

*Dott.ssa Laura Andreozzi*

*Dal cap I della  
Tesi di dottorato di ricerca  
IX Corso di dottorato di ricerca in fisica,  
Universita' di Pisa, 1997*

*Una introduzione alla fenomenologia dello stato vetroso*

# Glass formers

## 1.1 Generalità

### 1.1.1 Introduzione

Il successo della idrodinamica classica dipende dal fatto che le scale di tempo e di lunghezza che caratterizzano la dinamica microscopica dei liquidi normali sono parecchi ordini di grandezza più piccole di quelle che caratterizzano i fenomeni idrodinamici macroscopici.

Esistono tuttavia casi importanti in cui questa separazione di scala macroscopico-microscopico non è più valida. Nei liquidi vicino al punto critico liquido - vapore, per esempio, divergono sia la lunghezza di correlazione che il tempo di rilassamento. Nei liquidi sottoraffreddati, vicino alla transizione vetrosa, il tempo di rilassamento microscopico che caratterizza la riorganizzazione molecolare, aumenta rapidamente col diminuire della temperatura finché il liquido non fluisce più e diventa un solido amorfo. Tra la temperatura di fusione  $T_m$  e la temperatura di transizione vetrosa calorimetrica  $T_g$ , il tempo di rilassamento microscopico aumenta tipicamente di 14 ordini di grandezza, con una variazione che è forse la maggior variazione nota nelle proprietà fisicamente misurabili dei materiali.

Mentre la dinamica dei liquidi nella regione critica liquido-vapore è stata compresa, la natura del fenomeno della transizione vetrosa non è ancora nota. Che cosa succeda alla transizione vetrosa e che cosa produca in un liquido questo repentino e drammatico rallentamento della diffusione delle sue particelle sono domande oggi rivolte, non più ai ceramisti od ai polimeristi, bensì ai fisici ed alla scienza dei materiali.

La risposta a queste domande potrebbe avere ripercussioni in molti campi della scienza. Infatti lo stato vetroso, oltre ad essere di interesse dal punto di vista della ricerca fondamentale come problema non ancora compreso nella materia condensata, è di centrale importanza per esempio nelle scienze ottiche, nei materiali polimerici di uso quotidiano ed avanzato, nella conservazione dei cibi, nella conservazione della vita degli insetti del deserto durante le siccità, nella identificazione dell'origine di formazioni geologiche, ecc.; pare inoltre che lo stato vetroso dell'acqua sia la sua forma più abbondante nell'universo, poichè è stato ipotizzato che la superficie di una o più lune di Giove e l'interno di molte comete siano costituite da ghiaccio vetroso ottenuto attraverso un processo di lenta deposizione di vapore su substrati freddi.

Lo stato vetroso può essere ottenuto attraverso procedure differenti (1.1), ma usualmente i vetri sono preparati raffreddando dallo stato liquido. Questo tipo di processo di rallentamento viscoso è stato studiato in modo intensivo ed

in base ad esso sono stati classificati originariamente i materiali in grado di formare fasi vetrose. Differentemente dallo stato gassoso, liquido o cristallino della materia, si è creduto per lungo tempo che lo stato vetroso fosse prerogativa di una particolare classe di materiali, i *glass formers*. In realtà, poichè la formazione di un vetro è solidificazione senza cristallizzazione, la capacità di un materiale a formare un vetro deve dipendere profondamente dal tempo disponibile per la cristallizzazione durante il raffreddamento, e quindi dalla velocità di raffreddamento. Le velocità di raffreddamento tradizionali per i buoni *glass formers*, tipo i vetri delle finestre, sono tipicamente dell'ordine di  $10^{-2} \text{ K s}^{-1}$ . Con l'uso di nuove tecniche, tuttavia, possono essere ottenute velocità di raffreddamento dell'ordine di  $10^5 \text{ K s}^{-1}$  o anche maggiori (1.2), alle quali molte leghe metalliche formano facilmente vetri (1.3). Una ulteriore estensione della famiglia dei sistemi *glass formers* sarebbe possibile abbandonando il mondo reale per il mondo della simulazione computazionale, i cui risultati sono generalmente accettati come fisicamente significativi se descrivono l'osservazione sperimentale nel caso in cui potessero essere rimossi certi ostacoli sperimentali. E' stato trovato che a velocità di raffreddamento dell'ordine di  $10^{12} \text{ K s}^{-1}$  liquidi semplici come l'argon presentano una transizione tipo quella vetrosa (1.4). Sembra quindi che la transizione vetrosa non sia una proprietà distintiva di materiali, ma piuttosto un fenomeno universale distribuito su uno spettro molto largo di scale tempo. In tal caso la questione non è più se un materiale può o no formare un vetro, ma piuttosto quale velocità di raffreddamento è richiesta per la sua formazione.

Materiali che possono essere sottoposti a procedure di *quench* dal fuso a formare un solido amorfo sono classificati in base al tipo di interazione di legame trovato nei solidi, cioè legami covalenti, ionici, metallici, van der Waals, e ad idrogeno. Per ciascuna di queste categorie, nella tabella 1.1.1 sono riportati esempi rappresentativi.

<i>Tipo di legame</i>	<i>Materiale</i>
<i>Covalente</i>	Se, As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
<i>Ionico</i>	
KNO <sub>3</sub> -Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
<i>Metallico</i>	Zr-Cu, Ni-Nb
<i>Van der Waals</i>	ortoterfenile
<i>Legame a idrogeno</i>	KHSO <sub>4</sub> , ghiaccio, soluzioni acquose

di

*sali ionici (per esempio LiCl)*

Tabella 1.1.1 Esempi di *glass formers* per i principali tipi di legame.

