

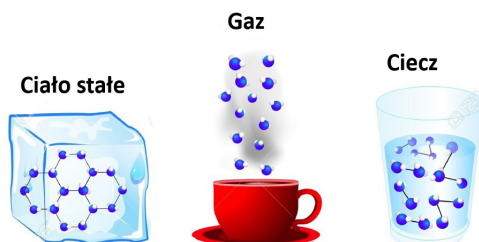
## Krystalizacja i witrifikacja – o dwóch stronach tego samego medalu

*Karolina Adrjanowicz<sup>1</sup>  
Zakład Biofizyki i Fizyki Molekularnej  
Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Gaz, ciecz i ciało stałe – to tradycyjny podział stanów skupienia materii, który znamy ze szkoły. Gdy myślimy o tym pierwszym od razu nasuwa nam się słowo ‘powietrze’. Gdy o tym drugim – woda w szklance. A co w przypadku ciał stałych? Kostka lodu, kryształek soli kuchennej, cukru, a może diament?

Stany skupienia materii klasyfikujemy biorąc pod uwagę ich objętość i kształt. W przypadku ciał stałych objętość i kształt są w zasadzie zachowane, w przypadku cieczy trudno zmienić objętość, ale kształt już łatwo. Natomiast substancje w stanie gazowym zajmują całą dostępną przestrzeń, przyjmując objętość i kształt naczynia, w którym się znajdują.

Używając bardziej precyzyjnej terminologii powiedzielibyśmy, że cząsteczki gazu są cały czas w chaotycznym ruchu, odległości między nimi są duże więc oddziaływania międzycząsteczkowe słabe. Podobnie jest dla cieczy, w której molekuly są również cały czas w chaotycznym ruchu, jednak odległości międzycząsteczkowe są mniejsze, a oddziaływania pomiędzy nimi – większe niż w gazie. W ciele stałym cząsteczki są unieruchomione, drgają tylko wokół położeń równowagi. Odległości między nimi są małe, a oddziaływania międzycząsteczkowe silne. Te różnice w budowie molekularnej ciał stałych, cieczy i gazów ilustruje rys. 1.



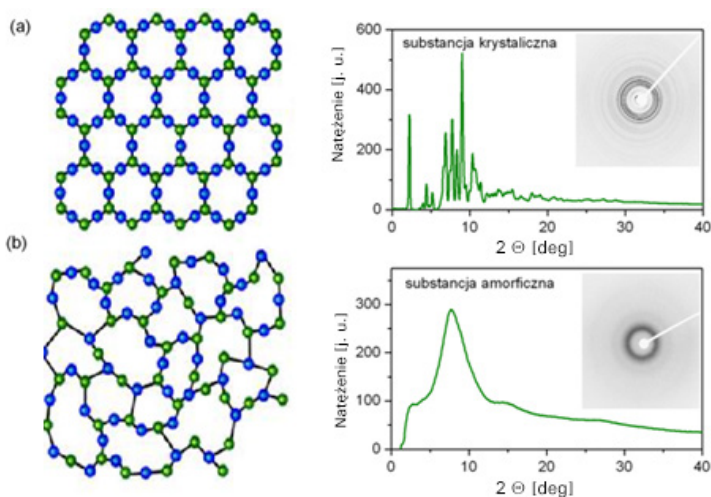
Rys. 1. Schematyczny rysunek ilustrujący różnicę w budowie molekularnej gazów, cieczy i ciał stałych.

Ciała stałe zazwyczaj utożsamiamy z uporządkowanym układem atomów (cząsteczek), które budują jego trwałą konstrukcję. W ten sposób dochodzimy do pojęcia kryształu, w którym cząsteczki zajmują ściśle określone miejsca, zwane węzłami sieci krystalicznej, i mogą jedynie drgać wokół tych położeń. Podstawowym elementem charakteryzującym budowę kryształu jest komórka elementarna, która określa pewną konfigurację atomów, cząsteczek, jonów. Znając jej

<sup>1</sup> e-mail: kadrjano@us.edu.pl

rozmiar i kształt jesteśmy w stanie zbudować całą sieć krystaliczną poprzez wielokrotne powtórzenie we wszystkich trzech wymiarach przestrzennych.

