

12. Un studiu computațional al evoluției clusterilor bazat pe modelul Szilard

În cadrul modelului Szilard vom considera următoarele două aproximații de bază [69–71]:

- I. Există clusteri în starea inițială care constau dintr-un număr diferit n de monomeri ($n=1, 2, \dots$);
- II. Transformările de la clusterii cu dimensiunea n (*cluster size*) 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 $f_{nm}(t)(s^{-1})$ ($n, m=1, 2, \dots$).

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 , i.e. $Z_n(t) \equiv n_n(t)/N(t)$. Figura 1 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 $N(t) = \sum_{k=1}^M n_k(t)$. 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:

$$\sum_{m=1}^M f_{nm}(t)Z_n(t). \quad (12.1)$$

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

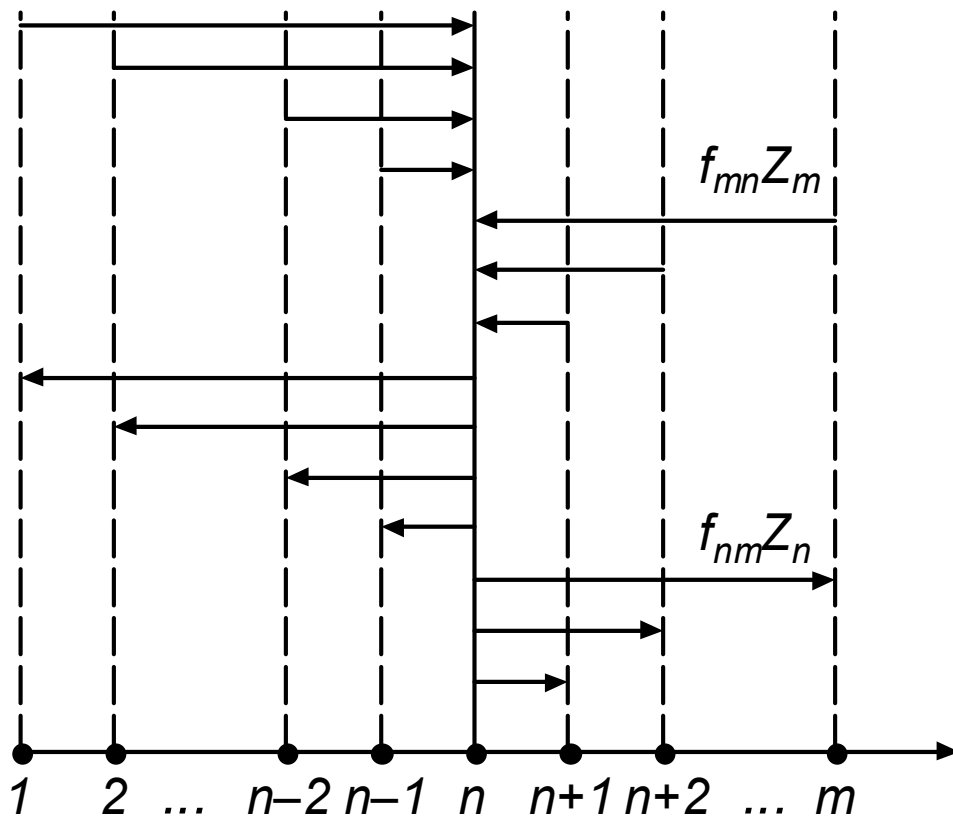


Figura 12.1. Reprezentarea schematică a tranzițiilor posibile pentru clusterul format din n monomeri. Numărul clusterilor cu dimensiunea respectivă se micșorează din cauza tranzițiilor $n \rightarrow m$ și crește datorită proceselor $m \rightarrow n$, aceste transformări fiind reprezentate cu săgețile corespunzătoare.

$$\sum_{m=1}^M f_{mn}(t)Z_m(t). \quad (12.2)$$

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 de bază a procesului într-un sistem închis:

$$\frac{dZ_n(t)}{dt} = \sum_{m=1}^M [f_{mn}(t)Z_m(t) - f_{nm}(t)Z_n(t)]. \quad (12.3)$$

Ecuția (12.3) reprezintă un set de ecuații diferențiale de gradul întâi, care, în general, sunt neliniare datorită dependenței frecvențelor de

tranziție de concentrația clusterilor $Z_n(t)$. $Z_n(t)$ și M satisfac ecuația

$$N(t) \sum_{n=1}^M n Z_n(t) = M, \text{ iar distribuția inițială a clusterilor } Z_n(0) \text{ se}$$

consideră a fi cunoscută *a priori*.

Ținând cont de cadrul general al problemei formulate mai sus, modelul Szilard se definește 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 $n=2, 3, \dots$ este foarte mică, deoarece concentrațiile lor sunt încă joase. Săgețile pe Figura 12.2 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 $f_{nm}(t) = 0$ pentru $|n-m| > 1$ și $f_{nm}(t) \neq 0$ doar pentru $|n-m| = 1$, dimensiunea clusterilor va varia în rezultatul tranzițiilor vecine și ecuația de bază (12.3) se va scrie astfel:

$$\frac{dZ_n(t)}{dt} = f_{n-1} Z_{n-1}(t) - g_n Z_n(t) - f_n Z_n(t) + g_{n+1} Z_{n+1}(t), \quad (12.4)$$

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

Condiția inițială pentru un sistem închis ($M = \text{const}$), când în momentul de timp $t=0$ sunt doar monomeri în sistem cu concentrația Z_1 , este $Z_1(t=0) = 1$ și $Z_n(0) = 0$ ($n = 2, 3, \dots, M$). Totodată se pot aplica două seturi diferite de condiții de frontieră pentru distribuția clusterilor 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 $n = 2, 3, \dots, M-1$ și rămâne constantă pe durata întregului proces. Prin urmare, ecuația (12.4) 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 (12.4) 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.

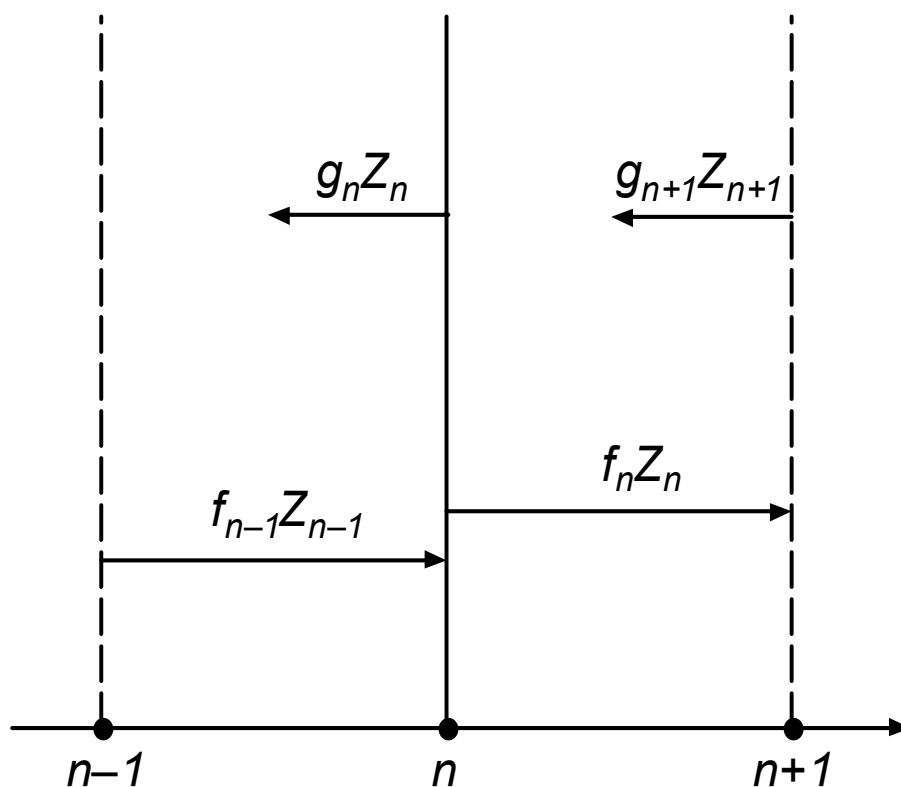


Figura 12.2. Reprezentarea schematică a transformărilor posibile în cadrul modelului Szilard ale dimensiunii clusterului format din n monomeri.

Primul pas în soluționarea ecuației (12.4) constituie reprezentarea ei în formă omogenă. Pentru aceasta $Z_n(t)$ se va scrie ca o sumă a distribuției staționare X_n și a unei funcții temporale necunoscute $y_n(t)$:

$$Z_n(t) = X_n + y_n(t), \quad (12.5)$$

unde $y_n(t)$ satisface condiția inițială $y_n(0) = -X_n$, și $dy_n(t)/dt = f_{n-1}y_{n-1}(t) - (f_n + g_n)y_n(t) + g_{n+1}y_{n+1}(t)$ ($n=2, 3, \dots, M-1$), care este un set format din $M-2$ ecuații diferențiale liniare omogene de gradul întâi cu coeficienți constanți. Pentru orice $n=2, 3, \dots, M-1$ se obțin următoarele $M-2$ soluții particulare liniare independente $y_{ni}(t)$:

$$y_{ni}(t) = a_{ni} \exp(-\lambda_i t) \quad (i=2, 3, \dots, M-1), \quad (12.6)$$

unde a_{ni} sunt constante (pentru ca $y_{ni}(t)$ să fie independente liniar, trebuie ca nu toate mărimile a_{ni} să fie simultan egale cu zero), și $\lambda_i > 0$ reprezintă valoarea proprie i , adică rădăcina i a ecuației caracteristice obținute cu ajutorul determinantului:

$$\begin{vmatrix}
f_2 + g_2 - \lambda & -g_3 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
-f_2 & f_3 + g_3 - \lambda & -g_4 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
0 & -f_3 & f_4 + g_4 - \lambda & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
0 & 0 & 0 & \cdots & f_{M-3} + g_{M-3} - \lambda & -g_{M-2} & 0 \\
0 & 0 & 0 & \cdots & -f_{M-3} & f_{M-2} + g_{M-2} - \lambda & -g_{M-1} \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -f_{M-2} & f_{M-1} + g_{M-1} - \lambda
\end{vmatrix} = 0$$

Astfel se obține un polinom de gradul $M-2$ care are $M-2$ rădăcini $\lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_{M-1}$. Prin urmare, următorul pas reprezintă calcularea acestor rădăcini, iar apoi determinarea, pentru fiecare $i=2, 3, \dots, M-1$, a constantelor a_{ni} cu ajutorul următoarelor formule de recurență:

$$\begin{aligned} & (f_2+g_2-\lambda_i)a_{2i}-g_3a_{3i}=0, \\ & -f_{n-1}a_{n-1,i}+(f_n+g_n-\lambda_i)a_{ni}-g_{n+1}a_{n+1,i}=0, \quad (n=3,4, \dots, M-2) \quad (12.7) \\ & -f_{M-2}a_{M-2,i}+(f_{M-1}+g_{M-1}-\lambda_i)a_{M-1,i}=0, \end{aligned}$$

unde am putea nota, fără a știrbi din caracterul general al soluției problemei, $a_{M-1,i}=1$ pentru fiecare $i=2, 3, \dots, M-1$.