### 1.1.2 Amorfi, vetri e transizione vetrosa

Un *cristallo perfetto* è quello in cui gli atomi, o gruppi di atomi, sono sistemati in un reticolo che si ripete all'infinito nelle tre dimensioni. Con questa definizione, un cristallo imperfetto è quello che non si estende all'infinito, oppure che presenta un *difetto*, per esempio una vacanza od una dislocazione (1.5). Il disordine presente nei *vetri*, o più in generale nei *materiali amorfi*, è più vasto di quello dovuto a semplici perturbazioni della periodicità reticolare ed è associato a proprietà che sono uniche e distintive dei materiali amorfi.

E' opportuno fornire qualche definizione, anche se attualmente non ne esistono di universalmente accettate in letteratura.

Un *solido* è un materiale la cui *viscosità di taglio* è superiore a  $10^{14.6}$  poise (P: CGS; in MKS:  $10^{13.6} \text{ N s m}^{-2}$ ). Questa divisione di viscosità, piuttosto arbitraria, corrisponde ad un tempo di rilassamento di un *giorno*. Infatti, l'espressione della viscosità può essere scritta come (1.6)

$$\eta = G_x / (dv_x / dz) \quad [1.1.1]$$

per l'applicazione di una forza di taglio (*shear stress*)  $G_x$  nella direzione x, che causa un gradiente di velocità  $dv_x / dz$ , dove  $dz$  è lo spessore di un elemento perpendicolare alla direzione della forza applicata. La forza di 100 N applicata per un giorno a  $1 \text{ cm}^3$  di materiale di viscosità  $10^{13.6} \text{ N s m}^{-2}$ , fornisce una deformazione di 0.02 mm, che è un valore misurabile.

Un *materiale amorfo* è un solido che non possiede l'ordine a lungo raggio caratteristico di un cristallo, quindi in questo senso i termini amorfo e non cristallino sono intercambiabili.

Il termine *vetro* è più ristretto: un *vetro* è un solido amorfo che presenta una *transizione vetrosa*. Questa definizione, che configura i vetri come un sottoinsieme degli amorfi, comprende materiali vetrosi che non siano necessariamente preparati da un *quench* dal fuso, ma che possono essere ottenuti in uno stato riproducibile, per esempio attraverso cicli in temperatura, poichè il materiale può assumere uno stato di equilibrio interno al di sopra della *transizione vetrosa* (GT).

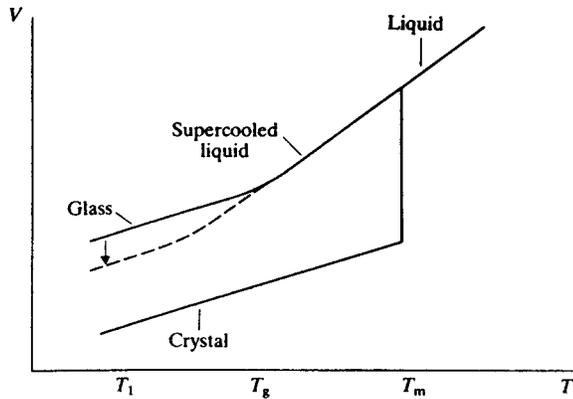


Figura 1.1.1 Illustrazione schematica della variazione di volume con la temperatura quando un liquido sottoraffreddato è raffreddato al di sotto della temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ . Nella figura è mostrata anche la transizione di fase del prim'ordine che accompagna il passaggio dal liquido al cristallo. La freccia verticale illustra la variazione di volume che accompagna il rilassamento strutturale se il vetro è mantenuto alla temperatura costante  $T_1$  (da ref.1.7).

Un liquido sottoraffreddato entra nello stato vetroso passando attraverso la transizione vetrosa che si presenta nell'intervallo di temperatura in cui il sistema esce dallo stato di equilibrio. In corrispondenza, le variabili termodinamiche del sistema mostrano marcate variazioni, come è mostrato in figura 1.1.1 nel caso particolare del volume, ma simili andamenti sono esibiti da altre variabili termodinamiche estensive, l'entropia  $S$  e l'entalpia  $H$ .

Poichè la transizione allo stato vetroso è continua, la temperatura di transizione vetrosa, potrebbe essere definita come la temperatura ottenuta dall'intersezione delle curve di liquido e vetro estrapolate (figura 1.1.2). In realtà la temperatura  $T_g$  dipende dalla velocità di raffreddamento del liquido sottoraffreddato. Si trova sperimentalmente che, al diminuire della velocità di raffreddamento, l'intervallo di temperature per il quale un liquido può essere sottoraffreddato aumenta e, quindi, il valore della temperatura di transizione vetrosa diminuisce.

Conseguentemente, la temperatura di transizione vetrosa di un materiale dipende parzialmente dalla sua storia termica, e, se la  $T_g$  è determinata in riscaldamento osservando una proprietà del materiale, possono essere ottenuti effetti spuri a meno che la velocità di riscaldamento non uguagli quella originaria di raffreddamento. Il valore della  $GT$  può variare dal 10% al 20 % per velocità di raffreddamento molto differenti.

