

**Chemistry and Structure at Interfaces: New Laser and Optical Techniques.** Herausgegeben von R. B. Hall und A. B. Ellis. VCH Publishers, Deerfield Beach 1986. XIV, 351 S., geb. DM 175.00. – ISBN 0-89573-311-0

Die Entwicklung von Lasern und die Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung haben enorme Auswirkungen auf allen Gebieten gehabt, in denen elektronische Anregung als Auslöser oder Indikator für physikalische oder chemische Prozesse benutzt werden kann. Der vorliegende Band wurde durch ein dreitägiges Symposium der American Chemical Society im März 1983 zum Thema „Photoprocesses at Solid Surfaces“ angeregt. Das Buch enthält sechs Referate dieses Symposiums, die von den Autoren auf den Stand von Mitte 1985 gebracht worden sind.

Der relativ kurze Beitrag „Examination of the Gas-Solid and Metal-Support Interfaces in Supported Catalysts by Near Edge X-Ray Absorption Spectroscopy“ von J. A. Horsley und F. W. Lytle (23 Seiten) behandelt im wesentlichen Ergebnisse, die mit Hilfe von Synchrotronstrahlung an kleinen Platin-, Iridium- und Rhodiumclustern gewonnen worden sind. Im Vordergrund der Interpretation steht die Rolle der d-Elektronen in solchen Clustern für die Wechselwirkung mit Adsorbaten.

Im folgenden Beitrag „Final-State-Resolved Studies of Molecule-Surface Interactions“ beschreiben D. S. King und R. R. Cavanagh auf 59 Seiten eine sehr aufwendige, aber überaus instruktive Technik, mit der man Einblick in die Energieverteilung über die verschiedenen Moden eines Moleküls nach Wechselwirkung mit einer Oberfläche erhalten kann. Dazu wird entweder die Fluoreszenz der Moleküle nach selektiver Anregung mit Lasern ausgenutzt oder die resonante, auf die Absorption des Moleküls abgestimmte ein- oder mehrstufige Ionisation. Als Modellmolekül wurde bisher ganz überwiegend NO benutzt, dessen spektroskopisches Verhalten besonders gut bekannt ist. In dem Artikel werden Versuche über die Energieverteilung nach thermischer Desorption oder nach Streuung eines Molekularstrahls an Einkristalloberflächen beschrieben.

R. B. Hall und S. J. Bares diskutieren in ihrem Beitrag „Pulsed-Laser-Induced Desorption Studies of the Kinetics of Surface Reactions“ (65 S.) ausschließlich die Desorption von adsorbierten Molekülen durch thermische Aufheizung der Unterlage. Mit einem Laserstrahl läßt sich die Aufheizung auf einen sehr engen Raum beschränken, so daß damit Oberflächen abgetastet und der Ablauf von chemischen Reaktionen während eines langsamen Aufheißvorganges verfolgt werden können. Außerdem läßt sich mit dieser Methode durch wiederholte Einstrahlung auf einen kleinen Flächenausschnitt die Nachlieferung durch Oberflächendiffusion erfassen.

Prozesse zweiter Ordnung in der nicht-linearen Optik sind an Grenzflächen infolge der Asymmetrie erlaubt. Im Beitrag „Applications of Optical Second-Harmonic Generation to Surface Science“ von Y. R. Shen (56 S.) werden einige Beispiele dafür gegeben, wie dieser Prozeß zur Untersuchung adsorbierter Moleküle insbesondere hinsichtlich ihrer Orientierung ausgenutzt werden kann. Da dieser Effekt von der lokalen Feldstärke in der Oberfläche abhängt, kann er zu deren Messung benutzt werden, was für den im folgenden Beitrag diskutierten SERS-Effekt wichtig ist.

Der oberflächenverstärkte Raman-Effekt (SERS) ist schon sehr häufig Gegenstand zusammenfassender Darstellung gewesen. D. A. Weitz, M. Moskovits und J. A. Creighton vertreten in ihrem Artikel „Surface-Enhanced

Raman Spectroscopy with Emphasis on Liquid-Solid Interfaces“ (51 S.) die Ansicht, daß nur die elektromagnetische Verstärkung durch die Resonanzphänomene in kleinen Partikeln oder an aufgerauhten Oberflächen dieses Phänomen verursacht, was jedoch sehr umstritten ist. Es gibt viele Anzeichen dafür, daß die besonders hohen Verstärkungsfaktoren von  $10^5$ – $10^6$  erst durch einen Beitrag spezifischer chemischer Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat zustande kommen. Wichtig ist vor allem die Anwendung dieses Effektes zur Untersuchung praktisch interessanter Fragen, die kurz diskutiert werden. Ein Beispiel ist die Adsorption an kleinen Katalysatorpartikeln.

Die Lumineszenz von Halbleitern, entweder nach Anregung durch Lichtabsorption oder durch Injektion von Minoritäten, stammt aus dem Volumen. Sie ist hinsichtlich ihrer Intensität aber insofern oberflächenempfindlich, als die strahlungslose Oberflächenkombination die Ausbeute ganz wesentlich bestimmt. A. B. Ellis beschreibt in seinem Beitrag „Luminescent Properties of Semiconductor Electrodes“ die experimentellen Voraussetzungen und die Modellvorstellungen zur Analyse der Phänomene, die an Halbleiterelektroden auftreten (100 S.). Das Interesse an solchen Experimenten besteht vor allem in einer Prüfung von Halbleitern für Zwecke der Energiewandlung, da die Ausbeute in photoelektrochemischen Zellen sehr wesentlich durch die Oberflächenrekombination begrenzt wird.

Alle diese Beiträge geben interessante Anregungen für die Nutzung von Lasern und anderen optischen Techniken zur Charakterisierung von Grenzflächen. Die vorgestellten Methoden befinden sich noch in der Entwicklung, haben aber ohne Zweifel ein großes Zukunftspotential.

Heinz Gerischer [NB 812]

Fritz-Haber-Institut  
der Max-Planck-Gesellschaft

**Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds.** Von B. Giese, Pergamon Press, Oxford 1986. XIII, 294 S., Paperback \$ 25.00. – ISBN 0-08-032494-0

In den letzten zehn Jahren hat die Organische Chemie freier Radikale eine bemerkenswerte Metamorphose durchgemacht. Aus einem eher prosaischen Gebiet, das – sieht man einmal von der Polymerchemie ab – für die Bildung von C–C-Bindungen von nur beschränktem Nutzen war, wurde eines, das für Synthesen enorm wichtig ist. Es gibt heute chemo-, regio- und stereoselektive Synthesen, die über Radikale laufen, und dies hat selbst die optimistischsten Erwartungen der Pioniere auf diesem Gebiet weit übertroffen. Professor Giese – einer derjenigen, die entscheidend zu dieser Entwicklung beigetragen haben – gibt einen mit Beispielen aus der neuen Literatur illustrierten Abriss der mechanistischen Basis und der Anwendungsmöglichkeiten der Synthesemethoden mit freien Radikalen.

Das Buch beginnt mit einer kurzen Einführung, in der der Autor zu Recht die Verdienste derjenigen Physikoorganiker würdigt, deren kinetische und mechanistische Untersuchungen die sichere Basis für die große Fülle synthetisch nützlicher Methoden schufen. Das Kernstück des Buches sind die nächsten vier langen Kapitel, von denen jedes eine größere Thematik abhandelt und in mehrere kleinere Abschnitte unterteilt ist.

Im ersten dieser Kapitel (Grundprinzipien) behandeln die Unterkapitel die generellen Aspekte der Synthesen mit