

Für eine ideale Quelle nimmt daher die Koinzidenz-Funktion $g_2(\tau)$ bei einer Zeitdifferenz $\tau = 0$ den Wert Null an. Für Zeitdifferenzen, die der mittleren Lebensdauer des Anregungszustands entsprechen, steigt der Wert der Koinzidenz-Funktion an. Ein thermischer Strahler erreicht beispielsweise den Wert 2.

Bei realen Quellen geht man aufgrund der Quantenstatistik bereits für Werte von $g_2(0) < 0,5$ von Einzelphotonenemission aus. Für die Nanoröhrchen im Mikrobauteil lagen die Werte von $g_2(0)$ bei etwa 0,52 (Abb. 2). Die kurze Lebensdauer des emittierenden Zustands von etwa 100 ps und die zeitliche Auflösung der Messung von ungefähr 40 ps führen dazu, dass Photonen aus zwei eng aufeinanderfolgenden Anregungs-Emissions-Zyklen gleichzeitig nachgewiesen werden. Das erhöht den beobachteten Wert von $g_2(0)$, sodass der tatsächliche Wert deutlich unter 0,5 liegen dürfte und damit die nichtklassische Quantennatur des emittierten Lichts nachweist.

Warum sich die räumlich ausgedehnten quasi-eindimensionalen Kohlenstoff-Nanoröhrchen wie

Einzelphotonenquellen verhalten, ist noch nicht völlig klar. Eine mögliche Erklärung wäre eine außergewöhnlich effiziente Lokalisierung mobiler Anregungszustände (Exzitonen) durch einen einzelnen energetisch abgesenkten Zustand. Dieser könnte durch Störungen der Umgebung entstehen, und dann als Emitter agieren. Nach diesem Prinzip erfolgte die gezielte Dotierung von Nanoröhrchen, um nach optischer Anregung eine Einzelphotonen-Emission bei Raumtemperatur zu realisieren [8]. Im Fall der elektrischen Anregung könnten auch die besonders starken Korrelationseffekte der Ladungsträger dazu führen, dass ein einzelner emittierender Zustand übrig bleibt: Treten zwei Anregungszustände gleichzeitig auf, könnten sie sich gegenseitig auslöschen (Annihilation).

Die Mikrobauteile erreichen mit 10^{-4} Photonen pro Elektron bereits eine sehr gute Konversionseffizienz. Die zu erwartende Modulationsbandbreite liegt im GHz-Bereich und würde daher sehr hohe Taktraten eines zukünftigen Quantencomputers ermöglichen. Bisher wurden die Bauteile bei

5 K betrieben, weil die Detektoren supraleitend arbeiten und die emittierenden Anregungszustände in diesem Fall lokalisiert sind. Eine gezielte Dotierung könnte den Betrieb bei Raumtemperatur erlauben. Auch im klassischen Computerdesign dienen Kohlenstoff-Nanoröhrchen als elektrische Zuleitungen und Transistoren [9]. Eine direkte Kombination von klassischem und Quantencomputing basierend auf den gleichen Komponenten erscheint mit dem neuen Chip möglich.

Achim Hartschuh

- [1] P. Kok et al., Rev. Mod. Phys. **79**, 135 (2007)
- [2] H. Stolz, M. Kira und S. W. Koch, Physik Journal, Juni 2008, S. 37
- [3] W. Pfaff, Physik Journal, Februar 2016, S. 20
- [4] C. L. Salter et al., Nature **465**, 594 (2010)
- [5] N. Mizuochi et al., Nat. Photon. **6**, 299 (2012)
- [6] S. Khasminkaya et al., Nature Photon. (2016), doi: 10.1038/nphoton.2016.178
- [7] A. Högele et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 217401 (2008)
- [8] X. Ma et al., Nat. Nanotech. **10**, 671 (2015)
- [9] M. M. Shulaker et al., Nature **501**, 526 (2013)

■ Verblüffendes Wasser

Wassermoleküle in engen Kanälen von Beryll-Kristallen weisen Ordnung mit ferroelektrischem Verhalten auf.