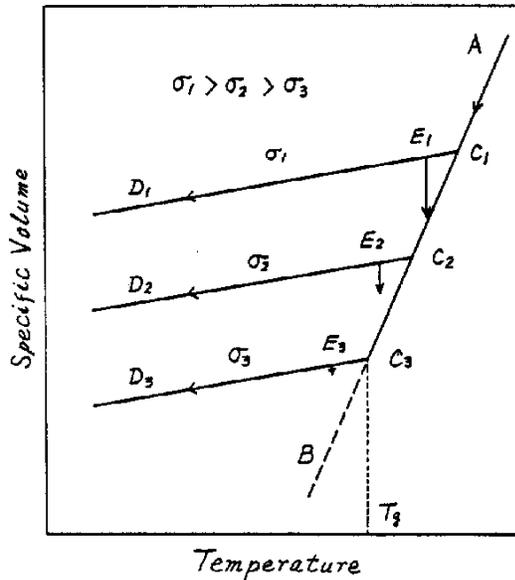


Figura 1.1.2 Dipendenza del volume specifico dalla temperatura in prossimità di  $T_g$  per varie velocità di raffreddamento:  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ . La retta AB si riferisce allo stato liquido.

Poiché volume, entropia ed entalpia, pur essendo continue alla  $T_g$ , presentano una variazione di pendenza, sono osservate discontinuità nell'andamento delle derivate (variabili estensive) come il coefficiente di espansione termica  $\alpha_T = \delta \ln(V) / \delta T$ , compressibilità  $k_T = -(\delta \ln(V) / \delta p)_T$  e capacità termica  $C_p = (\delta H / \delta T)_p$ .

Una delle manifestazioni più dirette della transizione vetrosa è in realtà il sistematico decremento della capacità termica da valori tipici del liquido a valori tipici del solido (figura 1.1.3). Il cambiamento nella capacità termica differisce molto per sistemi di *glass formers* appartenenti a classi diverse secondo la tabella 1.1.1.

Tale diversità è stata utilizzata come caratteristica distintiva tra due differenti tipi di liquidi *glass forming*: i liquidi *strong* ed i liquidi *fragile* (1.10). Questa classificazione si riferisce alla capacità del liquido di sostenere cambiamenti nell'ordine a medio raggio con la temperatura. Liquidi che sono *strong glass formers*, per esempio i materiali che presentano un reticolo covalente come  $SiO_2$ , resistono a questi cambiamenti. Così l'ammontare di entropia configurazionale nel liquido è relativamente piccola e, in corrispondenza, è piccola anche la variazione di calore specifico  $C_p$  a  $T_g$ .

