

CONTRIBUȚII LA TEORIA RELAXĂRII STĂRILOR METASTABILE ÎN LICHIDE SUBRĂCITE ȘI STICLE

Florentin PALADI

Catedra Fizică Teoretică

The theory of phase transitions in supercooled liquids and glasses based on the cluster concept, and taken into account the recent discovery of the generation and extinction of crystal nuclei in supercooled liquids at very low temperatures, has been developed. In particular, the generation and extinction of nuclei was found at low temperatures in supercooled liquids of *o*-benzylphenol, salol and 2,2'-dihydroxybenzophenone, and was brought a new concept of irreversible structural relaxation in supercooled liquids and glasses. The practical value of this research is determined by the importance of understanding the connection between physical properties, microscopic structure of the substance and macroscopic conditions of materials processing, which is vital to produce new materials with advanced technological properties. However, the results allow to formulate the essence of a new research development in the study of complex cluster systems by methods of statistical physics, numerical calculation and computer modeling.

Introducere

Cristalizarea începe cu generarea cristaliților ca o regiune mică, în cadrul căreia moleculele sunt aranjate într-un mod similar ca și în cristal. Solidificarea sub formă de cristal la nivel microscopic trebuie să decurgă prin fluctuația structurii lichide și este apoi urmată de creșterea cristalului ca un proces de cristalizare macroscopic [1,2]. În anul 2000 a fost descoperit, în cadrul unor cercetări comune cu profesorul Masaharu Oguni de la Institutul Tehnologic din Tokyo (Japonia), un fenomen neordinar 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 pentru *o*-benzilfenol, salicilat de fenil și 2,2'-dihidroxibenzofenon [3-7]. În realitate, nimeni nu a putut prezice mai înainte un așa fenomen greu de explicat în cadrul modelelor deja existente, deoarece se consideră, pe de o parte, că cristaliții, odată formați, posedă o structură mai stabilă decât cea a lichidului și, pe de altă parte, moleculele sunt imobile la temperaturi mai joase decât T_g . Realizarea fenomenelor de generare și apoi de extincție a nucleelor de cristalizare reflectă impactul fluctuației structurii reale și relaxarea ei în lichide subrăcite asupra stabilității cristaliților, iar descoperirea acestui fenomen în mai multe substanțe este un indiciu al faptului că fenomenele respective sunt universale și pot avea loc în orice stare lichidă subrăcită. Cristalizarea substanței ar avea, de asemenea, o origine eterogenă, deoarece fără originea ce ajută cristalizarea un asemenea fenomen neobișnuit nu ar avea șansa de a fi observat. Totodată, este dificil de a explica aceste rezultate bazându-ne doar pe eterogeneitate, rolul ei fiind doar de a accelera apariția nucleelor de cristalizare.

În general, fenomenul de relaxare a stărilor metastabile la tranzițiile lichid↔solid este studiat mult mai superficial decât tranzițiile de fază lichid↔gaz. Este cunoscut faptul că o frontieră a stabilității termodinamice pentru lichidul subrăcit nu poate fi construită, iar lipsa ei poate fi condiționată de aceeași cauză fundamentală, care determină și lipsa punctului critic al echilibrului de fază lichid↔solid și imposibilitatea unor tranziții continue între aceste stări. 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 μ_1 și μ_2 sunt egale în punctul tranziției de fază, pentru fiecare potențial în parte acest punct rămâne a fi unul obișnuit. Totodată, funcția de presiune și temperatură $\mu(P, T)$ 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, relaxarea structurală în lichidele subrăcite reprezintă un proces stocastic, care, în general, este descris de o funcție aleatorie cu un domeniu de definiție temporal sau spațial. Un exemplu clasic de proces stocastic simplu este mișcarea browniană. Modelele cu un număr finit de elemente într-un cadru stocastic sau aleatoriu manifestă proprietăți deosebite care nu sunt caracteristice pentru modelele deterministe, deci nici metodele tradiționale de cercetare nu mai pot fi aplicate [8-19]. În particular, un interes special reprezintă modelarea unor seturi mari, dar finite, de particule sau agenți care interacționează, inclusiv studierea evoluției sistemelor complexe și a fluctuațiilor stocastice corespunzătoare. *Sistemele complexe*, de regulă, posedă câteva caracteristici de bază. În primul rând, ele sunt formate dintr-un număr mare de elemente care interacționează reciproc în diverse moduri. În al doilea rând, rolul central la cercetarea acestor sisteme îl reprezintă elucidarea proprietăților lor colective, care pot rezulta în structuri complexe noi. În al trei-

lea rând, efectele aleatorii sau stocastice sunt importante pentru descrierea adecvată a evoluției sistemelor. În al patrulea rând, în cazul sistemelor complexe biologice și social-economice pot fi observate proprietăți accentuate de adaptare, astfel încât studiul sistemelor complexe cuprinde astăzi și multe cercetări interdisciplinare.

Astfel, apariția structurilor noi complexe are loc în sisteme puternic dezechilibrate, iar fenomenele respective sunt studiate cu ajutorul modelelor dezvoltate în cadrul mecanicii statistice. Aplicabilitatea modelelor analitice este deseori limitată de caracterul 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. Deseori, procesele sunt declarate de tip Markov, iar dinamica este descrisă de ecuațiile Chapman-Kolmogorov [20]. Soluțiile obținute caracterizează distribuția de echilibru sau staționară a modelului. Fluctuațiile în sistem sunt cercetate ca soluție a ecuației Fokker-Planck, adică distribuții de probabilitate pentru fluctuații aproape de echilibru. Trebuie, însă, de menționat că ecuațiile descriu evoluția distribuției de probabilitate a stărilor, nu a stării propriu-zise. Astfel, dacă stările pot manifesta o comportare anormală pentru valorile critice, atunci distribuția de probabilitate – nu. Prin urmare, pentru a construi un model stocastic pentru un grup de agenți, în primul rând se va alege un set de variabile în calitate de vector de stare a modelului. Astfel se va putea, în principiu, calcula distribuțiile vectorilor stărilor viitoare în baza celor curente, cel puțin pentru un număr finit de pași în timp. Acest aspect al modelului este descris de ecuația master, care este o ecuație diferențială și indică cum probabilitatea modelului 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. Un exemplu important în acest context este modelul Szilard [8,21].