Wasser ist zweifellos eine der wichtigsten und auch exotischsten Substanzen auf unserem Planeten. Die Vielzahl von Besonderheiten, die zuweilen als „Anomalien“ diskutiert werden, resultiert aus der speziellen Struktur des Wassermoleküls, insbesondere aus der Verteilung der elektrischen Ladungen. Diese Struktur bewirkt ein elektrisches Dipolmoment und führt im kondensierten Zustand zu einem perkolierenden, nahezu tetraedrischen Netzwerk aus Wasserstoffbrücken. Dieses entsteht durch die einzigartige Konstellation von zwei positiven und zwei – wenn auch verschmierten – negativen Ladungszentren pro Wassermolekül [1].

Ein einzelnes Wassermolekül ist in der Flüssigkeit trotz der starken Vernetzung durch Wasserstoffbrücken-Bindungen sehr beweglich. Die dielektrische Relaxationszeit beträgt für Wasser am Schmelzpunkt nur etwa 10^{-11} s und ist um sechs Größenordnungen kleiner als für Eis bei 0 °C. Diese Zeit ist ein Maß dafür, wie lange es dauert, bis sich ein Wassermolekül in einen neuen Bindungszustand innerhalb des Netzwerks umorientiert. Entscheidenden Einfluss auf die kurze Relaxationszeit der Flüssigkeit hat der höhere Gehalt an Netzwerk-Defekten gegenüber der im Eis weitgehend perfekten tetraedrischen Ordnung [2]. Auch die sehr große Konzentration von Möglichkeiten

für Wasserstoffbrücken (220 mol/l) spielt eine Rolle. Wenn sich infolge thermischer Fluktuationen Defekte bilden, findet ein betroffenes Wassermolekül durch Umorientieren rasch ein geeignetes Partnermolekül, um eine neue Bindung einzugehen [2, 3].

Zunächst überrascht die Tatsache, dass sich Wasser trotz seiner vergleichsweise starken Vernetzung und ausgeprägten Struktur aufgrund der zahlreichen verfügbaren Wasserstoffbrücken-Bindungspartner gegenüber anderen Flüssigkeiten durch eine hohe dynamische Flexibilität auszeichnet. Gleichermäßen erstaunlich ist es, dass die der Vernetzung entgegenwirkende Beeinflussung,

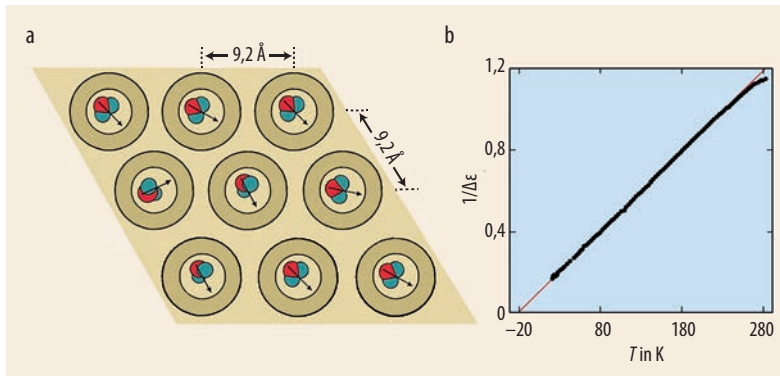


Abb. 1 Die hexagonal angeordneten Kanäle eines Beryll-Einkristalls sind mit Wassermolekülen gefüllt (a). Die Sauerstoffatome sind rot, die Wasserstoffatome türkis dargestellt. Die Pfeile markieren die Richtungen der elektrischen

Dipolmomente. Die dunklere Farbgebung kennzeichnet die Kanalstruktur des Kristalls. Das inverse dielektrische Inkrement $1/\Delta\epsilon$ über der Temperatur folgt dem Curie-Weiss-Gesetz (b, rote Linie).

nämlich die Trennung der Wassermoleküle voneinander und die Aufhebung der Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung, einen hohen Ordnungszustand hervorrufen kann. Wissenschaftler aus Russland, der Tschechischen Republik und aus Stuttgart haben jedoch kürzlich genau das nachgewiesen: Durch Einbringen von Wasser in enge Kanäle ausgewählter Einkristalle haben sie ein (beginnendes) ferroelektrisches Verhalten in der Wasserphase erzielt [4].