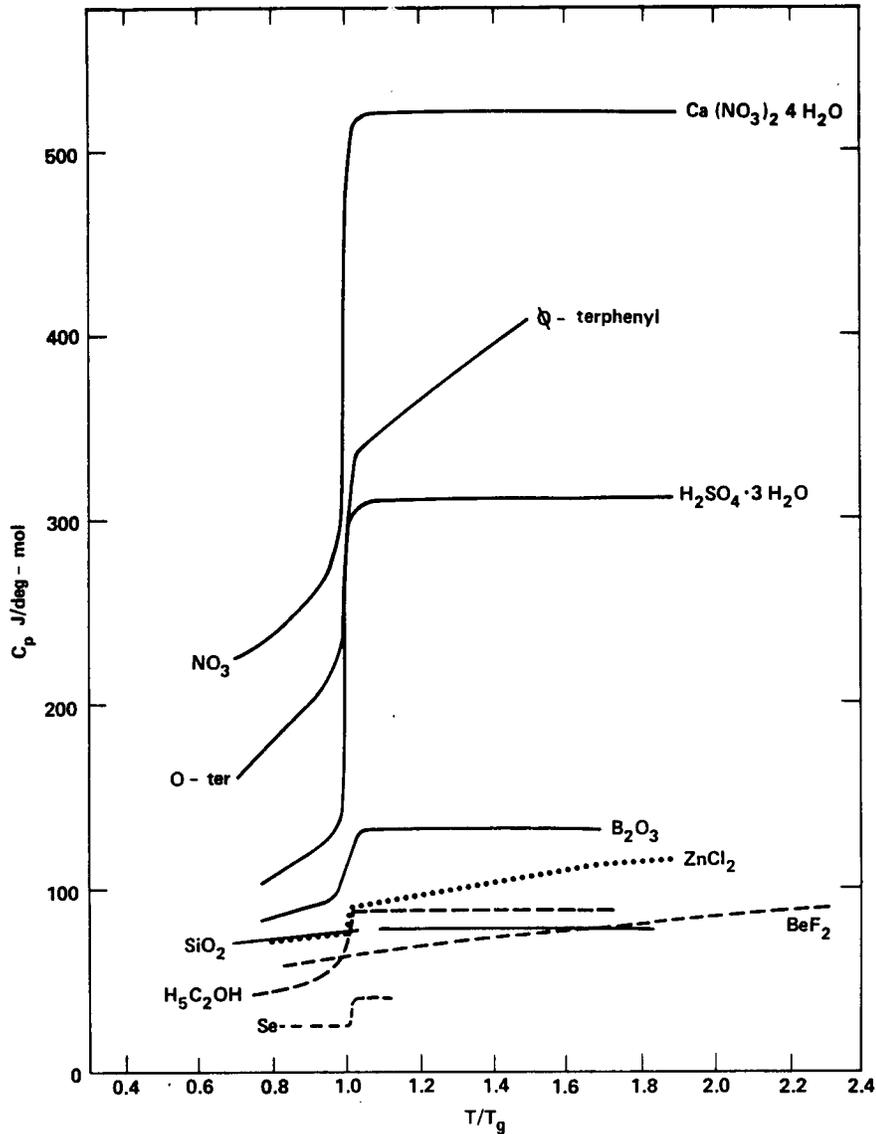


Figura 1.1.3 Andamento del calore specifico  $C_p$  in funzione della temperatura  $T$ . La temperatura è normalizzata dalla temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  (entrambe le temperature in K). Le  $T_g$  dei materiali mostrati sono (in K):  $\text{SiO}_2$ -1440,  $\text{BeF}_2$ -480,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -158,  $\text{NO}_3$ -200,  $\text{B}_2\text{O}_3$ -543,  $\text{ZnCl}_2$ -375, etanolo-97, ortoterfenile-240, Se-300 (da ref. 1.9).

I liquidi *fragile*, caratterizzati da legami non direzionali di tipo ionico o di van der Waals, hanno elevata entropia configurazionale nello stato liquido e quindi  $C_p$  a  $T_g$  è corrispondentemente grande. Altri caratteri distintivi tra liquidi *fragile* e *strong* sono forniti dagli andamenti delle loro viscosità (vedi sezione successiva).

### 1.1.3 Proprietà dei liquidi in prossimità della transizione vetrosa

Così come osservata in laboratorio, la  $GT$  è un fenomeno cinetico (1.9). A tale aspetto è legata la dipendenza dalla velocità di raffreddamento del valore della temperatura di transizione vetrosa osservata sperimentalmente, e ad esso sono legate le proprietà di rilassamento del liquido sottoraffreddato. Per esempio, se la temperatura di un liquido sottoraffreddato viene cambiata improvvisamente, la variazione del volume o dell'entalpia non avviene istantaneamente. Le proprietà variano invece col tempo rilassando ai valori finali (figura 1.1.1 e 1.1.4).

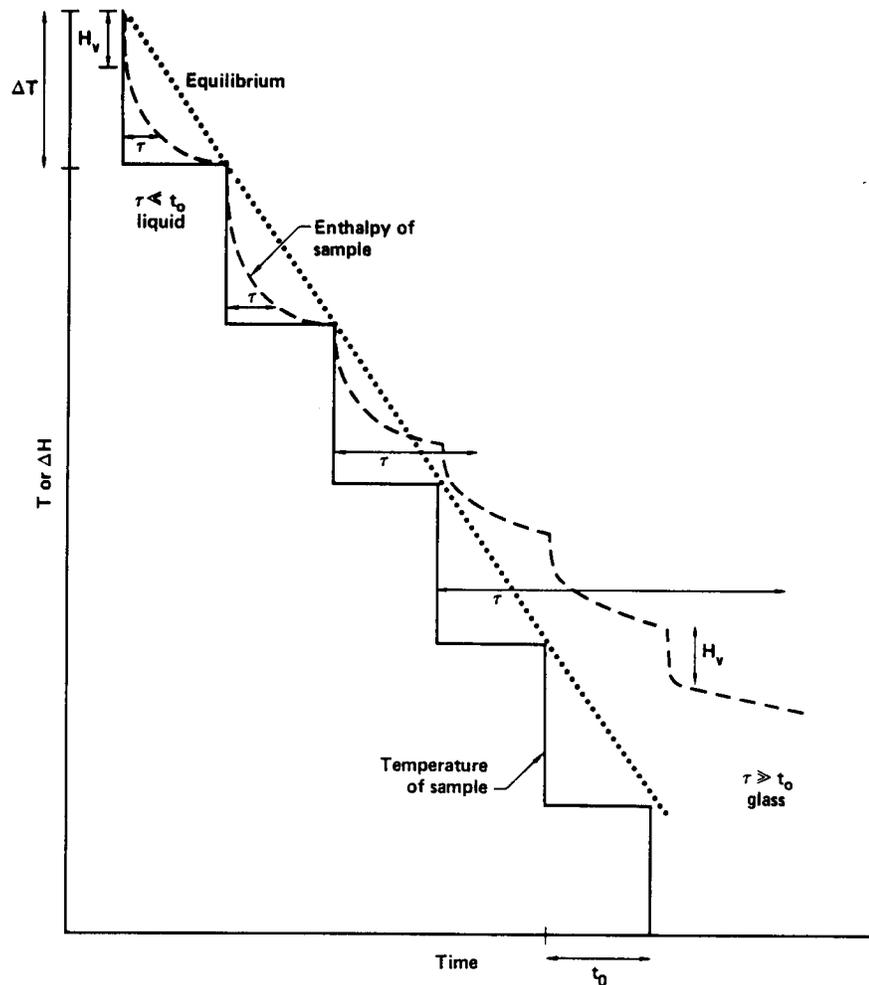


Figura 1.1.4 Entalpia  $\Delta H$  in funzione del tempo (tratteggio) per un liquido raffreddato secondo una sequenza di salti di temperatura. La linea punteggiata è la  $\Delta H$  di equilibrio in funzione della temperatura per una velocità di raffreddamento di  $\Delta T / t_0$ . L'esperimento è descritto nel testo (da ref. 1.9).

