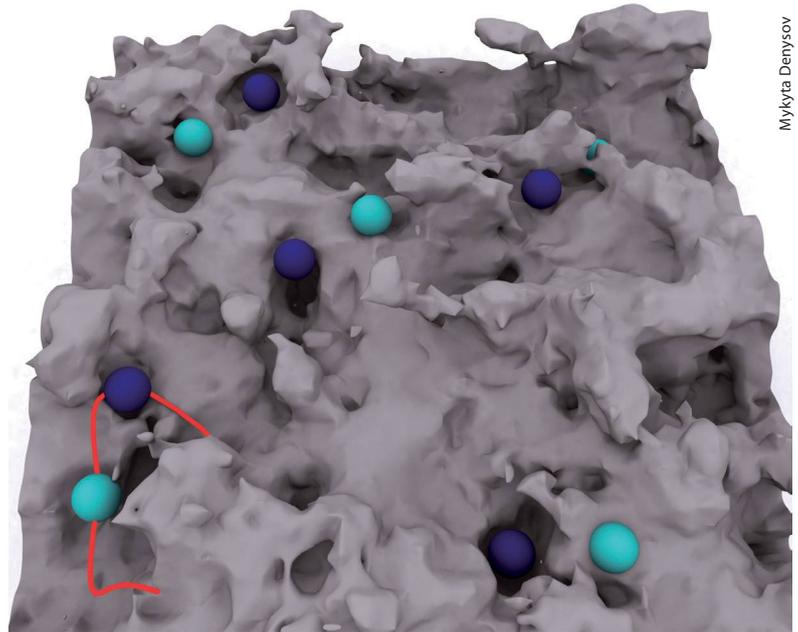


## Auf dem Prüfstand

Mit zwei gegensätzlichen experimentellen Techniken wurde das Konzept der Ergodenhypothese minutiös getestet.

Die statistische Physik stellt einen mächtigen Werkzeugkasten dar, der uns eine einheitliche Sicht auf das Verhalten vieler verschiedener Systeme liefert – vom kollektiven Sozialverhalten des Menschen bis hin zu Ensembles subatomarer Teilchen. Der statistische Physiker behandelt alle diese Systeme gleich, indem er sich jedes einzelne, ungeachtet seiner Komplexität, als Punkt in einem bestimmten Koordinatensystem oder Zustandsraum vorstellt und seine Zeitentwicklung als eine Bahnkurve in diesem Raum. Mit der Kenntnis dieser Bahnkurve ist es möglich, die Kenngrößen des Systems im Mittel zu berechnen, Korrelationen in der Systemdynamik zu finden und (manchmal) das Verhalten vorauszusagen. Um dieses Programm zu realisieren, gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder betrachtet man ein einzelnes System und verwendet entsprechend eine sehr lange Bahnkurve, um die relevanten Observablen zu berechnen. Alternativ ist es möglich, viele gleichwertige Systeme zu starten und die Zeitentwicklung des gesamten Ensembles zu verfolgen. Wenn sich ein sehr großes Ensemble eine Zeit lang entwickelt, wäre intuitiv zu vermuten, dass es letztlich einen bestimmten asymptotischen Zustand erreicht, in dem momentane Werte der relevanten Observablen über das Ensemble gemittelt nahezu konstant bleiben. Daher stellt sich unmittelbar die Frage, ob die Werte der Observablen, die wir aus dem ganzen Ensemble erhalten, die gleichen sind wie diejenigen, die wir aus der einzelnen Trajektorie erhalten haben. Falls die Antwort „Ja“ lautet, handelt es sich um ein ergodisches System.

Das Konzept der Ergodizität ist ein Eckpfeiler der statistischen Physik [1]. Sie ist Vorbedingung für viele Phänomene, wie die Relaxation ins Gleichgewicht und die lineare Antwort auf externe Störungen [2]. Jedoch sind nicht alle



Mykyra Denysov

Abb. 1 Mit einer schnellen Kamera ist es möglich, den Weg eines einzelnen Moleküls aufzunehmen, das in einer Schicht nanoporösem Glas umherwandert. Das liegt daran, dass die Moleküle (dunkelblaue Kugeln) wegen der Kontinuität

ihrer Bewegung und der kurzen Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern keine Möglichkeit haben, sich weit von ihrer alten Position (hellblaue Kugeln) zu entfernen.