Die Wissenschaftler um B. P. Gorshunov knüpfen an theoretische Überlegungen zu möglicher ferroelektrischer Ordnung von Wasser in spezieller Umgebung sowie an erste experimentelle Hinweise auf ferroelektrisches Verhalten von Eis in supramolekularen Strukturen an [5]. Die Idee, die ihrer Arbeit zugrunde liegt, ist bestechend: Sie entfernen Wassermoleküle so weit voneinander, dass sich zwischen ihnen keine Wasserstoffbrücken mehr bilden können, die langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aber noch wirken. Die so voneinander getrennten Moleküle führen zu einer ferroelektrischen Ordnung.

Um diese Idee zu realisieren, nutzten die Wissenschaftler die relativ langen Kanäle in Richtung der hexagonalen *c*-Achse von Beryll-Kristallen. Da deren Durchmesser entlang der *c*-Achse variiert, werden Käfige mit einem Durchmesser von $5,1 \text{ \AA}$, die ein Wassermolekül aufnehmen können, durch Ver-

gungen voneinander getrennt, die nur etwa $2,8 \text{ \AA}$ breit sind (Abb. 1a). Die Analyse der in wässriger Umgebung gezogenen Beryll-Kristalle ergab eine Konzentration und Verteilung von Wassermolekülen, die aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ferroelektrisches Verhalten bis zu Temperaturen um 300 K erwarten ließ.

Der experimentelle Nachweis dieser ferroelektrischen Eigenschaften war durch temperaturabhängige Messungen der komplexen Dielektrizitätszahl $\epsilon(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$ über den breiten Frequenzbereich von $\nu = 1 \text{ Hz}$ bis $2,5 \text{ THz}$ möglich. Der Realteil der Dielektrizitätszahl ändert sich für wasserfreie Beryllkristalle kaum mit der Temperatur ($\epsilon'(1 \text{ Hz}) \approx 7,5$). Für wasserhaltige Kristalle weist er bei elektrischer Feldrichtung senkrecht zur kris-

tallographischen *c*-Achse Curie-Weiss-Verhalten auf (Abb. 1b) [6]:

$$\Delta\epsilon(T) = \epsilon'(1 \text{ Hz}, T) - \epsilon'(\infty) = C(T - T_0)^{-1}, T > T_C \quad (1)$$

Hier bezeichnet $\epsilon'(\infty)$ den weitgehend temperaturunabhängigen Anteil zur Dielektrizitätszahl, der hochfrequente Hintergrundbeiträge zusammenfasst, die beispielsweise durch die Kristalle vorhanden sind. C ist die Curie-Konstante, T_0 die Curie-Weiss-Temperatur und T_C die Curie-Temperatur. Ein weiterer Hinweis auf ferroelektrisches Verhalten folgt aus der tieffrequenten Resonanz im THz-Bereich des dielektrischen Spektrums, die sich zu T_0 hin verlangsamt (Abb. 2a). Diese relativ breite Resonanz ist der ferroelektrischen („soft“) Mode im Rahmen der Gitterdynamik-Theorie von Cochran zuzuordnen [6]. Die Ferroelektrizität bestimmter Kristalle geht darin auf Gitterschwingungen zurück. Gorshunov und Kollegen fanden, dass das von Cochran für solche Kristalle vorhergesagte Temperaturverhalten

$$\nu_0 \propto (T - T_0)^{1/2} \quad (2)$$

der Resonanzfrequenz der tieffrequenten Gitterschwingung auch für das Wasser-Beryll-System zutrifft (Abb. 2b). Das ist eine weitere Bestätigung für die ferroelektrische Ordnung des Wassers.