Termodinamica procesului de nucleere: energia liberă a sistemului lichid–solid

La tranzițiile de fază de gradul întâi este posibilă obținerea stării metastabile a substanței. Affându-se în stare metastabilă, substanța va trece inevitabil peste un interval oarecare de timp într-o stare stabilă. De exemplu, condensarea vaporilor subrăciți în lichid [22, p.579]. Tranzițiile de fază de gradul întâi au loc la variația temperaturii sau presiunii, fiind însoțite de un salt al densității ρ și schimb de căldură. Aceasta este schematic reprezentată în Figura 1. La cristalizarea substanței [23, p.1], în lichidul răcit până la o temperatură T_0 , specifică substanței date, apar centre (nuclee, germeni) de cristalizare sub forma unor cristaliți, care prezintă domenii cu distribuția spațială regulată a particulelor constituente (atomi, ioni, molecule). La temperatura T_0 , fixă pentru o presiune dată, substanța se găsește în ambele stări, sau, altfel spus, în procesul topirii sau cristalizării temperatura substanței nu se modifică. La descrierea cineticii cristalizării, spre deosebire, de exemplu, de tranziția de fază vaporii \leftrightarrow lichid, apare o dificultate suplimentară ce ține de viscozitate. Experimentele au arătat că majoritatea lichidelor organice la răcire bruscă nu cristalizează, dar se solidifică sub formă amorfă. Aceste substanțe, numite sticle, se consideră 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. Vom considera în continuare aceste domenii în calitate de *clusteri* (în engleză cluster = ciorchine), care își modifică dimensiunile pe seama particulelor din starea lichidă.

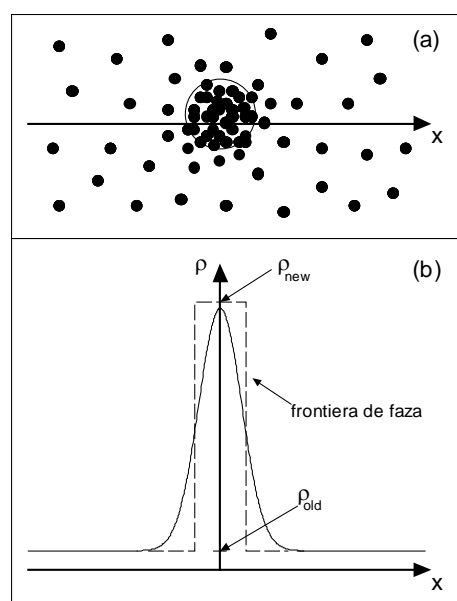
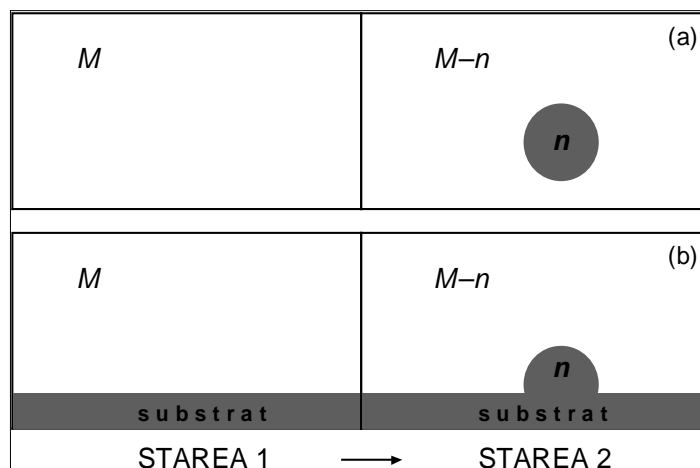


Fig.1. Reprezentarea schematică a tranziției de fază în conformitate cu concepția de cluster. Linia întreruptă corespunde variației discrete $\rho_{\text{new}} - \rho_{\text{old}}$ a densității moleculare $\rho(x)$ la frontiera dintre cluster și faza inițială, iar cercurile solide reprezintă moleculele.

Existența stărilor metastabile în lichidele subrăcite este determinată de prezența barierelor de cristalizare care sunt substanțial mai înalte decât $k_B T$, 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, datorită unor bariere energetice de circa $100 k_B T$ [24, p.23]. Particulele din starea amorfă, 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 gradul întâi, tinde în anumite condiții să amplifice substanțial rata de cristalizare.

Fig.2. Faza inițială din M molecule până (starea 1) și după (starea 2) formarea omogenă (a) și eterogenă (b) a unui cluster din n molecule.



Dacă sistemul este omogen și nu este supus acțiunilor externe, atunci clusterul fazei noi apare spontan, datorită fluctuațiilor termice ale mediului și forțelor moleculare de interacțiune. Acest proces este reprezentat schematic în Figura 2 (a) și se numește *cristalizare omogenă HON*. De regulă, însă, tranziția de fază începe pe impurități sau pe pereții vasului, cristalizarea fiind un proces eterogen HEN (*a se vedea* Fig.2 (b)). Separarea efectelor cristalizării omogene și ale celei eterogene reprezintă una dintre dificultățile cercetării experimentale a cineticii proceselor de cristalizare. Mai mult ca atât, determinarea experimentală directă a proprietăților termodinamice ale clusterilor formați din $10-10^3$ molecule este imposibilă. De aceea, descrierea realistă a acestor structuri constă în dezvoltarea teoretică și în verificarea experimentală a teoriilor cinetice de cristalizare.

Lichidul subrăcit reprezintă, din punct de vedere fizic, starea intermediară între cea solidă și cea gazoasă, adică starea lichidă. Această stare este determinată de două mărimi fizice: temperatură și presiune, așa cum rezultă din Figura 3. Starea lichidă a substanței subrăcite nu reprezintă un lichid perfect, deoarece conține și cantități de fază solidă sub formă de cristaliți. Pentru gaze există modelul de gaz ideal, în care forțele de interacțiune dintre molecule lipsesc, iar mișcarea lor are un caracter haotic. Pentru cristale există modelul de cristal ideal, în care existența forțelor de atracție între particule determină un aranjament compact și o amplasare regulată. Atomii aflați în poziție de echilibru formează o rețea tridimensională regulată, iar *ordinea îndepărtată* este trăsătura caracteristică a corpului solid cristalin. 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, 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.

Lichidele aflate la temperaturi apropiate de temperatura de cristalizare după proprietăți și structură sunt mai apropiate de corpurile solide. Această concluzie are la bază următoarele:

- La topirea corpurilor solide creșterea în volum nu depășește 10%, ceea ce înseamnă că distanțele medii dintre atomi nu se modifică aproape deloc la topire, în timp ce la trecerea în stare 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).

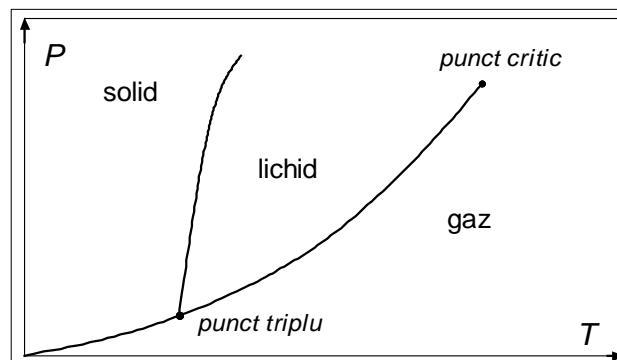


Fig.3. Diagrama de stare P, T .

• Capacitatea calorică a corpurilor solide nu se modifică la topire, ceea ce înseamnă că după topire se păstrează aceeași agitație termică a atomilor, aceștia oscilează în jurul unor poziții temporare de echilibru. Atomii dobândesc energie suplimentară pe seama vecinilor lor și își schimbă poziția în salturi. În lichide, frecvența acestor salturi este mai mare decât în corpul solid.

