06

Процессы, происходящие при переходе от сильной релаксации к фрагильной в стеклообразующих веществах

© А.А. Лукичёв

Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
675000 Благовещенск, Россия
e-mail: lukichevaa@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 мая 2024 г.
В окончательной редакции 18 ноября 2025 г.
Принято к публикации 18 ноября 2025 г.

Рассмотрены процессы, происходящие в окрестности точки кроссовера в стеклообразующих веществах на примере эпоксидной смолы. Точка кроссовера рассмотрена как переход от сильной релаксации к фрагильной. Переход сопровождался объединением свободных молекул в кластеры при понижении температуры. Показано, что частотные (температурные) спектры вещества с переходом могут быть представлены в виде суперпозиции спектров, соответствующих движению свободных молекул и кластеров. В области перехода меняется характер внутреннего трения. Показано, что сильная релаксация обусловлена движением свободных молекул и взаимодействием молекула–молекула; фрагильная релаксация возникает вследствие межкластерного взаимодействия. В области перехода наблюдается одновременно три разных типа взаимодействия: кластер–кластер, молекула–молекула и молекула–кластер. Показано, что вторичная β-релаксация, возникающая в результате перехода, обусловлена движением свободных молекул и взаимодействием молекула–кластер. Сосуществование кластеров и свободных молекул в одном температурном диапазоне является необходимым условием возникновения вторичной релаксации.

Ключевые слова: стеклообразующие материалы, фрагильность, вязкость, релаксация.

DOI: 10.61011/JTF.2026.02.62287.195-24

Введение

Динамика вязких жидкостей и стекол вызывает большой интерес у исследователей. Свойства упомянутых веществ широко изучались с использованием различных экспериментальных методов и моделей [1–3]. Для исследования динамического поведения стеклообразующих веществ (СОВ) широко применяется диэлектрическая спектроскопия, дающая информацию о динамических процессах в стеклообразователях [2,3]. Частотные спектры диэлектрических потерь СОВ обычно демонстрируют два релаксационных процесса: α и β. Первичная α-релаксация приводит к доминирующему пику потерь на низких частотах; вторичная релаксация показывает выраженные высокочастотные β-пики. В настоящее время считается, что α-релаксация соответствует медленной общей структурной перестройке системы; β-релаксация связана с быстрыми локальными процессами. Известно, что β-релаксация имеет молекулярный характер и обусловлена межмолекулярным взаимодействием [1–3]. Оба вида релаксации являются универсальными свойствами аморфных материалов.

Ширина и положение α-пика сильно зависят от температуры и давления. Время релаксации или постоянная времени первичной релаксации τ_α ($\tau_\alpha = 1/2\pi f_m$, здесь f_m — положение максимума пика потерь) увеличивается на много порядков при охлаждении вещества от жидкого до стеклообразного состояния. Изменение температуры в два раза вызывает сдвиг максимума пика потерь на ~ 14 декад по частоте [1–3]. Время релаксации пропорционально вязкости жидкости [1].

К настоящему времени накоплено много различных физических моделей, описывающих свойства СОВ (см., например, обзор [4]). К сожалению, существующие модели не могут объяснить ряд критически важных свойств. Простейшей моделью температурной зависимости вязкости (η) является активационное поведение, при котором η и τ являются функциями некоторой энергии активации ΔE, измеряемой в единицах температуры. Эта модель приводит к температурной зависимости Аррениуса [5]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{T}\right) \quad \tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{T}\right), \tag{1}$$

где η_0 и τ_0 — высокотемпературные пределы вязкости и постоянной времени. Не смотря на широкую известность закона (1), вещества, точно описываемые этой формулой, встречаются достаточно редко. Обычно зависимость от температуры сильнее, чем простая экспонента (1).