Die Ergebnisse belegen, dass für das grundlegende Verständnis der zahlreichen Besonderheiten

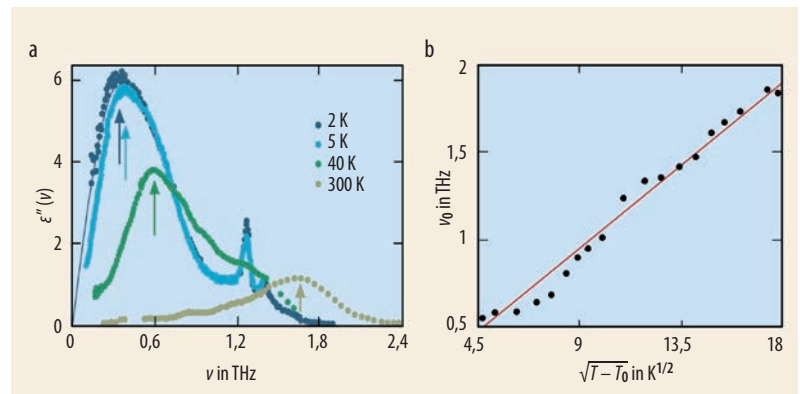


Abb. 2 Der negative Imaginärteil des dielektrischen Spektrums eines wasserhaltigen Beryll-Kristalls variiert mit der Temperatur (a). Pfeile markieren die Resonanzfrequenz ν_0 der tieffrequenten

ferroelektrischen Mode. Diese Frequenz ist gemäß der Cochran-Beziehung (rote Linie, b) proportional zur Wurzel aus $T - T_0$.

von Wasser nicht allein wesentlich ist, dass sich pro Molekül vier Wasserstoffbrücken bilden können. Auch die Kompaktheit des Moleküls spielt eine entscheidende Rolle. Ohne sie wäre die räumliche Anordnung, die für das ferroelektrische Verhalten erforderlich ist, nicht möglich. Weitere grundlegende Erkenntnisse über gefangenes Wasser sind durch gezielte

Manipulationen, z. B. die Änderung der Größe und Topologie der Kristallkäfige, zu erwarten [4]. Langfristig könnten diese Experimente zu einem tieferen Verständnis von Wasser in noch komplexeren Materialien, einschließlich biologischer Systeme, führen.

Udo Kaatze

- [1] N. Agmon, *Acc. Chem. Res.* **45**, 63 (2012)
- [2] F. Sciortino, A. Geiger und H. E. Stanley, *J. Chem. Phys.* **96**, 3857 (1992)
- [3] U. Kaatze, R. Behrends und R. Pottel, *J. Non-Cryst. Solids* **305**, 19 (2002)
- [4] B. P. Gorshunov et al., *Nature Comm.* (2016) DOI: 10.1038/ncomms12842
- [5] H.-X. Zhao et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 3481 (2011)
- [6] E. Fatuzzo und W. J. Merz, *Ferroelectricity*, North-Holland, Amsterdam (1967)

Dr. Udo Kaatze,
Universität Göttingen,
Friedrich-Hund-Platz 1,
37083 Göttingen

■ Irrfahrten der Atome

Mit Hilfe ultrakalter Atome gelang es, die nicht-ergodische Diffusion genauer zu ergründen.

Die Brownschen Zitterbewegungen [1] – oder allgemeiner zufällige Irrfahrten [2] – gehören zu den fundamentalsten Phänomenen in der Physik. Ihre theoretische Beschreibung stellt daher eine der tragenden Säulen der modernen Wissenschaft dar. Die Anwendung von zufälligen Prozessen umfasst alle wissenschaftlichen Disziplinen, darunter Finanzmathematik und Marktanalyse, Molekularbiologie und Ökologie. Der Grund für diese Allgegenwart liegt in ihrer Universalität [1]. Mikroskopische Details eines Prozesses, welche die Ausbreitung von Wanderern regeln, z. B. der Mechanismus, der zufällige Wanderer antreibt, die Verteilung der Wandergeschwindigkeit oder die Distanz, die ein Wanderer abdeckt, bevor er die Richtung seiner Bewegung verändert, sind nicht erforderlich, um die Ausbreitung auf großen Zeitskalen zu charakterisieren. Solange sich der Prozess als Irrfahrt mit einem endlichen zweiten Moment des Fluges beschreiben lässt, folgt die räumliche Verteilung der Wanderer nach langer Zeit der universellen Gauß-Funktion. Zur Festlegung des Ausbreitungsprozesses benötigen wir somit de facto nur einen Parameter: den Diffusionskoeffizienten.