Ale czy każde ciało stałe musi mieć uporządkowaną strukturę? Okazuje się, że niekoniecznie, bo natura lubi także nieco bałaganu i nieporządku. I właśnie to jest główną cechą charakterystyczną wszechobecnych wokół nas amorficznych ciał stałych, a w szczególności szkieł.



Rys. 2. Dwuwymiarowy schemat uporządkowania (a) krystalicznego oraz (b) amorficznego wraz z odpowiadającymi im dyfraktogramami rentgenowskimi.

Cechą charakterystyczną materiałów amorficznych jest brak dalekiego uporządkowania atomów typowego dla ciał krystalicznych, co jednak nie oznacza całkowitego braku uporządkowania. W przypadku materiałów amorficznych istnieje bowiem uporządkowanie średniego oraz bliskiego zasięgu, odpowiednio 5-20 Å (1 Å = 0,1 nm) oraz rzędu kilku Å. Materiały amorficzne na pierwszy rzut oka trudno odróżnić od tych krystalicznych, dlatego typowym narzędziem eksperymentalnym umożliwiającym rozpoznanie, z jakim rodzajem ciała stałego mamy do czynienia, stanowi dyfrakcja rentgenowska. Na rysunku 2 pokazano typowy dyfraktogram rentgenowski ciała amorficznego i krystalicznego. Konsekwencją braku uporządkowanej struktury przestrzennej jest brak wyraźnych refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od poszczególnych płaszczyzn symetrii, jak ma to miejsce dla substancji krystalicznych. Zamiast tego, na dyfraktogramach rentgenowskich substancji amorficznych obserwuje się tzw. szerokie halo amorficzne. Z materiałami o budowie amorficznej mamy do czynienia niemalże na każdym kroku, począwszy od opakowań foliowych, szyb w oknach, szklanych przedmiotach codziennego użytku, gumach, żywicach, biżuterii wykonanej z bursztynu, słodkiej wacie cukrowej, wyświetlaczach w naszych telefonach komórkowych, skończywszy na bardziej wyszukanych zastosowaniach w przemyśle – jak choćby światłowodów czy ogniwa słoneczne.

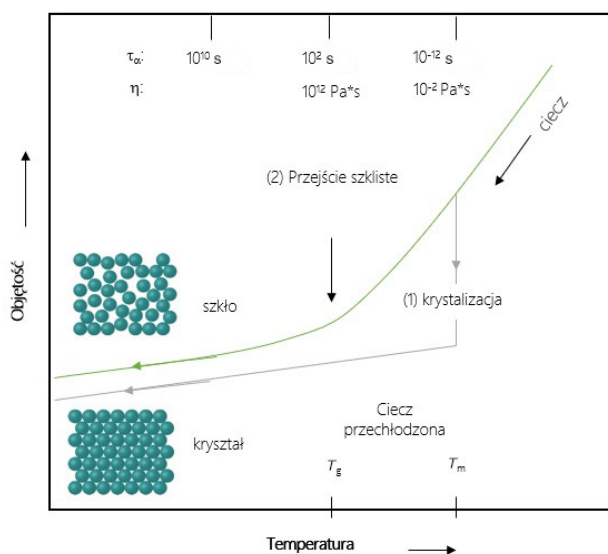
## Metody uzyskiwania materiałów amorficznych

Spośród wielu różnorodnych metod uzyskiwania materiałów amorficznych, które najogólniej dzielimy na fizyczne i chemiczne, najstarszym, a jednocześnie najbardziej rozpowszechnionym sposobem jest szybkie chłodzenie cieczy z pominięciem procesu krystalizacji (witryfikacja). Warto zaznaczyć, że pojęcie szkła jest zarezerwowane dla substancji uzyskiwanych poprzez szybkie schłodzenie cieczy. Każde szkło jest bowiem amorficzne, ale nie każda substancja amorficzna jest szkłem. Zgodnie z teorią D. H. Turnbulla przedstawioną w 1969 r. „niemal wszystkie materiały można otrzymać w postaci ciała amorficznego, jeśli zostaną dostatecznie szybko ochłodzone”. Pojęcie „szybko” może mieć jednak tutaj różne znaczenie, bowiem otrzymanie niektórych szkła metalicznych wymaga tempa schładzania 1000 kelwinów w ciągu 1 milisekundy ( $10^6$  K/s). Z kolei szkła krzemowe można uzyskać nawet z tempem chłodzenia 10 K/s. To „odpowiednie” tempo chłodzenia zdeterminowane jest tak naprawdę przez szybkość nukleacji (tj. szybkość formowania zarodków krystalizacyjnych), która jest cechą indywidualną różnych substancji. W przypadku powolnego chłodzenia ‘dajemy’ molekułom czas niezbędny do uformowania zarodka krystalizacji i jego wzrost. Z kolei, gdy tempo chłodzenia jest zdecydowanie większe, molekuły nie zdążają się uporządkować w sieć krystaliczną, dzięki czemu możemy zeszklić wiele substancji.

