

# Ein molekularer Blick auf die Heterogenität in Gläsern

Michel Orrit\*

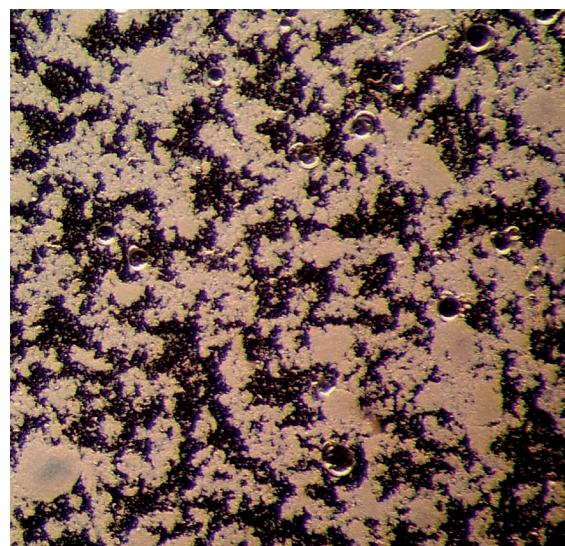
Glycerin · Heterogenität · Einzelmolekülstudien ·

Unterkühlte Flüssigkeiten

Trotz der technischen Bedeutung von Gläsern und ihrer Allgegenwart im täglichen Leben haben wir noch immer keine klare Vorstellung darüber, wie die Abkühlung einer nichtkristallisierenden Flüssigkeit und der Übergang in den ungeordneten festen Zustand ablaufen. Die abnehmende Temperatur erhöht die Viskosität der Flüssigkeit um mehrere Zehnerpotenzen, und die Relaxation scheint zum Stillstand zu kommen. In der Praxis wird die Glasübergangstemperatur  $T_g$  als der Punkt definiert, an dem keine Relaxation mehr messbar ist und die Viskosität etwa 1 TPas erreicht. Die Änderung der Viskosität kann bei Gläsern mit hoher Glasbildungsfähigkeit, z. B.  $\text{SiO}_2$ , durch eine Arrhenius-Funktion beschrieben werden, während sich fragile Gläser wie die der meisten molekularen Glasbildner gemäß der Vogel-Fulcher-Gleichung verhalten.<sup>[1]</sup> Mit der Viskosität und dem (die Elastizität charakterisierenden) Schubmodul des Materials können wir die charakteristische Zeit definieren, die für homogene Medien skalenunabhängig ist. Sie wird als alpha-Relaxationszeit bezeichnet und kann als die Zeit der Reorganisation des Materials bis in die molekularen Skalenbereiche angesehen werden. Mit einem charakteristischen Schubmodul von 1 GPa und einer Viskosität des Glases von 1 TPas erhält man eine Relaxationszeit von 1000 s als die Reorientierungszeit eines typischen Moleküls am Glasübergangspunkt (eine Erhöhung um 15 Zehnerpotenzen gegenüber der Relaxationszeit eines kleinen Moleküls in der normalen Flüssigphase, die 1 ps beträgt). Diese einfache Argumentation beruht auf der Annahme eines räumlich homogenen Mediums und entspricht dem Bild von Glas als einer „Flüssigkeit in langsamer Bewegung“. Allerdings weiß man schon lange, dass dieses naive Bild irreführend ist. Adam und Gibbs haben erklärt, weshalb ein Zusammenwirken vieler Moleküle die Voraussetzung für eine hohe Viskosität ist,<sup>[2]</sup> und zwar wird der Bereich kooperativer Bewegung („cooperatively rearranging regions“, CRRs) mit zunehmender Viskosität immer größer. Eine solche stark hierarchische Molekülordnung ist völlig unvereinbar mit der Struktur einer Hochtemperaturflüssigkeit, in der alle molekularen Korrelationen kurzreichweitig sind. Strukturell muss sich eine glasartige Flüssigkeit daher grundsätzlich von einer Hochtemperaturflüssigkeit unterscheiden. Die Heterogenität von glasbildenden Materialien ist zwar schon lange bekannt,<sup>[3,4]</sup> doch mit normalen

Ensemblemessungen sind die Strukturunterschiede nicht erkennbar. Inhomogenitäten, die die Bereiche kooperativer Bewegung verursachen, sind vermutlich zu fein für eine Detektion bzw. werden meist über die Ensemblemessung herausgemittelt. Um das Glasverhalten besser verstehen zu können, muss man die Heterogenität als wesentlichen Aspekt in die Materialbeschreibung einbeziehen.