Cele $M-2$ soluții independente liniar $y_{ni}(t)$ din (12.6) pot fi folosite acum pentru reprezentarea soluției generale $y_n(t)$ ca o combinație liniară a lor:

$$y_n(t) = \sum_{i=2}^{M-1} c_i a_{ni} \exp(-\lambda_i t) \quad (n=2, 3, \dots, M-1). \quad (12.8)$$

Ultimul pas în rezolvarea acestei probleme îl reprezintă determinarea a $M-2$ constante necunoscute c_i , care sunt soluții ale unui set format din $M-2$ ecuații algebrice liniare, folosindu-se în acest scop în ecuația (12.8) condiția inițială pentru y_n :

$$\sum_{i=2}^{M-1} c_i a_{ni} = -X_n \quad (n=2, 3, \dots, M-1). \quad (12.9)$$

În conformitate cu regula Cramer, c_i se determină de $c_i=d_i/d'$ ($i=2, 3, \dots, M-1$), unde d_i și d' sunt următorii determinanți de gradul $M-2$:

$$d_i = \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2,i-1} & -X_2 & \cdots & a_{2,M-1} \\ a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3,i-1} & -X_3 & \cdots & a_{3,M-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{M-1,2} & a_{M-1,3} & \cdots & a_{M-1,i-1} & -X_{M-1} & \cdots & a_{M-1,M-1} \end{vmatrix}, \quad (12.10)$$

$$d' = \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2,i-1} & a_{2i} & \cdots & a_{2,M-1} \\ a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3,i-1} & a_{3i} & \cdots & a_{3,M-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{M-1,2} & a_{M-1,3} & \cdots & a_{M-1,i-1} & a_{M-1,i} & \cdots & a_{M-1,M-1} \end{vmatrix}. \quad (12.11)$$

Folosind (12.9)–(12.11) și înserând $y_n(t)$ din (12.8) în (12.5), soluția problemei este:

$$Z_n(t) = X_n + \sum_{i=2}^{M-1} (d_i / d') a_{ni} \exp(-\lambda_i t) \quad (12.12)$$

sau, similar,

$$Z_n(t) = X_n \left\{ 1 - \left[\sum_{i=2}^{M-1} d_i a_{ni} \right]^{-1} \sum_{i=2}^{M-1} d_i a_{ni} \exp(-\lambda_i t) \right\}, \quad (12.13)$$

unde

$$X_n = \frac{f_1 f_2 \cdots f_{n-1}}{g_2 g_3 \cdots g_n} \left[1 + \sum_{m=2}^{M-1} \frac{g_2 g_3 \cdots g_m}{f_2 f_3 \cdots f_m} \right]^{-1} \sum_{m=n}^{M-1} \frac{g_2 g_3 \cdots g_m}{f_2 f_3 \cdots f_m} \quad (n=2, 3, \dots,$$

$M-1)$ este distribuția staționară a clusterilor, iar ecuațiile (12.12) și (12.13) reprezintă soluțiile dinamice ale problemei pentru condiția inițială când sistemul este constituit doar din monomeri. De notat că, după cum era de așteptat, $Z_n(t) \rightarrow X_n$ pentru $t \rightarrow \infty$. Totodată, soluțiile exacte pentru rădăcinile λ_i pot fi obținute analitic doar pentru $M-2 \leq 4$, i.e. pentru $M \leq 6$. Atunci când $M > 6$ se vor folosi metode numerice de rezolvare a problemei. Pentru cel de-al doilea set de condiții de frontieră menționate mai sus, adică pentru $Z_1(t)$ și $Z_M(t) = 0$, soluția va coincide cu termenii nestaționari ai ecuației (12.12), suma respectivă începând cu $i=1$.

În continuare vom cerceta numeric distribuția nestaționară a clusterilor pentru $M=7$ ($n=2, 3, \dots, 6$) și $g_i/f_i = \{0.229, 1.458, 2.466, 2.835, 0.686\}$, $i=2, 3, \dots, 6$, precum și pentru $M=12$ ($n=2, 3, \dots, 11$) și $g_i/f_i = \{1.124, 1.381, 2.340, 0.322, 0.271, 2.043, 1.765, 0.764, 0.545, 1.298\}$, $i=2, 3, \dots, 11$. Rezultatele respective sunt prezentate pe Figurile 12.3 și 12.4.

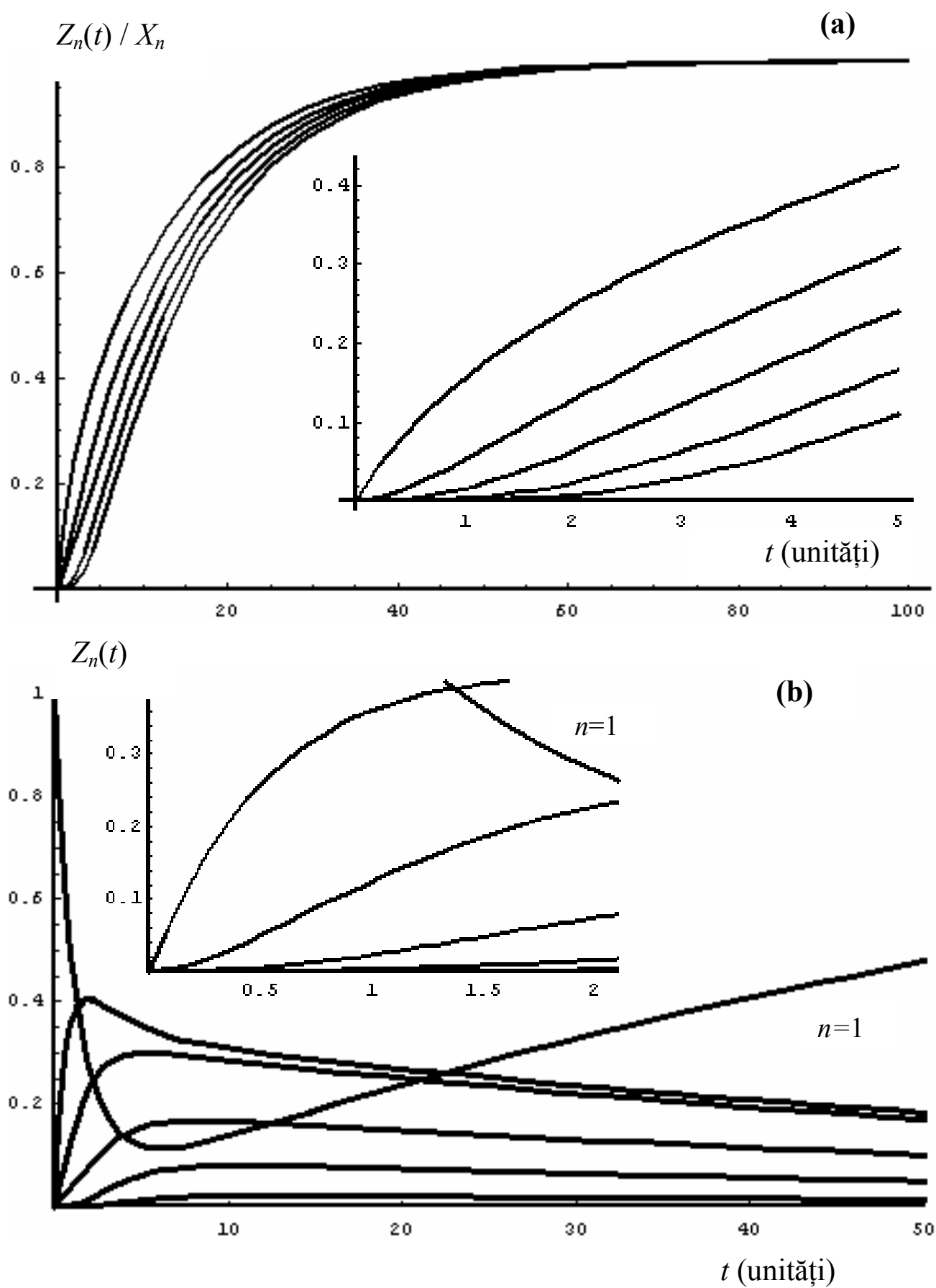


Figura 12.3. Distribuția relativă a clusterilor pentru condițiile de frontieră constante, **(a)**, și evoluția concentrației lor pentru $Z_1(t)$, **(b)**, pentru $M=7$ ($n=2, 3, 4, 5$ și 6 , de sus în jos).