Il rilassamento del liquido sottoraffreddato è causato dai cambiamenti configurazionali. Il *tempo di rilassamento medio* (*tempo di rilassamento strutturale*), che è il tempo necessario per la proprietà a rilassare al nuovo valore, dipende fortemente dalla temperatura ed aumenta col diminuire della

temperatura potendo variare, per esempio, da microsecondi ad anni su un intervallo di temperatura di 50 K. La  $GT$  si presenta quando il tempo richiesto per questo rilassamento è lungo rispetto al periodo di tempo dell'esperimento usato per osservarlo, che è dato approssimativamente dall'inverso della velocità di raffreddamento. Al di sotto di tale temperatura il materiale si comporta come un solido: per tempi di osservazione  $t_o$  lunghi rispetto al tempo di rilassamento strutturale  $\tau_r$ , il materiale appare liquido, mentre per  $t_o < \tau_r$  il materiale si comporta come un solido. In particolare, per temperature inferiori a  $T_g$ , il liquido si comporta come un solido su tutte le scale temporali sperimentalmente realizzabili.

La figura 1.1.4 riporta una rappresentazione schematica degli effetti cinetici della transizione vetrosa, in cui sono considerati cambiamenti di entalpia con il tempo.

La temperatura è mantenuta ad un valore costante per un tempo  $t_0$ , per poi decrescere di  $\Delta T$ , secondo una sequenza regolare di salti termici. La linea punteggiata è la  $\Delta H$  di equilibrio in funzione della temperatura per una velocità costante di raffreddamento di  $\Delta T / t_0$ . La linea tratteggiata rappresenta la entropia del campione pertinente al raffreddamento a salti a cui è sottoposto.

Successivamente ad ogni salto in temperatura, c'è un salto quasi istantaneo (meno di un picosecondo) di  $H$  ( $H_v$ ), unicamente legato alle variazioni nelle vibrazioni reticolari. Dopo questo rapido cambiamento, si presenta la parte di rilassamento della risposta entalpica del sistema, legata ai cambiamenti dipendenti dal tempo nella struttura del fluido, ed il cui tempo di rilassamento strutturale  $\tau$  aumenta al decrescere di  $T$  fino a diventare paragonabile, ed infine superare, il tempo di osservazione  $t_0$ . In questo caso, non si osserva alcun rilassamento ed il materiale è diventato un vetro.

Durante tutto questo processo, il cambiamento di tipo solido  $H_v$  permane.

A livello molecolare, i fenomeni che si presentano all'avvicinarsi della temperatura di transizione vetrosa sono connessi ad un rallentamento del moto diffusivo atomico che conduce al riaggiustamento atomico ed al rilassamento strutturale. Il rallentamento del moto diffusivo atomico al diminuire della temperatura conduce ad un progressivo disaccoppiamento dei modi vibrazionali dai modi di rilassamento, che implicano moto diffusivo, come mostrato nella figura 1.1.5.

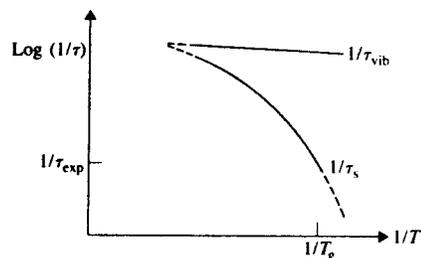


Figura 1.1.5 Illustrazione schematica del disaccoppiamento dei tempi di rilassamento vibrazionali e strutturali per temperature prossime a  $T_g$  (da ref. 1.11).

I sistemi con rilassamento lento presentano un insieme di andamenti con caratteristiche ricorrenti che suggeriscono la presenza di universalità, e che sono ben visualizzate in grafici ridotti di opportune proprietà dipendenti dal tempo.

Per i liquidi, la proprietà più studiata è la viscosità di taglio. Se i dati di viscosità in funzione della temperatura, relativi a sostanze ioniche o molecolari, sono riscaldati rispetto alla temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , definita arbitrariamente come la temperatura per la quale il sistema presenta una viscosità di  $10^{13} P$ , si ottiene il diagramma presentato in figura 1.1.7.

Tale diagramma, noto come diagramma *strong/fragile*, è diventato la base per la classificazione dei liquidi (1.14).

I liquidi *strong* hanno una variazione di tipo Arrhenius della viscosità logaritmica, mentre per i liquidi *fragile* sono osservate variazioni con la temperatura fortemente non Arrhenius. L'intero andamento può essere riprodotto, utilizzando una versione modificata della equazione di *Vogel-Fulcher* (1.15). L'equazione originaria

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{E_a}{R(T - T_0)} \right] \quad [1.1.2]$$

può essere riscritta secondo la

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{D T_0}{T - T_0} \right] \quad [1.1.3]$$

e, in questa forma, il parametro  $D$  controlla quanto il sistema segua la legge di Arrhenius ( $D = \infty$ ).

E' importante notare che la [1.1.3] non descrive accuratamente l'andamento di tutti i liquidi sopra i 15 ordini di grandezza disponibili di dati di viscosità, sebbene lo faccia molto bene per alcuni liquidi della regione centrale, come il glicerolo. In generale, più *fragile* è il liquido, peggiore è il fit. Sono state suggerite (1.16) parecchie altre equazioni a due o tre parametri, a seconda dell'estensione dei dati disponibili per il fit, ma nessuna funziona in maniera significativamente migliore della equazione [1.1.3].