Am Beginn der Kristallisation von Honig bilden sich feststoffartige Klumpen innerhalb einer dünneren Flüssigkeit. Solche Fest-Flüssig-Gemische oder Schlämme können als Anschauungsbeispiele für möglichen Abläufe in einer heterogenen glasbildenden Flüssigkeit dienen. Ein anderes Beispiel sind die in Abbildung 1 gezeigten irregulären Strukturen in einer dünnen Schicht von Hüttenkäse. Der Quark entspricht einem Feststoff und ist mit Molke vermengt, die der Flüssigkeit entspricht. Diese Beispiele veranschaulichen, wie schwierig es ist, die Struktur eines inhomogenen Systems zu quantifizieren, selbst wenn „Quark“ und „Molke“ aus demselben Material bestehen. Ein anderer Ansatz ist das Verfolgen der Dichtefluktuationen in einer homogenen Flüssigkeit bei abnehmender Temperatur. Solange die Flüssigkeit homogen bleibt, kann man die Bewegungsgleichungen der Dichtefluktuationen ableiten und anwenden. Diese Moden-



**Abbildung 1.** Quark und Molke von Hüttenkäse, der zwischen zwei Objekträgern gepresst wurde. Lichtmikroskopische Abbildung bei Beleuchtung mit weißem Licht. Die Kantenlänge des Ausschnittes entspricht 1 mm.

[\*] Prof. M. Orrit

MoNOS, Huygens Laboratory

P. O. Box 9504, 2300 RA Leiden University (Niederlande)

E-Mail: orrit@molphys.leidenuniv.nl

kopplungstheorie (MCT) genannte Methode<sup>[5]</sup> sagt die kritische Temperatur  $T_c$  voraus, bei der eine der Fluktionsmoden der Flüssigkeit unendlich langsam wird. Die kritische Temperatur sollte jedoch nicht mit dem Glasübergang gleichgesetzt werden, da die Verlangsamung nur einen kleinen Anteil des Gesamtvolumens betreffen kann. Ein ähnliches Phänomen beinhaltet die Perkolationstheorie, bei der das perkolierende Aggregat bei der kritischen Temperatur nur einen verschwindend kleinen Teil des Gesamtgitters ausmacht. Wenn die Mode zu langsam wird, kann das thermodynamische Gleichgewicht nicht mehr erreicht werden: die Ergodizität ist gebrochen. Der Systemzustand hängt nun von Ausgangsbedingungen ab, die in einer makroskopischen Probe ihrerseits von Punkt zu Punkt schwanken können. Das System ist deshalb nichtergodisch und inhomogen geworden (insbesondere gilt die Modenkopplungstheorie natürlich nicht mehr). Zu beachten ist, dass dieser Übergang zu nicht-ergodischem Verhalten deutlich über dem konventionellen Glasübergang stattfindet,  $T_c > T_g$  (für viele Systeme nimmt man für die kritische Temperatur  $T_c \approx 1.2 T_g$  an). Unterhalb von  $T_c$  übersteigen einige der Relaxationszeiten des Systems die alpha-Relaxationszeit wesentlich, die aus der Approximation einer homogenen Flüssigkeit abgeleitet wird. Die Modenkopplungstheorie erklärt zwar den Bruch der Ergodizität, viele andere das Glas betreffende Fragen beantwortet sie aber nicht. Noch ist ungeklärt, was die langsame Mode ist, oder ob sie ein Präkursor für einen feststoffartigen „Quarkklumpen“ innerhalb des (immer noch) insgesamt flüssigen Materials ist.