Stan amorficzny to przedziwny stan materii, który charakteryzuje się wieloma niezwykle ciekawymi właściwościami czyniącymi materiały amorficzne niezwykle interesującym tematem badań, zwłaszcza z punktu widzenia zastosowań. Pomyślmy na przykład o super-twardych szklach metalicznych niemal 600-krotnie bardziej wytrzymałych na deformację niż stal albo o lekach działających szybciej, skuteczniej i bezpieczniej... Ideal? Jest tylko jedno „ale”. Stan szklisty jest stanem nierównowagowym, którego sama natura budzi wiele kontrowersji, bo od lat wymyka się z wszystkich klasycznych definicji przejść fazowych. Czy to ciecz? Czy to ciało stałe? Z jednej strony w budowie mikroskopowej przypomina bardziej ciecz. Z kolei jego własności mechaniczne są bardziej zbliżone do ciał stałych niż cieczy... Pomimo wielu lat intensywnych badań rozszyfrowanie natury przejścia szklistego wciąż znajduje się na liście nierozwiązanych problemów fizyki fazy skondensowanej.

Aby odpowiedzieć na pytanie czy przejście szkliste można w ogóle zaklasyfikować jako przejście fazowe w oparciu o klasyfikację zaproponowaną przez Ehrenfesta (tj. bazującą na nieciągłości pierwszych i drugich pochodnych funkcji Gibbsa), przeanalizujmy co dzieje się w trakcie ochładzania cieczy znacznie poniżej temperatury krzepnięcia. W pierwszym i najczęściej spotykanym przypadku, podczas powolnego obniżania temperatury ciecz zaczyna krystalizować. Procesowi temu towarzyszy nieciągła zmiana objętości, entropii i potencjału chemicznego (a więc – nieciągłość pierwszych pochodnych funkcji Gibbsa). Jest to więc przejście fazowe I rodzaju. Stosując ‘relatywnie’ szybkie tempo chłodzenia

możliwe jest jednak uniknięcie procesu krystalizacji. W takim przypadku dalsze obniżanie temperatury prowadzi do zjawiska zeszklenia (rys. 3), któremu towarzyszą ciągle zmiany objętości, entropii czy też potencjału chemicznego. Ciągłe są również zmiany ciepła właściwego, współczynnika rozszerzalności termicznej czy też ściśliwości, a więc drugie pochodne funkcji termodynamicznych Gibbsa. Wygląda to więc nieco inaczej niż oczekuje się w przypadku przemian fazowych II rodzaju, gdzie ciągle mają być pierwsze pochodne, a nieciągłe drugie. W związku z powyższym, przejście szkliste jest przez niektórych klasyfikowane jako rozmyte przejście fazowe II rodzaju. W odróżnieniu od typowych przemian fazowych temperatura przejścia szklistego nie jest stała, zależy bowiem od tempa chłodzenia. Niemniej jednak w przypadku standardowych temperatur chłodzenia stosowanych w laboratoriach zakres przejścia fazowego nie przekracza 5 K.

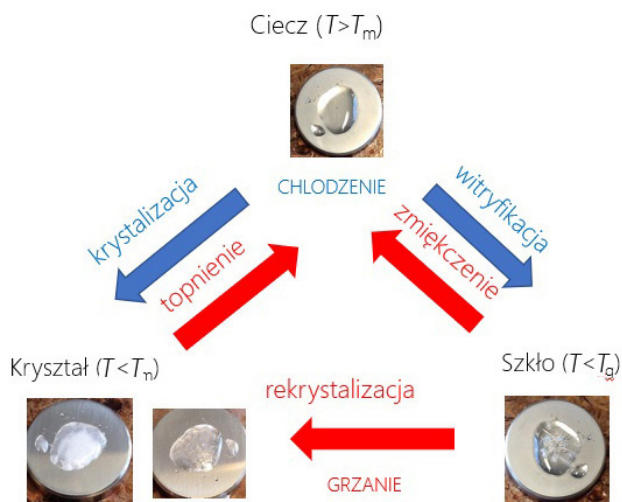


Rys. 3. Schematyczne zmiany objętości towarzyszące procesowi krystalizacji i zeszklenia.  $T_m$  oznacza temperaturę krzepnięcia, a  $T_g$  – przejścia szklistego.