$$Z_n(t) / X_n$$

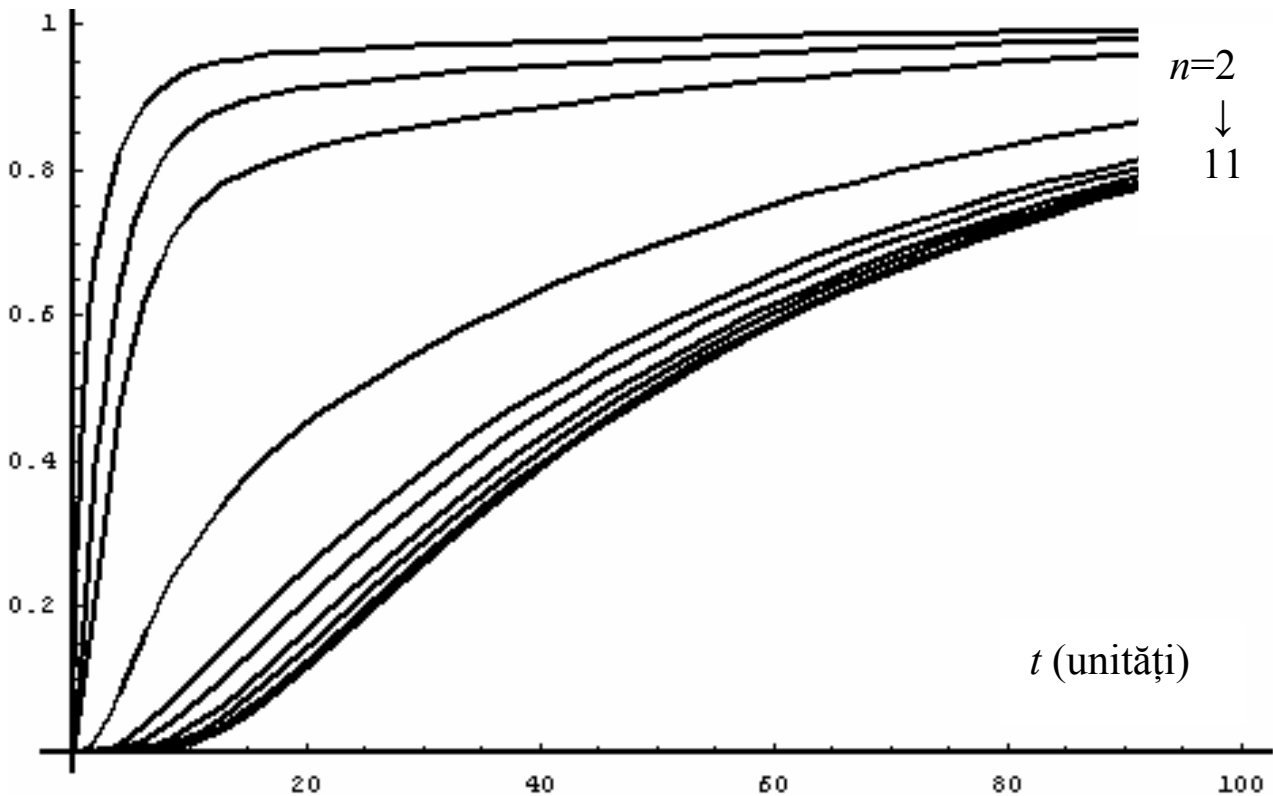


Figura 12.4. Evoluția distribuției relative a clusterilor pentru $M=12$ ($n=2, 3, \dots, 11$, de sus în jos) în cazul condițiilor de frontieră constante.

Putem astfel concluziona, că funcțiile, care aproximează analitic curbele obținute numeric și reprezentate pe figurile de mai sus, sunt diferite. Pentru $t \rightarrow 0$ aceste funcții variază conform $Z_n(t) \sim t^{n-1}$, indiferent de setul de condiții folosit pentru $n=1, M$, precum și de dimensiunea sistemului M . Totodată, evoluția clusterilor depinde de numărul total de agenți monomeri din sistem M , iar configurația particulară a distribuției dependente de timp $Z_n(t)$ depinde de f_i și g_i pentru o perioadă de tranziție, când sistemul trece în starea de echilibru pornind de la un set arbitrar de condiții inițiale, însă distribuția relativă a clusterilor $Z_n(t)/X_n$ nu depinde de f_1 . Pentru clusteri mici, e.g. $n=2, 3$ și chiar 4 pentru $M=12$, 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 ($n > 4$).

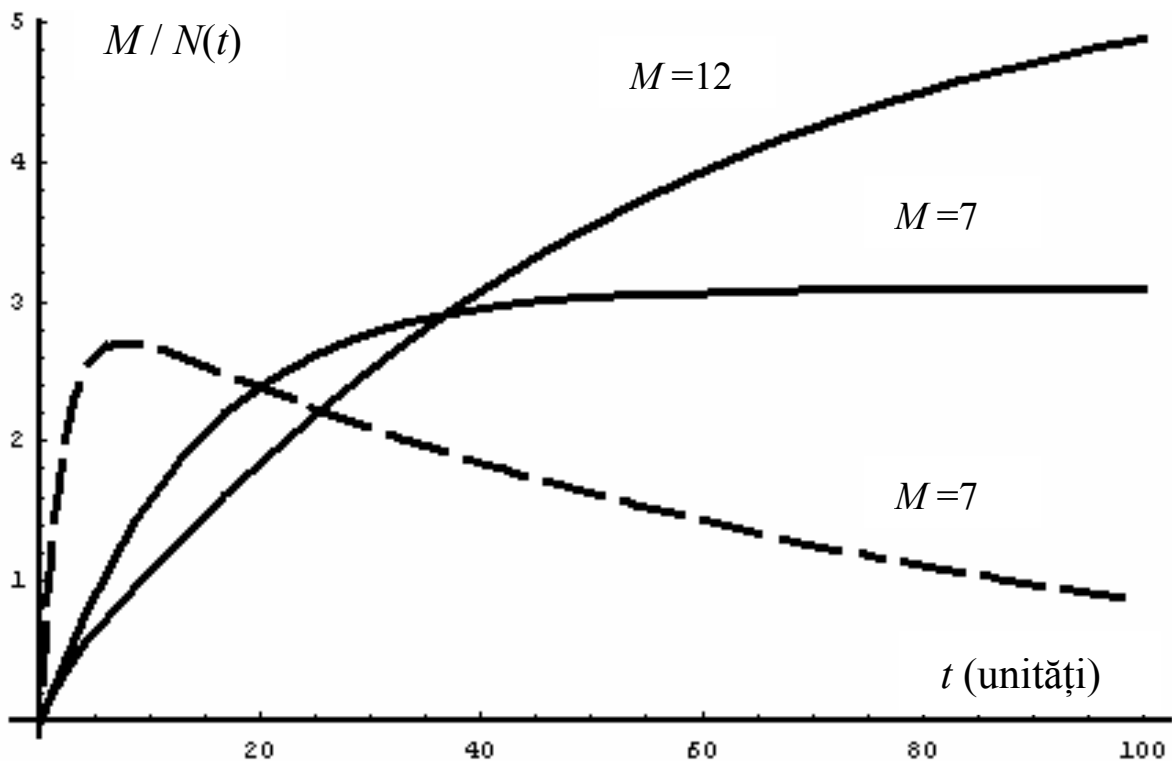


Figura 12.5. Dependența de timp a dimensiunii medii a clusterilor pentru $M=7$ și $M=12$. Curbele continue corespund rezultatelor în cazul condițiilor de frontieră constante, iar cea frântă – pentru $Z_1(t)$. Suma a fost calculată în ambele cazuri începând cu $n=2$.

Pe Figura 12.5 sunt prezentate rezultatele obținute pentru dependența de timp a dimensiunii medii a clusterilor $M/N(t)$ pentru $M=7$ și $M=12$.

Suma $\sum_n nZ_n(t)$ este calculată în limitele 2 și $M-1$ pentru ambele

seturi de condiții de frontieră la $n=1$, M . Aceste rezultate pentru dimensiunea medie a clusterilor indică, că relaxarea sistemului are loc către o valoare constantă care depinde de dimensiunea M , iar valoarea maximală a lui $M/N(t)$ tinde către $(M-1)/2$. Acest fapt demonstrează existența unui echilibru dintre procesele de fragmentare și coagulare. Pentru $t \rightarrow 0$ funcțiile respective posedă o dependență de timp aproape liniară. Totodată, datorită faptului că pentru valori mari de timp dimensiunea medie a clusterilor rămâne constantă, se poate face în această limită o analogie dintre acest model și modelele aleatoare de tip *herding*. Astfel utilizând relația dintre numărul de clusteri cu

dimensiunea n și puterea β [58], care caracterizează probabilitatea de anexare p a monomerilor, se va calcula integrala $\int_1^M nZ(n,t)dn$. În aproximația unei variabile continue n , fapt ce ne permite să substituim suma respectivă cu integrala de mai sus, se obține ecuația $p \sim \int_1^M n^{1-\beta} dn$ sau, după integrare, $p \sim \frac{M^{2-\beta} - 1}{2 - \beta}$. Pentru orice valoare $\beta \geq 3$, se obține $M^{2-\beta} \ll 1$ și, prin urmare, $p \sim \frac{1}{\beta - 2}$. Probabilitatea p variază, după cum era de așteptat, în limitele $[0, 1]$. Ecuația finală pentru β se obține în forma $\beta \sim 2 + \frac{1}{p}$ și această relație descrie explicit rolul probabilității de anexare în creșterea dimensiunii clusterilor. Efectuând o comparație cu datele experimentale [58, 67], se obține $p \approx 1/3$ și $\delta = \beta - 1 \sim 4$.

În continuare evoluția clusterilor a fost cercetată numeric pentru $M=7$, și rezultatele pentru $n=2, 3, \dots, 6$, și diferite seturi de valori aleatoare ale frecvențelor de tranziție f_i și g_i ($i=2, 3, \dots, 6$) sunt prezentate pe Figurile 12.6–12.8. Putem menționa, că în limita $t \rightarrow 0$, pentru orice valoare a lui M , funcția $Z_n(t)$ poate fi aproximată analitic de către $Z_n(t) \sim t^{n-1}$ ($n=2, 3, \dots, M-1$). Totodată forma particulară a curbelor distribuției clusterilor depinde, într-adevăr, de f_i și g_i doar pentru perioada de tranziție când sistemul evoluează dintr-un set de stări inițiale definite arbitrar către starea de echilibru stabil.

