se află inițial în $D(\delta(\varepsilon))$ tinde la $\boldsymbol{x}^0$ când $t \to \infty$.

Criteriul de stabilitate Lyapunov, enunțat anterior, se transcrie astfel: $\boldsymbol{x}^0$ este o soluție stabilă a sistemului (1.73), dacă pentru orice $\varepsilon>0$ există un $\delta(\varepsilon)>0$, astfel încât pentru orice $\boldsymbol{x}(t=0)$ cu $\left|\mathbf{x}(t=0)-\mathbf{x}^0\right| < \delta(\varepsilon)$ are loc $\left|\mathbf{x}(t)-\mathbf{x}^0\right| < \varepsilon$ pentru orice $t \geq 0$. Dacă $\boldsymbol{x}^0$ este asimptotic stabilă, atunci această stare este numită *atractor*.

Substituind (1.75) în (1.73), rezultă:

$$\frac{d\boldsymbol{u}}{dt} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}^0 + \boldsymbol{u}; \boldsymbol{\mu}) - \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}^0; \boldsymbol{\mu}) . \qquad (1.76)$$

Considerând că funcția dată se poate dezvolta în seria Taylor în jurul soluției staționare $\boldsymbol{x}^0$, se obține

$$\frac{d\boldsymbol{u}}{dt} \approx \left(\frac{\partial \boldsymbol{f}}{\partial \boldsymbol{x}}\right)_{\boldsymbol{x}^0} \boldsymbol{u} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{f}}{\partial \boldsymbol{x} \partial \boldsymbol{x}}\right)_{\boldsymbol{x}^0} \boldsymbol{u}\boldsymbol{u} + \ldots ,$$

unde $J = \left(\partial \boldsymbol{f} / \partial \boldsymbol{x}\right)_{\boldsymbol{x}^0}$ este matricea Jacobian asociată câmpului vectorial $\boldsymbol{f}$, iar $h_{ijk} = \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2 f_i}{\partial x_j \partial x_k}\right)_{\boldsymbol{x}^0}$ este prima contribuție neliniară la ecuația (1.76).

Teorema Hartman-Grobman defineşte corespondența dintre stabilitatea soluției staționare a sistemului neliniar (1.73) şi a celui liniarizat:

$$\frac{d\boldsymbol{u}}{dt} \approx J\boldsymbol{u}\,. \qquad (1.77)$$

Prin urmare, dacă soluția $\boldsymbol{u}$=0 a sistemului liniarizat (1.77) este asimptotic stabilă, atunci şi soluția $\boldsymbol{x}^0$ a sistemului neliniar (1.73) este asimptotic stabilă. Totodată, dacă soluția $\boldsymbol{u}$=0 a sistemului liniarizat (1.77) este instabilă, atunci soluția staționară $\boldsymbol{x}^0$ a sistemului neliniar (1.73) este tot instabilă. Teorema nu poate preciza tipul de stabilitate pentru soluția staționară $\boldsymbol{x}^0$, dacă soluția $\boldsymbol{u}$=0 a sistemului liniarizat (1.77) este doar stabilă (nu şi asimptotic stabilă).

