

mung von Reaktionsenergetiken und Reaktionspfaden abgeschlossen.

Das Buch wendet sich an Wissenschaftler, welche auf dem Gebiet der Oberflächenchemie oder der heterogenen Katalyse tätig sind. Die einzelnen Kapitel sind zwar im wesentlichen theoretischer Natur, aber die Darstellung des Stoffes ist auch für einen Nichttheoretiker verständlich. Somit kann dieses Buch auch Studenten höherer Semester zur Lektüre empfohlen werden. Viele Tabellen mit experimentellen und berechneten energetischen Daten für verschiedene Adsorbate auf diversen Metallsubstraten geben diesem Buch auch als Nachschlagewerk einen gewissen Wert. Kritisch ist anzumerken, daß inhaltliche Überschneidungen einzelner Kapitel auftreten und daß einige Kapitel sich zu sehr auf die Anwendung des BOC-Formalismus konzentrieren. Im Vorwort betont der Herausgeber, daß für zukünftige Fortschritte das gegenseitige Verstehen von Theoretikern und Experimentatoren von entscheidender Bedeutung sein wird. In diesem Sinne ist das vorliegende Buch ein durchaus begrüßenswerter Beitrag.

Helmut Kühlenbeck

Institut für Physikalische Chemie 1
der Universität Bochum

Physical Chemistry. Von *R. A. Alberty* und *R. J. Silbey*. Wiley, Chichester, 1992. XIII, 898 S., Broschur 19.95 £, 35.95 \$. – ISBN 0-471-55220-8

Die Ursprünge dieses bekannten Lehrbuchs über Physikalische Chemie gehen 79 Jahre zurück auf ein Buch mit dem Titel „*Outlines of Physical Chemistry*“, das 1913 von F. Getman verfaßt wurde. Der Titel des Buches wurde 1955 geändert in „*Physical Chemistry*“, als R. Alberty als Coautor zusammen mit F. Daniels das Buch überarbeitete. Für die neue Ausgabe wird die Verantwortung zwischen R. J. Silbey und R. A. Alberty aufgeteilt.

Wie frühere Ausgaben ist das Buch in vier Teile gegliedert. Der Teil über Thermodynamik behandelt am Anfang die Umwandlung der verschiedenen Energieformen und die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften, die damit verbunden sind (1. Hauptsatz der Thermodynamik). Auf der Grundlage des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik und der Definition der Entropie wird die natürliche Richtung von physikalischen Prozessen untersucht und die Frage beantwortet, ob ein Prozeß abläuft oder nicht. Dies führt zur Definition der Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion mit ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Konzentration. Das Prinzip des chemischen Gleichgewichts wird dann übertragen auf das Gleichgewicht zwischen mehreren Phasen, auf elektrochemische Zellen und auf biochemische Reaktionen.

Der zweite Teil des Buches führt die grundlegenden Ideen der Quantenmechanik ein und wendet sie auf Atome und Moleküle an, um deren spektroskopische Eigenschaften abzuleiten und um die Natur der chemischen Bindung zu verstehen. Für Atome und kleine Moleküle werden Methoden zur Berechnung ihrer Energiezustände und Geometrie ausführlich diskutiert. Die Symmetrie wird als Konzept eingeführt, um diese Rechnungen für größere Moleküle zu vereinfachen. Spektroskopische Techniken von der NMR-Spektroskopie bis zur UV-Spektroskopie werden ausführlich beschrieben. Diese Techniken werden dann angewendet, um Atome und Moleküle zu identifizieren und um Informationen über ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erhalten. Die Bedeutung der Entwicklung des Lasers

für die Atom- und Molekülspektroskopie wird erläutert, und der wachsenden Bedeutung der NMR-Spektroskopie wird durch ein separates Kapitel Rechnung getragen.