Der Weg zum asymptotischen Gauß-Verhalten hängt jedoch von den mikroskopischen Details einer im Allgemeinen nichtlinearen Dynamik des Systems ab. Es kann tatsächlich sehr lange dauern, bevor der Prozess in diesem

asymptotischen Bereich ankommt. Diese Zeitdauer kann zum Beispiel davon abhängen, welche Form die Verteilung der Flüge besitzt. In diesem Sinne ergibt sich eine nicht-ergodische Phase – der Weg zum Gaußschen Bereich hängt also von der Anfangsverteilung einer Wolke von Wanderern ab [3]. Die konventionelle Theorie der Brownschen Bewegung deckt diese Stufe im Leben der Wanderer nicht ab. Daher ist die Beschreibung der Stufe besonders anspruchsvoll. Die detaillierte Analyse dieses eventuell lang andauernden transienten, nicht-ergodischen Bereichs ermög-

licht einen vertieften Einblick in die mikroskopische Maschinerie, die der zufälligen Ausbreitung zugrundeliegt. Sie lässt sich somit als Werkzeug einsetzen, um komplexe Mechanismen von sich zufällig ausbreitenden Objekten zu erkunden.

In jüngsten Arbeiten schlossen sich Experimentalphysiker aus Kaiserslautern und Theoretiker aus Erlangen zusammen, um diesen Bereich einer transienten, nicht-ergodischen Diffusion näher zu ergründen [4]. Anstelle von klassischen Brownschen Partikeln arbeiteten die Forscher mit ultrakalten Cäsiumatomen, die sie in

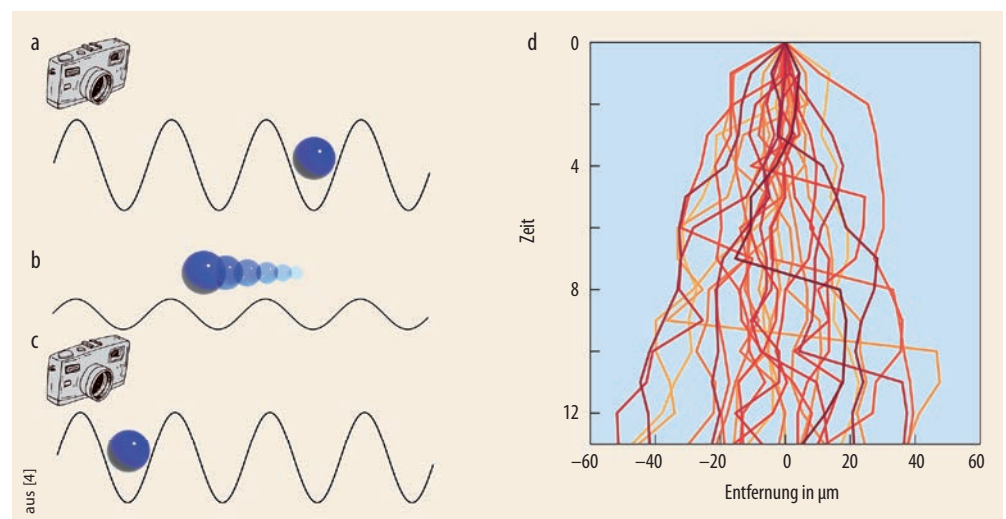


Abb. 1 Ein kaltes Cäsiumatom wird in einem tiefen periodischen, optischen Potential lokalisiert (a). Damit ist der quantenmechanische Tunneleffekt vollständig unterdrückt. Hochauflösende Fluoreszenzbildgebung dient dazu, die Position des Atoms aufzuzeichnen. Das Potential wird dann abgesenkt und das Atom zusätzlich mit nahezu resonantem Licht beleuchtet, um es schwach (kleine Dämpfung) an ein effektives „thermisches Wärmebad“ zu koppeln

(b). Nun kann das Atom mittels rauschinduzierter Sprünge die Potentialbarrieren überwinden. Nach einer festen „Flugzeit“ wird das Atom durch schnelles Erhöhen der Potentialtiefe wieder eingefroren (c). Dies ist ein einzelner Schritt der Zufallsbewegung. Die Verschiebung des Atoms wird aus zwei nachfolgenden Bildern berechnet. Typische experimentelle Trajektorien zeigen die Zufallsbewegung einzelner Atome nach vielen Schritten (d).