Pentru cazul când în momentul inițial de timp $t=0$ există clusteri (*pre-existing clusters*) cu distribuția $Z_n(0)$ a priori cunoscută, atunci modelul prezentat anterior se va modifica astfel, încât ecuația de bază (12.4), pentru condiția de frontieră $Z_1(t) \neq 0$ și $Z_M(t) \equiv 0$, se transformă într-un set format din $M-1$ ecuații diferențiale de gradul întâi cu $M-1$ necunoscute $Z_1(t), Z_2(t), Z_3(t), \dots, Z_{M-1}(t)$. Unica mărime afectată de distribuția inițială diferită de zero a clusterilor este determinantul d_i de ordinul $M-1$, care acum este:

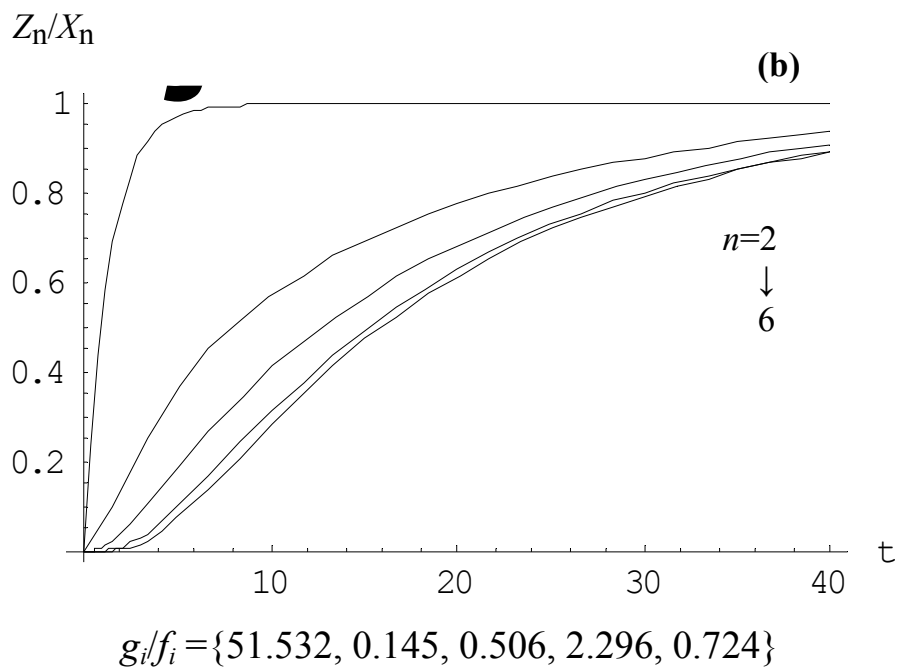
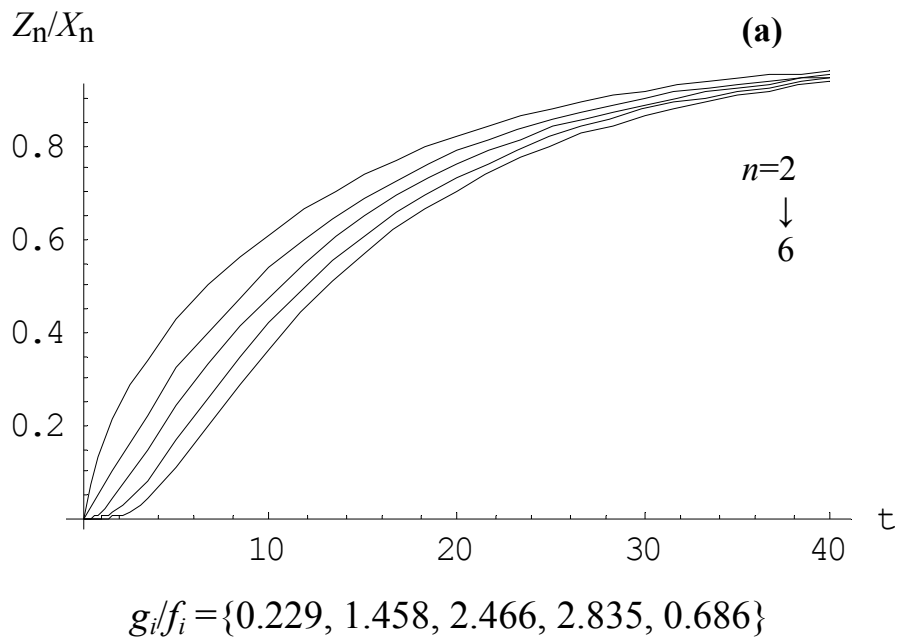


Figura 12.6. Dependența relativă de timp a concentrației clusterilor pentru condițiile de frontieră constantă $Z_1=1$, $Z_M=0$, și pentru $M=7$ ($n=2, 3, 4, 5$ și 6 , de sus în jos) și diferite valori aleatoare f_i și g_i ($i=2, 3, \dots, 6$). X_n este distribuția staționară a clusterilor, iar t se măsoară în unități de timp.

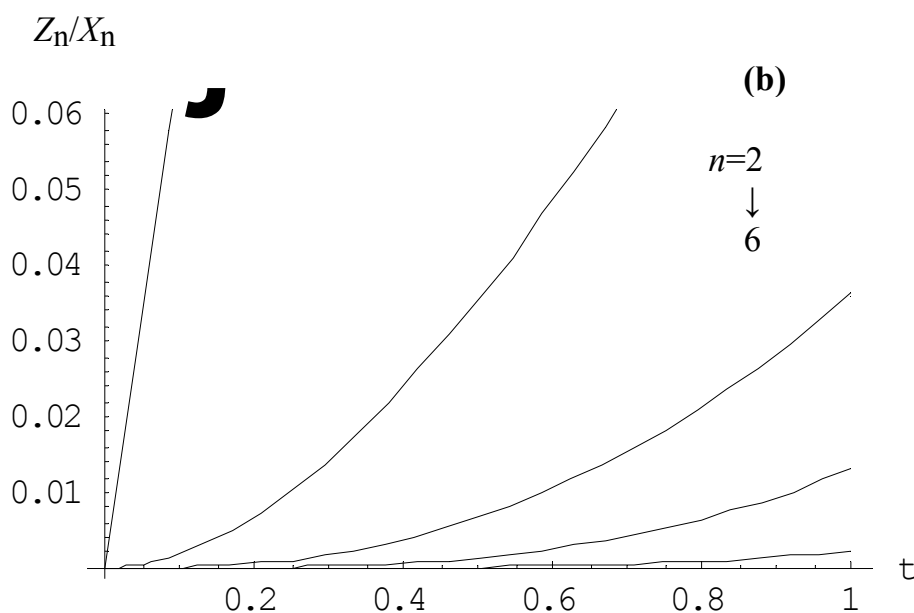
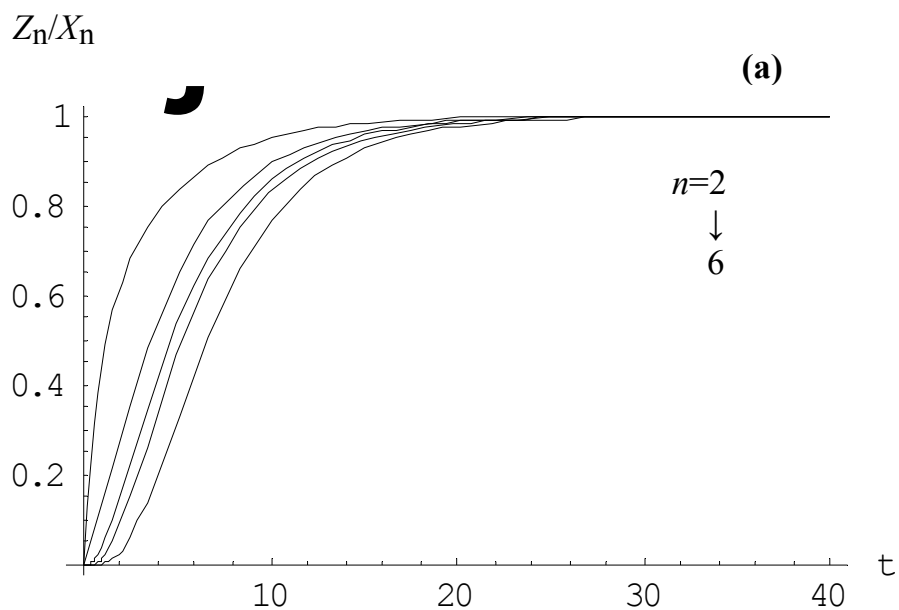


Figura 12.7. Dependența relativă de timp a concentrației clusterilor pentru condițiile de frontieră constante $Z_1=1$, $Z_M=0$ și $M=7$ ($n=2, 3, 4, 5$ și 6 , de sus în jos), $g_i/f_i = \{1.420, 2.498, 1.005, 1.072, 0.157\}$. X_n este distribuția staționară a clusterilor, iar t se măsoară în unități de timp. Evoluția dimensiunii clusterilor pentru $t \rightarrow 0$ este prezentată pe (b).