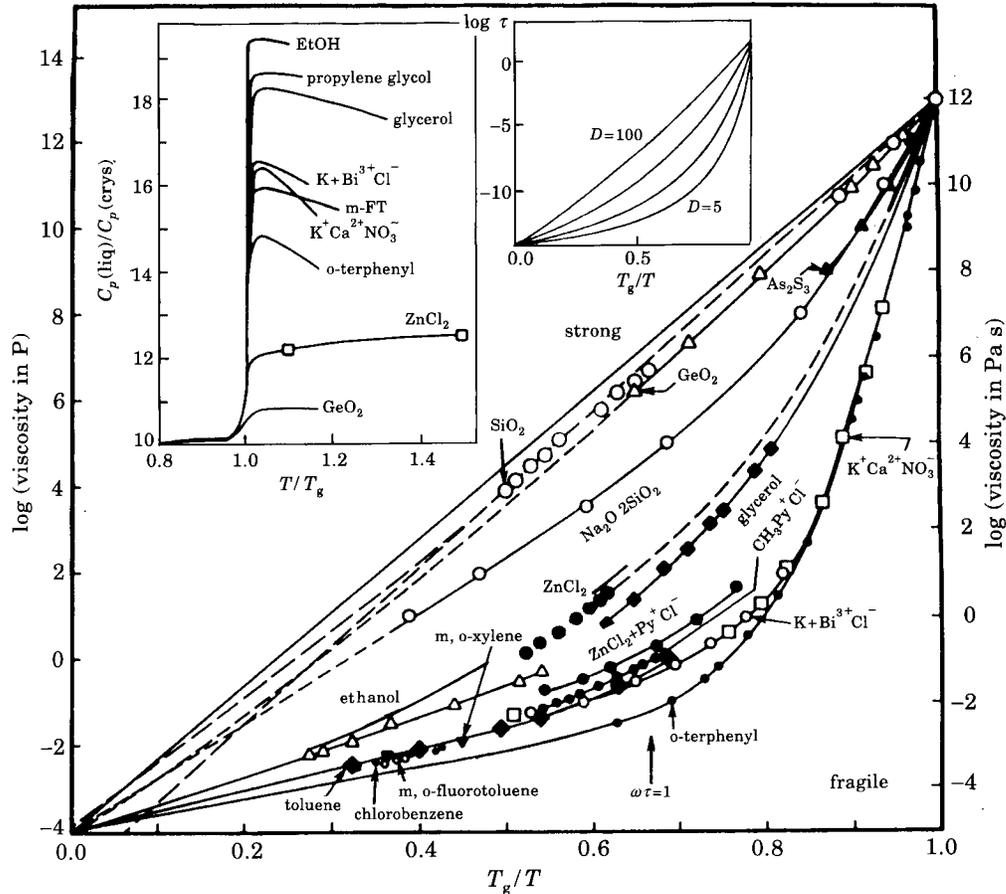


Figura 1.1.7 Grafico alla Arrhenius, riscaldato per  $T_g$  di dati di viscosità che mostra il diagramma *strong/fragile* dei liquidi su cui ne è basata la classificazione. Come mostrato nell'inserto, il salto di capacità termica a  $T_g$  è generalmente maggiore per i liquidi *fragile* e più piccolo per gli *strong*, sebbene esistano eccezioni a questa generalizzazione. L'altro inserto mostra come questo diagramma possa essere riprodotto variando il solo parametro  $D$  dell'equazione [1.1.3] (da ref.1.14).

Vale inoltre la pena osservare che la scelta della temperatura di scaling  $T$  ( $\log \eta = 13$ ) ha il vantaggio di forzare tutti i sistemi a condividere il punto a bassa temperatura, ma non rappresenta necessariamente la scelta migliore di paragonare andamenti di liquidi differenti.

Poichè l'interesse è rivolto a confronti fra scale temporali su cui i liquidi perturbati recuperano lo stato di equilibrio in rapporto a temperature superiori alla transizione vetrosa, temperature di scaling più appropriate potrebbero essere rappresentate dalla temperatura alla quale i tempi di rilassamento raggiungono il valore di  $10^2$  s.

Il caso del *glass former* ortoterfenile è presentato nella figura 1.1.9 in cui le variazioni della viscosità e dell'associato tempo di rilassamento nell'intorno

della temperatura di transizione vetrosa sono paragonate alla variazione di entalpia.

I valori dei tempi di rilassamento dello *shear stress*, equazione [1.1.1], riportati nella figura 1.1.9, sono stati calcolati utilizzando la relazione

$$\eta = G \tau_s \quad [1.1.4]$$

che connette la viscosità al tempo di rilassamento attraverso una proprietà elastica: il modulo di shear ad alta frequenza  $G$ . Un modello semplificato che rende conto della [1.1.4] considerando un solo tempo di rilassamento è dovuto a Maxwell (1.17, vedi anche sezione 3.4.1).

Nel caso generale, quando il rilassamento dello stress non è governato da un singolo tempo di rilassamento, la relazione [1.1.4] vale per il tempo di rilassamento medio del rilassamento dello stress (1.18).