Systeme von vornherein ergodisch. Diese Eigenschaft bedarf einiger Bedingungen. Insbesondere darf ein System das Gedächtnis über seinen früheren Zustand nicht lange behalten. Mit anderen Worten: Das System sollte eine kurze Korrelationszeit haben. Dabei ist es möglich, dass sich die Zeitkorrelationsfunktionen verschiedener Observablen unterscheiden, sodass ein System perfekt ergodisch in einer Observablen ist, jedoch nicht in einer anderen. Nach über einem Jahrhundert hat das Konzept der Ergodizität immer noch den Rang einer Hypothese und bleibt kontrovers. Dies beschäftigt einige Wissenschaftler so sehr, dass sie den Wunsch nach einer grunderneuerten statistischen Physik äußern – frei vom „Übel der Ergodizität“ [3].

Offensichtlich wäre jeglicher experimentelle Test der Ergodizität von großer Bedeutung – selbst für ein einziges System und unter bestimmten Bedingungen. Paradoxerweise gab es an dieser Front keine großen Fortschritte.

Besonders hinderlich für die experimentelle Herangehensweise ist die Tatsache, dass die notwendigen Bedingungen, um Ensemblewerte bzw. die zeitliche Entwicklung von einem einzelnen Teilchen zu messen, nicht konsistent sind. Um zum Beispiel die Diffusion eines Moleküls in einem porösen Medium mittels Single-Particle-Tracking zu studieren [4], sollte sichergestellt sein, dass die Signale von verschiedenen fluoreszierenden Molekülen klar voneinander zu unterscheiden sind. Dies bedarf sehr geringer Molekülkonzentrationen. Genau die gegensätzliche Bedingung einer hohen Molekülkonzentration muss erfüllt sein für die Anwendung der Kernspinresonanzspektroskopie [5] – die fortschrittlichste und genaueste Technik, um die zeitliche Entwicklung molekularer Ensembles zu studieren.

Dieses Problem wurde erst kürzlich im Stil des Gordischen Knotens gelöst: Um die Diffusion von Molekülen in nanoporösen Gläsern zu untersuchen, benutzten die Grup-

pen von Christoph Bräuchle an der LMU München und von Jörg Kärger an der Universität Leipzig unabhängig voneinander die gleiche Art von Farbstoffmolekülen, aber mit einer Molekülkonzentration, die sich um eine Größenordnung unterschied [6].

Die Gruppe von Christoph Bräuchle verfolgte spektroskopisch die individuelle Bewegung einzelner Moleküle. Durch Laserbestrahlung erschienen die fluoreszierenden Moleküle als helle Punkte im Sichtfeld eines hochauflösenden Mikroskops. Unter Verwendung schwach konzentrierter Farbstoffmoleküle und einer Kamera, die 250 Bilder pro Sekunde aufnehmen kann, waren die Münchner Wissenschaftler in der Lage, die Bahnen einzelner Moleküle aufzunehmen (Abb. 1). Anschließend berechneten sie die mittlere quadratische Verschiebung jeder Trajektorie und schätzten so die zeitgemittelten Diffusionskonstanten einiger Dutzend Moleküle ab.

Währenddessen nutzte die Leipziger Gruppe ihr Know-How über die Pulse-Field-Gradient-NMR-Methode, um die Diffusion eines Ensembles von Farbstoffmolekülen in einer ähnlichen Probe aus nano-

porösem Glas zu verfolgen – jedoch mit viel höherer Konzentration. Am Ende erhielten sie eine über das Ensemble gemittelte Diffusionskonstante. Der Vergleich zweier unabhängiger Ergebnisse zeigt, dass beide Diffusionskonstanten sehr gut übereinstimmen (Abb. 2). Also hat das System „Farbstoffmoleküle in einem nanoporösen Glas“ den Ergodizitätstest bestanden.

