

Nobelpreise 1998

Nobelpreis für Chemie 1998

Der Chemienobelpreis wurde an Walter Kohn "für die Entwicklung der Methode der Dichtefunktionale" und an John Pople "für die Entwicklung von Rechenverfahren in der Quantenchemie" vergeben.



Walter Kohn, geboren am 9.3.1923 in Wien, mußte Österreich mit 15 Jahren verlassen, ist US-Staatsbürger. Seine akademische Karriere begann 1950 als Professor am Carnegie Institute of Technology in Pittsburgh und ließ ihn schließlich von 1979 bis 1984 als Direktor des Institut für Theoretische Physik an der University of California in Santa Barbara leiten, wo er nach seiner Emeritierung weiter aktiv ist.

John Pople wurde 1925 in England geboren und ist weiterhin englischer Staatsbürger. Nach seinem Doktorat aus Mathematik wurde er 1964 Professor für physikalische Chemie in Pittsburgh und 1986 (mit 61 Jahren) Professor für Chemie an der Northwestern University in Evanston (Illinois).



Warum wird der Nobelpreis für Chemie einem Physiker und einem Mathematiker verliehen?

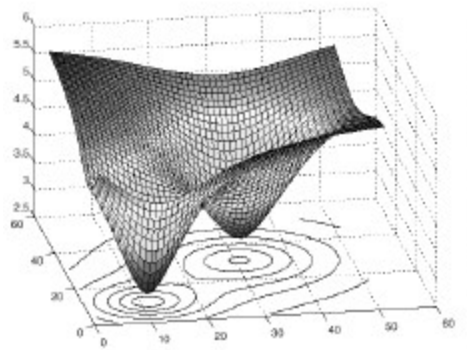
Bekanntlich liegt die Quantentheorie der Chemie zu Grunde. Im Bereich der Atome und Moleküle sind relativistische Effekte unwichtig und damit ist die nichtrelativistische Quantentheorie jene Theorie, die anwendbar sein sollte. Die Kräfte - elektromagnetische Wechselwirkung zwischen Elektronen und positiven Kernen - sind bekannt, was verhindert die Anwendung? Aber schon in der klassischen Mechanik stößt man auf große Schwierigkeit, wenn man statt eines reinen Zweikörperproblems (z.B. Das idealisierte System Erde-Sonne) ein Vielkörperproblem (unter Einschluß aller Planeten und Monde mit ihren wechselseitigen Kräften) behandeln möchte. Für die Quantenmechanik sagt Dirac 1929: "Die für die mathematische Beschreibung großer Teile der Physik und der gesamten Chemie fundamentalen Gesetze sind ... vollständig bekannt. Die Schwierigkeit besteht lediglich darin, daß die exakte Anwendung dieser Gesetze zu Gleichungen führt, die aufgrund ihrer Komplexität nicht lösbar sind."

Eine exakte Lösung des quantenmechanischen Problems der Bindung von Vielelektronensystemen ist sicher nicht möglich, Näherungsmethoden wurden jedoch frühzeitig entwickelt, die jedoch für die Praxis lange zu ungenau blieben. Eine dieser Näherungsmethoden ist die Hartree-Fock-Methode, nach der die Wellenfunktion eines Vielelektronensystems (z.B. Uranatom) durch ein antisymmetrisiertes Produkt von 1-Elektronen-Funktionen, den Orbitalen, ersetzt wird, wodurch das Pauliprinzip befriedigt wird. Darauf baut dann eine Störungsrechnung auf, indem Korrekturen zu den Orbitalen näherungsweise berechnet werden. In der Thomas-Fermi-Näherung wird hingegen versucht, statt mit der komplexen Wellenfunktion

mit der viel einfacheren reellen Elektronendichte zu arbeiten. Die Näherungen waren zu grob, um für die Chemiker von Wert zu sein und sie betrachteten die Quantenchemie noch um 1970 als eher vergebliche Bemühung.