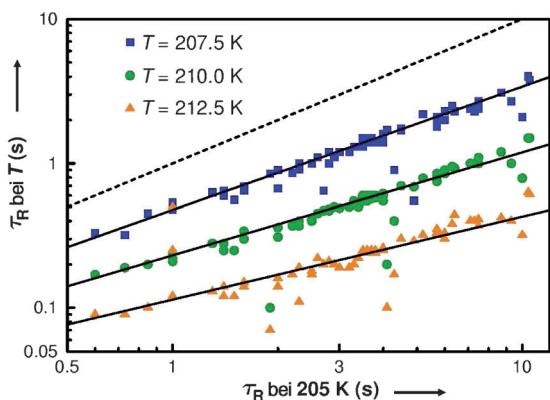
Konventionelle Ensemblemessungen wie NMR-Spektroskopie<sup>[6]</sup> beruhen oft auf Zweipunkt-Korrelationsfunktionen und geben keine molekulare Information über die Heterogenität.<sup>[7]</sup> Abweichungen von der Homogenität können in Korrelationsfunktionen höherer Ordnung auftreten,<sup>[8]</sup> der Zugang zu diesen komplexen Größen ist aber mit Annahmen und experimentellen Problemen verbunden. Licht- und Röntgenbeugung liefern Signale, die direkt aus Dichtfluktuationen resultieren. Solche Experimente haben die Inhomogenität glasbildender Materialien bestätigt, und sie haben gezeigt, dass Dichtfluktuationen eine viel stärkere Rayleigh-Streuung verursachen als aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zu erwarten wäre.<sup>[9]</sup> Außerdem wird die Intensität der Rayleigh-Streuung stark von der thermischen Vorgeschichte der Probe bestimmt. Auf diese ersten Ergebnisse folgte eine ganze Serie von Experimenten, bei denen Einzelmoleküle als lokale Sonden in glasbildenden Materialien fungierten. Mit diesen Experimenten wird eine völlig neue Qualität der Untersuchung von Gläsern erreicht, weil die unterschiedlichen lokalen Einzelsensoren im Material eine direkte Auskunft über die Heterogenität und deren räumliche Abhängigkeit geben. Das Anliegen dieses Essays besteht in der Zusammenfassung dieser neuen Ergebnisse, und wir werden auf die in diesem Zusammenhang noch offenen Fragen hinweisen sowie mögliche Experimente zu ihrer Beantwortung vorschlagen. Die Diskussion wird größtenteils qualitativ und spekulativ sein und soll weiteres Nachdenken und neue Forschung über die Glasbildung anregen.

Das Prinzip der optischen Messung von Einzelmolekülen besteht darin, lokale Melder (Moleküle, Nanokristalle oder

Nanopartikel) an unterschiedlichen Orten innerhalb des Materials zu verfolgen und ihr jeweiliges Antwortverhalten zu vergleichen. Mit dieser Methode wurden viele Materialien untersucht,<sup>[10]</sup> insbesondere organische Glasbildner: Polymere und molekulare Flüssigkeiten. Beim einfachsten Experiment wird die Fluoreszenzpolarisation bei einzelnen fluoreszierenden Molekülen verfolgt, um Auskunft über die Rotationsdiffusion der Emitter zu erhalten. Andere mögliche Beobachtungsgrößen sind Konformationsänderungen einer abschreckbaren Sonde<sup>[11]</sup> und translatorische Diffusion. Die letztgenannte Größe ist noch nicht sehr häufig untersucht worden. Dadurch dass superauflösende Techniken Abstände von weniger als einigen zehn nm zugänglich machen, ließe sich aber eine zur Rotationsdiffusion komplementäre Information gewinnen.<sup>[12]</sup> Im Wesentlichen wird jede einzelne molekulare Sonde als ein kleiner „Schwimmer“ betrachtet, der durch thermische Fluktuationen angetrieben wird und die Viskosität an einem bestimmten Ort messen kann. Mit Molekülen einer wohldefinierten Verbindung hat man den Vorteil, dass alle einzelnen Individuen völlig identisch sind. Das heißt, dass alle Unterschiede zwischen zwei Molekülen aus der lokalen Struktur des Materials resultieren.