Oprócz rozpatrywania termodynamicznych aspektów przejścia szklistego w ostatnich latach coraz więcej uwagi zwraca się na jego kinetyczną naturę, a więc tę związaną z ruchliwością molekuł cieczy w trakcie zbliżania się do temperatury przejścia szklistego. W trakcie obniżania temperatury molekuly zaczynają poruszać się coraz wolniej, w sposób bardziej kooperatywny, mając do dyspozycji coraz mniej miejsca. Za przykład takich kooperatywnych ruchów molekularnych może służyć nam zapelniony ludźmi tramwaj. Jeśli chcemy z niego wysiąść najpierw pasażerowie przed nami będą musieli się wspólnie 'przeorganizować'. Takie kooperatywne ruchy molekularne, które utożsamiamy bezpośrednio z procesem zeszklenia nazywamy  $\alpha$ -relaksacją. Lepkość cieczy i związane z obniżaniem temperatury spowolnienie ruchów molekularnych pomiędzy  $T_m$  i  $T_g$  zmieniają się

w zakresie aż do 15 rzędów wielkości. W pewnym momencie czas potrzebny na reorganizację molekuł cieczy (z definicji 100 s) okaże się być dłuższy niż czas związany ze zmianą temperatury. W takiej sytuacji molekuly nie osiągną stanu równowagi i ich struktura zostanie „zamrożona” w skali czasowej eksperymentu. Zatem uzyskamy szkło.

Stan szklisty nie jest stanem równowagi termodynamicznej. Molekuly szkła ulegają bardzo wolnym, ciągłym przegrupowaniom, dążąc do osiągnięcia energetycznego minimum lokalnego. Poniżej przejścia szklistego czas związany z relaksacją struktury może wynieść nawet kilkaset – kilka tysięcy lat. Takich zmian nie możemy obserwować eksperymentalnie.



Rys. 4. Schematyczne zdjęcia przedstawiające dwa możliwe scenariusze występujące w trakcie chłodzenia cieczy, a także relację pomiędzy procesami witrifikacji (zeszklenia) i krystalizacji.

Z termodynamicznego punktu widzenia ciecz, która dalej istnieje w stanie ciekłym poniżej temperatury krzepnięcia, jest stanem metastabilnym, a każde zaburzenie może spowodować tutaj krystalizację, a więc przejście do stanu o najniższej energii. Taką ciecz określamy pojęciem cieczy przechłodzonej, której chyba najbardziej znanym przykładem z codziennego życia jest miód. Bodaj każdemu z nas zdarzyło się, że po otwarciu przechowywanego przez dłuższy czas słoika miodu zamiast lejącej konsystencji zastał twardą i grudkowatą substancję. Widok ten jest przykładem procesu krystalizacji, który po pewnym czasie może nastąpić ze stanu przechłodzonej cieczy. Proces ten możemy spróbować odwrócić poprzez włożenie słoika skrytalizowanego miodu do garnka z gorącą wodą. Doszliśmy w ten sposób do wykazania nierozzerwalnego związku pomiędzy procesami formowania stanu szklistego i krystalicznego, które obrazuje rys. 4. Warto jednak pamiętać, że niektóre substancje naturalnie występują w stanie cieczy przechłodzonej lub szklistej, bo „nie lubią” krystalizować (niektóre polimery, żywice, kleje, tłuszcze). Zrozumienie, jakie czynniki i w jaki sposób determinują tenden-