Im Abschnitt über statistische Mechanik und Kinetik werden die Daten aus quantenmechanischen Rechnungen und spektroskopischen Messungen zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von einfachen Systemen verwendet. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen werden miteinbezogen, um diese Methode auf verdichtete Gase, Flüssigkeiten und Festkörper zu übertragen. Gaskinetische Theorien dienen dem Verständnis der Transporteigenschaften von Gasen und des Ablaufs von chemischen Reaktionen in der Gasphase. Nach der Betrachtung von komplexen Mechanismen in chemischen Reaktionen werden die Potentialfläche und die Theorie des Übergangszustands eingeführt. Photochemische Methoden, um sehr reaktive Atome und Moleküle zu erzeugen und zu untersuchen, werden ausführlich beschrieben. Schließlich werden die Grundlagen der chemischen Kinetik auf die flüssige Phase übertragen, wo Viskosität, Diffusion und der elektrische Transport von Ionen miteinbezogen werden müssen.

Der letzte Teil über makroskopische und mikroskopische Strukturen behandelt Makromoleküle mit einer Molmasse von 10^4 bis 10^5 g mol^{-1} . Die Röntgenstrahlbeugung wird als Methode zur Untersuchung der Struktur von Festkörpern vorgestellt. Die elektrische Leitfähigkeit mit ihrer Abhängigkeit von Kristalleigenschaften wird verwendet, um die Modellvorstellung des Halbleiters einzuführen. Ein eigenes Kapitel ist den Prozessen gewidmet, die zwischen der Gasphase und Festkörpern ablaufen, um katalysierte Reaktionen erklären zu können.

Das Buch endet mit einem Anhang, der nützliche Daten enthält über physikalische Größen und Einheiten, Werte physikalischer Konstanten, thermodynamische Tabellen, mathematische Formeln und Symbole für physikalische Größen und deren SI-Einheiten. Im ganzen Buch wird großer Wert auf die Wahl der richtigen Einheiten für die Messung und Interpretation physikalischer Größen gelegt.

Im Vergleich zu früheren Ausgaben wurde einiges verändert und verbessert: Der Abschnitt über den 2. Hauptsatz der Thermodynamik wurde vollständig überarbeitet. Sehr früh wird eine thermodynamische Temperaturskala eingeführt, und der 2. Hauptsatz wird aus dem Clausius-Theorem abgeleitet. Im allgemeinen wird mehr Wert auf das Verständnis der Entropie gelegt und auf die Lösung von Problemen im Zusammenhang mit dem chemischen Gleichgewicht. Der Unterschied zwischen extensiven und intensiven Größen wurde klarer herausgearbeitet, indem für molekulare Größen eine eigene Nomenklatur verwendet wird. Im Teil über Quantenmechanik und Spektroskopie werden lineare Operatoren früher eingeführt und öfter verwendet. Im ganzen Abschnitt werden quantenmechanische Prinzipien zur Ableitung spektroskopischer Eigenschaften und molekularer Parameter angewendet. Im Teil über statistische Mechanik wird die Maxwell-Boltzmann-Verteilung gleich zu Beginn eingeführt. Die thermodynamischen Eigenschaften des idealen Gases lassen sich so auf einfache Weise ableiten. Die theoretischen Modelle der Kinetik wurden mit dem Kapitel über Photochemie verbunden und bilden eine abgeschlossene Einheit. Die photochemische Zersetzung der stratosphärischen Ozonschicht und die Bedeutung von ultrakurzen Laserpulsen für das Verständnis des Übergangszustands werden ausführlich in besonderen Kapiteln besprochen. Im letzten Abschnitt wurden zwei vollständig neue Kapitel über Makromoleküle und Oberflächendynamik hinzugefügt, die der Wichtigkeit und dem schnellen Wachstum dieser Gebiete Rechnung tragen. Die Anzahl der Beispiele im Text wurde um 30 Prozent erhöht, um das Verständnis der theoretischen

Ableitungen zu untermauern. Ebenso wurden die Übungsaufgaben überarbeitet.