• Lichidele manifestă proprietăți elastice și chiar fragile în condițiile acționării asupra lor cu forțe rapide.

Pe baza legii de distribuție a lui Maxwell a particulelor după energia lor [22, p.100] s-a ajuns la concluzia că particulele cu energie termică relativ mică se unesc în grupări, în care legăturile sunt similare cu cele din cristallul solid și sunt caracterizate prin ordine apropiată. Unul dintre primele din aceste modele este cel *sibotaxic* [25], denumire ce provine din limba greacă (sibotos = corabie). 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.

Procesele de germinare sau nucleere determină tipul structurii inițiale la solidificarea substanțelor, distribuția fazelor, mărimea grăunțelor cristaline, 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:

$$dG_{P,T,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} dn_i = 0, \quad (1)$$

unde n_i este numărul de moli sau atomi ai componentului i , iar ultima derivată parțială poartă denumirea de potențial chimic μ_i . În general, potențialul chimic al sistemului este energia liberă Gibbs per particulă [22, 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. Dacă luăm în considerație un embrion cu raza r la germinare, atunci la formarea lui are loc o descreștere 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 ΔG_V . Totodată, formându-se o interfață L-S, energia liberă crește. Această creștere este direct proporțională cu suprafața $4\pi r^2$ și cu energia superficială σ_{LS} . Prin urmare, variația energiei libere este dată de ecuația:

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

Reprezentarea grafică a variației energiei libere este redată în Figura 4, unde variația concurențială a acestor doi termeni din (2) determină variația energiei libere Gibbs.

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*.

În notațiile folosite de D.Kashchiev [26, p.27], ținând cont de faptul că lucrul efectuat de o sursă exterioară este egal cu variația energiei libere Gibbs sau a potențialului termodinamic $\Delta\Phi$ [22, p.65, 77], relația (2) se reprezintă cu ajutorul potențialului chimic μ în forma:

$$W(r) = \Delta\Phi \equiv \Delta G = -(4\pi\Delta\mu/3v_0)r^3 + 4\pi\sigma r^2, \quad (3)$$

unde v_0 este volumul molecular într-un sistem din M molecule. Formulele generale respective (A.C. Zettlemoyer, 1969) pentru clusterii germinării omogene sunt [27]:

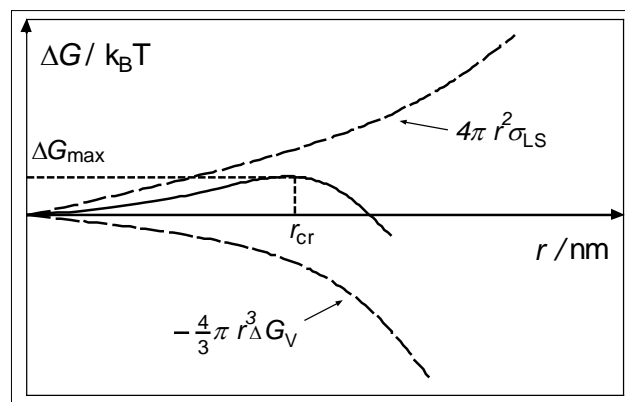
$$W(V_n) = -(\Delta\mu/v_0)V_n + c\sigma V_n^{2/3}, \quad (4)$$

$$W(n) = -n\Delta\mu + a\sigma n^{2/3}, \quad (5)$$

unde n este numărul de atomi sau molecule în cluster, c și $a = cv_0^{2/3}$ reprezintă factorii de formă la germinarea tridimensională, energia superficială σ fiind independentă de n , iar, prin urmare, și de volumul clusterului de

dimensiunea corespunzătoare V_n . De exemplu, pentru sferă $c = (36\pi)^{1/3}$, pentru cub $c=6$ etc., iar aria suprafeței celui mai mic cluster de dimensiunea $n=1$ va constitui $a = (36\pi v_0^2)^{1/3}$ pentru suprafața de formă sferică, $a = 6v_0^{2/3}$ pentru cea cubică etc.

Fig.4. Variația energiei libere a sistemului lichid–solid cu raza embrionului (curba continuă); raza critică r_{cr} corespunde valorii maxime ΔG_{max} a variației.



În Figura 4 se mai observă ușor că dintre clusterii cu diferite raze r sau dimensiuni n va exista unul cu raza r_{cr} sau dimensiunea n^* , numit mai sus și embrion, pentru a cărui formare se consumă o energie maximă $\Delta G_{max} \equiv W^*$. Importanța deosebită a regiunii $r \approx r_{cr}$ constă în faptul că nici un cluster cu dimensiunea $n < n^*$ nu poate crește spontan, un astfel de proces fiind asociat cu creșterea energiei libere a sistemului. Pentru $n > n^*$, însă, energia liberă $\Delta G(r)$ descrește și clusterii respectivi pot crește spontan. Totodată, din punct de vedere statistic, formarea clusterilor în lichide subrăcite este un fenomen aleatoriu, cu o probabilitate determinată considerabil de valoarea W^* , motiv din care dimensiunea critică a clusterului la germinare n^* și lucrul corespunzător W^* sunt mărimi fizice de bază în teoria proceselor de nucleere.

Cunoscând dependența $W(n)$ în fiecare caz concret de cristalizare [26, p.57], este posibil de calculat n^* din condiția de maximum al funcției $(dW/dn)_{n=n^*} = 0$, iar pentru W^* avem, corespunzător, valoarea $W^* = W(n^*)$. În particular, pentru (5) în cazul cristalizării omogene se obține:

$$n^* = \frac{8a^3 \sigma^3}{27\Delta\mu^3} = \frac{8c^3 v_0^2 \sigma^3}{27\Delta\mu^3}, \quad (6)$$

$$W^* = \frac{4c^3 v_0^2 \sigma^3}{27\Delta\mu^2}, \quad (7)$$

iar pentru clusterii de formă sferică $c=(36\pi)^{1/3}$ și $V_{n^*} = n^* v_0 = (4/3)\pi r_{cr}^3$, de unde $n^* = (4\pi/3v_0)r_{cr}^3$. Prin urmare, rezultatele finale sunt:

$$r_{cr} = \frac{2v_0\sigma}{\Delta\mu}, \quad (8)$$

$$n^* = \frac{32\pi v_0^2 \sigma^3}{3\Delta\mu^3}, \quad (9)$$

$$W^* = \frac{16\pi v_0^2 \sigma^3}{3\Delta\mu^2}. \quad (10)$$

Formulele (8) pentru r_{cr} și (10) pentru W^* pot fi obținute direct din ecuația (3) cu condiția $(dW/dn)_{n=n^*} = 0$. Formulele (6), (8) și (9) se numesc *ecuațiile Gibbs-Thomson* [27].