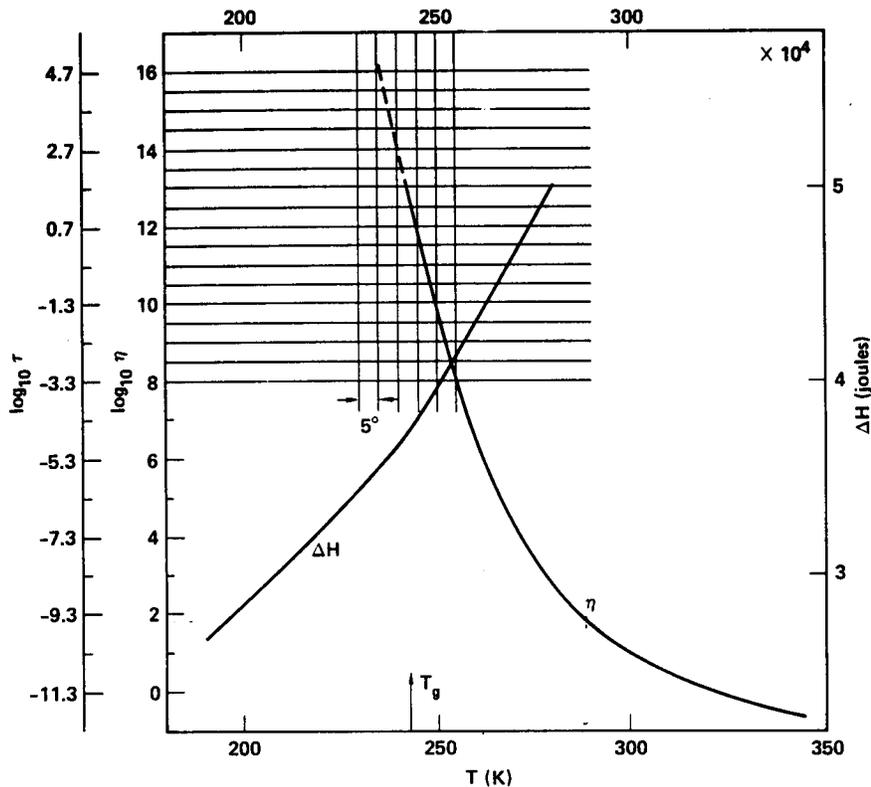


Figura 1.1.9 Viscosità  $\eta$ , tempo di rilassamento medio  $\tau$ , entalpia  $\Delta H$  per ortoterfenil.  $\tau$  è calcolato da  $\tau = C \eta$ , con  $C = 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ ,  $\tau$  in secondi,  $\eta$  in poise. La linea tratteggiata è il valore estrapolato per  $\eta$  (da ref. 1.9).

Infatti, un altro aspetto caratteristico dello stato liquido viscoso con andamenti non Arrhenius dei tempi di rilassamento è costituito dalla presenza di funzioni di correlazione che decadono *non esponenzialmente*.

E' un dato di fatto che, al variare del materiale e anche delle tecniche impiegate, gli andamenti di rilassamento si presentino molto simili. Per cercare

di spiegare gli andamenti osservati sono state sviluppate teorie e molte funzioni di risposta derivate nel loro ambito possono essere approssimate (vedi riferimenti in 1.19) dalla legge di Kohlrausch (o Kohlrausch-Williams-Watt) (1.20)

$$\theta(t) = \exp \left[ - \left[ \left( t / \tau_{WW} \right)^\beta \right] \right] \quad [1.1.5]$$

che è nata come una funzione empirica in grado di riprodurre i dati sperimentali.

L'esponente  $\beta$  della funzione di rilassamento di Kohlrausch-Williams-Watt è chiamato *esponente di stretching (esponente di stiramento)* e, assumendo i valori  $0 < \beta \leq 1$ , può rendere conto della lentezza del decadimento, ovvero dell'allargamento della zona spettrale interessata al decadimento non esponenziale.

....omissis...

## 1.2 Teorie della transizione vetrosa

Teorie in grado di rendere conto parzialmente del comportamento dei liquidi sottoraffreddati e vetrosi sono state proposte a partire dagli anni '50. A tutt'oggi, tuttavia, l'argomento è ben lontano dall'essere compreso. Saranno qui brevemente discusse alcune delle teorie che hanno rilevanza o nell'illustrare concetti correntemente utilizzati o nello studio svolto nel prosieguo di questa tesi.

### 1.2.1 Aspetti termodinamici della transizione vetrosa

Il fatto che certe variabili estensive termodinamiche siano continue ( $V$ ,  $S$ ,  $H$ ) e che esistano invece discontinuità nella capacità termica  $C_p$ , nel coefficiente di espansione  $\alpha$ , nella compressibilità  $k$  misurate alle frequenze più basse compatibili con la velocità di raffreddamento, suggerisce una somiglianza con una transizione di fase termodinamica del *second'ordine* (figura 1.2.1). L'ordine di una transizione di fase, secondo il criterio di *Ehrenfest* (1.25), è l'ordine della più bassa derivata della energia libera di *Gibbs* che si presenta discontinua al punto di transizione.

Ogni tentativo di classificare la *GT* come transizione di fase termodinamica è ovviamente in conflitto con il fatto che quest'ultima dipende o dalla storia termica o dalla velocità di raffreddamento.