Seit den Fünfzigerjahren beschäftigte sich Pople (allein und zusammen mit Kollegen) mit der Theorie der Valenzelektronen und der Hartree-Fock-Methode. Die Molekülorbitale werden nach einem Satz von Basisfunktionen entwickelt (analog zu einer Fourierzerlegung eines Klages in Grund- und Obertöne), die als Gaußsche Glockenkurven an den einzelnen Atomen eines Moleküls definiert sind. Die Berechnung des Energieminimums eines Orbitals führt auf ein (unendlich dimensionales) System von linearen Gleichungen, das näherungsweise gelöst werden kann. Doch vor der Lösung des Gleichungssystems steht die Berechnung der zahlreichen Matrixelemente, die als mehrdimensionale Integrale des Energieoperators und der Basisfunktionen zu berechnen sind. Pople fand einen Weg, die Rechenzeit drastisch zu reduzieren, doch war er damit noch weit vom Ziel.

Das wichtigste Merkmal eines Moleküls ist seine Struktur, also seine Bindungslängen und -winkel. Der Gleichgewichtszustand eines Moleküls ist jener, in dem die geometrischen Parameter zu einem Minimum der Gesamtenergie des Moleküls führen. In der Abbildung ist in einem Modell die Energie als Funktion von zwei geometrischen Parametern dargestellt mit zwei durch eine Energieschwelle getrennten stabilen Gleichgewichtslagen.



Energiefläche einer hypothetischen chemischen Reaktion mit zwei Gleichgewichtszuständen.

Um auf solchen Flächen effizient Minima zu suchen, muß man sowohl Gradienten als auch zweite Ableitungen berechnen. Pople fand eine Möglichkeit, diese aufwendigen Berechnungen zu beschleunigen und packte all sein Können in ein Computerprogramm, GAUSSIAN, das seit 1970 zunächst frei erhältlich war, heute vermarktet wird. Doch noch betrug der Fehler in der Energie etwa 1% und war für die Chemiker nicht klein genug. Er kam dadurch zustande, daß die gegenseitige Beeinflussung der Elektronen nur approximativ berücksichtigt wurde. Pople trug dem durch Verfeinerung der Störungsrechnung bis zur vierten Ordnung Rechnung, was in sein Programm einfloß.

Was war nun der Beitrag von W. Kohn? Er belebte die Thomas-Fermi-Theorie wieder. Zunächst war er vor 35 Jahren am Beweis eines Satzes beteiligt, nach dem das effektive Ein-

Elektronen-Potential durch die exakte Elektronendichte des Grundzustands eindeutig bestimmt ist. Kurz darauf konnte er die Existenz einer exakten Methode a la Thomas-Fermi beweisen und ein Variationsverfahren angeben, das zur Lösung führt. Es bedurfte noch langer Verfeinerung der Methode, bis im Jahr 1992 die Kohnsche Methode Einzug in das Programm GAUSSIAN hielt. Damit wurde GAUSSIAN genau genug, um Systeme aus mehreren hundert Atomen zu behandeln.

Quantenchemie ist heute imstande, Vorhersagen zu treffen über:

- Gleichgewichtsstrukturen von Molekülen und über Reaktionswege,
- Molekulare Eigenschaften,
- Spektroskopie von NMR bis Röntgen,
- Reaktionsmechanismen,
- Intermolekulare Wechselwirkungen, woraus Potentiale für das Studium von Makromolekülen, Kristallstruktur, etc. abgeleitet werden können.

Quantenchemie wird nun in praktisch allen Bereichen der Chemie angewandt, wenn es um den inneren Aufbau der Materie geht.

Nobelpreis für Medizin und Physiologie 1998

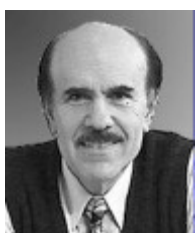
Stickoxid als Signalsubstanz in den Herzerarterien

Robert Furchgott, emeritierter Pharmakologe an der State University of New York, Ferid Murad von der University of Texas in Houston und Louis Ignarro (University of California, Los Angeles) teilen sich den Nobelpreis für die Entdeckung des "Stickoxids als Signalmolekül in den Herzkranzgefäßen".