Понятие „фрагильность“ (fragility) [1–3] было введено для характеристики неаррениусовской температурной зависимости η и τ. Фрагильность является мерой того, насколько температурная зависимость отклоняется от зависимости Аррениуса, которая называется „сильной“. Соответственно материалы, подчиняющиеся закону Аррениуса, называются прочными (strong), не подчиняющиеся — фрагильными. Заметим, что при описании стекол

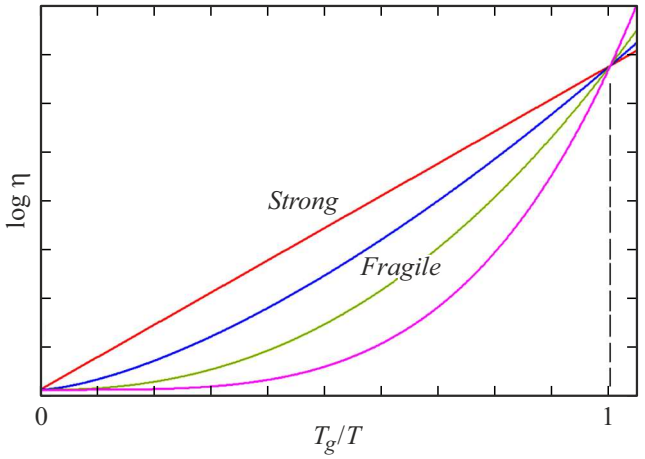

Рис. 1. Типичные зависимости логарифма вязкости от обратной температуры, нормированной на температуру стеклования (графики Ангелла). Прямая линия соответствует закону Аррениуса, вогнутые линии — фрагильной релаксации.

также используются термины „длинные“ и „короткие“ стекла [6,7], которые аналогичны понятиям „прочные“ и „фрагильные“.

Температурная зависимость η и τ обычно иллюстрируется графиком Ангелла [1,3], где логарифм η (или τ) показан как функция от обратной температуры, нормированной на T_g (T_g/T), (схематически график показан на рис. 1). Здесь T_g — температура перехода вещества в стеклообразное состояние. Закон Аррениуса в таких координатах представляет собой прямую линию с наклоном ΔE, а фрагильное поведение соответствует вогнутой кривой. Разные вещества характеризуются разной степенью вогнутости.

Модель кооперативного движения Адама–Гиббса [8] успешно применяется для описания температурной динамики СОВ. Модель основана на концепции кооперативно перестраивающейся области. Эта концепция приводит к связи между фрагильностью и кооперативностью: считается, что более фрагильные системы имеют более высокую кооперативность. По мере охлаждения жидкости размер области постепенно увеличивается, это приводит к уменьшению конфигурационной энтропии системы [8,9], что, в свою очередь, приводит к увеличению вязкости. Основные положения модели неоднократно подвергались серьезной критике, несмотря на это, модель по прежнему широко используется. Близкими по смыслу являются кластерные модели [10–13]. Кластеры или другие объединения молекул часто используются в качестве гипотезы для объяснения наблюдаемых явлений, причем в качестве кластера может рассматриваться не только стабильное структурное образование, но и локальное увеличение плотности. В работе [14] с помощью конфокальной микроскопии наблюдалось распределение кластеров по размерам в переохлажденных жидкостях и стеклах. Также гетерогенность, обусловленную кластерами, наблюдал Эдигер [15]. Некоторые авторы [16] считают, что именно кластеризация препятствует кристаллизации стекол.

Другой возможный подход к описанию температурных свойств — это использование аналитических функций. В настоящее время существует ряд функций, описывающих температурное поведение η и τ, наиболее распространенной является функция Фогеля–Фулчера–Таммана [17]. Эта функция широко используется для интерполяции данных, но она редко дает хорошую аппроксимацию во всем диапазоне изменения температур. Существуют более точные функции, например, MYEGA [18] и степенная функция [19,20]. Степенная функция имеет вид [19]:

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp \frac{\Delta E}{T^n}. \qquad (2)$$

Здесь n — индекс фрагильности, при $n > 1$ функция описывает фрагильное поведение, случай $n = 1$ соответствует закону Аррениуса. Как показало практическое моделирование, функция (2) удобна в использовании и позволяет описывать экспериментальные спектры в широком диапазоне температур с высокой точностью [20]. Функция (2) используется в настоящей работе для моделирования температурных зависимостей СОВ.