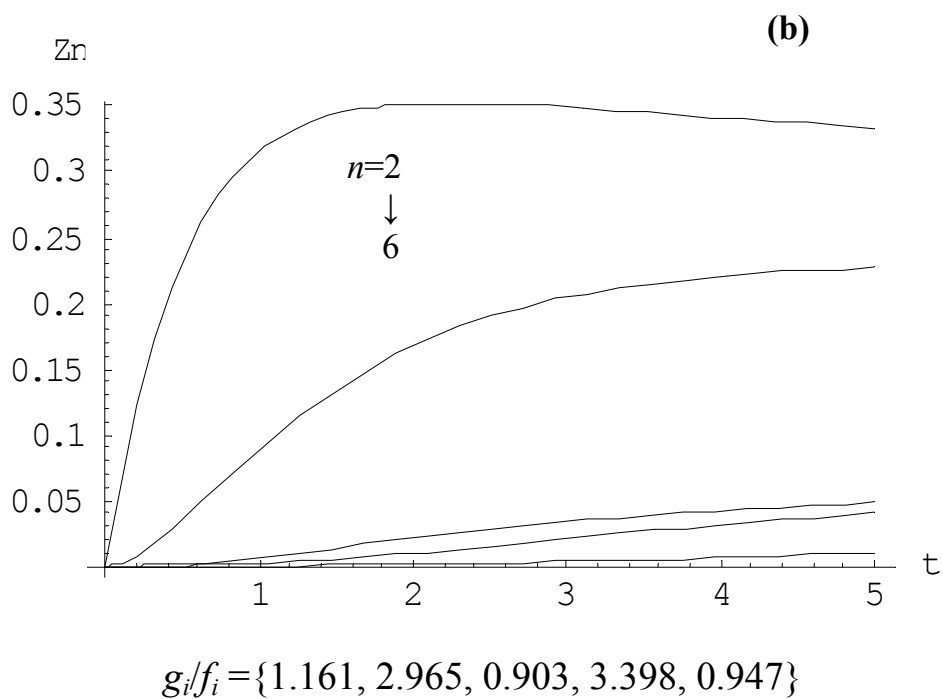
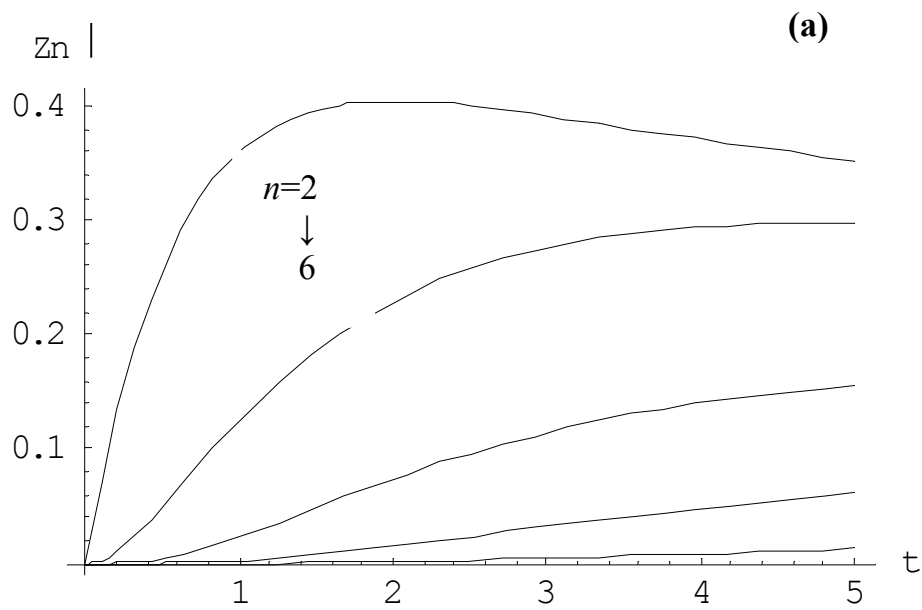


Figura 12.8. Dependența de timp a concentrației clusterilor pentru condițiile de frontieră $Z_1(t)$, $Z_M=0$, și pentru $M=7$ ($n=2, 3, 4, 5$ și 6 , de sus în jos) și diferite valori aleatoare f_i și g_i ($i=2, 3, \dots, 6$); t se măsoară în unități de timp.

$$d_i = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1,i-1} & Z_1(0) & \cdots & a_{1,M-1} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2,i-1} & Z_2(0) & \cdots & a_{2,M-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{M-1,1} & a_{M-1,2} & \cdots & a_{M-1,i-1} & Z_{M-1}(0) & \cdots & a_{M-1,M-1} \end{vmatrix}, \quad (12.14)$$

unde a_{ni} sunt constantele definite cu ajutorul frecvențelor de tranziție f_n și g_n .

Pentru $M > 5$ problema poate fi rezolvată doar numeric, evoluția clusterilor fiind studiată pentru $M=7$ și rezultatele pentru $n=2, 3, 4, \dots, 6$ în cazul când $Z_n(t=0) \neq 0$ (liniile continui) și atunci când doar monomeri sunt prezenți în sistem în momentul inițial de timp $Z_1(t=0) \neq 0$ (liniile frânte) sunt prezentate pe Figura 12.9. Prin urmare, impactul clusterilor prezenți în momentul $t=0$ asupra distribuției nestationare a clusterilor pentru valori mici de timp depinde de dimensiunea lor, fiind mai pronunțat în cazul clusterilor cu dimensiunea mai mică. Pentru valori mari de timp această influență scade considerabil. Efectul respectiv corespunde așteptărilor noastre, deoarece clusterii existenți inițial nu pot afecta distribuția de echilibru. Ei doar vor reduce timpul necesar pentru a obține această distribuție finală. Dependența de timp a dimensiunii medii a clusterilor $M/N(t)$ pentru ambele condiții inițiale, prezentată pe Figura 12.10, de asemenea confirmă că relaxarea sistemului către echilibru este mai rapidă în cazul unor clusteri prezenți inițial în sistem. Suma

$\sum_n nZ_n(t)$ este calculată în limitele 2 și $M-1$. În particular, se poate

menționa că aceste rezultate ne oferă o flexibilitate mai mare în alegerea condițiilor inițiale, în deosebi pentru cercetarea evoluției clusterilor cu dimensiuni mari în limita de timp $t \rightarrow \infty$, i.e. pentru etapa finală de formare a clusterilor, deoarece precizia soluțiilor analitice nu va fi afectată în virtutea faptului că diferența dintre rezultatele particulare obținute pentru diferite condiții inițiale este neesențială.

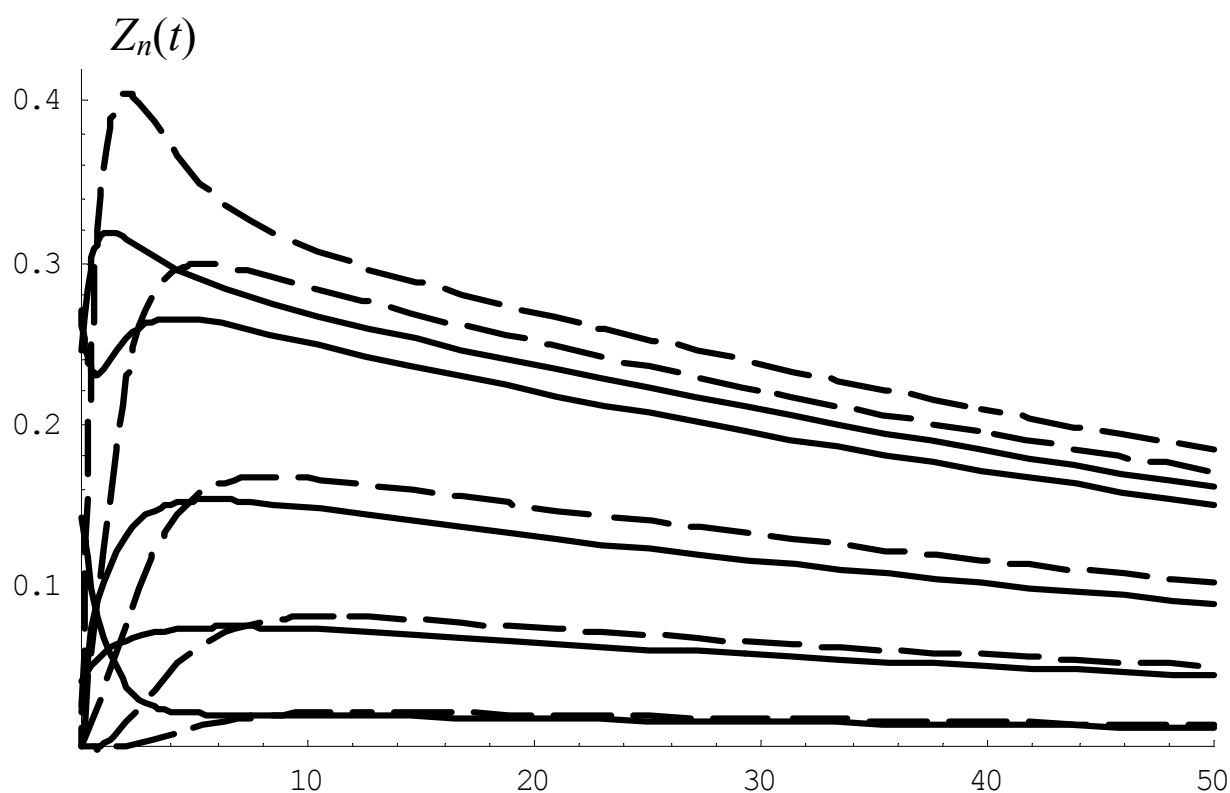


Figura 12.9. Dependența de timp (t , în unități) a concentrației clusterilor pentru $Z_n(0) \neq 0$ (liniile continui) și $Z_1(0) \neq 0$ (liniile frânte) pentru $M=7$ ($n=2, 3, 4, 5$ și 6 , de sus în jos).