Die Bedeutung dieser gemeinsamen Funde bleibt jedoch nicht auf die Tatsache beschränkt, dass die beiden Gruppen in München und Leipzig zum ersten Mal die Ergodizität eines speziellen Systems nachgewiesen haben. Viel wichtiger ist, dass diese Experimente zwei bis dahin getrennte Welten von Diffusionsmessungen zusammen gebracht und somit einen vielversprechenden Weg für künftige Untersuchungen geebnet haben. Zwei unterschiedliche Wege können in das Gebiet jenseits der wohl bekannten normalen Diffusion führen: Vielleicht wäre es möglich, in einem porösen Material mit selbstähnlicher Porenstruktur ein Regime anomaler schneller Diffusion zu erhalten, so wie es mit Photonen in einer fraktalen Glasmatrix bereits gelang [7]. Der gegenteilige

Grenzwert anomaler, langsamer Subdiffusion folgt prinzipiell, wenn man den Effekt makromolekularer Ansammlung ausnutzt und somit ein System resultiert, das die Ergodizität theoretisch verletzt [8].

Sergey Denisov und Peter Hänggi

Dr. Sergey Denisov und Prof. Dr. Peter Hänggi, Institut für Physik, Universität Augsburg, Universitätsstr. 1, 86135 Augsburg

- [1] J. M. Ollangier, Ergodic Theory and Statistical Mechanics, Springer, Berlin (1985)
- [2] P. Hänggi und H. Thomas, Phys. Rep. **88**, 207 (1982)
- [3] L. Sklar, Physics and Chance, Cambridge University Press, Cambridge (1993)
- [4] M. U. Ried et al., Science **294**, 1929 (2001)
- [5] P. T. Callaghan, Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy, Clarendon Press, Oxford (2001)
- [6] F. Feil et al., Angew. Chem., DOI: 10.1002/ange.201105388
- [7] P. Barthelemy, J. Bertolotti und D. S. Wiersma, Nature **453**, 495 (2008)
- [8] A. Lubelski, I. M. Sokolov und J. Klafter, Phys. Rev. Lett. **100**, 250602 (2008)

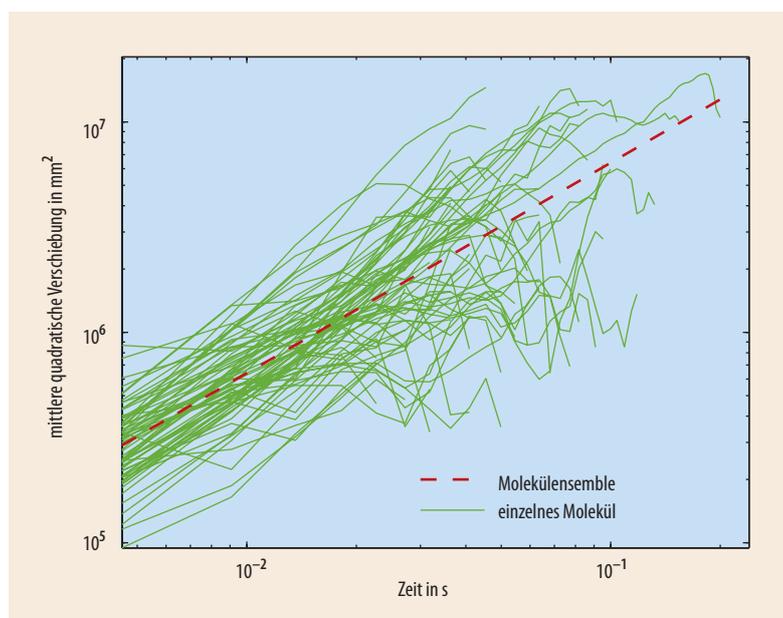


Abb. 2 Die grünen Linien zeigen den zeitlichen Verlauf der mittleren quadratischen Verschiebung von siebzig einzelnen Trajektorien, aufgenommen mittels Single-Molecule-Tracking. Die rot gestrichelte Linie entspricht dem linearen

Zeitverlauf des mittleren Verschiebungsquadrates mit der Diffusionskonstante einer hochkonzentrierten Lösung von Farbmolekülen unter Verwendung der NMR-Spektroskopie.