В настоящее время известны два типа перехода жидкость–жидкость в СОВ: переход при понижении температуры от фрагильной релаксации к сильной и обратный переход от сильной к фрагильной. Впервые переход от фрагильной релаксации к сильной был обнаружен в переохлажденной воде в работе [21], в точке перехода была обнаружена аномалия теплоемкости [22]. К сожалению, переходы от сильной релаксация к фрагильной изучены плохо. Такой переход был обнаружен в α-пиколине в работе [23]. Авторы показали, что при определенной температуре происходит переход от одночастичной динамики к кооперативной при понижении температуры.

Явление кроссовера наблюдается для многих стеклообразующих систем различного состава [24,25]. Кроссовером считается воображаемая точка, в которой пересекаются графики сильной ($\alpha\beta$), фрагильной (α) и вторичной (β) релаксаций на графике Ангелла. В настоящее время не выработано единого мнения о природе кроссовера. Некоторые авторы считают, что это просто точка пересечения кривых, например, [26]. Или кроссовер интерпретируется как сильное увеличение степени межмолекулярной кооперации [27]. Но все признают, что при температуре кроссовера T_C ($T_C > T_g$) изменяются динамические характеристики и другие свойства вещества. Заметим, что описанный выше кроссовер и эффект кроссовера, наблюдаемый при отжиге стекол [6], — это различные явления, имеющие одинаковое название.

В настоящей работе описываются динамические процессы, происходящие в стеклообразующих веществах в области кроссовера. Рассмотрение позволяет лучше

понять природу релаксационных процессов и явления, происходящие выше точки стеклования.

1. Переход от сильной релаксации к фрагильной

Для объяснения температурного поведения стеклообразующих веществ мы используем основные положения модели Адама–Гиббса: сильная релаксация обусловлена движением молекул, фрагильная имеет кооперативный характер. Также мы считаем, что кооперативная релаксация обусловлена движением устойчивых молекулярных объединений или кластеров.

Рассмотрим график Ангелла для вещества с хорошо выраженной точкой кроссовера. Накопленный к настоящему времени значительный массив экспериментальных данных позволяет легко найти результаты измерений, демонстрирующие это явление. Из множества доступных практических спектров (например, работы [28–33] и др.) мы выбрали диэлектрические спектры эпоксидной смолы (зависимость диэлектрических потерь от частоты и температуры) [28,29]. Эпоксидная смола в данном случае является удобным модельным материалом, демонстрирующим ярко выраженный кроссовер. Из нескольких однотипных зависимостей были выбраны частотные спектры эпоксидной смолы DGEBA [28,29].

Графики Ангелла, соответствующие частотным спектрам DGEBA, показаны на рис. 2. Для моделирования фрагильной релаксации (пунктирная линия) использовалась степенная функция (2). Способ получения цифровых данных для графиков Ангелла из частотно-температурных спектров описан в работе [19], моделирование практических зависимостей описано в работе [20].

Из рис. 2 видно, что DGEBA демонстрирует типичный график Ангелла с точкой кроссовера T_C, в которой изменятся характер релаксации. Измерения произведены в интервале температур от 256 до 353 K. Условная точка стеклования ($\tau = 100$ s) для DGEBA $T_g \approx 255$ K, точка пересечения сильного и фрагильного графиков, или точка кроссовера $T_C \approx 310$ K, указанные значения получены методом экстраполяции. При температурах выше T_C логарифм постоянной времени линейно зависит от $1/T$, т.е. наблюдается процесс с постоянной энергией активации (закон Аррениуса). Ниже точки T_C происходит разделение сильной релаксации на два различных процесса: первичная α-релаксация (фрагильная) и вторичная β (сильная), в литературе это явление называется $\alpha\beta$-расщепление [2]. Фрагильная часть графика (α-релаксация) подчиняется закону (2) ($n = 9$), β-релаксация подчиняется закону Аррениуса, $n = 1$.