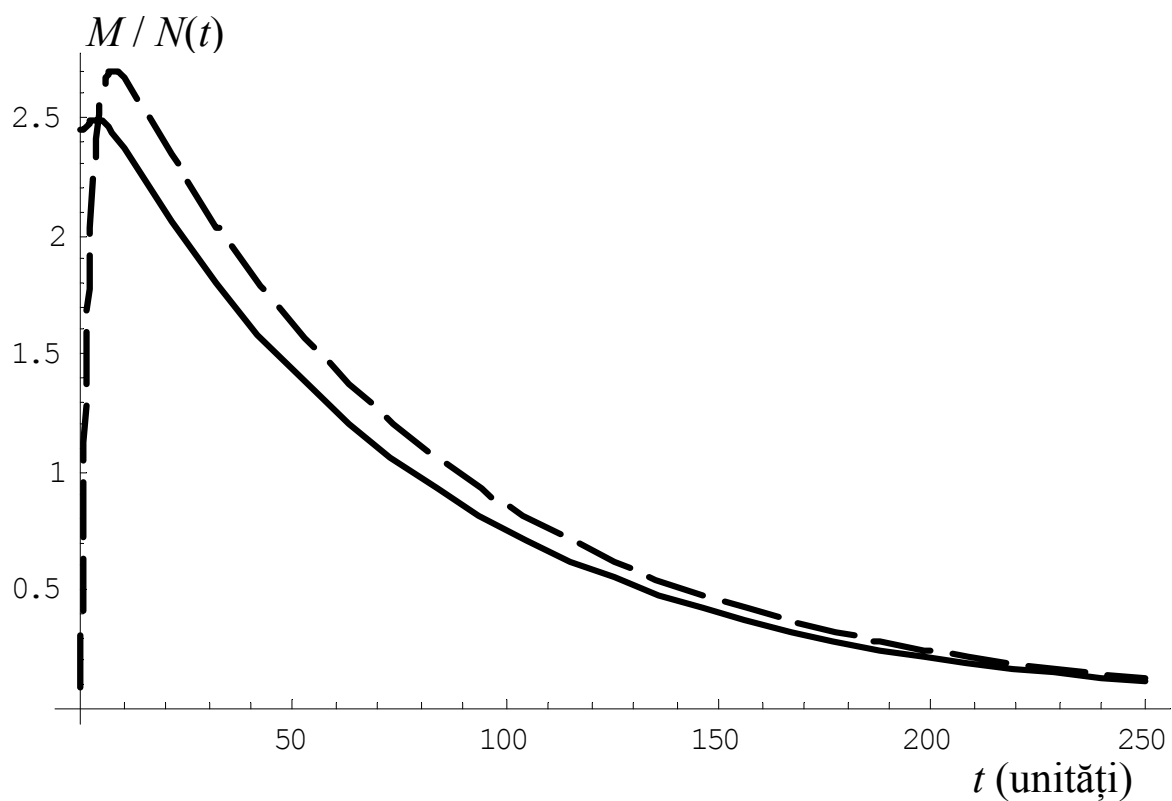


Figura 12.10. Evoluția dimensiunii medii a clusterilor $M/N(t)$ pentru ambele condiții inițiale, $M=7$.

Rezultatele obținute indică asupra importanței mecanismului de modificare a dimensiunii clusterilor, indiferent de modelul folosit pentru a cerceta dinamica sistemului complex. Au fost prezentate rezultate pentru diferite seturi de condiții de echilibru și condiții inițiale. Pentru limitele de timp $t \rightarrow 0$ și $t \rightarrow \infty$, adică la etapele inițială și finală de evoluție a clusterilor, se presupune 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 sunt frecvente contactele dintre clusteri, deci și probabilitatea de fuziune (*merging*) a lor este mare [69]. 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 întregului proces de evoluție.

Mai sus a fost prezentat un model dinamic de cercetare a evoluției clusterilor cu anexare nepreferențială, iar ecuația de bază a fost aplicată cu succes în câteva cazuri particulare. Totodată, acest model poate fi dezvoltat în continuare pentru un sistem deschis, când noi 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 să se modeleze un cadru general pentru studierea sistemelor complexe stocastice de tip cluster.

Vom cerceta așa-numitul fenomen de inovație în cadrul următorului model [72]. Procesul de formare a unui subsistem nou (inovație) începe de la un oarecare nucleu în cadrul sistemului și se propoagă datorită difuziei. În general, un proces de difuzie este însoțit de mișcarea atomilor sau moleculelor, fapt ce, în final, permite sistemului să treacă în starea de echilibru. Fiecare proces de separație

posedă suficientă energie potențială pentru ca subsistemul nou să ocupe poziția sa în cadrul celorlalte subsisteme existente. Acest loc anterior vacant se mai numește *lacună* (Figura 12.11).

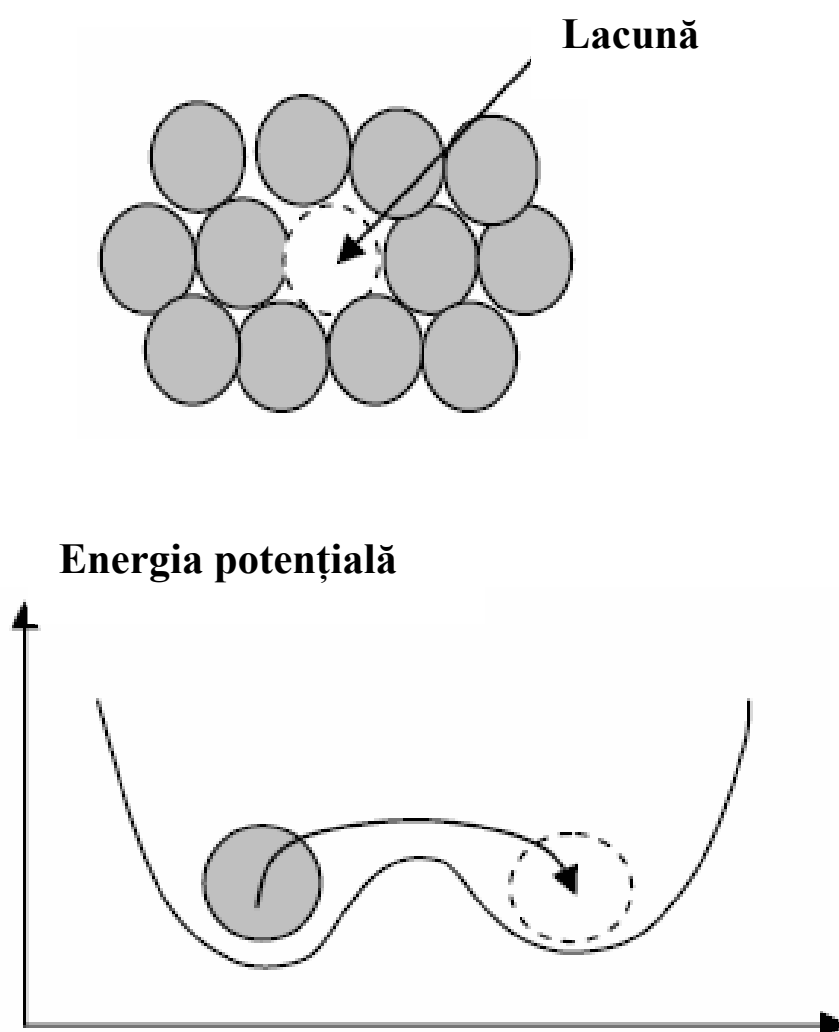


Figura 12.11. Reprezentarea schematică a procesului de difuzie.

În acest context, vom nota cu ΔI_0 variația entalpiei care va descrie variația energiei potențiale a sistemului în rezultatul apariției subsistemului nou. Probabilitatea P_0 de realizare a acestui eveniment este funcție de ΔI_0 :

$$P_0 = C \exp\left(-\frac{\Delta I_0}{kD}\right), \quad (12.15)$$

unde $C \equiv V/\eta$, V este dimensiunea sistemului, iar η caracterizează numărul de factori exogeni care condiționează apariția subsistemului nou, k este o constantă similară constantei Boltzmann. Variația entalpiei sistemului în rezultatul tranziției poate fi scrisă ca

$$\Delta I_0 = \Delta H_0 - D\Delta S_0, \quad (12.16)$$

unde ΔH_0 este funcție de variația energiei interne a sistemului, ΔS_0 este variația entropiei, iar D este o constantă echivalentă temperaturii. Substituind ecuația (12.6) în (12.5), se obține:

$$P_0 = C \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{kD} + \frac{\Delta S_0}{k}\right). \quad (12.17)$$

Probabilitatea existenței lacunei P_L este determinată de relația

$$P_L = C \exp\left(-\frac{\Delta H_L}{kD}\right), \quad (12.18)$$

unde ΔH_L este variația entalpiei lacunei.

Probabilitatea P_D a difuziei este proporțională cu produsul probabilităților precedente:

$$P_D = CP_0P_L = C \exp\left(-\frac{\Delta H_0 - \Delta S_0 + \Delta H_L}{kD}\right). \quad (12.19)$$

Prin urmare, se poate menționa, că apariția subsistemelor sau clusterilor noi are loc în condiții de dezechilibru, care sunt condiționate de factori exogeni. Subsistemul nou-creat se va afla în starea de echilibru până la următorul proces de difuzie.

O generalizare a acestei idei este posibilă în cazul unui proces multiplu de difuzie, care are loc simultan datorită prezenței a mai multor lacune. În acest caz câteva subsisteme noi apar în același moment cu condiția că $\sum_i P_0^i = 1$, unde i este numărul acestor clusteri

noi. În fiecare moment de timp când o lacună se completează, subsistemul corespunzător se va afla în starea de echilibru până la următorul proces de difuzie, astfel încât se poate afirma despre existența unui proces stocastic de apariție a clusterilor noi.

În continuare vom descrie un model cinetic general pentru cercetarea evoluției clusterilor într-un sistem deschis. Vom considera următoarele două aproximații de bază care permit generalizarea formalizmului matematic al modelului Szilard:

- I. Există clusteri în starea inițială care constau dintr-un număr diferit k de monomeri ($k=1, 2, \dots$). Fie $M(t)$ dimensiunea totală a sistemului, iar $n_k(t)$ numărul clusterilor cu dimensiunea k în momentul de timp t ;
- II. Transformările de la clusterii cu dimensiunea r către clusterii cu dimensiunea k și vice-versa, precum și variația dimensiunii sistemului deschis, au loc în momentul de timp t cu probabilitățile de tranziție p_i ($i=1\div 4$), unde $\sum_{i=1}^4 p_i = 1$. Relația dintre frecvențele de tranziție $f_{kr}(t)$ și probabilități pentru un interval mic de timp Δ este $p_i(r(t + \Delta) = k) = f_{kr}(t)\Delta + o(\Delta)$, $i=2, 3$ [11].

