

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 Beurteilung an dieser Stelle nicht möglich ist. Paradoxerweise sucht man Beiträge zu modernen semiempirischen Rechenverfahren vergebens. Es ist schade, daß der an Computational Chemistry Interessierte sein Bücherregal mit so viel Ballast anfüllen müßte, 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 mm³. 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 heteronukleare 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 hochauflöste 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-

nalliteratur. Auch wenn einige Beispiele aufgrund der raschen Entwicklung schnell überholt sein dürften, wird die gelungene Wiedergabe der grundsätzlichen Ansätze und experimentellen Methoden dieses Buch zu einer nützlichen Investition für diejenigen machen, die an den zukünftigen Möglichkeiten der NMR-Mikroskopie interessiert sind.

Jens Frahm
Max-Planck-Institut
für Biophysikalische Chemie
Göttingen

Properties of Chemically Interesting Potential Energy Surfaces. (Reihe: Lecture Notes in Chemistry, Vol. 56.) Von *D. Heidrich, W. Kliesch und W. Quapp*. Springer, Berlin, 1991. VIII, 183 S., Broschur 44.00 DM. – ISBN 3-540-54286-8

Die Berechnung von Molekülstrukturen mit quantenchemischen Rechenprogrammen ist fast schon zur Routine in der modernen Theoretischen Chemie geworden. Die verführerische Stärke dieser Rechenverfahren liegt darin, nicht nur Energieminima auf der Potentialhyperfläche (PHF) zu ermitteln, die mit experimentellen Werten verglichen und zunehmend als deren Ersatz benutzt werden, sondern beliebige andere Extremwerte wie etwa Sattelpunkte erster Ordnung zu bestimmen, die als Karikatur eines Übergangszustandes dem Chemiker eine experimentell nicht zugängliche Information liefern. Der vorliegende Band 56 aus der schönen Reihe „Lecture Notes in Chemistry“ gibt einen Überblick über die mathematischen Grundlagen der Berechnung von Potentialhyperflächen. Dabei stehen die Diskussion der Suchverfahren für Extremwerte und die Bestimmung von Reaktionswegen auf der PHF im Vordergrund. Als Anwendungsbeispiel wird der Protonentransfer detailliert vorgestellt.

Das Buch ist in vier Kapitel aufgeteilt; im ersten (25 S.) wird das Konzept der PHF diskutiert. Dieses Kapitel kann jedem Leser empfohlen werden, der an einer kurzen Einführung in den augenblicklichen Stand der Diskussion über das Modell der Molekülstruktur und der PHF interessiert ist und einen Überblick über die wichtigsten Literaturstellen sucht. Die Molekülstruktur im herkömmlichen Sinn setzt ja die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung voraus, die im allgemeinen als selbstverständlich angenommen wird. Es mehren sich Hinweise auf Systeme wie etwa NH_3 , die die Grenzen dieser Näherung deutlich machen. Die Autoren schlagen eine kritische Überprüfung der Born-Oppenheimer-Näherung vor und halten eine grundsätzliche Veränderung im Verständnis von Molekülstrukturen für möglich. Mit diesen etwas ketzerischen Bemerkungen lassen sie es bewenden, der Rest des Buches bewegt sich durchaus im traditionellen Born-Oppenheimer-Bild. Das erste Kapitel wird durch einige grundsätzliche Ausführungen über die theoretische Behandlung von chemischen Reaktionen abgeschlossen.

Das zweite und das dritte Kapitel (66 bzw. 35 S.) sind der mathematischen Seite der Thematik gewidmet. Zwei der drei Autoren (Kliesch und Quapp) sind Mathematiker, und diese beiden Abschnitte sind im wesentlichen eine Zusammenfassung der mathematischen Grundlagen der in vielen quantenchemischen Rechenverfahren benutzten Optimierungsverfahren. Dieser Teil des Buches ist für den Spezialisten der wichtigste und deswegen sehr wertvoll, weil es eine solche umfassende Darstellung etwa der Techniken für das Update der Hesse-Matrix sonst nirgendwo gibt. Die Grundlagen der quantenchemischen Methoden finden sich in vielen

Lehrbüchern, aber die mathematischen Details der aktuellen Rechenprogramme sind häufig nur schwer zu finden. Diese beiden Kapitel sind notwendigerweise in der Sprache eines Mathematik-Lehrbuchs gehalten. Nach einer kurzen Eingewöhnungsphase waren die meisten Ableitungen aber vom Rezensenten ohne größere Schwierigkeiten nachzuvollziehen. Den Autoren gebührt auch ein Lob für die deutlichen Bemühungen, die mathematischen Ausdrücke in chemische, zumindest graphisch darstellbare Größen zu kleiden und den Zusammenhang mit der chemischen Problematik nicht zu verlieren. Vielleicht zeigt sich hier der Einfluß des Chemikers unter den Autoren (Heidrich).

Das abschließende vierte Kapitel (38 S.) ist der Berechnung von Potentialhyperflächen und Reaktionswegen beim Protonentransfer gewidmet, wobei auch hier der Frage der Visualisierung der numerischen Ergebnisse besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird. Chemiker sind zum Leidwesen mancher Theoretiker eher graphisch denn numerisch ansprechbar, und es ist immer wieder zu beobachten, daß einer fragwürdigen Abbildung mehr Aufmerksamkeit geschenkt wird als einer guten numerischen Berechnung, die schwierig zu interpretieren ist. Auf dem modischen Fachgebiet „Molecular Modeling“ gibt es genügend abschreckende Beispiele. Hier gelingt den Autoren der schwierige Brückenschlag recht gut; das vierte Kapitel ist für den Normalchemiker nicht nur lesbar, sondern sehr lesenswert.

Das Buch ist ein Muß für jeden theoretisch orientierten Chemiker, ansonsten können das erste und das letzte Kapitel jedem Chemiker empfohlen werden. Unbedingt aber sollte das Buch in jeder Institutsbibliothek zu finden sein. Der erfreulich günstige Preis von 44.00 DM läßt dies auch in Zeiten von hohen Sparforderungen zu.

Gernot Frenking
Fachbereich Chemie
der Universität Marburg

Semiclassical Mechanics with Molecular Applications.

(Reihe: International Series of Monographs in Chemistry, Vol. 25.) Von *M. S. Child*. Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1991. X, 417 S., geb. 50.00 £. – ISBN 0-19-855654-3

Um es vorwegzunehmen: Childs Monographie über semiklassische Mechanik mit molekularen Anwendungen ist das – längst überfällige! – Buch für theoretisch orientierte Chemiker und Molekülphysiker, die das immer wieder aktuelle Grenzgebiet zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik auf hohem, modernem Niveau kennenlernen und möglicherweise auch anwenden möchten. Es behandelt nämlich nicht nur die traditionellen Domänen der Semiklassik, z.B. Bohrs Atom-Modell, das Landau-Zener-Modell für diabatische Übergänge, den Zusammenhang zwischen quantenmechanischer Wellenfunktion und klassischen Trajektorien nach Jeffreys, Wentzel, Kramers und Brillouin (JWKB), die Quantisierung nicht-separabler Systeme nach Einstein, Brillouin und Keller (EBK) und das Verfahren von Rydberg, Klein und Rees (RKR) zur spektroskopischen Bestimmung von Molekül-Potentialkurven. Vielmehr werden auch die bedeutenden neuen Entwicklungen und Anwendungen der Semiklassik gebracht, die bisher kaum in anwendungsorientierten Lehrbüchern zu finden sind, z.B. die Problematik der Quantisierung von klassisch chaotischem Verhalten, die Klassifizierung semiklassischer Näherungsverfahren nach der Katastrophentheorie, die modernen semiklassischen Theorien zur molekularen Reaktionsdynamik nach Marcus, Miller und anderen sowie schließlich der revolutionäre zeit-