Im Folgenden fassen wir kurz die Beobachtungen zusammen, die an Einzelmolekülen in glasbildenden Materialien gemachten wurden. Im Bezug auf die Heterogenität des Verhaltens der Einzelmoleküle kommen alle Autoren zum gleichen Schluss: in glasbildenden Flüssigkeiten<sup>[13–15]</sup> oder Polymeren rotieren unterschiedliche Moleküle unterschiedlich schnell.<sup>[16–18]</sup> Wir beschränken uns hier auf molekulare glasbildende Flüssigkeiten, deren Wirtmoleküle kleiner sind als die Sonden. Bei Polymeren ist die Situation wegen der unterschiedlichen Längen von Monomeren und Polymerketten komplizierter, insbesondere dann, wenn auch die Sonde ein Polymer ist.<sup>[19]</sup> Bezuglich des Ausmaßes der Heterogenität scheinen die verschiedenen Experimente miteinander übereinzustimmen. Im Glycerin beträgt die Spreizung der Rotationskorrelationszeiten für ein großes aromatisches Molekül 15 K über dem Glasübergang z.B. fast eine Zehnerpotenz. In einigen Experimenten<sup>[13, 14]</sup> schien die Differenz, wie in Abbildung 2 illustriert, mit abnehmender Temperatur noch zunehmen. Ein solches Verhalten, das nicht immer beobachtet wird,<sup>[20]</sup> scheint mit der Modenkopplungstheorie konsistent zu sein, weil oberhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  alle unterschiedlichen Mikroumgebungen zu einer homogenen Flüssigkeit konvergieren sollten.

Die Modenkopplungstheorie impliziert den Bruch der Ergodizität unterhalb von  $T_c$ , sie liefert aber keine genauen Angaben darüber, auf welche Weise dies geschieht. Ist die Ergodizität stark gebrochen und es gibt eingefrorene Mikroumgebungen, oder ist sie schwach gebrochen, wobei für jedes Molekül nur ein Teil des Konfigurationsraumes zur Verfügung steht? In der Praxis ist zu erwarten, dass eine einzelne Sonde ihr dynamisches Verhalten ändern kann, und zwar entweder durch Diffusion in einen anderen Bereich des Materials oder weil sich am Ort des Moleküls die lokalen Eigenschaften des Materials geändert haben. Solche Eigenschaftsänderungen werden als Umgebungswechsel bezeichnet. Sie können erforscht werden, indem man die statistischen Eigenschaften der Rotationsdiffusion eines bestimmten Mo-



**Abbildung 2.** Gemessene Rotationskorrelationszeiten von einzelnen Farbstoffmolekülen in unterkühltem Glycerin bei unterschiedlichen Temperaturen.<sup>[14]</sup> Für jedes Molekül wurde die Rotationskorrelationszeit bei drei Temperaturen (207.5, 210 und 212.5 K) gegen die entsprechende Rotationskorrelationszeit des gleichen Moleküls bei 205 K aufgetragen. Die Auf spreizung der Werte ist ein direktes Maß für die Heterogenität. Die starke Korrelation der Zeiten für jedes Molekül bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt an, dass die Umgebungsänderung gering ist, aber nimmt bei der höchsten Temperatur deutlicher zu. Die abnehmende Steigung der Kurven zeigt an, dass die Spreizung der Rotationskorrelationszeiten bei höheren Temperaturen abnimmt. Für eine homogene Umgebung sollten nach der Modenkopplungstheorie oberhalb der kritischen Temperatur alle Zeiten gleich sein, was der Steigung null entspricht. Die durchgezogenen Linien sind Hilfslinien, die gestrichelte Linie entspricht der perfekten Korrelation bei 205 K (Steigung=1).