Descrierea acestor probabilități este prezentată în Tabelul 12.1, iar reprezentarea schematică a tranzițiilor este efectuată pe Figura 12.12.

Tabelul 12.1. Lista probabilităților

<i>Probabilitatea</i>		<i>Acțiunea</i>
	p_1	creșterea dimensiunii sistemului
	p_{21}	crearea unui cluster nou (inovație)
p_2	p_{22}	anexarea unui monomer
	p_{23}	coagularea clusterilor cu dimensiunea $r \geq 2$
	p_{31}	fragmentarea clusterilor în monomeri
p_3	p_{32}	sciziunea unui monomer
	p_{33}	sciziunea clusterilor cu dimensiunea $r - k \geq 2$
	p_4	descreșterea dimensiunii sistemului

Pe figura de mai jos tranzițiile posibile din sistem sunt reprezentate cu ajutorul săgeților. Astfel la fiecare pas se va ține cont de creșterea dimensiunii sistemului cu probabilitatea p_1 și excluderea din sistem a monomerilor, dimerilor etc. cu probabilitatea p_4 ; anexarea monomerilor și coagularea clusterilor cu probabilitatea p_2 , care poate

contribui atât la creșterea numărului de clusteri cu dimensiunea k , **1**, de exemplu coagularea a doi clusteri cu dimensiunile r și $k-r$, unde $1 \leq r \leq k-1$ ($2 \leq k \leq M(t)-1$), cât și la reducerea numărului acestora în rezultatul coagulării lor cu alți clusteri, **2**; fragmentarea clusterilor cu probabilitatea p_3 care va determina creșterea clusterilor cu dimensiunea k pentru $k+1 \leq r \leq M(t)-1$, **3**, sau descreșterea numărului lor la sciziunea monomerilor, dimerilor, trimerilor etc. de la clusterii cu dimensiunea k , **4**.

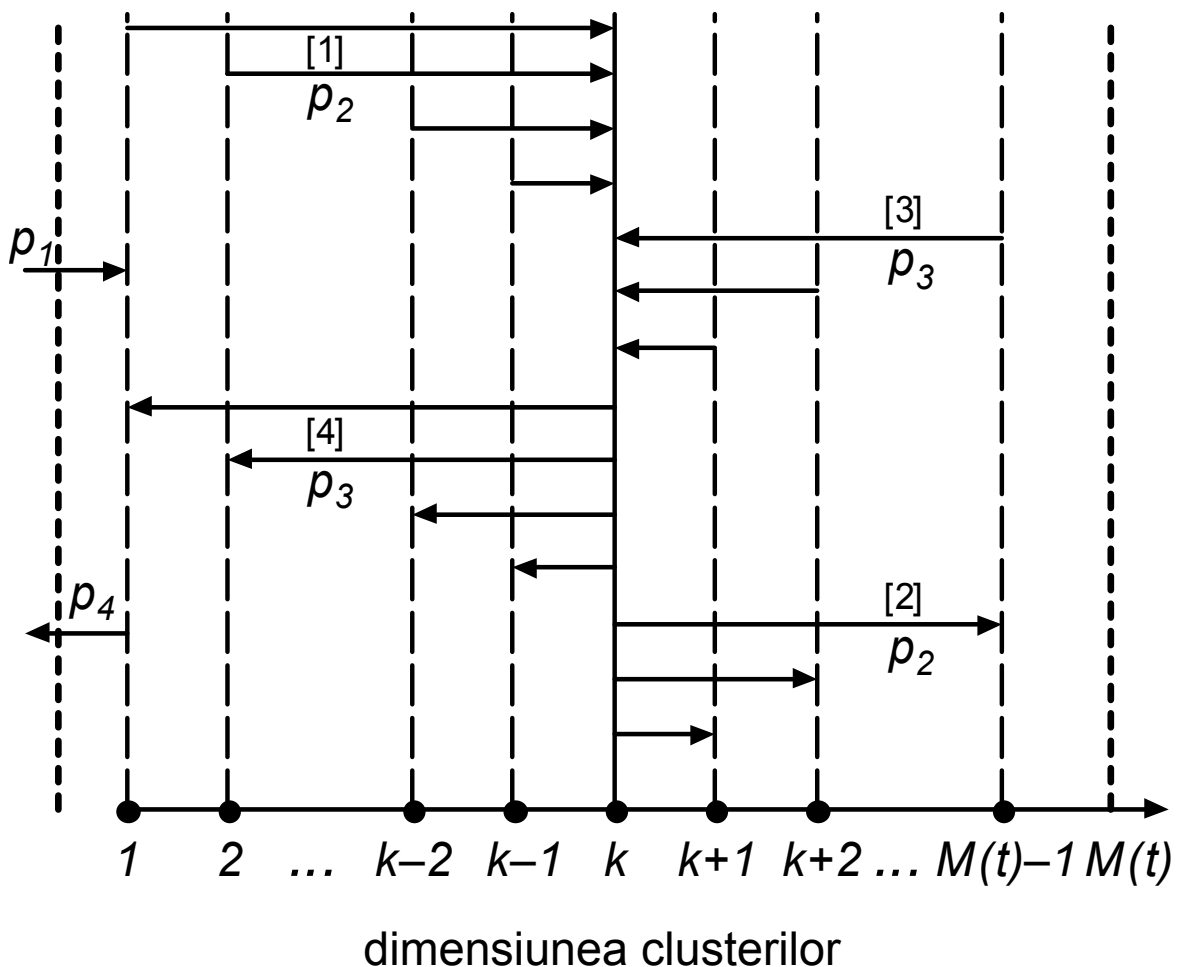


Figura 12.12. Reprezentarea schematică a transformărilor posibile în cazul dimensiunii k a clusterilor. Numărul acestor clusteri descrește în rezultatul tranzițiilor **2** și **4**, și crește datorită tranzițiilor **1** și **3**. Aceste procese sunt reprezentate pe figură cu ajutorul săgeților, iar liniile frânte descriu schematic frontiera sistemului.

Modelul este elaborat pentru cazul anexării preferențiale, când procesul este proporțional cu numărul total de agenți în clusterii de o anumită dimensiune. Pentru cazul mai simplu al anexării nepreferențiale, procesul este proporțional doar cu numărul respectiv de clusteri.

Evoluția sistemului este descrisă de către funcția

$$Z_k(t) = \frac{n_k(t)}{N(t)}, \text{ unde } n_k(t) \text{ este numărul clusterilor cu dimensiunea } k$$

și $N(t)$ este numărul lor total în sistem în momentul de timp t . Prin urmare, $Z_k(t)$ reprezintă concentrația clusterilor cu dimensiunea k în momentul t și această mărime este soluția ecuațiilor cinetice de bază:

$k=1,$

$$\begin{aligned} \frac{dZ_1(t)}{dt} = & -\frac{n_1(t)Z_1(t)}{M^2(t)} \left(p_{21}n_1(t) + p_{22} \sum_{r=2}^{M(t)-2} r n_r(t) \right) \\ & + \frac{p_{31}}{M(t)} \sum_{r=2}^{M(t)-1} r n_r(t) Z_r(t) + \frac{p_{33}}{M(t)} \sum_{r=3}^{M(t)-1} n_r(t) Z_r(t) \quad (12.20) \\ & + \frac{p_1 \delta_{1i} - p_4 \delta_{1j}}{N(t)}, \end{aligned}$$

$k=2,$

$$\begin{aligned} \frac{dZ_2(t)}{dt} = & \frac{1}{M^2(t)} (p_{21}n_1^2(t)Z_1(t) - 2p_{22}n_1(t)n_2(t)Z_2(t) \\ & - 2p_{23}n_2(t)Z_2(t) \sum_{r=2}^{M(t)-3} r n_r(t)) - \frac{2p_{31}n_2(t)Z_2(t)}{M(t)} \\ & + \frac{3p_{32}n_3(t)Z_3(t)}{M(t)} + \frac{2p_{33}}{M(t)} \sum_{r=4}^{M(t)-1} n_r(t)Z_r(t) \\ & + \frac{p_1 \delta_{2i} - p_4 \delta_{2j}}{N(t)}, \end{aligned} \quad (12.21)$$

$k=3,$

$$\begin{aligned}
\frac{dZ_3(t)}{dt} = & \frac{1}{M^2(t)} (p_{22} n_1(t) (2n_2(t) Z_2(t) + 2n_2(t) Z_1(t)) \\
& - 3n_3(t) Z_3(t)) - 3p_{23} n_3(t) Z_3(t) \sum_{r=2}^{M(t)-4} r n_r(t) \\
& - \frac{3p_{31} n_3(t) Z_3(t)}{M(t)} + \frac{p_{32}}{M(t)} (4n_4(t) Z_4(t) \quad (12.22) \\
& - 3n_3(t) Z_3(t)) + \frac{3p_{33}}{M(t)} \sum_{r=5}^{M(t)-1} n_r(t) Z_r(t) \\
& - \frac{p_{33} n_3(t) Z_3(t)}{M(t)} + \frac{p_1 \delta_{3i} - p_4 \delta_{3j}}{N(t)},
\end{aligned}$$