Uneori, pentru determinarea lui n^* și W^* este mai convenabil din punct de vedere matematic să se folosească formulele [26, p.45]:

$$P^* = P + (d\Phi_s/dV_n)^*, \quad (11)$$

$$\mu^* = \mu_{old}, \quad (12)$$

$$W^* = -(P^* - P)V^* + \Phi_s^*, \quad (13)$$

care se obțin din condițiile $(\partial W / \partial V_n)_{V_n=V^*} = 0$ pentru (11) și $(\partial W / \partial n)_{n=n^*} = 0$ pentru (12) și (13) aplicate formulei generale

$$W(n) = -(P_n - P)V_n + (\mu_{new,n} - \mu_{old})n + \Phi_s(V_n), \quad (14)$$

unde presiunea în sistem $P^* \equiv P_{n^*}$, potențialul chimic al moleculelor în embrion $\mu^* \equiv \mu_{new,n^*}$, volumul embrionului $V^* \equiv V_{n^*}$, $(d\Phi_s / dV_n)^* \equiv (d\Phi_s / dV_n)_{V_n=V^*}$ și $\Phi_s^* \equiv \Phi_s(V^*)$ este energia superficială efectivă a clusterului. Aceasta din urmă reprezintă suma energiei superficiale totale la interfața dintre substrat și starea lichidă, menționată în (12) și (14) cu indicile „old”, și a energiei superficiale totale la interfața dintre cluster și lichid, minus energia superficială totală la interfața dintre substrat și lichid în absența clusterului (*a se vedea Fig.2*). Formulele (11) și (12) indică asupra faptului că, din punct de vedere fizic, embrionul este un cluster special care se află simultan în echilibru mecanic și chimic cu starea lichidă. Acesta este un *echilibru metastabil*, deoarece lucrul de nucleere pentru dimensiunea critică a clusterului este maxim (*a se vedea Fig.4*). Totodată, W^* din formula (13) este invariant pentru diferite suprafețe de separație a fazelor.

Ecuția (12) și condiția $(dW / dn)_{n=n^*} = 0$ sunt două definiții termodinamice cunoscute pentru dimensiunea critică a nucleelor n^* . A treia definiție este una cinetică, formulată cu ajutorul frecvențelor de anexare $f(n,t)$ și fragmentare $g(n,t)$ pentru o particulă la / de la un cluster cu dimensiunea n [26, p.181]:

$$W^* \equiv W(n^*, t) = W(1, t) + k_B T(t) \int_1^{n^*} \ln(g(n, t) / f(n, t)) dn, \quad (15)$$

unde $W(1, t) = k_B T(t) \ln(C_0 / C_1(t))$ este lucrul necesar pentru formarea clusterilor cu dimensiunea minimă.

Concentrația centrelor care pot forma clusteri C_0 este un parametru ce depinde de tipul de nucleere, astfel încât, de exemplu, pentru HON se obține $C_0 = M/V = 1/v_0 \approx 10^{28} - 10^{29} \text{ m}^{-3}$, iar pentru HEN bidimensional pe un substrat în absența centrelor active, e.g. impurități sau defecte de structură, $C_0 = 1/a_0 \approx 10^{19} \text{ m}^{-2}$, unde a_0 este aria moleculară. $C_1(t)$ reprezintă concentrația clusterilor monomeri. În cazul unei variabile discrete integrala din (15) se transformă în suma pentru n de la 2 până la n^* .

O altă reprezentare pentru $W(n)$ din (5) definește W^* în forma $W^* = -n^* \Delta\mu + \Phi^*$, unde $\Phi^* \equiv \Phi(n^*)$ este energia efectivă de exces a clusterului, $n^* = 1, 2, \dots$. Această ecuație este validă pentru orice tip de nucleere (HON, HEN, bidimensională, tridimensională etc.) sau suprafața de separație, iar derivata ei

$$dW^* / d\Delta\mu = -n^* \quad (16)$$

reprezintă expresia pentru *teorema de nucleere*. Formula (16) a fost inițial notată de A.E. Nielsen [28]. Demonstrația ei în formulările fenomenologică (1982) și termodinamică (1994) a fost efectuată de D.Kashchiev [26, p.58–65]. Pentru cazul omogen HON de nucleere și a formei sferice a clusterilor, din formulele (9) și (10), la fel se obține $W^* \sim n^* \Delta\mu$. Teorema de nucleere (16) reprezintă relația universală dintre lucrul de nucleere și dimensiunea critică a clusterului la germinare.

Procese de relaxare α și β în lichide subrăcite și sticle

Rearanjarea moleculelor se consideră a fi o mișcare corelată de reorientare și difuzie a lor. Astfel, pentru a crea un tablou realist al structurii lichidului subrăcit și al rearanjării moleculare corespunzătoare este necesar a determina relația reciprocă dintre *clusterul*, definit ca o regiune corelată structural din lichid (regiune SCR – structurally correlated region), care este caracterizată de un aranjament ordonat de rază scurtă (aranjament SRO – short-range-ordered arrangement) al particulelor – pe de o parte, și o unitate de structură (atomi, ioni, molecule), care participă la mișcarea corelată de rearanjare – pe de altă parte [29, p.172]. Lichidul este caracterizat printr-un aranjament dezordonat atât față de orientările, cât și în raport cu pozițiile moleculelor. Totodată, un aranjament SRO există la temperaturi joase datorită prevalării în expresia pentru energia Gibbs de formare a clusterului a termenului entalpic $W = E + PV$ față de cel entropic $-TS$, unde E este energia internă a corpului [22, p.65]. Relaxarea α este definită ca procesul de rearanjare moleculară în interiorul clusterilor, iar procesul de tip β corespunde rearanjării particulelor în fanta dintre clusteri [29, p.172]. Astfel, procesul de relaxare α coincide cu β la temperaturi mari, relaxarea α fiind aceeași relaxare β modificată, însă, de formarea clusterilor datorită interacțiunii dintre molecule la temperaturi mai înalte. Reprezentarea schematică a relației dintre regiunile temperaturilor corespunzătoare T_{gb} , T_{ga} și T_{fus} și ratele de formare (*crystal nucleation*) și de creștere a nucleelor cristaline (*crystal growth*) este efectuată în Figura 5. Regiunile temperaturilor ratelor maxime ale acestor procese se consideră a fi separate.

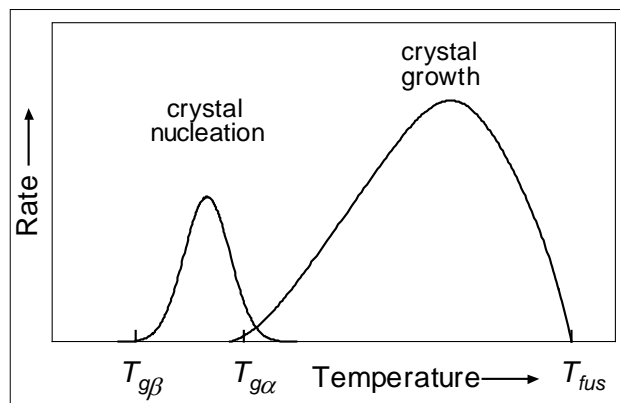


Fig.5. Ilustrarea schematică a dependenței de temperatură a ratei de cristalizare pentru $T_{g\beta} < T < T_{fus}$.