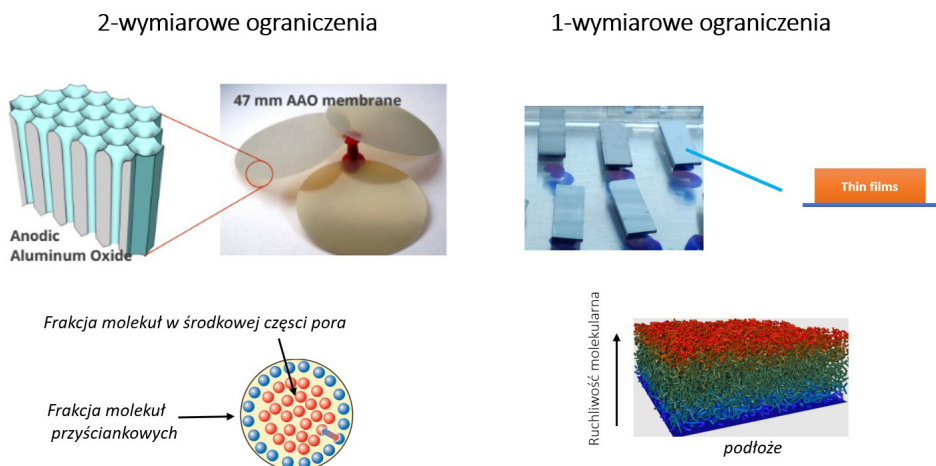
cję do zeszklenia/krystalizacji, stanowi już od lat przedmiot intensywnych badań naukowców na całym świecie.

Rozszyfrowanie tej niezwyklej relacji pomiędzy procesami krystalizacji i zeszklenia jest kluczowe nie tylko ze względów czysto poznawczych, ale również przysłych zastosowań. Umiejętność świadomego kontrolowania i regulowania tendencji do krystalizacji materiałów ma ogromne znaczenie w wielu dziedzinach nauki jak i też technologii, np. stabilizacja amorficznych substancji leczniczych i form polimorficznych, inżynieria materiałów o pożądanych własnościach fizykochemicznych czy też biologicznych.

Wśród najczęściej wykorzystywanych obecnie strategii umożliwiających lepsze poznanie dynamiki materiałów formujących stan szklisty oraz spektakularne zmiany ich tendencji do krystalizacji wymienić można przede wszystkim zastosowanie (i) podwyższonego ciśnienia, (ii) ograniczenia przestrzennego np. poprzez wykorzystanie nieorganicznych materiałów porowatych (tzw. *2D confinement*), bądź też jednowymiarowego ograniczenia (*1D confinement*) w postaci cienkich filmów o grubości rzędu nanometrów (rys. 5) oraz (iii) silnego pola elektrycznego.

Aby w pełni scharakteryzować, zwłaszcza dynamiczne, aspekty przejścia szklistego standardowe pomiary prowadzone w funkcji temperatury i w ciśnieniu atmosferycznym uzupełnia się o wyniki badań prowadzonych w warunkach podwyższonego ciśnienia. Kompresja w stałej temperaturze podobnie jak obniżanie temperatury w stałym ciśnieniu prowadzi do spowolnienia kooperatywnych ruchów molekularnych cieczy i procesu zeszklenia. Jednak należy podkreślić, że obydwa parametry, temperatura i ciśnienie, wpływają na własności materii w nieco odmienny sposób. Zmiana temperatury modyfikuje bowiem głównie energię termiczną molekuł, a z kolei kompresja – upakowanie molekuł/odległości pomiędzy molekułami. Poprzez prowadzenie badań ciśnieniowych możemy więc określić które efekty, te ze zmianą energii termicznej czy fluktuacje gęstości, odgrywają większy wpływ na dynamikę przejścia szklistego? Dlatego też, badania ciśnieniowe stanowią dopełnienie informacji na temat dynamiki materiałów formujących stan szklisty, jakie uzyskujemy w przypadku standardowych pomiarów prowadzonych w funkcji temperatury, w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

Badania wysokociśnieniowe pozwalają również lepiej poznać tendencję do krystalizacji materiałów formujących stan szklisty. Okazuje się bowiem, że wielu fundamentalnych aspektów związanych z przebiegiem procesu krystalizacji nie można po prostu rozważać, mając do dyspozycji tylko jedną zmienną termodynamiczną, temperaturą czy też ciśnieniem. Potrzebujemy obu. Dla przykładu, umiejętnie poruszając się po diagramie fazowym  $T-p$  substancji formujących stan szklisty możemy kontrolować/odseparować od siebie wkłady pochodzące od składowej kinetycznej i termodynamicznej determinującej przebieg krystalizacji. Możemy również wpływać na kinetykę procesu, tj. znacząco ją spowalniać czy też przyspieszać albo też uzyskiwać materiały krystaliczne o mniej lub bardziej upakowanej strukturze.



