

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 instande (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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , ...,  $\text{C}_6\text{H}_6$  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-starken 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  $\alpha$ -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 Barthelat und Durand können als „Highlights“ der beiden Bände bezeichnet werden. Effektive Hamilton-Operatoren sind die theoretische Grundlage zur

Berechnung schwerer Atome; ihre Bedeutung ist deshalb kaum zu überschätzen. Einen so gut leserlichen und vollständigen Bericht wie den hier vorliegenden findet man kaum anderswo.

Was man sonst noch in diesen beiden Bänden finden kann, sind mathematische Grundlagen, Atomstreuexperimente, Biochemie, Quantenelektrodynamik, NMR-Spektroskopie, statistische Mechanik, Flüssigkeitsmodelle, Supraleitung, Kristallphysik und Metallkunde. Diese Themen liegen allerdings so weit vom Titel des Werkes entfernt, daß deren Begutachtung an dieser Stelle nicht möglich ist. Paradoxe Weise sucht man Beiträge zu modernen semiempirischen Rechenverfahren vergebens. Es ist schade, daß der an Computational Chemistry Interessierte sein Bücherregal mit so viel Ballast anfüllen mußte, um an die wenigen interessanten Aufsätze zu gelangen.

*Rudolf Janoschek*  
Institut für Theoretische Chemie  
der Universität Graz (Österreich)

**Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy.** Von *P. T. Callaghan*. Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1991. XVII, 492 S., geb. 60.00 £. – ISBN 0-19-853944-4

Diese Monographie ist das erste Handbuch über bildgebende NMR-Verfahren (NMR-Tomographie) mit mikroskopischer Auflösung. Es befaßt sich mit neueren technischen Entwicklungen aus einem schnell wachsenden Forschungsgebiet und enthält ein breites Spektrum von Anwendungen auf biologische, mineralogische und synthetische Materialien. Die Beispiele reichen von kleinen Labortieren über Eier, Gewebeproben, Pflanzen und Sandsteine bis zu Polymeren.

NMR-Mikroskopie wird definiert durch die Aufnahme von Protonen-Bildern mit Volumenelementen kleiner als  $0.1 \text{ mm}^3$ . Während zweidimensionale Schichtbilder in der Regel eine lineare Auflösung innerhalb der Schicht aufweisen, die etwa eine Größenordnung besser ist als die zugehörige Schichtdicke, ermöglichen dreidimensionale Aufnahmetechniken eine räumlich isotrope Auflösung. Auch wenn die erreichbare Auflösung hinter der der Licht- und der Elektronenmikroskopie zurückbleiben muß, bietet der NMR-Ansatz oft erhebliche Vorteile: 1) Zugang zur vollständigen dreidimensionalen Struktur der Probe ohne Beschränkung auf ihre Oberfläche, 2) zerstörungsfreie Untersuchungen biologischer Materialien und intakter, lebender Systeme und 3) Möglichkeiten zu dynamischen Studien funktioneller Eigenschaften.

Obwohl nicht entsprechend gekennzeichnet, ist das Buch in drei Hauptteile gegliedert, die durch einen kleinen Abschnitt über Geräteeigenschaften ergänzt werden. Der erste Teil der Monographie, Kapitel 1–3 (170 Seiten), befaßt sich mit allgemeinen Prinzipien der Bildgebung, den Grundlagen der NMR-Mikroskopie sowie der Verwendung von Magnetfeldgradienten in der NMR-Tomographie. Dieser Abschnitt bietet eine vollständige Beschreibung aller wesentlichen Elemente, die für die Durchführung mikroskopischer NMR-Aufnahmen notwendig sind. Schwierigere theoretische Abschnitte können vom Anfänger ohne weiteres überschlagen werden, stellen sich aber für eine spätere, genauere Analyse als hilfreich heraus. Prinzipien wie die Fourier-Transformation oder das Konvolutionstheorem werden gewöhnlich von vielen erläuternden Abbildungen begleitet. Die Einführung in die NMR beschränkt sich auf wenige quantenmechanische Grundlagen und stellt die klassische Betrachtung

(Bloch-Gleichungen) von Magnetisierungen in einfachen Hochfrequenz(HF)-Impulsfolgen in den Vordergrund (ohne Behandlung der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie). Die vielfältige Anwendung von Magnetfeldgradienten in der NMR-Tomographie wird ausführlich diskutiert. Ausgehend von der Beschreibung der Spindichte-Projektion einer Probe durch Aufnahme ihres NMR-Signals in Anwesenheit eines Magnetfeldgradienten ergibt sich ein Überblick über schichtselektive HF-Anregungen, Rekonstruktionsverfahren für die NMR-Tomographie und alle wichtigen HF-Impulsfolgen und Gradientenschaltungen, die zur Zeit für medizinische Anwendungen eingesetzt werden.

Der zweite Teil, Kapitel 4 und 5 (150 Seiten), behandelt die experimentellen Verfahren und Anwendungen der NMR-Mikroskopie. Grundsätzliche Begrenzungen der räumlichen und zeitlichen Auflösung werden auf physikalische Gegebenheiten zurückgeführt: das erreichbare Signal-zu-Rausch-Verhältnis, kurze NMR-Relaxationszeiten, die molekulare Selbstdiffusion und Einflüsse anderer Bewegungen (makroskopische Bewegungen, Fluß, intrazelluläre Strömungen, Eindringen von Flüssigkeiten in feste Materialien, Schwellen von Polymeren usw.) sowie die Anwesenheit lokaler Magnetfeldinhomogenitäten aufgrund von unterschiedlichen magnetischen Suszeptibilitäten in der zu untersuchenden Probe. Eine nahezu vollständige Auflistung bisheriger Anwendungen ergibt ein realistisches Bild des Standes der Technik (1990) – nicht zuletzt durch zahlreiche Beispiele sowohl aus der „flüssigen“ Phase als auch aus dem Festkörper. Wo sich dies als nötig erweist, werden konkrete Anwendungen durch eine genauere Beschreibung komplexerer NMR-Techniken ergänzt. Beispielsweise erfordern Mikroskopie-Untersuchungen mit NMR-unempfindlicheren Kernen als Protonen eine heteronucleare Polarisationsübertragung zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, während NMR-Bilder von Festkörpern in Verbindung mit speziellen Verfahren zur Reduktion von Linienbreiten gewonnen werden (Mehr-Impuls-Techniken, Rotation um den magischen Winkel bei gleichzeitiger Synchronisation mit rotierenden Magnetfeldgradienten).

Der dritte Teil, Kapitel 6–8 (120 Seiten), vertieft das Verständnis für den Einfluß translatorischer Bewegungen auf die NMR-Mikroskopie. Im Anschluß an eine weitgehend theoretische Betrachtung verschiedener Bewegungstypen und ihrer Beeinflussung des NMR-Signales werden mehr praxisorientierte, bildgebende Verfahren vorgestellt, die eine Darstellung und Quantifizierung von Eigenschaften wie der anisotropen und/oder eingeschränkten Diffusion oder der räumlichen Verteilung von Fließgeschwindigkeiten ermöglichen. Das abschließende Kapitel (20 Seiten) weist auf die Bedeutung optimaler Gradientenspulen hin, da die Erzeugung starker, gleichförmiger und zeitlich variabler Magnetfeldgradienten eine Voraussetzung für die hochaufgelöste NMR-Tomographie ist.

Eine wesentliche Stärke dieses Buches ist seine ausführliche und umfassende Beschreibung der NMR-Tomographie einschließlich der mathematischen und physikalischen Grundlagen. Dieser Hintergrund liefert alle notwendigen Informationen vor allem für diejenigen Leser, die in erster Linie mikroskopische Verfahren für eigene Untersuchungen einsetzen, aber nur über geringe oder keine Erfahrung mit der NMR verfügen. Ich vermute dennoch, daß eher Physiker die entsprechenden Kapitel besonders zu schätzen wissen, während Wissenschaftler aus anderen Bereichen dieses multidisziplinären Gebietes nicht stets einen leichten Zugang erwarten dürfen. Mikroskopische Untersuchungen bilden einen substantiellen Teil des Buches mit zahlreichen aktuellen Beispielen. Die tabellierten Anwendungen geben einen hervorragenden Einblick und erleichtern den Weg in die Ori-