Procesele de relaxare și rearanjare moleculară în lichide subrăcite au loc la depășirea unei bariere de potențial $\Delta\epsilon_a$ la suprafața clusterului, iar timpul de relaxare τ se exprimă de așa-numită formă Arrhenius [29, p.171]:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\epsilon_a(T)}{k_B T}\right), \quad (17)$$

unde τ_0 este un factor preexponențial de ordinul 10^{-13} – 10^{-16} s, care corespunde frecvenței inverse de depășire a barierei de potențial, $1/(2\pi f)$. În particular, frecvența de vibrație a moleculei din starea subrăcită este aproximativ egală cu 10^{13} s⁻¹. Solidificarea sub formă amorfă a substanței este un fenomen de înghețare a rearanjării orientazionale și/ sau poziționale a moleculelor datorită insuficienței energiei termice $k_B T$.

La temperaturi joase dependența de temperatură a timpului de relaxare este de tip non-Arrhenius, fiind deseori exprimată de ecuația Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (H.Vogel, 1921; G.S.Fulcher, 1925; G.Tammann și W.Hesse, 1926) [30–32]:

$$\tau(T) = A \exp\left(\frac{z^* \Delta e}{k_B T}\right), \quad (18)$$

unde z^* este numărul minim de particule care formează o mișcare corelată de rearanjare, Δe este energia elementară de excitare per particulă. Valoarea lui z^* se exprimă prin entropia configurațională macroscopică $S_c(T)$ în conformitate cu formula

$$\frac{S_c(T)}{N_A} = \frac{s_c^*}{z^*(T)}, \quad (19)$$

unde N_A este numărul lui Avogadro și s_c^* – entropia configurațională a unui număr minim z^* de particule capabile de rearanjament, iar, prin urmare, $s_c^* \sim k_B \ln 2$. Astfel,

$$\tau(T) = A \exp\left(\frac{N_A s_c^* \Delta e}{k_B T S_c(T)}\right). \quad (20)$$

O altă formă cunoscută a ecuației VTF este cea pentru viscozitatea stării subrăcite în care se găsește clusterul [26, p.153]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_v}{k_B (T - T_d)}\right), \quad (21)$$

unde η_0 este un factor independent de temperatură de ordinul 10^{-4} – 10^{-7} Pa·s, E_v – energia de activare pentru fluxul vâscos, iar T_d – temperatura absolută la care η diverge.

Dependența dintre viscozitatea η și coeficientul de difuzie D se exprimă de formula Stokes-Einstein:

$$D(T) = \frac{k_B T}{3\pi d_0 \eta}, \quad (22) \quad \text{unde}$$

d_0 este diametrul particulei, iar dependența dintre viscozitatea η și timpul de relaxare τ se definește de ecuația:

$$\tau = G_\infty \eta, \quad (23)$$

unde G_∞ este un factor de ordinul 10^{-9} Pa^{-1} care depinde neesențial de temperatură [33, p.159].

În interpretarea respectivă a modelului Adam-Gibbs nu se face distincție dintre cluster sau regiune SCR și o unitate de structură care participă la mișcarea corelată de rearanjare. La micșorarea temperaturii $S_c(T)$ descrește către zero, fapt ce rezultă în valoarea limită $z^* \rightarrow \infty$ (a se vedea (19)), iar, în conformitate cu ecuația (20), timpul de relaxare diverge la așa-numita temperatură Kauzmann T_K . Totodată, este cunoscut faptul că, odată cu micșorarea temperaturii, dependența de temperatură a timpului de relaxare indică o trecere de la modelul VTF la o formă de tip Arrhenius a acestei dependențe în regiunea tranziției de fază [29, p.172]. Aceasta este reprezentată schematic în Figura 6. Linia punctată verticală corespunde dependenței obținute conform ecuației VTF, iar cea orizontală indică timpul de relaxare a tranziției de fază, egal cu 10^3 s. Linia frântă oblică reprezintă dependența Arrhenius de temperatură a timpului de relaxare α pentru sticle ideale cu $\tau_0 = 10^{-14}$ s în expresia (17), iar panta acestei drepte determină valoarea energiei $\Delta\epsilon_{aa}$.

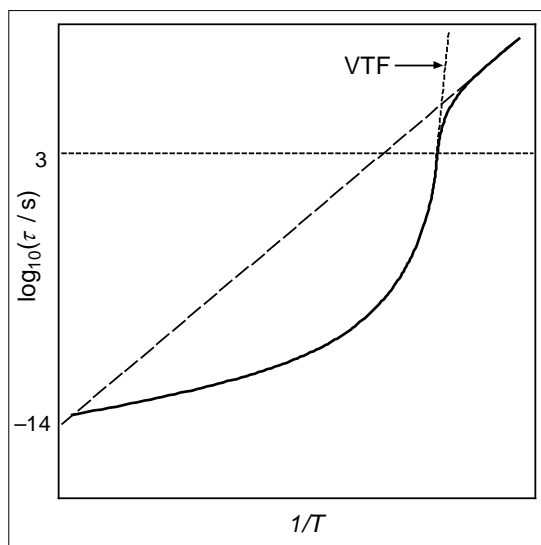


Fig.6. Reprezentarea schematică a dependenței timpului de relaxare α de temperatură.

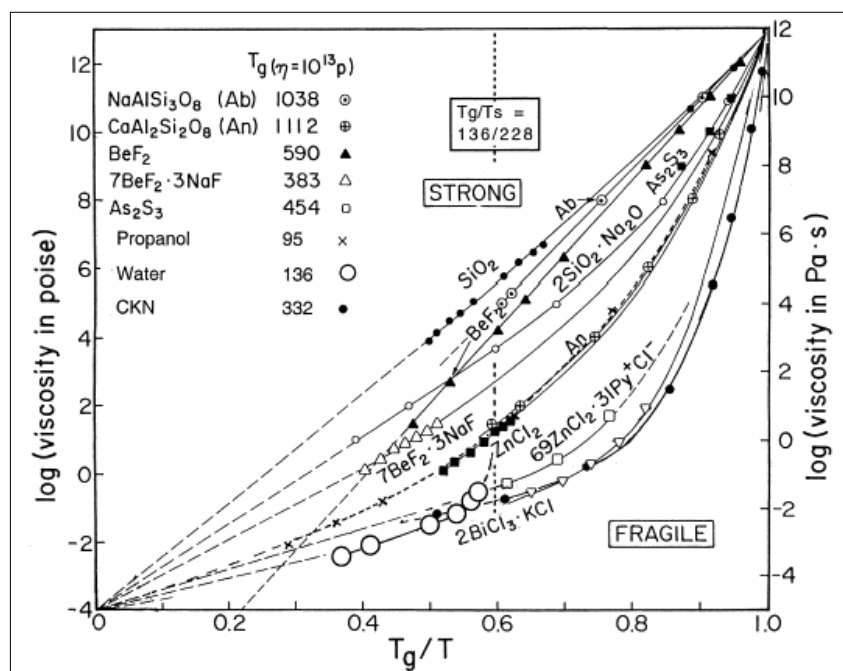


Fig.7. Reprezentarea Arrhenius a viscozităților lichidelor indicate pe figură.