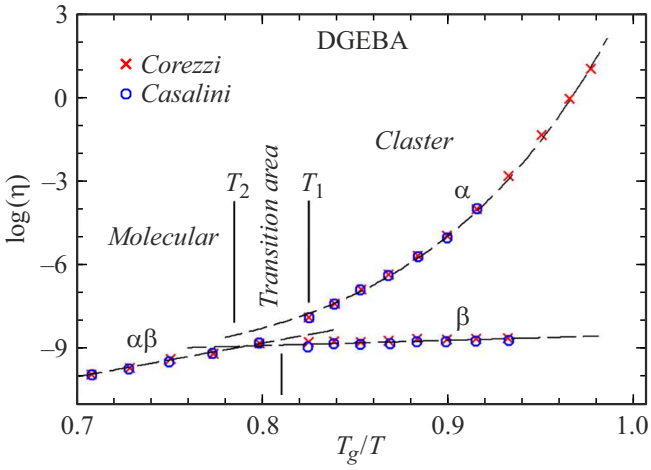

Рис. 2. Зависимость логарифма времени релаксации τ от относительной обратной температуры для эпоксидной смолы DGEBA. По данным Кореззи [28] и Касалини [29]. Для $\alpha\beta$-релаксации $n = 1$, для α-релаксации $n = 9$ (функция (2)).

Как следует из рис. 2, в точке T_C происходит переход от сильной релаксации к фрагильной (переход С-Ф). Как сказано выше, сильная релаксация ($\alpha\beta$) обусловлена взаимодействием свободных молекул, в то время, как α-релаксация обусловлена кооперативным движением, или взаимодействием кластеров. Отсюда следует, что в точке T_C происходит объединение свободных молекул в кластеры. По данным Суровцева с соавт. [23], переход С-Ф происходит скачкообразно в точке T_C, но рассмотрение практических спектров показывает, что переход происходит в некотором интервале частот (температур) в окрестности точки T_C, или в переходной области.

2. Анализ частотного спектра эпоксидной смолы

Из сказанного следует, что выше точки T_C потери обусловлены движением свободных молекул, ниже — движением кластеров. Исходя из этого, будем считать, что частотные спектры СОВ являются суперпозицией спектров свободных молекул и кластеров.

Для того чтобы подтвердить это предположение, была построена модель частотного спектра (некоторый усредненный спектр), за образец были взяты различные спектры эпоксидных смол DGEBA [28,29], PPGE [28] Epon828 [30] и др. Измерения времени релаксации для указанных веществ производились в диапазоне 250−350 K, температура кроссовера находится в интервале $T_C = (290 \pm 5)$ K. На рис. 3, *a* показан типичный спектр, имеющий наиболее характерные признаки спектров указанных веществ. Моделирование показало, что частотный спектр (рис. 3, *a*) может быть с достаточной точностью представлен в виде суммы кластерного (рис. 3, *b*) и молекулярного (рис. 3, *c*) спектров. При моделировании пиков практического спектра использовалась функция Гавриляка–Негами (ГН) [34]. Пики потерь *1–10* (рис. 3, *a*) являются суперпозицией кластерных (рис. 3, *b*) и молекулярных (рис. 3, *c*) пиков. Чисто молекулярными пиками являются пики *11–13*, которые появляются выше температуры кроссовера.