Rys. 5. Przykłady strategii używanych w celu wywołania efektu nanoograniczeń w dwóch i jednym wymiarze, wraz ze schematami obrazującymi gradient ruchliwości molekularnej związany z obecnością powierzchni ograniczających.

### **Dlaczego tak ważne jest poznanie zachowania materiałów formujących stan szklisty w ograniczonej do skali „nano” geometrii?**

Dzięki takim badaniom naukowcy poszukują odpowiedzi na fundamentalne pytania dotyczące tego:

- *Jak wygląda dynamika przejścia szklistego w skali nano i czy rządzi się ona tymi samymi prawami co w świecie makro? Ile molekul jest potrzebnych by ruchy molekularne uznać za kooperatywne?*

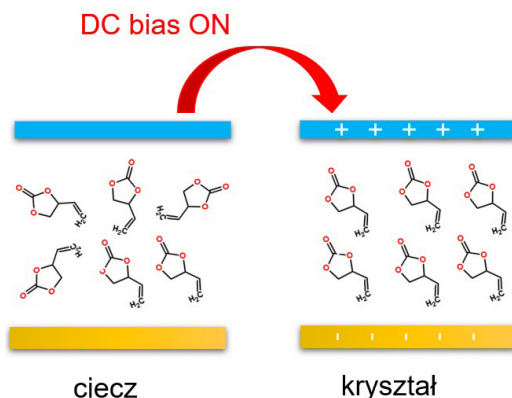
Choć może wydać się to zaskakujące, wraz ze zmniejszeniem średnicy nanoporów czy też grubości cienkich filmów zauważono, że molekuly poruszają się szybciej niż te w żaden sposób nieograniczone (a więc materiał lity). Otoczenie molekul staje się też coraz bardziej heterogeniczne, występuje bowiem gradient ruchliwości molekularnej związany z tym, że frakcja molekul znajdująca się w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni ograniczającej silnie z nią oddziałuje i w związku z tym porusza się znacznie wolniej, niż ta ulokowana z dala od niej.

- *Jak przebiega krystalizacja/przemiany fazowe, gdy ilość miejsca dostępna dla molekul staje się porównywalna z krytycznym promieniem nukleacji?*

Jak pokazują najnowsze doniesienia naukowe, wykorzystując nano-ograniczenia, możliwe jest również sterowanie przebiegiem procesu krystalizacji (włącznie z jej całkowitym zahamowaniem), indukowanie reakcji chemicznych, selektywne uzyskiwanie konkretnych form polimorficznych, a w konsekwencji – sterowanie uzyskiwanym materiałem i jego właściwościami. Potencjalny zakres zastosowań tego typu nanomateriałów jest ogromny. Obejmuje systemy transportu leków, czy choćby sensory, a w przypadku cienkich warstw polimerowych elastyczne warstwy ochronne, przewodzące, antykorozyjne, antybakteryjne itd.

W celu wpływania na przebieg i kinetykę procesu krystalizacji zarówno nisko molekularnych cieczy formujących stan szklisty, jak i wielkocząsteczkowych

układów, takich jak aminokwasy i białka, można również wykorzystać silne stałe pole elektryczne (rzędu kilkudziesięciu lub kilkuset kV/cm). Podstawowy schemat ilustrujący tę ideę przedstawiony jest na rys. 6. Przyłożenie silnego (stałego) pola elektrycznego indukuje tutaj proces krystalizacji ze stanu przechłodzonej cieczy. Możliwość kontrolowania/indukowania krystalizacji polem ma potencjalnie ogromne znaczenie aplikacyjne, np. do produkcji organicznych elementów logicznych, bramek czy też sensorów molekularnych. Ale to nie wszystko, silne pole elektryczne posłużyć może do generowania zupełnie nowych odmian polimorficznych – takich, których nie sposób uzyskać żadnymi innymi metodami.



Rys. 6. Schemat ilustrujący ideę kontrolowania zachowań krystalizacyjnych materiałów formujących stan szklisty z wykorzystaniem silnego (stałego) pola elektrycznego.