Murad entdeckte 1977, daß Nitroglycerin und verwandte gefäßentspannende Substanzen zur Freisetzung von NO führen, das die glatten Muskelzellen entspannen läßt.

Furchgott untersuchte, warum der Einfluß von Medikamenten auf Blutgefäße zu widersprüchlichen Resultaten führt. Er fand 1980, daß nur ein intaktes Endothel die Blutgefäße "richtig" reagieren läßt. Er schloß aus seinen Ergebnissen, daß das Endothel eine Signalsubstanz erzeugt, die zur Entspannung der glatten Muskelzellen führt.



Ignarro konnte 1986 zeigen, daß die von Furchgott vermutete Substanz NO ist. Als er und Furchgott ihre Ergebnisse auf einer Konferenz 1986 vortrugen, lösten sie damit weltweit eine Lawine an Forschungsarbeiten aus.

NO schützt das Herz, regt das Gehirn an, tötet Bakterien, usw. Überraschend ist die Wirkung von NO besonders deshalb, da es innerhalb von 10 Sekunden zu Nitrat und Nitrit umgewandelt wird. Wenn es allerdings im Endothel, der inneren Auskleidung der Arterien, produziert wird, diffundiert es rasch durch die Zellwand in die Muskelzellen und führt zur Entspannung der Arterien. Dadurch kontrolliert NO den Blutdruck.

Wenn NO in Nervenzellen gebildet wird, breitet es sich schnell in alle Richtungen aus und aktiviert die Zellen der Umgebung. In weißen Blutkörperchen kann NO in großen Mengen produziert werden, wodurch Bakterien vergiftet werden.

Die Rolle von NO in der Medizin ist vielfältig. Neben positiven Effekten tritt bei bakteriellen Infektionen NO in einer gefährlichen Rolle auf: Infektionen können zu Sepsis und Kreislaufchock führen. Weiße Blutkörperchen produzieren als Reaktion auf die Anwesenheit von Bakterien NO im Übermaß, wodurch der Blutdruck weiter gesenkt wird.

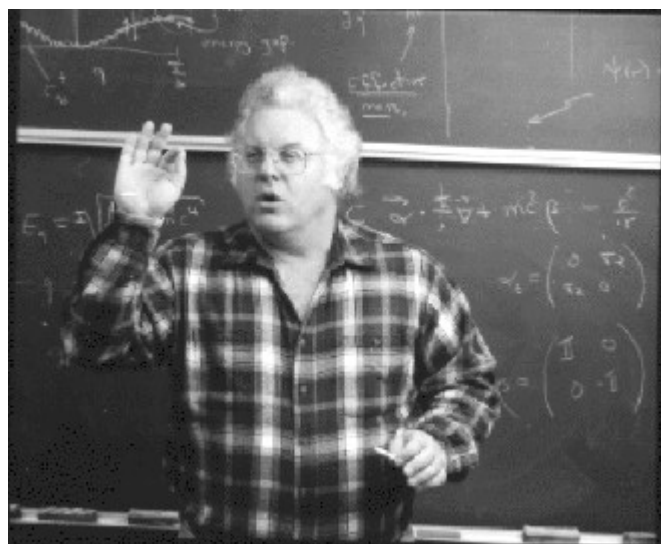
Nitroglycerin war als Dynamit die Quelle des Reichtums von Alfred Nobel. Seit 100 Jahren wußte man, daß Nitroglycerin bei Herzbeschwerden Erleichterung schafft - und doch brauchte es 100 Jahre, bis aufgeklärt war, daß Nitroglycerin zur Ausschüttung von NO führt.

Quelle: Pressemitteilung der Nobel-Stiftung. Im World Wide Web zu lesen unter: <http://www.nobel.se>. Es findet sich auch eine Reihe von Bildern zur Wirkungsweise von Nitroglycerin und Stickoxid, sowie eine Animation.