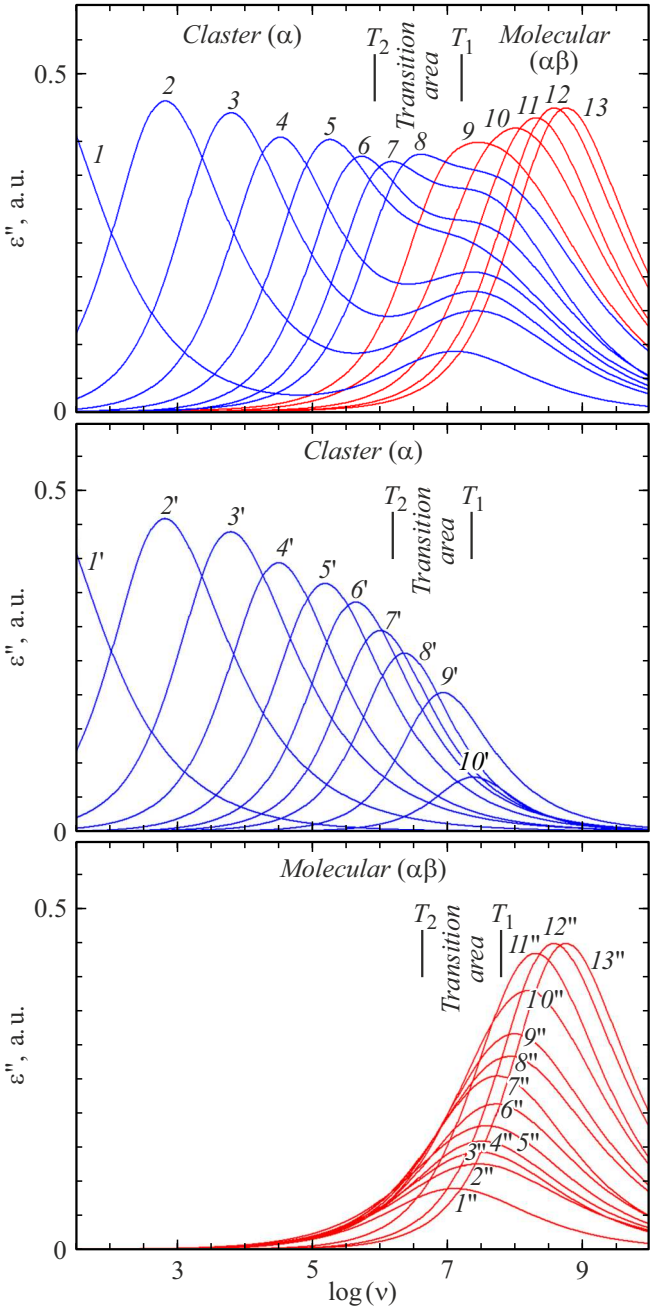

Рис. 3. Результат моделирования частотных спектров диэлектрических потерь эпоксидных смол DGEBA, PPGE, Epon828 в виде суперпозиции кластерного и молекулярного спектров. Пики, соответствующие различным температурам, пронумерованы в порядке возрастания температуры. T_1 и T_2 — границы переходной зоны. *a* — суммарный спектр, *b*, *c* — кластерный и молекулярный спектры соответственно.

Из рис. 3, *a* видно, что спектр можно разделить на три области, соответствующие различным типам релаксации: область фрагильной релаксации (α), переходная область и область сильной релаксации ($\alpha\beta$). Обозначим границы переходной области как T_1 и T_2 (рис. 3, *a*), но следует заметить, что четких границ у переходной области нет. В левой части спектра (область α) наблюдаются широкие асимметричные пики первичной релаксации (пики *1–5*). Ширина пиков существенно зависит от температуры; форма пиков хорошо описывается распределением ГН. Несложно увидеть, что все α-пики являются суперпозицией двух пиков: собственно α-пика и широкого симметричного низкоамплитудного β-пика, расположенного в переходной области. В правой части рисунка (область $\alpha\beta$) показаны сравнительно узкие $\alpha\beta$-пики со слабо выраженной асимметрией (пики *11–13*). Форма этих пиков также описывается функцией ГН. В то же время пики *9*, *10* не описываются распределением ГН. Кроме того, из спектра на рис. 3, *a* следует, что в окрестности точки T_C имеются пики потерь неправильной формы (пики *6–8*), которые также не подчиняются известным аналитическим распределениям. Пики *6–10* могут быть описаны только как суперпозиция пиков ГН. Кроме того, в переходной области имеются широкие малоамплитудные пики вторичной β-релаксации, положение которых слабо зависит от температуры. Отсюда следует, что наличие пиков неправильной формы, а также вторичных пиков, являются признаком кроссовера.