$k=4, 5, \dots, M(t)-3,$

$$\begin{aligned}
\frac{dZ_k(t)}{dt} = & \frac{1}{M^2(t)} (p_{22} n_1(t) ((k-1)n_{k-1}(t) Z_{k-1}(t) \\
& + (k-1)n_{k-1}(t) Z_1(t) - k n_k(t) Z_k(t)) \\
& + p_{23} (\sum_{r=2}^{k-2} r n_r(t) (k-r) n_{k-r}(t) Z_r(t) \\
& - k n_k(t) Z_k(t) \sum_{r=2}^{M(t)-k-1} r n_r(t))) - \frac{k p_{31} n_k(t) Z_k(t)}{M(t)} \quad (12.23) \\
& + \frac{p_{32}}{M(t)} ((k+1)n_{k+1}(t) Z_{k+1}(t) - k n_k(t) Z_k(t)) \\
& + \frac{p_{33}}{M(t)} (k \sum_{r=k+2}^{M(t)-1} n_r(t) Z_r(t) \\
& - \frac{(k-1)(k-2)n_k(t) Z_k(t)}{2}) + \frac{p_1 \delta_{ki} - p_4 \delta_{kj}}{N(t)},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& k=M(t)-2, \\
& \frac{dZ_{M-2}(t)}{dt} = \frac{1}{M^2(t)} (p_{22} n_1(t) ((M-3) n_{M-3}(t) Z_{M-3}(t) \\
& + (M-3) n_{M-3}(t) Z_1(t) - (M-2) n_{M-2}(t) Z_{M-2}(t)) \\
& + p_{23} \sum_{r=2}^{M-4} r n_r(t) (M-r-2) n_{M-r-2}(t) Z_r(t)) \\
& - \frac{(M-2) p_{31} n_{M-2}(t) Z_{M-2}(t)}{M(t)} \\
& + \frac{p_{32}}{M(t)} ((M-1) n_{M-1}(t) Z_{M-1}(t) - (M-2) n_{M-2}(t) Z_{M-2}(t)) \\
& - \frac{(M-3)(M-4) p_{33} n_{M-2}(t) Z_{M-2}(t)}{2M(t)} + \frac{p_1 \delta_{M-2,i} - p_4 \delta_{M-2,j}}{N(t)}, \\
& \tag{12.24}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& k=M(t)-1, \\
& \frac{dZ_{M-1}(t)}{dt} = \frac{1}{M^2(t)} (p_{22} n_1(t) ((M-2) n_{M-2}(t) Z_{M-2}(t) \\
& + (M-2) n_{M-2}(t) Z_1(t)) \\
& + p_{23} \sum_{r=2}^{M-3} r n_r(t) (M-r-1) n_{M-r-1}(t) Z_r(t)) \\
& - \frac{1}{M(t)} ((M-1) p_{31} n_{M-1}(t) Z_{M-1}(t) \\
& + (M-1) p_{32} n_{M-1}(t) Z_{M-1}(t) \\
& + \frac{(M-2)(M-3) p_{33} n_{M-1}(t) Z_{M-1}(t)}{2}) + \frac{p_1 \delta_{M-1,i} - p_4 \delta_{M-1,j}}{N(t)}. \\
& \tag{12.25}
\end{aligned}$$

Numărul clusterilor în sistem în momentul de timp t este $N(t) = \sum_{k=1}^{M(t)-1} n_k(t)$, iar numărul total de agenți sau dimensiunea

sistemului $M(t) = \sum_{k=1}^{M(t)-1} kn_k(t)$, unde $n_{M(t)}(t) \equiv 0$ reprezintă condiția

de frontieră impusă sistemului. Astfel pentru un sistem închis, când $p_1 = p_4 = 0$, se obține $\sum_{k=1}^{M(t)} Z_k(t) = 1$, deci și $\sum_{k=1}^{M(t)} \frac{dZ_k(t)}{dt} = 0$ (vezi

programul anexat, pagina 129). Ecuația de legătură dintre numărul și concentrația de clusteri în sistem cu dimensiunea lui este

$N(t) \sum_{k=1}^{M(t)} kZ_k(t) = M(t)$. Prin urmare, evoluția dimensiunii medii a

clusterilor se calculează conform relației $\frac{M(t)}{N(t)} = \sum_{k=1}^{M(t)} kZ_k(t)$.

Entropia* poate fi definită pentru un proces stocastic arbitrar [73–76], astfel încât această mărime fizică să fie un instrument eficient de măsură a complexității proceselor stocastice care generează o succesiune de variabile aleatoare:

$$S(t) = -k \sum_{r=1}^{M(t)} \frac{rn_r(t)}{M(t)} \ln \left(\frac{rn_r(t)}{M(t)} \right). \quad (12.26)$$

În particular, procesul de relaxare în sistem și optimizarea distribuției agenților pot fi studiate cu ajutorul entropiei. Conform unor rezultate preliminare, sistemul se autoorganizează într-o stare finală de echilibru, care depinde de dimensiunea sistemului și de probabilitățile (frecvențele) de tranziție. În acest model s-a considerat, că coagularea clusterilor cu dimensiunea $r \geq 2$ nu depinde de variabila r , iar



* caracterul chinezesc (kanji) al entropiei

probabilitatea p_{33} de sciziune a lor este ponderată cu k/r când $r > k$ și cu r/k pentru $r < k$. Într-adevăr, pentru a obține un cluster cu dimensiunea k , sciziunea clusterului $r - k \geq 2$ se va realiza conform reacției $[Z_r] \rightarrow [Z_{r-k}] + [Z_k]$, ponderea corespunzătoare fiind $(r - (r - k))/r = k/r$. Atunci când clusterul cu dimensiunea k este scindat, se obține $[Z_k] \rightarrow [Z_{k-r}] + [Z_r]$. Prin urmare, termenul dat al ecuației de bază va conține factorul $(k - (k - r))/k = r/k$. Totodată, în acest model un cluster nou-format reprezintă un dimer creat pe baza a doi agenți liberi (monomeri). Problema poate fi rezolvată doar prin metode numerice (vezi programul anexat, pagina 134, Figura 12.13).

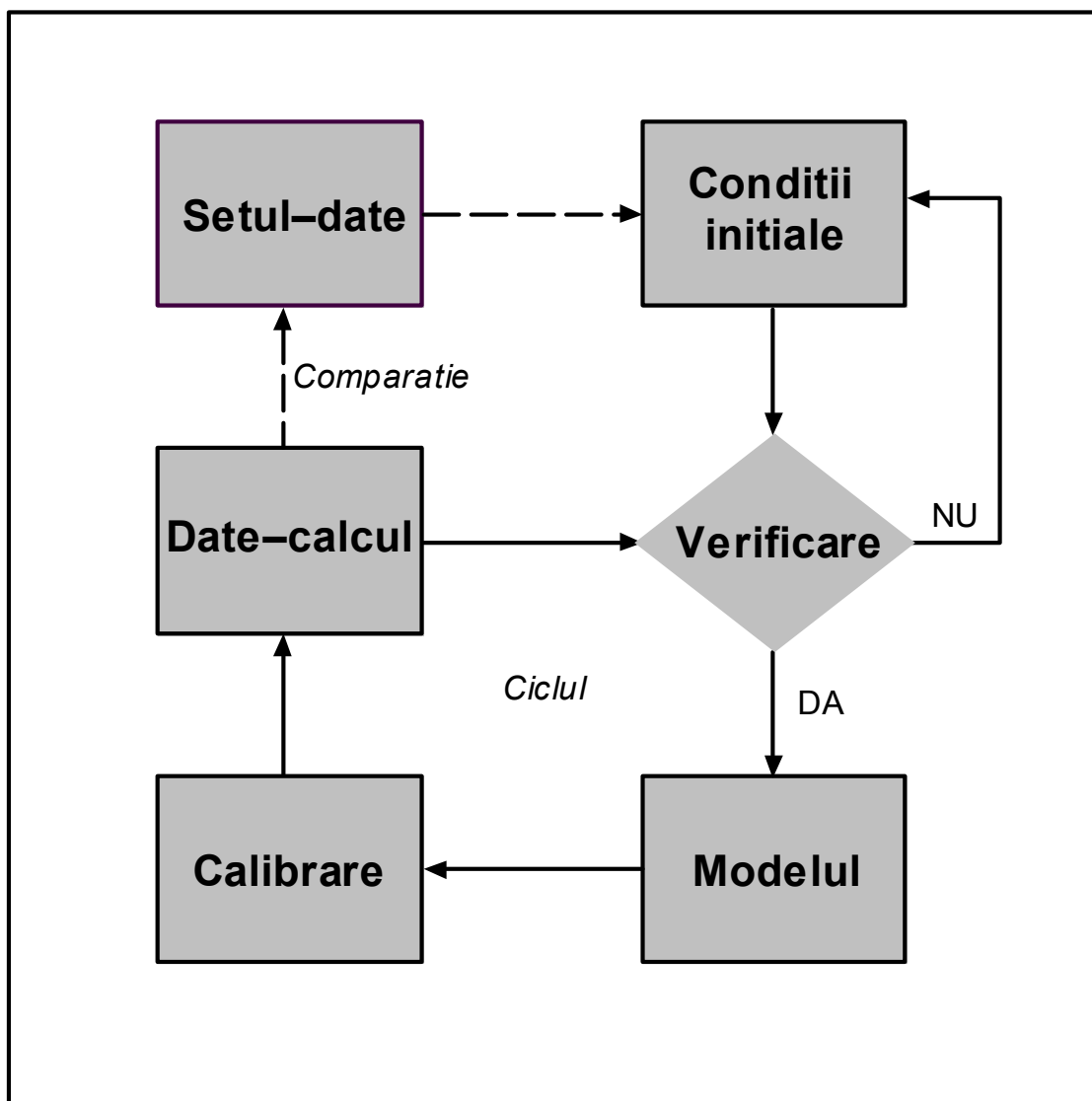


Figura 12.13. Schema programului de calcul.

De notat, că un pas al programului de calcul corespunde realizării unei stări noi a sistemului pentru condițiile de frontieră $n_1(t) \neq 0$ și $n_{M(t)}(t) \equiv 0$, și în cazul condițiilor inițiale nenule $n_k(0) \neq 0$ ($k=1, 2, 3, \dots, M(0)-1$) sau când numai monomeri sunt prezenți în sistem $n_1(0) = M(0)$ și $n_k(0) = 0$ ($k=2, 3, \dots, M(0)-1$). Aceste valori inițiale sunt definite *a priori*.