Nobelpreis für Physik 1998

Elektronen sorgen für Überraschungen

"Für die Entdeckung eines neuartigen Quantenfluids mit gebrochenzahligen geladenen Anregungen" in starken Magnetfeldern erhielten Robert Laughlin (Universität Stanford), Horst Störmer (aus Stuttgart gebürtig und nun nach langer Tätigkeit in den Bell Labs an der Columbia University, New York) und Daniel Tsui (Universität Princeton) den diesjährigen Nobelpreis für Physik.

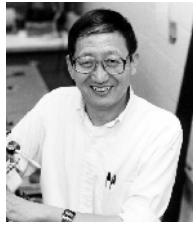


Robert B. Laughlin an der Tafel

Störmer und Tsui machten ihre Entdeckung im Jahr 1982 bei einem Experiment, in dem sie bei äußerst reinen Halbleiterproben den Halleffekt bei tiefen Temperaturen und in einem extrem starken Magnetfeld maßen. Im Jahr darauf schlug Laughlin eine Erklärung für ihre Resultate vor, die heute die anerkannte Theorie ist.



Horst Störmer



Daniel Tsui

Als Student hatte Edwin Hall 1879 den später nach ihm benannten Effekt entdeckt. Als er die Stromleitung durch eine dünne Goldplatte im Magnetfeld untersuchte, fand er, daß senkrecht zum Magnetfeld und senkrecht zum Strom eine Spannung entsteht, die dem angelegten Magnetfeld proportional ist. Neben Anwendungen in der Meßtechnik bietet der Halleffekt auch die Möglichkeit, die Natur der Ladungsträger (z.B. ob der elektrische Strom von Elektronen oder Löchern getragen wird) in Halbleitern zu studieren.

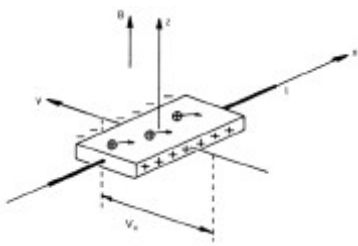


Abb. 1: Die angelegte Spannung V führt zu einem Strom I durch den (Halb-) Leiter in positiver x -Richtung. Als normalen ohmschen Widerstand definiert man V/I . Ein Magnetfeld in positiver z -Richtung lenkt wegen der Lorentzkraft positive Ladungsträger (Löcher) in die negative y -Richtung (Elektronen in die positive y -Richtung) ab. Es folgt eine Hallspannung V_H und ein Hallwiderstand V_H/I in y -Richtung.

Gegen Ende der Siebzigerjahre wurden mit der Verfeinerung der Molekularstrahlepitaxie zur Herstellung von Bauelementen (insbes. Prozessoren) immer störstellenärmere in Schichten aufgebaute Halbleiter hergestellt. In den Schichten bewegen sich die Ladungsträger faktisch nur in 2 Dimensionen, sie bilden ein zweidimensionales Elektronengas. Als 1980 Klaus von Klitzing den Hallwiderstand einer Probe in Abhängigkeit von der Feldstärke maß, entdeckte er, daß der Hallwiderstand nicht linear mit der Feldstärke abnimmt, sondern in Stufen, die durch Naturkonstanten in der Form von h/e^2 gegeben sind. Der Hallwiderstand ist "quantisiert". Im Bereich des quantisierten Hallwiderstands verschwindet der ohmsche Widerstand und die Probe wird gewissermaßen supraleitend. Für die Entdeckung des ganzzahligen Quanten-Halleffekts erhielt von Klitzing 1985 den Nobelpreis.