Поскольку в переходной области происходит трансформация молекулярного процесса в кластерный, то соответственно изменяется структура вещества и характер релаксации. Очевидно, что кластерные пики (рис. 3, *b*) появляются в переходной области в результате поглощения свободных молекул кластерами, что, в свою очередь, приводит к уменьшению амплитуды молекулярных пиков (рис. 3, *c*). Также очевидно, что с появлением кластеров возникают новые виды внутреннего трения: взаимодействия молекула–кластер и кластер–кластер. В $\alpha\beta$-области имеется единственный вид взаимодействия — молекула–молекула.

Рассмотрим эволюцию молекулярных пиков (*1″-13″*), показанных на рис. 3, *c*. В высокотемпературной области молекулярные пики *12″*, *13″* заметно уже, чем для α-релаксации. В переходной области пики значительно уменьшаются по амплитуде, что вызвано уменьшением концентрации молекул за счет поглощения их кластерами. В то же время наблюдается значительное уширение молекулярных пиков (*1″–10″*). Известно, что увеличение трения приводит к уширению пиков потерь; соответственно уширение пиков *1″–10″* вызвано появлением нового вида трения: молекул с возникающими кластерами.

Таким образом, образование кластеров приводит к появлению широких низкоамплитудных вторичных β-пиков (*1″–7″*), обусловленных движением свободных молекул. Эти пики располагаются в диапазоне частот, соответствующем переходной области. Положение β-пиков либо слабо зависит от температуры (например, сорбит [31]), либо практически не зависит (эпоксидная смола [28–30]). Малая амплитуда является следствием низкой концентрации свободных молекул из-за поглощения последних кластерами; большая ширина пиков обусловлена высоким трением. Возникает вопрос: почему

не все свободные молекулы поглощаются кластерами? Можно предложить два объяснения:

1) свободные молекулы возникают в результате динамического процесса образования–распада кластеров, вызванного флуктуациями энергии;

2) β-релаксация обусловлена молекулами примесей, которые не могут быть включены в кластеры.

Возможно, что оба предложенных механизма присутствуют одновременно. Но рассмотрение этих предположений выходит за рамки настоящей работы.

Общее у релаксаций β- и $\alpha\beta$-типов в том, что они обусловлены движением свободных молекул. Различия в поведении связаны с разными типами взаимодействий; $\alpha\beta$-релаксация обусловлена межмолекулярным взаимодействием, β-релаксация возникает вследствие взаимодействия молекула–кластер. Из рис. 2 следует, что энергия активации для β-релаксации ниже, чем для $\alpha\beta$-процесса. Очевидно, это следствие различий в механизме взаимодействия молекула–молекула и молекула–кластер.

Далее рассмотрим поведение кластерных пиков $1'-10'$, показанных на рис. 3, *b*. В переходной области кластеры возникают в результате объединения свободных молекул, вследствие чего появляются кластерные пики. С увеличением числа поглощенных молекул увеличивается амплитуда α-пиков и происходит их уширение. В α-области ($T < T_1$) амплитуда и ширина кластерных пиков увеличивается с понижением температуры, их положение существенно зависит от температуры. Можно сделать вывод, что на ширину кластерных пиков в основном влияет взаимодействие кластер–кластер, взаимодействие кластер–молекула существенного влияния не оказывает.

Можно предположить, что образование кластеров при понижении температуры происходит потому, что это становится энергетически выгодным, т.е. для фрагильного вещества кластерная структура дает минимум термодинамических потенциалов.

3. Обсуждение

В настоящей работе точка кроссовера рассматривается как переход от сильной релаксации к фрагильной. Новый подход позволил объяснить процессы, происходящие в окрестности этой точки, механизм трансформации сильной релаксации в фрагильную и природу вторичной релаксации.

Для вещества, демонстрирующего переход С-Ф, частотные спектры можно разделить на три области по характеру протекающих в них процессов: молекулярная, переходная и кластерная (рис. 2, 3). Переход С-Ф происходит в переходной области, в достаточно широком диапазоне частот (температур). Показано, что в переходной области происходит изменение структуры вещества. Появление структурной (α) и вторичной (β) релаксаций является следствием объединения молекул в кластеры.