Fie dată perturbația $\boldsymbol{u}(t)$ în forma particulară $\boldsymbol{u}(t) = \boldsymbol{a}e^{\omega t}$, care, fiind înlocuită în (1.77), rezultă în expresia $J\boldsymbol{a} = \omega\boldsymbol{a}$ sau $J_{ik}a_k = \omega a_i$, care este ecuația vectorilor şi valorilor proprii asociată problemei liniare (1.77). Se obține că, dacă Re(ω)<0, atunci $|\boldsymbol{u}|$ descreşte exponențial, adică starea staționară $\boldsymbol{x}^0$ a sistemului neliniar (1.73) este asimptotic stabilă. În cazul în care Re(ω)>0, perturbația $\boldsymbol{u}(t)$ creşte exponențial în timp şi, prin urmare, starea staționară $\boldsymbol{x}^0$ este instabilă. Cele două domenii sunt separate de condiția de stabilitate marginală Re(ω)=0. Vectorii proprii $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \ldots \boldsymbol{a}_n$ sunt folosiți pentru diagonalizarea matricei Jacobian. Astfel, fie dată matricea $A=\left[\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \ldots \boldsymbol{a}_n\right]$ formată cu vectorii proprii (coloană). Se efectuează schimbarea de variabilă $\boldsymbol{u}(t) = A\boldsymbol{v}(t)$, care, fiind înlocuită în (1.77), rezultă în $\dot{\boldsymbol{v}} = A^{-1}JA\boldsymbol{v} = D\boldsymbol{v}$, unde matricea D are forma diagonală $(D_{ij} = \omega_i\delta_{ij})$ cu δ_{ij}-simbolul Kronecker. Prin urmare, sistemul liniarizat (1.77) în noile variabile se reduce la o formă canonică (ecuații decuplate), adică $dv_i/dt = \omega_i v_i$, $i = \overline{1,n}$.

Vom analiza în continuare criteriile de stabilitate pentru cazurile particulare:

I. Sisteme dinamice unidimensionale

Ecuația de evoluție este

$$\frac{dx}{dt} = f(x; \boldsymbol{\mu}),$$

care, prin liniarizare, conduce la

$$\frac{du}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x^0} u,$$

unde x^0 este soluția ecuației $f(x^0; \boldsymbol{\mu}) = 0$. Valoarea proprie, asociată stării staționare x^0, este $\omega = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x^0} \in \Re$. Deoarece $\omega \in \Re$, atunci există două cazuri: $\omega<0$, starea staționară este asimptotic stabilă, şi $\omega>0$, caz în care starea staționară este instabilă.

II. Sisteme bidimensionale

Ecuațiile liniarizate (1.77) se scriu

$$\begin{aligned} \dot{u}_1 &= j_{11}u_1 + j_{12}u_2 \\ \dot{u}_2 &= j_{21}u_1 + j_{22}u_2 \end{aligned}, \tag{1.78}$$

unde $j_{pq} = \left(\partial f_p / \partial x_q\right)_{x^0}$, iar $\boldsymbol{x}^0$ este soluția staționară. Considerând pentru (1.78) o soluție de forma $\boldsymbol{u}(t) = \boldsymbol{a}e^{\omega t}$, se obține:

$$\begin{aligned} \left(j_{11} - \omega_i\right)a_{i1} + j_{12}a_{i2} &= 0 \\ j_{21}a_{i1} + \left(j_{22} - \omega_i\right)a_{i2} &= 0 \end{aligned},$$

unde $i = \overline{1,2}$, iar a_{ij} sunt componentele j ale vectorului propriu asociat valorii proprii ω_i. Ecuația caracteristică corespunzătoare este

$$\omega_i^2 - \mathrm{Tr}J\omega_i + \det J = 0, \tag{1.79}$$

în care TrJ şi det$J$ sunt trasa şi, respectiv, determinantul matricei Jacobian. Valorile proprii, soluții ale ecuației seculare (1.79), sunt

$$\omega_{1,2} = \frac{\mathrm{Tr}J \pm \sqrt{\Delta}}{2}, \tag{1.80}$$

unde $\Delta = (\mathrm{Tr}J)^2 - 4\det J$. În planul $(\mathrm{Tr}J, \det J)$ curba Δ=0 este o parabolă, care separă planul respectiv în şase regiuni:

Regiunea 1 este caracterizată prin $\mathrm{Tr}J > 0, \det J > 0$ şi $\Delta < 0$. Conform relației (1.80), $\mathrm{Re}(\omega_{1,2}) = \mathrm{Tr}J/2 > 0$. Prin urmare, starea staționară este instabilă. Perturbația este amplificată în timp, iar creşterea este oscilatorie cu pulsația caracteristică $\sqrt{|\Delta|}/2$.