leküls über lange Zeiträume hinweg untersucht. In vielen Experimenten wurde eine starke Auf spreizung der Wechselzeiten beobachtet, während in Ensembleexperimenten keine derartigen Wechsel feststellbar waren.<sup>[6]</sup> Die in Einzelmolekülexperimenten festgestellten Wechselzeiten betrugen ein Mehrfaches<sup>[13,15,20]</sup> bis Millionenfaches der Rotationskorrelationszeit der Rotationsdiffusion.<sup>[14]</sup> Diese großen Unterschiede könnten aus der thermischen Vorgeschichte der Probe resultieren, die in Veröffentlichungen nicht immer genau dokumentiert wird und deren Bedeutung man früher unterschätzt hat. Bei den Experimenten von Zondervan et al. gab es lange Wartezeiten (bis zu Monate) bei tiefer Temperatur,<sup>[21]</sup> was mit einem erweiterten Wachstum der feststoffartigen Anteile verbunden war, wodurch die Relaxation von Heterogenitäten fast unmöglich wurde.

In ihrer Gesamtheit zeigen die Einzelmolekülexperimente die Existenz und das Wachstum dichterer oder feststoffartiger Anteile an. Dies ist anscheinend eine allgemeine Eigenschaft von Glasbildnern, die Polymere oder kleine Moleküle sein können. Experimente mit sehr langen Wechselzeiten ergeben stabile, aber je nach Molekülart unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeiten. Diese Beobachtung kann so gedeutet werden, dass es flüssige Seen mit verschiedenen lokalen Eigenschaften gibt, die durch isolierende feststoffartige Wände voneinander abgetrennt sind. Dieses Modell entspricht der Quark-Molke-Analogie, außer dass sich die flüssigen Anteile scheinbar nicht vermischen können. Die Struktur der feststoffartigen Anteile ist unbekannt. Für kleine Moleküle wie Glycerin wäre ein Aufbau der feststoff-

artigen Cluster aus (Nano)-Kristalliten gemäß dem Vorschlag von Stevenson und Wolynes logisch.<sup>[22]</sup> In Polymeren ist keine Kristallisation zu erwarten, aber dichtere feststoffartige Anteile könnten sich als „Quarkklumpen“ zusammenlagern. Eine andere wichtige Frage betrifft die Verteilung der Sondenmoleküle in der heterogenen Flüssigkeit. Eine neue Arbeit<sup>[20]</sup> zeigt, dass es sowohl von der lokalen Struktur als auch von ihren chemischen Eigenschaften abhängt, ob Moleküle die dichteren oder dünnen Bereiche bevorzugen (oder alternativ: mehr oder minder polare Bereiche im Glycerin, das starke Wasserstoffbrücken ausbildet). Aus diesen Beobachtungen ergibt sich eine Vielzahl von Fragen zur Heterogenität eines Materials. Der Bruch der Ergodizität bedeutet, dass die thermische Vorgeschichte zu einer relevanten und sogar zentralen Einflussgröße für die Struktur des Materials wird. Dies war bereits aus früheren Experimenten bekannt, da Abkühlen unter  $T_g$  verlässlich das Erstarren selbst einer schwierig zu kristallierenden Flüssigkeit wie Glycerin induziert. Das komplexe Wechselspiel von Keimbildungs- und Wachstumsprozessen erklärt die Komplexität und Vielzahl der Nichtgleichgewichtszustände, die nicht nur von der thermischen Vorgeschichte, sondern auch von kleinen Störungen wie Verunreinigungen und Grenzflächen abhängen können.

Neben den Einzelmolekülmessungen hat die Forschungsguppe des Autors in den vergangenen Jahren noch weitere Experimente durchgeführt. Die folgende Zusammenfassung soll zeigen, inwieweit diese die Experimente mit Einzelmolekülen ergänzen und zu einem einheitlichen Verständnis der glasartigen Materialien auf molekularer Ebene beitragen können.