Также в переходной области меняется характер внутреннего трения. Объединение молекул в кластеры в окрестности точки T_C приводит к тому, что, кроме взаимодействия молекула–молекула, появляются новые виды взаимодействия, связанные с кластерами: кластер–кластер и молекула–кластер. Особенности молекулярных и кластерных пиков во многом обусловлены различными видами трения. Выше границы переходной области (T_1) возможно только взаимодействие молекула–молекула и соответственно возможна только аррениусовская релаксация. Ниже T_1 наблюдается взаимодействие кластер–кластер и молекула–кластер. Взаимодействие молекула–кластер играет заметную роль только в переходной области. Следует отметить, что эти утверждения верны только для чистых веществ, а не для смесей, в которых возможно существование двух и более видов кластеров. Характерными особенностями переходной области являются наличие пиков потерь неправильной формы и широких малоамплитудных β-пиков.

Настоящее рассмотрение позволяет лучше понять природу вторичной релаксации. Выше показано, что вторичная релаксация появляется в результате перехода С-Ф, она обусловлена движением свободных молекул и взаимодействием молекула–кластер. Основное отличие β-релаксации от $\alpha\beta$ заключается в различных видах взаимодействия. Подчеркнем, что наличие кластеров и свободных молекул является необходимым условием возникновения вторичной релаксации β-типа. Это означает, что вторичная β-релаксация не является предшественницей α-релаксации, как утверждают некоторые авторы (например, в работе [35]). Первичная и вторичная релаксации — два взаимосвязанных процесса, появление β-процесса без α-релаксации невозможно. Как сказано выше, α- и β-релаксации возникают одновременно, в одном частотном диапазоне, их предшественником является $\alpha\beta$-релаксация.

Поскольку при переходе С-Ф происходит изменение структуры вещества, переход имеет признаки фазового перехода. Исходя из этого, можно предположить, что при переходе С-Ф наблюдаться изменение теплоемкости вещества. Измерения, проведенные в работе [22], подтверждают это предположение.

Выше рассмотрен переход С-Ф в эпоксидной смоле. Этот материал автор рассматривает как модельный, поскольку переходы С-Ф в смоле хорошо выражены и легко различимы. В настоящей работе рассмотрен кроссовер с расщеплением сильной релаксации на две ветви: первичную α-релаксацию и вторичную β-релаксацию. Это не единственно возможный тип кроссовера, существуют и другие, более сложные варианты, см., например, работу [36] и др. Несмотря на это, полученные выше результаты в основном справедливы и для других веществ, и могут служить основой для объяснения происходящих в них процессов.

В заключение отметим, что представленное рассмотрение ставит ряд вопросов, ответы на которые выходят

за рамки настоящей работы. Принципиальными являются вопросы о природе кластеров, их свойствах, причинах их возникновения и т. д.

Заключение

В работе применен новый подход: явление кроссовера в стеклообразующих веществах рассматривается как переход от сильной релаксации к фрагильной. Рассмотрены и объяснены процессы, происходящие при этом переходе. Показано, что в переходной зоне изменяется структура вещества; свободные молекулы объединяются в кластеры при понижении температуры. Предположение о том, что молекулы объединяются в кластеры, позволяет объяснить процессы, происходящие в области перехода. Показано, что вторичная β-релаксация появляется вследствие перехода. Необходимым условием возникновения вторичной релаксации является наличие свободных молекул и взаимодействия молекула–кластер.

Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию ИГиП ДВО РАН (тема № 1220 418 0127-8).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K.L. Ngai. *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (Springer Science+Business Media, LLC, 2011)
[2] E. Donth. *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials* (Springer, Berlin, 2001)
[3] F. Kremer, A. Loidl (editors). *The scaling of relaxation processes* (Springer, Berlin, 2018)
[4] L. Wang. J. Non Cryst. Sol., **407**, 161 (2015). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.07.007
[5] S.A. Arrhenius. Z. Phys. Chem., **4**, 96 (1889).
[6] С.В. Немилов. *Оптическое материаловедение: Термодинамические и релаксационные свойства стеклообразующих расплавов и стекол* (НИУ ИТМО, СПб, 2014)
[7] Д.К. Таганцев. *Стеклообразные материалы* (Изд-во Политех. ун-та, СПб, 2010)
[8] G. Adam, J.H. Gibbs. J. Chem. Phys., **43**, 139 (1965).
[9] J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio. J. Chem. Phys., **28**, 373 (1958).
[10] B.J. McCoy. J. Phys. Chem. Solids, **63**, 1967 (2002). DOI: 10.1016/S0022-3697(02)00182-8
[11] M.H. Cohen, G.S. Grest. Phys. Rew. B, **20**, 1077 (1979).
[12] F.H. Stillinger. *Shear viscosity and diffusion in supercooled liquids*. In J.T. Fourkas, D. Kivelson, U. Mohanty, K.A. Nelson (Eds.). *Supercooled Liquids, Advances and Novel Applications*, ACS Symposium Series, **6761977**, 131 (1997).
[13] L.A. Brenskelle, B.J. McCoy. J. Chem. Phys., **124**, 084502 (2006). DOI: 10.1063/1.2170073
[14] E.R. Weeks, J.C. Crocker, A.C. Levitt, A. Schofield, D.A. Weitz. Science, **287**, 627 (2000).
[15] M.D. Ediger. Science, **287**, 604 (2000).
[16] P.J. Ortoleva. J. Phys. Chem. B, **101**, 8324 (1997).
[17] G. Tammann, G. Hesse, Z. Anorg. Allg. Chem., **156**, 245 (1925). DOI: 10.1002/ZAAC.19261560121
[18] J.C. Mauro, Y. Yue, A.J. Ellison, D.C. Allan. PNAS, **106**, 19780 (2009). DOI: 10.1073/pnas.0911705106
[19] A.A. Lukichev. J. Non Cryst. Sol., **555**, 120618 (2021). DOI: 10.1016/jnoncrystsol.2020.120618
[20] A.A. Lukichev. J. Non Cryst. Sol., **641**, 123151 (2024). DOI: 10.1016/jnoncrystsol.2024.123151
[21] K. Ito, C.T. Moynihan, C.A. Angell. Nature, **398**, 492 (1999).
[22] P. Lucas. J. Non Cryst. Sol., **557**, 119367 (2021).
[23] N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, V.K. Malinovsky. Phys. Rew. E, **76**, 021502 (2007)
[24] M. Beiner, H. Huth, K. Schröter. J. Non Cryst. Sol., **279**, 126 (2001).
[25] A.P. Sokolov. Endeavour, **21**, 109 (1997).
[26] T. Iwashita, D.M. Nicholson, T. Egami. Phys. Rev. Lett., **110**, 205504(2013).
[27] A.P. Sokolov. J. Non-Cryst. Sol., **235**, 190 (1998).
[28] S. Corezzi, M. Beiner, H. Huth, K. Schröter, S. Capaccioli, R. Casalini, D. Fioretto, E. Donth. J. Chem. Phys., **117**, 2435 (2002). DOI: 10.1063/1.1486214
[29] R. Casalini, D. Fioretto, A. Livi, M. Lucchesi, P.A. Rolla. Phys. Rev. B, **56** (6), 3016 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.56.3016
[30] S. Corezzi, P.A. Rolla, M. Paluch, J. Zioło, D. Fioretto. Phys. Rev. E, **60**, 4444 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevE.60.4444
[31] R. Nozaki, H. Zenitani, A. Minoguchi, K. Kitai. J. Non-Cryst. Sol., **307–310**, 349 (2002).
[32] R. Brand, P. Lunkenheimer, U. Schneider, A. Loidl. Phys. Rev. B, **62**, 8878 (2000).
[33] R. Casalini, M. Paluch, C.M. Roland. Phys. Rev. E, **67**, 031505 (2003).
[34] S. Havriliak, S. Negami. J. Polym. Sci. C, **14**, 99 (1966).
[35] K.L. Ngai, M. Paluch. J. Chem. Phys., **120**, 857 (2004).
[36] S. Kahle, K. Schröter, E. Hempel, E. Donth. J. Chem. Phys., **111**, 6462 (1999). DOI: 10.1063/1.479942