Datele experimentale pentru apa subrăcită (T_s), SiO₂ și BeF₂ sunt incluse pentru a evidenția proprietățile lor deosebite [34, p.323].

Lichidele moleculare sunt deseori clasificate în conformitate cu conceptul „dure–fragile” [34, p.109-117],

propus de C.A. Angell (1985), a cărei prezentare grafică este dată în Figura 7. Lichidele „dure” posedă dependențe de temperatură a viscozității sau timpului de relaxare de tip Arrhenius, pe când cele „fragile” – de tip non-Arrhenius, fiind bine aproximate de expresia empirică VTF. Se poate menționa poziția neobișnuită a lichidului BeF_2 , care rămâne în prezent încă inexplicabilă: acesta posedă o viscozitate de tip Arrhenius pe întregul interval de valori ale temperaturii, la fel ca și SiO_2 , însă limita sa de extrapolare la temperaturi mari este esențial mai mică decât valoarea $\log \eta \approx -4$ indicată de restul lichidelor [35-38]. În cazul apei, datele experimentale obținute la temperaturi înalte posedă o dependență obișnuită de temperatură, cu excepția celor din regiunea subrăcită $T_g/T_s = 136/228$ [39-41]. În regiunea $T_g = 136$ K și pentru temperaturi mai înalte, însă, apa poate fi clasificată la lichidele „dure”, crossoverul având loc în regiunea cristalizării. Însăși dependența de tip non-Arrhenius poate fi interpretată ca o creștere accelerată a energiei $\Delta \varepsilon_a$ datorită formării clusterelor odată cu micșorarea temperaturii. Astfel, lichidele mai „fragile” posedă o probabilitate mai mare de realizare a cristalizării omogene. Totodată, majoritatea moleculelor se conțin în interiorul clusterelor încă la temperaturi mai joase care corespund relaxării β , $T_{g\beta}$, deoarece saltul capacității termice la $T_{g\alpha}$ este mult mai mare decât cel pentru $T_{g\beta}$ [29, p.172]. Temperatura tranziției în starea cristalină $T_{g\alpha}$ este foarte apropiată de $T_{g\beta}$. Astfel, pentru etanol $T_{g\beta} = T_{g\alpha} = 97$ K, 2-bromothiophene $T_{g\beta} = 120$ K, $T_{g\alpha} = 130$ K, $T_{g\beta} = 130$ K, 1,3-dimethyl-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxane (PMS) $T_{g\beta} = 150$ K, $T_{g\alpha} = 167$ K [29, p.175]. Aceasta confirmă experimental ipoteza cu privire la structura de tip cluster a nucleului cristalin. Totodată, observarea experimentală a procesului de relaxare β este dificilă, deoarece semnalul calorimetric este mult mai slab decât la relaxarea α . Pentru *o*-terphenyl, de exemplu, s-a obținut temperatura $T_{g\beta} = 133$ K pentru timpul de relaxare $\tau = 1$ ks, iar $T_{g\alpha} = 255$ K [33, p.158; 42, p.3902].

M.Oguni a definit așa-numitul „indice de corelație” (*c*-index) [33, p.159]:

$$c \equiv 1 - \frac{T_{g\alpha}^{-1}}{T_{g\beta}^{-1}} = \frac{T_{g\alpha} - T_{g\beta}}{T_{g\alpha}}, \quad (24)$$

care reprezintă un parametru aflat într-o strânsă conexiune cu dimensiunea regiunii corelate structural (SCR) la relaxarea α . Corelație lipsește, dacă $c=0$.

Ținând cont de (17), putem scrie pentru procesul de relaxare α :

$$\Delta \varepsilon_{\alpha\alpha}(T) = 2.303 k_B T (\log \tau_{\alpha}(T) - \log \tau_0), \quad (25)$$

unde $(\log(e))^{-1} = 2.303$, iar raportul dintre energiile de agitație corespunzătoare proceselor de relaxare α și β

$$R_{\alpha}(T) \equiv \frac{\Delta \varepsilon_{\alpha\alpha}(T)}{\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{T (\log \tau_{\alpha}(T) - \log \tau_0)}{T_{g\beta} (\log 10^3 - \log \tau_0)} \quad (26)$$

caracterizează creșterea dimensiunii medii a clusterului în lichid. Astfel, pentru *o*-terphenyl dimensiunea medie a clusterului crește de aproximativ 2 ori la temperatura de circa 260 K și apoi rămâne constantă pentru $T < T_{g\alpha}$. La temperatura $T_{g\alpha}$, $R_{\alpha}(T_{g\alpha}) = T_{g\alpha} / T_{g\beta}$. Relația dintre parametrii c și R_{α} la $T = T_{g\alpha}$ este, prin urmare, $R_{\alpha}(T_{g\alpha}) = 1/(1-c)$. Astfel, $R_{\alpha}(T_{g\alpha})$ crește odată cu creșterea lui c , până la valoarea maximală a acestuia egală cu unitatea, fiind determinată de creșterea dimensiunii clusterului în vecinătatea temperaturii $T_{g\alpha}$. Totodată, indicele de fragilitate m , definit de R.Böhmer și C.A. Angell [43], poate fi, de asemenea, exprimat prin indicele de corelație c [33, p.161]:

$$m \equiv \left. \frac{d \log \tau_{\alpha}(T)}{d(T_{g\alpha}/T)} \right|_{T=T_{g\alpha}} = \left. \frac{d \log \tau_{\alpha}(T)}{d(T_{g\beta}/T)} \frac{T_{g\beta}}{T_{g\alpha}} \right|_{T=T_{g\alpha}} = (1-c) \left. \frac{d \log \tau_{\alpha}(T)}{d(T_{g\beta}/T)} \right|_{T=T_{g\alpha}}. \quad (27)$$

Termenul $d \log \tau_{\alpha}(T) / d(T_{g\beta}/T) \Big|_{T=T_{g\alpha}}$ corespunde pantei logaritmului timpului de relaxare, adică ratei de creștere a regiunii SCR la procesul de relaxare α pentru $T_{g\beta}/T_{g\alpha}$. Prin urmare, indicele de corelație c și raportul R dintre energiile de agitație ale proceselor de relaxare α și β , definite de M.Oguni [33], pot fi aplicate pentru a caracteriza lichidele și sticlele cu ajutorul noțiunii de regiune SCR, iar existența unei relații generale dintre indicele de corelație c și cel de fragilitate m prezintă, de asemenea, interes din punctul de vedere al studierii creșterii clusterului odată cu micșorarea temperaturii în lichidele subrăcite.