- 1) Rheologie: Die Quark-und-Molke-Hypothese sagt langreichweitige feststoffartige Strukturen voraus, aus denen ein feststoffartiges Verhalten des Materials, wenigstens bei geringen Deformationen, folgen sollte. Fließexperimente in einem Kryostat zeigten tatsächlich, dass das Material nach Alterung bei tiefen Temperaturen ein Fließspannungsverhalten ausbildet.<sup>[21]</sup> Sogar einige Kelvin oberhalb des Glasübergangs verstärkt sich das feststoffartige Verhalten bereits langsam. Das Experiment wurde mit einem empfindlicheren Rheometer wiederholt.<sup>[23]</sup> Dieses Instrument erlaubte allerdings nur eine kürzere Alterung, die dann bei einer höheren Temperatur, nämlich 40 K über dem Glasübergang, stattfand. Unter diesen Bedingungen kam es zur unvollständigen Kristallisation der Probe, nach der das Material sehr weich blieb. Die für das Brechen dieser gealterten Probe benötigten Drücke waren um einige Größenordnungen geringer waren als jene Drücke, die für polykristallines Bulkmaterial erforderlich sind. Dieser Befund deutet auf die Anwesenheit flüssiger Anteile selbst in der kristallisierten gealterten Probe hin. Möglicherweise befanden sich die kristallinen Anteile hauptsächlich in Oberflächennähe und nicht im Innern des Materials.
- 2) Lichtmikroskopie: Bei der Verwendung fluoreszierender Farbstoffe wurden im Mikrometerbereich Muster beobachtet, die an eine Phasentrennung erinnern.<sup>[24]</sup> Anscheinend wird der Farbstoff aus vermutlich dichteren Bereichen ausgeschieden, deren Größe einige wenige Mikrometer beträgt. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die

Heterogenität, in Abhängigkeit von Alterung und thermischer Vorgeschiede, über große Bereiche erstrecken kann.

- 3) Neutronenbeugung: Neutronenbeugungsexperimente mit Glycerin-Proben, deren Alterung bei relativ hoher Temperatur erfolgt war (50 K über dem Glasübergang), ergaben scharfe Bragg-Peaks. Das heißt, dass recht große Kristalle von wenigstens 40 nm Länge vorhanden waren.<sup>[25]</sup> Außerdem hängt das Auftreten von Kristallen stark von der thermischen Vorgeschiede ab.

Eine Zusammenfassung dieser Beobachtungen ist schwierig, doch lassen sich einige Schlussfolgerungen ziehen. Heterogenität wurde in allen bisherigen Einzelmolekülexperimenten beobachtet, und zwar jeweils in einem ähnlichen Umfang sowohl in Systemen, in denen eine Kristallisation möglich ist, als auch in solchen, die nicht kristallisieren können. Dies könnte bedeuten, dass sich dichtere oder feststoffartige Strukturen spontan ausbilden, sofern die Temperatur nur niedrig genug ist. Das wäre ein natürliches Modell für den von der Modenkopplungstheorie vorhergesagten Bruch der Ergodizität. Bei molekularen Glasbildnern wie Glycerin und *o*-Terphenyl sind diese feststoffartigen Strukturen wahrscheinlich kristallin oder nanokristallin. Bei Polymeren müssen sie amorph sein. In den unterschiedlichen Experimenten mit Glycerin differierten die Zeiten des Umgebungswechsels um mehrere Zehnerpotenzen. Wir meinen, dass diese Unterschiede mit der unterschiedlichen thermischen Vorgeschiede der einzelnen Proben zusammenhängen. Es wäre interessant herauszufinden, ob sich Polymere, die nicht kristallisieren können, ähnlich verhalten. Zeigen die Polymere diesen Trend ebenfalls, so müssten die (Nano-)Kristalle des Glycerins und anderer glasbildender kleiner Moleküle als eine Folge der Glasheterogenität und als nicht deren Hauptursache angesehen werden. Ein neuer Typ von Experimenten unter Verwendung lokalen Sonden sollte, neben dem Nachweis von Heterogenität, eine Analyse ermöglichen, die mehr quantitativ und auf weite Längen- und Zeitbereiche ausgerichtet ist. Hier sind einige Vorschläge für entsprechende Versuchsvorgaben:

- Translatorische Diffusion könnte im Submikrometerbereich mithilfe superauflösender Techniken beobachtet werden. Dabei würden die Diffusionsbereiche sichtbar, und die folgenden Fragen könnten beantwortet werden: wie sehen die Bereiche mit hoher Mobilität und die feststoffartigen Bereiche hinsichtlich ihrer Gestalt und Größe aus? Wie verändern sich diese Charakteristika in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit? Welche dynamischen und mechanischen Eigenschaften des Materials sind damit verbunden?
- Wie entsteht Heterogenität während des Abkühlens? Experimente mit langen Verweilzeiten scheinen auf eine Verstärkung der Heterogenität mit abnehmender Temperatur hinzuweisen. Nach der Modenkopplungstheorie sollten alle Moleküle über der kritischen Temperatur auf die gleiche Weise rotieren. Das Auftreten von Heterogenität könnte man im Bereich der kritischen Temperatur untersuchen, und zwar möglicherweise mithilfe größerer

Sonden, die langsamer diffundieren als die einzelnen Moleküle.

Die Struktur und Dynamik der glasbildenden Materialien sind überraschend reich und komplex, und zwar bereits deutlich oberhalb des Glasübergangs. Die Komplexität dieser Materialien resultiert aus den zahlreichen Zuständen, in denen sie auftreten können und die von der thermischen Behandlung sowie wahrscheinlich auch von schwachen Störungen wie Verunreinigungen und Grenzflächen abhängen. Für die Erforschung des Konfigurationsraumes dieser komplexen Systeme in seinem ganzen Reichtum benötigt man neue Typen von Experimenten auf der Basis vieler unterschiedlicher lokaler Sonden. Nun besteht die Chance, das Problem des Glasübergangs zu entwirren, das den Experimentatoren und Theoretikern seit mehr als einem Jahrhundert Rätsel aufgibt.

Eingegangen am 3. Juli 2012,  
veränderte Fassung am 20. August 2012  
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2012

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck

- 
- [1] C. A. Angell, *Science* **1995**, 267, 1924.  
[2] G. Adam, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 139.  
[3] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 3020.  
[4] H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 243, 81–108.  
[5] D. R. Reichman, P. Charbonneau, *J. Stat. Mech. Theory Exp.* **2005**, P05013.  
[6] U. Tracht et al., *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2727.  
[7] P. G. de Gennes, *C. R. Phys.* **2002**, 3, 1263–1268.  
[8] L. Berthier et al., *Science* **2005**, 310, 1797.  
[9] A. Patkowski et al., *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 6909.  
[10] F. Kulzer, T. Xia, M. Orrit, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 866–879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 854–866.  
[11] J. R. Siekierzycka, C. Hippius, F. Wurthner, R. M. Williams, A. M. Brouwer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1240.  
[12] W. E. Moerner, *Nat. Methods* **2006**, 3, 781–782.  
[13] L. A. Deschenes, D. A. Vanden Bout, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 11438.  
[14] R. Zondervan, F. Kulzer, G. C. G. Berkhou, M. Orrit, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 12628.  
[15] S. A. Mackowiak, T. K. Herman, L. J. Kaufman, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 244513.  
[16] A. Schob, F. Cichos, J. Schuster, C. von Borczyskowski, *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 1019.  
[17] B. M. I. Flier et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 480.  
[18] A. Deres et al., *Macromolecules* **2011**, 44, 9703–9709.  
[19] W. Bi, J. S. Teguh, E. Yeow, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 048302.  
[20] S. A. Mackowiak, L. M. Leone, L. J. Kaufman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 1786–1799.  
[21] R. Zondervan, T. Xia, H. van der Meer, C. Storm, W. van Saarloos, F. Kulzer, M. Orrit, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 4993.  
[22] J. D. Stevenson, P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 3713–3719.  
[23] M. E. Möbius, T. Xia, W. van Saarloos, M. Orrit, M. van Hecke, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 7439–7444.  
[24] T. Xia, L. T. Xiao, M. Orrit, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 15724–15729.  
[25] H. F. Yuan, T. Xia, M. Plazanet, B. Deme, M. Orrit, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 041102.