### Jakimi metodami możemy badać procesy zeszklenia i krystalizacji?

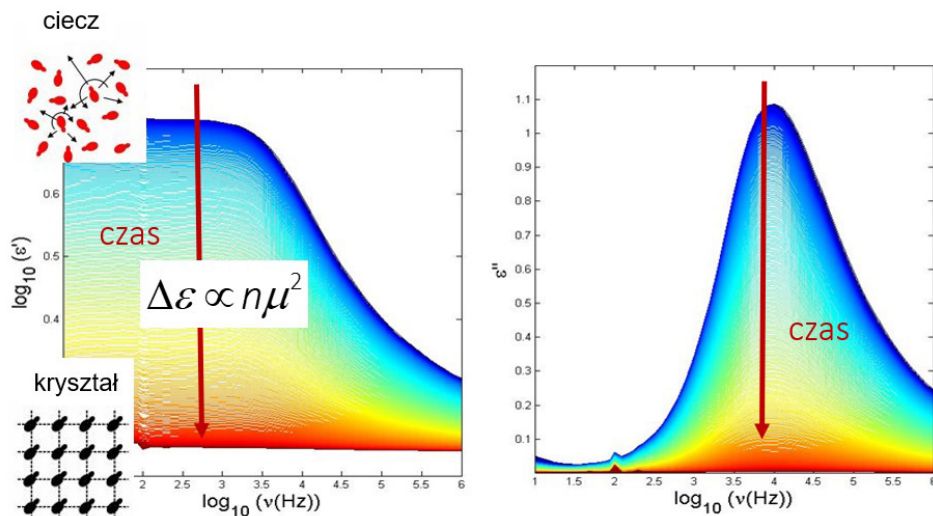
Własności strukturalne materiałów krystalicznych i amorficznych najczęściej badamy z wykorzystaniem techniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Poza określeniem stopnia krystaliczności można w ten sposób wyznaczyć parametry komórki elementarnej, ocenić rozmiar kryształitów, czy stopień ich orientacji przestrzennej. W przypadku bardziej szczegółowej analizy struktury materiałów amorficznych badania prowadzi się w zakresie niskich wartości kąta dyfrakcji  $2\Theta$ , gdzie zazwyczaj znajduje się halo amorficzne (technika SAXS).

Z kolei, dynamiczne aspekty przejścia szklistego bada się zazwyczaj z wykorzystaniem następujących technik eksperymentalnych: spektroskopia mechaniczna, spektroskopia dielektryczna (DS), dynamiczne rozpraszanie światła (DLS), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), spektroskopia w podczerwieni (IR) czy też spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Każda z wyżej wspomnianych technik umożliwia uzyskanie swoistych informacji na temat badanych układów, koncentrują się bowiem one na nieco innych aspektach związanych z ruchliwością molekularną i przy wykorzystaniu odmiennych wielkości fizycznych stanowiących podstawę ich działania. Dla przykładu, informacje na temat współczynników dyfuzji można uzyskać z wykorzystaniem techniki



NMR, która to bazuje na obserwacji zachowania spinów jądrowych w zewnętrznym polu magnetycznym. Natomiast przy pomocy DS (która oparta jest na oddziaływaniu przyłożonego pola elektrycznego z próbką posiadającą moment dipolowy) można analizować kooperatywne ruchy reorientacyjne molekuł w fazie cieczy przechłodzonej. Z kolei technika IR idealnie nadaje się do identyfikacji ruchów molekularnych poszczególnych grup funkcyjnych czy fragmentów molekuly. Dlatego wzajemne zestawienie wyników otrzymanych z poszczególnych metod umożliwia uzyskanie pełnego zestawu danych na temat dynamiki materiałów formujących stan szklisty.