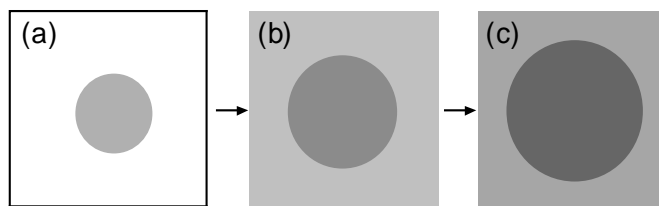


Fig.8. Reprezentarea schematică a procesului de apariție a nucleului cristalin (cerc) într-un lichid subrăcit. Dependența gradului de aranjament al moleculelor de temperatură corespunde regiunilor $T_{g\beta}$ (a), $T_{g\alpha}$ (b) și $T_{g\alpha} < T < T_{fus}$ (c), în conformitate cu creșterea temperaturii (săgeata).

Reprezentarea schematică a procesului de apariție a nucleului cristalin la relaxarea structurală ireversibilă într-un lichid subrăcit este dată în Figura 8. Nivelul de aranjament al moleculelor în nucleu este „înghețat” la temperaturi mai joase de $T_{g\alpha}$, 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 β (Fig.8(a)). Astfel, atunci când lichidul subrăcit este încălzit până în regiunea temperaturii tranziției α , fapt reprezentat schematic pe Figura 8 cu ajutorul culorii fondului, mai întâi o stare cristalină metastabilă este formată (Fig.8(b)), iar la pasul următor o structură stabilă cu un aranjament ordonat al moleculelor se dezvoltă la temperaturi mai înalte (Fig.8(c)).

Un aspect esențial al acestui model mai este independența manierei procesului de rearanjare moleculară de dimensiunea clusterului, nivelul de aranjament și 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 [3-5], dar mecanismul dat ar putea fi aplicat și în cazul polimerilor și lichidelor subrăcite anorganice [44-51], atunci când dimensiunea unei unități de structură care participă la mișcarea corelată de rearanjare este mică în comparație cu dimensiunea clusterului.

Concluzii

Importanța practică a proceselor de nucleere rezidă în faptul că ele determină tipul structurii inițiale la solidificarea substanțelor, distribuția fazelor, omogenitatea compoziției etc. 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 aleatoriu*, cu o probabilitate determinată considerabil de valoarea lucrului corespunzător W^* . Din acest motiv, dimensiunea critică a clusterului n^* și W^* sunt mărimi fizice de bază în teoria proceselor de nucleere. Teorema de nucleere reprezintă relația universală dintre lucrul de nucleere și dimensiunea critică a clusterului. Astfel, 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, ei sunt instabili 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 se poate ușor realiza, de exemplu, în rezultatul deformării sale sub acțiunea perturbațiilor stocastice în timpul difuziei.

Proprietățile critice ale sistemului pot fi observate atunci când sunt selectate adecvat *ratele de tranziție*, care îl caracterizează la nivel microscopic, și sunt determinate din contextul fizic concret sau sunt formulate pe baza unor ipoteze sau aproximații rezonabile. Cunoscând ratele de tranziție w și distribuția inițială $p(x, t = 0)$, *ecuația master* descrie procesul de relaxare din distribuția inițială cunoscută într-o distribuție cu probabilitatea finală $p(x, t \rightarrow \infty)$: ecuația master poate fi aplicată cu succes la studierea tranziției de fază de gradul întâi, iar dinamica sistemelor complexe poate fi studiată atât soluționând analitic ecuația master în cazul celor mai simple modele, cât și simulând pe calculator procesele stocastice ca un număr mare de tranziții consecutive între stările sistemului cu anumite frecvențe de tranziție.

Procesele de relaxare α și β , definite de M.Oguni, caracterizează lichidele subrăcite și sticlele cu ajutorul unei noțiuni similare de regiune corelată structural din lichid, iar existența unei relații generale dintre indicele de corelație c și cel de fragilitate m prezintă, de asemenea, interes sporit din punctul de vedere al studierii evoluției clusterului. Astfel, relaxarea α a fost definită ca procesul de rearanjare moleculară în interiorul clusterilor, iar procesul de tip β corespunde rearanjării particulelor în fanta dintre clusteri. În acest context, am formulat un concept nou al relaxării structurale ireversibile în lichide subrăcite și sticle. Conform modelului propus,

nivelul de aranjament al moleculelor în nucleul de cristalizare se consideră fixat, iar depășirea dimensiunii sale critice se poate realiza numai în procesul în care moleculele de la frontiera clusterului se reorientează pentru a se asocia la un proces de relaxare de tip β . Astfel, atunci când lichidul subrăcit este încălzit până în regiunea temperaturii tranziției α , mai întâi este formată o stare cristalină metastabilă, iar la pasul următor o structură stabilă cu un aranjament ordonat al moleculelor se dezvoltă în cluster la temperaturi mai înalte pe baza relaxării de tip α . Evoluția gradului de aranjament al moleculelor este descrisă cantitativ de către micșorarea entropiei configuraționale. Modelul respectiv este fundamentat în baza datelor experimentale pentru compușii moleculari organici, dar mecanismul dat ar putea fi aplicat și în cazul lichidelor subrăcite anorganice și polimerilor, atunci când dimensiunea unei unități de structură care participă la mișcarea corelată de rearanjare este mică în comparație cu dimensiunea clusterului.

Referințe:

- Hikima T. et al. Determination of potentially homogeneous-nucleation-based crystallization in *o*-terphenyl and an interpretation of the nucleation-enhancement mechanism // *Physical Review B*. – 1995. – Vol.52. – No.6. – P.3900-3908.
- Hikima T., Hanaya M, Oguni M. Discovery of a potentially homogeneous-nucleation-based crystallization around the glass transition temperature in salol // *Solid State Communications*. –1995. – Vol.93. – No.8. – P.713-717.
- Paladi F., Oguni M. Anomalous generation and extinction of crystal nuclei in nonequilibrium supercooled liquid *o*-benzylphenol // *Physical Review B*. – 2002. – Vol.65. – No.14, 144202 (6 pages).
- 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 *o*-benzylphenol and salol // *Moldavian Journal of Physical Sciences*. – 2002. – Vol.1. – No.4. – P.64-68.
- Paladi F., Oguni M. Generation and extinction of crystal nuclei in an extremely nonequilibrium glassy state of salol // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – Vol.15. – No.23. – P.3909-3917.
- Tomitaka S. et al. Generation and extinction of crystal nuclei below the glass transition temperature in 2,2'-dihydroxybenzophenone // *Nippon Kagakukai Koen Yokoshu*. – 2005. – Vol.85. – No.1. – P.352-359.
- Tomitaka S. et al. Thermal and dielectric studies of 2,2'-dihydroxybenzophenone: progress of crystal nucleation and growth below the glass transition temperature // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2005. – Vol.81. – No.3. – P.637-643.
- Paladi F. Sisteme complexe: modele analitice și numerice avansate de tip cluster. – Chișinău: CEP USM, 2005. – 174 p.
- Adomian G. Applications of nonlinear stochastic systems theory to physics (Mathematics & its applications series). – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988. – 248 p.
- van Kampen N.G. Stochastic processes in physics and chemistry. – Dordrecht: Elsevier, 1992. – 480 p.
- Higgins J.J., Keller-McNulty S. Concepts in probability and stochastic modeling. – Wadsworth Publishing Co Inc, 1994. – 432 p.
- Snell J.L. Topics in contemporary probability and its applications (Probability & stochastics series). CRC Press Inc, 1995. – 400 p.
- Taylor H.M., Karlin S. An introduction to stochastic modeling. San Diego: Academic Press, 1998. – 631 p.
- Schmelzer J., Röpke G., Mahnke R. Aggregation phenomena in complex systems. – Weinheim, New York: Wiley-VCH, 1999. – 459 p.
- Grimmett G.R., Stirzaker D.R. Probability and random processes. – Oxford University Press, 2001. – 608 p.
- Papoulis A., Pillai S.U. Probability, random variables and stochastic processes. – McGraw-Hill Education, 2001. – 852 p.
- Descalzi O., Martínez J., Rica S. Instabilities and nonequilibrium structures (Nonlinear phenomena & complex systems). – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. – 423 p.
- Contini B., Leombruni R., Richiardi M. (editors), Advances in complex systems. –2004. – Vol.7. – No.2. – 288 p.
- Heer B., Maußner A. Dynamic general equilibrium modelling, computational methods and applications. – Berlin-Heidelberg: Springer, 2005. – 540 p.
- Shiryayev A.N. (editor) Selected works of A.N.Kolmogorov: probability theory and mathematical statistics. – Berlin: Springer, 1989, vol.2. – 616 p.
- Paladi F., Eremeev V. A Szilard model-based computational study of the evolution of agents-clusters // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 2005. – Vol.348. – P.630-640.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. –Москва: Наука, 1976. – 584 с.
- Nicolaescu I.I., Canțer V.Gh. Fizica corpului solid. Partea 1. – Chișinău, 1991. – 225 p.
- Nicolis G., Nicolis C. Kinetics of phase transitions in the presence of an intermediate metastable state: a generic model // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 2005. – Vol.351. – No.1. – P.22-39.
- Uglea C.V. Oligomer technology and applications (Plastics engineering series, vol.44). – New York: Marcel Dekker Inc, 1997. – 516 p.
- Kashchiev D. Nucleation. Basic theory with applications. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. – 529 p.
- Zettlemoyer A.C. (editor) Nucleation. – New York: Marcel Dekker Inc, 1969. – 580 p.
- Nielsen A.E. Kinetics of precipitation. – Oxford: Pergamon Press, 1964. – 148 p.
- Oguni M. 'Intra-cluster rearrangement' model for the α -process in supercooled liquids, as opposed to 'cooperative rearrangement of whole molecules within a cluster' // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1997. – Vol.210. – No.2-3. – P.171-177.

30. Vogel H. Das temperature-abhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten (The temperature dependence law of the viscosity of fluids). – Physikalische Zeitschrift. – 1921. – Vol.22. – P.645-646.
31. Fulcher G.S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses // Journal of the American Ceramic Society. – 1925. – Vol.8. – No.12. – P.789-794.
32. Tammann G., Hesse W. Die abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1926. – Vol.156. – No.1. – P.245-257.
33. Fujimori H., Oguni M. Correlation index $(T_{ga} - T_{gp})/T_{ga}$ and activation energy ratio $\Delta\epsilon_{aa}/\Delta\epsilon_{ap}$ as parameters characterizing the structure of liquid and glass // Solid State Communications. – 1995. – Vol.94. – No.2. – P.157-162.
34. Angell C.A., Moynihan C.T., Hemmati M. 'Strong' and 'superstrong' liquids, and an approach to the perfect glass state via phase transition // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – Vol.274. – No.1-3. – P.319-331.
35. Paladi F., Gamurari V., Oguni M. Computer simulation studies of structural relaxation in supercooled liquids SiO₂ and BeF₂ // Moldavian Journal of Physical Sciences. – 2002. – Vol.1. – No.4. – P.56-63.
36. Kawamura K. Interatomic potential models for molecular dynamics simulations of multi-component oxides. In: Yonezawa F. (editor), Molecular Dynamics Simulations // Springer Series in Solid State Sciences. – 1992. – Vol.103. – P.88-97.
37. Mikkelsen J.C., Jr. Self-diffusivity of network oxygen in vitreous SiO₂ // Applied Physics Letters. – 1984. – Vol.45. – No.11. – P.1187-1189.
38. Moynihan C.T., Cantor S. Viscosity and its temperature dependence in molten BeF₂ // Journal of Chemical Physics. – 1968. – Vol.48. – No.1. – P.115-119.
39. Poole P.H. et al. Phase behaviour of metastable water // Nature. – 1992. – Vol.360. – No.6402. – P.324-328.
40. Poole P.H. et al. Phase diagram for amorphous solid water // Physical Review E. – 1993. – Vol.48. – No.6. – P.4605-4610.
41. Lang E.W., Lüdemann H.-D. Anomalies of liquid water // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1982. – Vol.21. – No.5. – P.315-329.
42. Hikima T. et al. Determination of potentially homogeneous-nucleation-based crystallization in *o*-terphenyl and an interpretation of the nucleation-enhancement mechanism // Physical Review B. – 1995. – Vol.52. – No.6. – P.3900-3908.
43. Böhmer R., Angell C.A. Correlations of the nonexponentiality and state dependence of mechanical relaxations with bond connectivity in Ge-As-Se supercooled liquids // Physical Review B. – 1992. – Vol.45. – No.17. – P.10091-10094.
44. Donth E. Relaxation and thermodynamics in polymers: glass transition. – Berlin: Akademie Verlag, 1992. – 355 p.
45. Binder K. Monte Carlo and molecular dynamics simulations in polymer science. – New York: Oxford University Press, 1995. – 587 p.
46. Brown S., Szamel G. Structure and dynamics of ring polymers // Journal of Chemical Physics. – 1998. – Vol.108. – No.12. – P.4705-4708.
47. Bennemann C. et al. Growing range of correlated motion in a polymer melt on cooling towards the glass transition // Nature. – 1999. – Vol.399. – No.6733. – P.246-249.
48. Suga H., Oguni M. Amorphous materials and their elucidation by adiabatic calorimetry. - In: Chemical Thermodynamics: „Chemistry for the 21st century” monograph, 1999, p.227-237.
49. Hanaya M., Hatate A., Oguni M. Formation of amorphous AgI aggregates dominating fast ion conductivity in AgI-based glasses // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1999. – Vol.57. – No.3. – P.773-785.
50. Kyomen T. et al. Calorimetric study of an electrochemically oxidized crystal of La₂CuO_{4.05} // Physical Review B. – 1999. – Vol.60. – No.9. – P.6821-6826.
51. Donth E. The glass transition: relaxation dynamics of liquids and disordered materials. – Berlin: Springer, 2001. – 418 p.

Prezentat la 26.10.2009