Obwohl es besondere Kapitel gibt über wichtige und schnell wachsende Gebiete wie biochemische Reaktionen, Kernspinresonanz, Makromoleküle und Oberflächendynamik, könnte man doch den Eindruck gewinnen, daß im Buch wenig Wert auf die Beschreibung von neuen Theorien, experimentellen Techniken und Möglichkeiten gelegt wird. Es ginge jedoch eindeutig über das Ziel dieses Lehrbuchs hinaus, einen Überblick über alle neuen Entwicklungen in der Physikalischen Chemie geben zu wollen. Das Verdienst dieses Buches besteht eher in wohlüberlegter Beschreibung und Ableitung der Grundlagen, und es kann wirklich allen Studenten empfohlen werden, die an einem grundlegenden Verständnis der Physikalischen Chemie interessiert sind.

Georg Seyfang

Laboratorium für Physikalische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Computational Chemistry. Structure, Interactions and Reactivity. (Reihe: Studies in Physical and Theoretical Chemistry.) Herausgegeben von *S. Fraga*. Elsevier, Amsterdam, 1992. Part A: XXXII, 744 S., Part B: XIX, 661 S., geb. 995.00 hfl. – ISBN 0-444-88512-9

Am Zustandekommen des doppelbändigen Werkes von insgesamt über 1400 Seiten war ein Heer von 111 Autoren beteiligt. Mehr als die Hälfte davon sind Spanier, aber auch die nationale Zusammensetzung der restlichen Autoren ist aufschlußreich, denn es dominieren Länder wie Argentinien, Cuba und Mexiko. Es handelt sich somit um eine literarische Demonstration der iberoromanischen Hemisphäre. Der Herausgeber hat – wenn überhaupt – den Autoren sehr lockere Zügel angelegt und überdies sich von dem verlockenden Ziel (ver)leiten lassen, daß das Werk nicht groß und bunt genug sein kann. So darf es nicht verwundern, daß der größte Teil der 52 Kapitel weder „computational“ noch „chemistry“ geworden ist. Die Beschreibung und Bewertung aller Kapitel ist in diesem Rahmen weder möglich noch nötig. Statt dessen sollen allgemeine Bemerkungen zu den Beiträgen im Vordergrund stehen. Ferner wird hervorzuheben sein, welche Kapitel den Charakter eines allgemeinen Überblickes zu einer gestellten Thematik haben, und inwiefern auch Ergebnisse zu einer beschriebenen Theorie präsentiert werden.

Leider sind manche Autoren nicht imstande (oder nicht willig), einen Übersichtsartikel von allgemeinem Interesse zu verfassen, wie er in einem Buch zu Gebote steht. Solche Autoren gehen von der Annahme aus, daß ihre Tätigkeit und höchstpersönlichen Ansichten den Leser interessieren werden, und machen ausgiebig davon Gebrauch, in erster Linie sich selbst zu zitieren.

Ein Beispiel dafür ist der Bericht über angeregte Zustände einfacher Moleküle, aus dem nicht hervorgeht, warum systematisch angeregte Zustände zwei-, drei- und vieratomiger Moleküle ausgerechnet werden müssen. Wer außer dem Autor ist der Interessent? Wie sehr vermißt man hier einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der theoretischen Photochemie! In diese Kategorie gehört auch der eigentlich recht schön geschriebene Artikel über Konfigurationswechselwirkung. Am Ende stellt sich auch hier die Frage, was das Ganze soll. Wo liegen die Möglichkeiten und wo die Grenzen? Die Diskussion solcher Rechenverfahren ohne Einbindung der Funktionsbasissätze ist wie ein Faß ohne Boden. Ferner fehlen jegliche Ergebnisse, ohne die eine Bewertung von Theorien unmöglich ist. Die Autoren eines Ka-

pitels über Basissätze haben es gar fertiggebracht, allein auf ihre verbalen Fähigkeiten zu vertrauen. Es werden weder Basissätze noch irgendwelche damit erzielten Resultate angegeben. Auch die Nostalgie kommt nicht zu kurz, wenn molekulare Integrale mit Slater-Funktionen aufgetischt werden, was schließlich zu einer geballten Sammlung unnützer Integralformeln eskaliert. In einem Kapitel mit dem Titel „Geometrien, Energien und Moleküleigenschaften“ werden neben den bereits genannten Eigenschaften auch Dipol- und Quadrupolmomente, Feldgradienten und Elektronendichten von zahlreichen Molekülen wie H_2O , NH_3 , CH_4 , ..., C_6H_6 mit je sechs Basissätzen berechnet. Mit den 19 riesigen Tabellen wird aber weiter nichts demonstriert als massive Beschäftigungstherapie, denn die Diskussion von Basissatzabhängigkeiten auf Hartree-Fock-Niveau, ohne Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, interessiert schon lange niemanden mehr. Ein so antiquierter Beitrag wie dieser ist leider kein Einzelfall, und deshalb soll zum Abschluß der negativen Kritik noch die „silberne Zitrone“ verliehen werden. Diese geht nach Cuba für den Beitrag „Näherungsverfahren für mehratomige Systeme“, in dem eine ganze Autorengruppe den Leser in die Grundgleichungen der elementaren Hartree-Fock-Theorie und in die NDO-Näherung einweiht, und das im Jahr 1992.

Der Übergang von den brotlosen Künsten zu den lesenswerten Beiträgen ist fließend. Ein Kapitel über Photoelektronenspektroskopie enthält neben zeitgemäßer Theorie auch zahlreiche Beispiele, wobei verschiedene Rechenversuche miteinander und mit dem Experiment verglichen werden. Umfangreiche Literatur dazu ist berücksichtigt. In diesem Zusammenhang sei auch der Beitrag von Moccia über die Einführung in die Berechnung von Multiphotonenprozessen erwähnt, wo neben einer ausführlichen Beschreibung der Theorie auch Rechenverfahren mit Ergebnissen zu finden sind. Verläßt man die Spektroskopie, so lenkt beispielsweise ein Kapitel über Lösungsmittelleffekte bei reagierenden Systemen die Aufmerksamkeit des Lesers auf sich. Die Theorien zum selbstkonsistenten Reaktionsfeld sind übersichtlich beschrieben, aber die Anwendungen dazu werden leider nur angedeutet. Letzteres kann sich bald ändern, stehen doch diese Verfahren bereits in den neuesten Versionen gängiger Programmsysteme zur Verfügung. Für den anwendungsorientierten Leser ist sicher auch die Darstellung der Begriffe Basizität und Acidität, basierend auf guten ab-initio-Rechnungen, recht attraktiv. Dieser ansprechende Artikel verbirgt sich unter dem etwas nichtssagenden Titel „Organic Molecules“. Die „nicht-starren Moleküle“ von Smeyers erfüllen die Kriterien eines guten und leicht verständlichen Übersichtsartikels. Die Anwendung bezieht sich im wesentlichen auf Berechnungen zu IR-Spektren von Systemen mit innerer Rotation. Als Musterbeispiel für die Anwendung zeitgemäßer ab-initio-Methoden auf chemische Fragestellungen sei der Beitrag über die Wolff-Umlagerung von α -Diazoketonen von Strausz und Coautoren erwähnt. Einen bemerkenswerten Überblick über die chemische Reaktivität liefert Ventura. Der Beitrag ist episch gehalten, mit einem Minimum an Formeln. Der Faden zieht sich von der Energiehyperfläche über die gegenwärtigen quantenchemischen Rechenverfahren zur Reaktionsdynamik und endet bei Kinetik und Thermodynamik. Auch bei den Anwendungen bleibt der Autor der Epik treu, ohne auf Wesentliches zu verzichten. Die herausgegriffenen Beispiele reichen von Gasphasenreaktionen bis zu Enzymreaktionen. Dieser Bericht ist wirklich informativ und belastet den Leser nicht mit belanglosen Details. Er sowie die Theorie der effektiven Hamilton-Operatoren von Barhelat und Durand können als „Highlights“ der beiden Bände bezeichnet werden. Effektive Hamilton-Operatoren sind die theoretische Grundlage zur