Spśród wszystkich wspomnianych powyżej technik eksperymentalnych spektroskopia dielektryczna, daje nam najszerze spektrum możliwości, które obejmuje prowadzenie badań nie tylko w szerokim zakresie charakterystycznych czasów relaksacji (obejmującym nawet 10 dekad) i temperatury (od  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ale także w warunkach podwyższonego ciśnienia (nawet powyżej 1 GPa), skali „nano” (np. badania cienkich filmów polimerowych, czy też cieczy uwięzionych w ośrodku nanoporowatym), czy też w obecności silnego pola elektrycznego. Spektroskopia dielektryczna może zostać również użyta do analizy kinetyki krystalizacji materiałów formujących stan szklisty w różnych warunkach termodynamicznych. Wynika to z faktu, że w trakcie procesu krystalizacji molekuly z cieczy przechłodzonej są zamrażane w fazie krystalicznej. W konsekwencji liczba aktywnie reorientujących molekuł/dipoli maleje wraz ze zwiększaniem frakcji krystalicznej w układzie. Typowe zmiany obserwowane na widmach dielektrycznych w trakcie procesu krystalizacji ze stanu cieczy przechłodzonej pokazane są na rys. 7.



Rys. 7. Zmiany w rzeczywistej (po lewej) i urojonej (po prawej) składowej zespolonej przenikalności dielektrycznej w trakcie procesu krystalizacji.

Podsumowując, materiały formujące stan szklisty mają wiele interesujących zastosowań aplikacyjnych w przemyśle i technice. Zanim to jednak nastąpi przed naukowcami długa droga konieczna do zrozumienia, w jaki sposób poradzić sobie z niestabilnością fizyczną, jak również chemiczną takich układów. Dotyczy to w szczególności poznania ścisłego związku pomiędzy procesami zeszklenia i krystalizacji, które są jak dwie strony tego samego medalu. Poprzez wykorzystanie najnowszych technik eksperymentalnych i możliwości, jakie dają nam badania prowadzone w różnych warunkach termodynamicznych (ciśnienie, nanoo graniczenia, silne pole) staramy się uchylić choć rąbka tajemnicy, który pozwoli lepiej poznać i wykorzystać tego typu materiały.

**Podziękowania.** Badania poświęcone zrozumieniu zachowania materiałów formujących stan szklisty w obecności silnego pola elektrycznego i obecności nanoo graniczeń prowadzone są w ramach projektów NCN Sonata Bis (Nr 2017/26/E/ST3/00077) i Opus (Nr. 2017/27/B/ST3/00402).

## Bibliografia

- [1] Adrjanowicz K., Kaminski K., Paluch M., Niss K., *Crystal Growth & Design*, 15 (7), 3257–3263 (2015).
- [2] Adrjanowicz K., Paluch M., Richert R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 925–931.
- [3] Alcoutlabi M., McKenna G. B., *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (15), R461 (2005).
- [4] Anderson, P. W. *Science* 1995, 267, 1610.
- [5] Chang, K. *The Nature of Glass Remains Anything but Clear Anything but Clear*. New York Times, July 29, 2008, 1-4.
- [6] Debenedetti, P. *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. Princeton University Press, New Jersey, 1996.
- [7] Demetriou, M. D. *et al. Nature Materials* 10, 123–128 (2011). Floudas, G.; Paluch, M.; Ngai, K. L., Eds. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems: Effects of Pressure*; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 2011.
- [8] Fröhlich, H.; *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss – 2nd Edition*, Oxford University Press 1958.
- [9] Gibbs, J.H.; Di Marzio, E. A. *The Journal of Chemical Physics*, 1958, 28(3), 373–383.
- [10] Hanakata P. Z., Douglas J. F., Starr F. W., *Nature Communications*, 5, 4163, (2014).
- [11] Jiang Q., Ward M. D., *Chem. Soc. Rev.*, 43, 2066 (2014).
- [12] Kremer F. (Ed.), *Series: Advances in Dielectrics, Dynamics in Geometrical Confinement*. Springer International Publishing, Switzerland, 2014.
- [13] Kremer, F.; Schönhals, A.; *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 2002.
- [14] Kremer, F.; Huwe, A.; Arndt, M.; Behrens, P.; Schwieger, W. J. *Phys. Condens. Matter* 1999, 11 (10), A175-A188.
- [15] Myerson, A. S. *Handbook of Industrial Crystallization Second Editions* (Butterworth Heinemann, 2002).
- [16] Richert, R. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2011, 62, 65-84.
- [17] Roland, C.M.; Hensel-Bielowka, S.; Paluch, M.; Casalini, R.; *Rep. Prog. Phys.* 2005, 68, 1405–1478.
- [18] Turnbull, D. *Contemporary Physics* 5, 473–488 (1969).
- [19] Yu, L. *Adv. Drug Delivery Rev.* 48, 27–42 (2001).