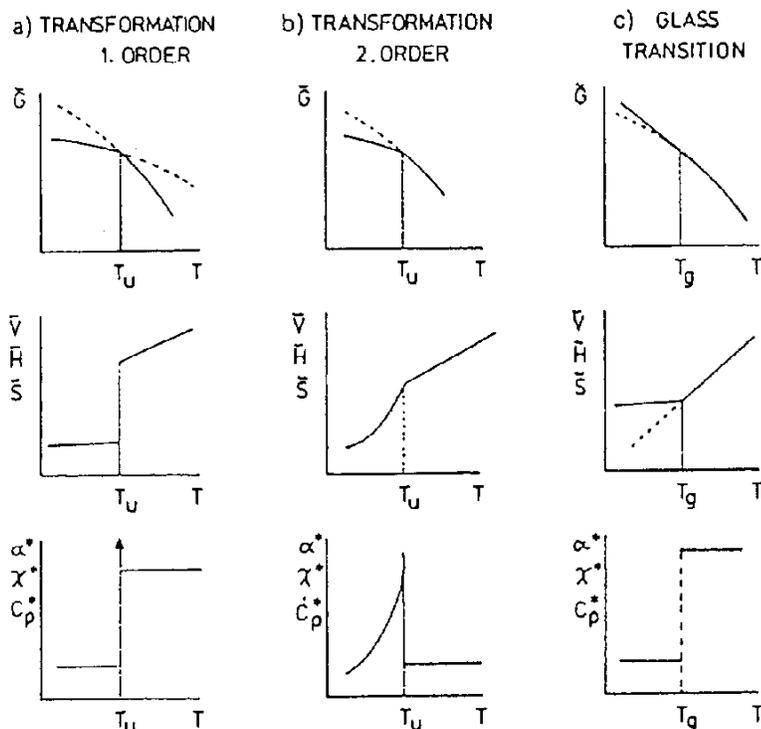


Figura 1.2.1 Schema delle variazioni dei dati termodinamici per transizioni di fase del primo e del second'ordine e per la transizione vetrosa.

...omissis...

### Bibliografia

- 1.1) C.A. Angell, P.H. Poole, J. Shao, *Il Nuovo Cimento*, **16** 993 (1994) e riferimenti ivi citati
- 1.2) W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, *Nature*, **187** 869 (1960)
- 1.3) B.C. Giessen, C.N. Wagner, in *Liquid Metals. Chemistry and Physics*, S.Z. Beer ed., Dekker, New York (1972); H.J. Güntherodt, H. Beck eds., *Glassy Metals I. Topics in Applied Physics*, vol 46, Springer, Berlin (1981); F.E. Luborsky ed., *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London (1983)
- 1.4) W.D. Kristensen, *J. Non-Cryst. Solids*, **21** 303 (1976); A. Rahaman, M.J. Mandell, J.P. McTague, *J. Chem. Phys.*, **64** 1564 (1976); J.H.R. Clarke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **75** 1371 (1979); F.F. Abraham, *J. Chem Phys.*, **72** 139 (1980); M. Kimura, F. Yonezawa, *Topological Disorder in Condensed Matter*, Springer Series in Solid-State Sciences, vol 46, F. Yonezawa, T. Ninomiya eds., Springer, Berlin (1983); J.R. Fox, H.C. Andersen, *J. Phys. Chem.*, **88** 4019 (1984)
- 1.5) N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders, Tokyo (1976)

- 1.6) L. Landau, E. Lifchitz, *Mé canique des Fluides*, Mir, Moscou (1989)
- 1.7) S.R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman, Harlow (1990)
- 1.8) A.J. Kovacs, *Adv. Polym. Sci.*, **3** 394 (1963)
- 1.9) S. Brawer, *Relaxation in Viscous Liquids and Glasses*, Am. Ceram. Soc, New York (1983)
- 1.10) C.A. Angell, *J. Non-Cryst. Sol.*, **102** 205 (1988)
- 1.11) J. Jä ckle, *Rep. Prog. Phys.*, **49**, 171 (1986)
- 1.12) C.A. Angell, *J. Non-Cryst. Sol.*, **131-133** 13 (1991)
- 1.13) J. Jackle, *Phyl. Mag. B*, **44** 533 (1981); R.G. Palmer, *Adv. Phys.*, **31** 669 (1982)
- 1.14) C.A. Angell, in *Relaxation in Complex Systems*, K. Ngai, G.B. Wright eds., National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, VA (1985)
- 1.15) H. Vogel, *J. Phys. Z*, **22** 645 (1921); G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8** 339 (1925); G. Tamman, W.Z. Hesse, *Anorg. Allgem. Chem.*, **156** 245 (1926)
- 1.16) Per una review consulta ref. 1.1
- 1.17) J.C. Maxwell, *Collected Works*, vol 2, University Press, Cambridge (1980)
- 1.18) J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York (1980)
- 1.19) R. Bö mer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek, *J. Chem. Phys.*, **99** 4201 (1993)
- 1.20) R. Kohlrausch, *Pogg. Ann. Phys.*, **91** 179 (1854); G. Williams, D.C. Watts, *Trans. Farad. Soc.*, **66** 80 (1970)
- 1.21) D.W. Davidson, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19** 1484 (1951); D.W. Davidson, *Can. J. Chem.*, **39** 571 (1961)
- 1.22) S. Havriliak, S. Negami, *Polymer*, **8** 161 (1967)
- 1.23) a) F. Alvarez, A. Allegria, J. Colmenero, *Phys. Rev. B*, **47** 125 (1993); b) C.P. Lindsey, G.D. Patterson, *J. Chem. Phys.*, **73** 3348 (1980)
- 1.24) Per reviews: W.A. Phyllips ed., *Amorphous Solids. Low Temperature Properties*, Springer, Berlin (1980); W. von Lö hneysen, *Phys. Rep.*, **79** 163 (1981)
- 1.25) P. Ehrenfest, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **36** 153 (1933)