Von Klitzings Quanten-Halleffekt läßt sich folgendermaßen erklären: Die Elektronen bewegen sich im Magnetfeld in Kreisbahnen, deren Radien durch die magnetische Feldstärke bestimmt sind. Die Stufen sagen uns, wieviele dieser Kreisbahnen mit Elektronen besetzt sind. Der Füllfaktor (in Abb. 2 mit i bezeichnet) ist definiert als Quotient von Anzahl der Elektronen in einer solchen Kreisbahn zu Anzahl der Quanten

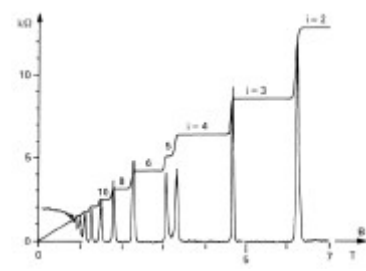


Abb. 2: Der Hallwiderstand zeigt bei hohen Magnetfeldern (über 1 Tesla) eine Stufenstruktur. Die Stufenhöhe ist gegeben durch die Konstante h/e^2 (entspricht etwa 25 kiloOhm) geteilt durch eine ganze Zahl i . Der ohmsche Widerstand (untere Kurve, mit Spitzen) ist in den Plateaus Null. Die Größe $h/4e^2 = 1$ klitzing wird als neue Einheit des Widerstands definiert.

des magnetischen Flusses: $N_\phi = \Phi/\Phi_0$ (Φ der magnetische Fluß, $\Phi_0 = h/e$ die Größe des Flußquants). Bei ganzzahligem i füllen die Elektronen eine Anzahl solcher Kreisbahnen vollständig. Verschiedene Zustände sind durch Energielücken getrennt. Die Lücke beträgt typischerweise etwa $1/100$ eV (entsprechend einer Temperatur von etwa 100 Kelvin).

1982 untersuchten Störmer und Tsui im Bell Lab besonders reine Galliumarsenidproben mit Schichtstruktur. Ihre Entdeckung machten sie bei Feldstärke von etwa 20 Tesla. Sie fanden Plateaus im Hallwiderstand, die einem gebrochenzahligen Füllfaktor entsprechen, z.B. $1/3$ und $2/3$. Wenn man die Erklärung des normalen Quantenhalfeffekts übernahm, mußten "Quasiteilchen" mit drittelzahliger Ladung auftreten. Vermutet wurde von den Entdeckern, daß kollektive Phänomene, also eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine Rolle spielen müßten.

Damals arbeitete auch Robert B. Laughlin am Ball Lab (im Zuge der Aufspaltung von AT&T in kleine Teilbereiche zur Erhöhung des Profits ging das traditionsreiche Labor, aus dem zahlreiche Nobelpreisträger stammen, an Lucent Technologies). Er fand eine Erklärung mit einem genial einfachen Ansatz, der die Korrelation sämtlicher beteiligter Elektronen und das Pauliprinzip berücksichtigte. Dabei und mit verfeinerten Methoden zeigte sich, daß gebrochenzahlige Füllfaktoren Zuständen entsprechen, die durch eine Energielücke vom Grundzustand und von einander getrennt sind (wodurch wieder supraleitende Eigenschaften impliziert werden) und Quasiteilchen mit gebrochenzahliger Ladung darstellen. Elektronen verbinden sich mit beispielsweise 3 Flußquanten zu einem Quasiteilchen, das sich wie ein Boson verhält. Die Bosonen können bei niedriger Temperatur (Gesamtenergie) kondensieren (was Elektronen als Fermionen nicht können - bei der gewöhnlichen Supraleitung bilden zunächst zwei Elektronen mit entgegengesetztem Impuls ein "Cooper-Paar", das ganzzahligen Spin hat und sich wie ein Boson verhält; bei tiefen Temperaturen können die Bosonen kondensieren und bilden eine "Quantenflüssigkeit", die supraleitend ist).

In den Jahren seither wurden zahlreiche neue Details gefunden, etwa daß sich Zustände mit $i = 1/2$ oder $1/4$ wie fermionische Quantenflüssigkeiten verhalten und von jenen mit $i = 1/3$ und anderen ungeradzahligen Brüchen fundamental unterscheiden.

Der fraktionale Halleffekt bietet also tiefe Einblicke in das Verhalten von Materie unter extremen Bedingungen - sozusagen "Quantenphysik pur".