Regiunea 2 a portretului fazic este caracterizată prin $\mathrm{Tr}J > 0, \det J > 0$ şi $\Delta > 0$. Astfel, starea staționară este instabilă, întrucât ambele valori proprii sunt reale şi pozitive $\sqrt{\Delta} = \sqrt{(\mathrm{Tr}J)^2 - 4\det J} < \mathrm{Tr}J$.

Regiunea 3 este caracterizată prin $\mathrm{Tr}J > 0, \det J < 0$ (cadranul IV) şi $\Delta > 0$, ceea ce arată că starea staționară este instabilă întrucât ambele rădăcini ale ecuației caracteristice sunt reale, însă posedă semne contrare $\omega_1\omega_2 = \det J < 0$. Vectorii proprii asociați celor două valori proprii determină direcțiile stabilă, respectiv, instabilă, ale planului fazic. Punctul fix se găseşte la intersecția acestor separatoare.

Regiunea 4 a portretului fazic este caracterizată prin $\mathrm{Tr}J < 0, \det J < 0$ (cadranul III) şi $\Delta > 0$, ceea ce arată iarăşi că starea staționară este instabilă întrucât soluțiile au semne contrare (ca în *regiunea 3* se obține portretul fazic corespunzător unui punct şa).

Regiunea 5 este caracterizată prin $\mathrm{Tr}J < 0, \det J > 0$ şi $\Delta > 0$. Starea staționară este asimptotic stabilă, întrucât $\sqrt{\Delta} < |\mathrm{Tr}J|$ şi, prin urmare, $\omega_{1,2} < 0$.

Regiunea 6 este caracterizată prin $\mathrm{Tr}J < 0, \det J > 0$ şi $\Delta < 0$, ceea ce arată că starea staționară este stabilă, întrucât $\mathrm{Re}(\omega_{1,2}) < 0$.

III. Trei sau mai multe variabile

Ecuația seculară pentru cazul *n*-dimensional este

$$\omega^n + p_{n-1}\omega^{n-1} + \ldots + p_1\omega + p_0 = 0, \qquad (1.81)$$

unde coeficienții p_i depind de elementele matricei Jacobian. În studiul stabilității stărilor staționare prin metoda liniarizării ecuațiilor de evoluție, pentru cazul n-dimensional, se poate folosi *criteriul Routh-Hurwitz*. Conform acestui criteriu, condițiile necesară şi suficientă pentru ca toate rădăcinile polinomului (1.81) să aibă partea reală negativă sunt

$$D_0 = a_0 > 0,\ D_1 = a_1 > 0,\ D_2 = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 \\ a_3 & a_2 \end{vmatrix} > 0,$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 \\ a_5 & a_4 & a_3 \end{vmatrix}, \ldots, D_n = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & \cdots & 0 \\ a_3 & a_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ a_{2n-1} & a_{2n-2} & \cdots & a_n \end{vmatrix} > 0.$$

Studii ale tranzițiilor de fază în prezența unei stări intermediare metastabile, precum şi analiza bifurcațională şi de stabilitate la tranzițiile de fază de ordinul întâi în prezența unei stări intermediare instabile a fost efectuată în lucrările [31, 32].

1.13. Fluctuații. Distribuția Gauss pentru un set de variabile

Fie $w(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ este probabilitatea de realizare a fluctuației în sistem, unde $x_i\ (i = \overline{1,n})$ sunt variabile de stare. Atunci

$$w(x_1, x_2, \ldots, x_n) = Ce^{-\frac{\beta_{ik}x_i x_k}{2}},$$

în conformitate cu Anexa 3, iar constanta C se determină din condiția de normare $\int W(x_1, \ldots, x_n) dx_1 \ldots dx_n = 1$; sumarea în formulă are loc după indicii care se repetă. Diagonalizăm relația $x_i = a_{il}x_l'$, astfel încât: