

Im zweiten Kapitel beschreibt N. M. Harrison in knapper Form die Benutzung von Hochleistungsgraphik-Rechnern in der Oberflächenforschung und geht dabei vor allem auf technische Fragen der Computerauswahl (Hardware und Software), auf Probleme der Erstellung von reproduktionsfähigen Ausdrucken („hardcopies“) sowie auf mögliche Anwendungen bestimmter Graphik-Benutzerpakete in der Oberflächenphysik ein.

Das dritte Kapitel von O. H. Nielsen heißt „Animation in Surface Science“. Nun wird der nicht unmittelbar mit dem Themenkreis des Buches vertraute Leser mit dem englischen Wort „animation“ Schwierigkeiten haben – das Wörterbuch gibt als Übersetzung „Beseelung, Belebung“ an, was auf den wissenschaftlichen Hintergrund bezogen bedeutet, daß physikalische Resultate, die in tabellarischer Form oder in zweidimensionaler Darstellung unübersichtlich oder möglicherweise gar unverständlich sind, sich erst durch eine geeignete mehrdimensionale Repräsentation und/oder eine kolorierte Bildfolge (movie) dem Verständnis erschließen. Als Beispiel aus der Oberflächenphysik wird die perspektivische Wiedergabe einer Festkörperoberfläche gewählt, um den Nutzen der Computeranimation zu veranschaulichen; im weiteren Verlauf des Beitrags werden dann vor allem computertechnische Fragen der Animation diskutiert.

Eine speziellere Thematik wird von M. W. Rickets im vierten Kapitel aufgenommen, nämlich die Beschreibung des bekannten Programmpaketes WINSOM und seine Anwendung auf ausgewählte naturwissenschaftliche Probleme, etwa Moleküldarstellung (Molecular Modeling), Flüssigkristalle sowie Potentialfelder und komplexere biologische Strukturen.

Für den Oberflächenphysiker besonders interessant erscheint das Kapitel 5 von P. Stoltze, welches den großen Nutzen von Graphik und Animation bei der Simulation molekuldynamischer Vorgänge unterstreicht. Hier geht es unter anderem darum, die Ergebnisse von entsprechenden Rechnungen graphisch zu veranschaulichen. Ein besonders gutes Beispiel ist die Darstellung der Bewegungen (Trajektorien) von miteinander wechselwirkenden Atomen oder Molekülen über einen längeren Zeitraum (etwa in einer Flüssigkeit oder in einem schmelzenden Kristall). Nicht zuletzt haben derartige Graphiken sehr zum Verständnis von Kristallwachstum, vorankündigenden Schmelzerscheinungen (premelting) und Aufrauungsübergängen (roughening transitions) beigetragen.

Im sechsten Kapitel „Animation of Large-Scale Simulations“ konzentrieren sich M. R. Wilby und S. Clarke auf die graphische Darstellung von Monte-Carlo-Simulationen des (technisch außerordentlich wichtigen) Prozesses der Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE). Wie in Kapitel 5 geht es auch hier letztlich darum, die Trajektorien der aufwachsenden Atome über einen bestimmten Zeitabschnitt in Abhängigkeit von den (anisotropen) Wechselwirkungsenergien mit dem Substrat zu erfassen und dann geeignet abzubilden, um die makroskopisch in Erscheinung tretenden Wachstumsvorgänge zu verdeutlichen.

Das Buch endet mit dem Beitrag „Animation of Quantum Scattering Events using Hypercard“ von D. M. Halstead und S. Holloway, in dem das theoretische Problem der Quantenstreuung an Potentialbarrieren, das für die Berechnung von Trajektorien z.B. adsorbierender Moleküle bedeutsam ist, erläutert und auf Probleme der graphischen Darstellung der theoretischen Ergebnisse eingegangen wird.

Einige wenige kritische Anmerkungen vorweg: Der relativ allgemein gehaltene Titel des Buches verspricht dem unvoreingenommenen Leser eine Momentaufnahme der gesamten Computeranimation in der Oberflächenforschung – ein Blick auf den relativ bescheidenen Umfang des Bändchens

belehrt ihn dann allerdings sofort, daß es sich nur um eine kleine Auswahl von Themen oder Anwendungen handeln kann. So sind dem Rezensenten mehrere außerordentlich nützliche Graphik- und Animationsprogramme etwa zur Darstellung von Oberflächen- und Adsorbatstrukturen oder zur Sichtbarmachung von Gitterschwingungen (Volumen- und Oberflächenphononen) bekannt, welche in das vorliegende Buch nicht mitaufgenommen wurden; ebenso wird die Erwähnung von Programmen vermißt, welche sich mit Aufbereitung und Darstellung von Rastertunnelmikroskop-Bildern befassen, dem gegenwärtig wohl ergiebigsten und aktuellsten Gebiet der Oberflächenphysik. Dennoch – die Herausgeber haben das Wagnis auf sich genommen, ein in stürmischer Entwicklung befindliches Gebiet einem größeren Leserkreis zugänglich zu machen, und nicht nur dieser Versuch, sondern auch das Ergebnis ist sehr begrüßenswert. Jeder Physiker und Chemiker, der sich mit Computeranimation in der Oberflächenforschung vertraut machen will, sollte sich das Bändchen anschaffen, auch auf die Gefahr hin, daß Teile seines Inhalts bereits in wenigen Jahren von der Computerentwicklung überholt sein mögen. Der sehr erschwingliche Preis bei guter Buchausstattung (vor allem die zahlreichen farbigen Abbildungen sind erwähnenswert) kann ebenfalls *animierend* wirken.

Klaus Christmann

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
der Freien Universität Berlin

**Molekülphysik und Quantenchemie. Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen.** Von H. Haken und H. C. Wolf. Springer, Berlin, 1992. XVI, 416 S., geb. 68.00 DM. – ISBN 3-540-54269-9

Mit diesem Buch stellen die beiden Autoren ein Lehrbuch der Molekülphysik vor, das vor allem fortgeschrittenen Studenten der Physik das notwendige Grundwissen in diesem Gebiet vermitteln soll. Die Aufnahme des Begriffs Quantenchemie in den Titel zeigt jedoch, daß auch an Studenten der Physikalischen Chemie und der Theoretischen Chemie gedacht ist. Dabei ist das vorliegende Buch in gewisser Weise eine Fortsetzung des früher von denselben Autoren verfaßten Bandes „Atom- und Quantenphysik“, das im selben Verlag erschienen ist. Grundlagen, die in diesem ersten Lehrbuch behandelt werden, werden gelegentlich zitiert und als bekannt vorausgesetzt.

Der Lehrstoff ist auf 21 Kapitel verteilt: Kapitel 1 beginnt mit historischen Bemerkungen zum Molekülbegriff sowie einer Darlegung der Ziele und Methoden des Buches. Kapitel 2 beschreibt die mechanischen Eigenschaften von Molekülen wie Größe, Form und Masse. Die dynamischen Größen Impuls und kinetische Energie werden in Bezug zu Druck und Wärmekapazität gesetzt. Das dritte Kapitel betrachtet Moleküle in elektrischen und magnetischen Feldern. Die Beziehungen zwischen der makroskopischen Polarisierung oder Permeabilität und den mikroskopischen Größen wie Dipolmoment und Polarisierbarkeit sowie deren Anisotropie werden ausführlich diskutiert. Elektrische Wechselfelder werden ebenfalls kurz betrachtet, um anhand des klassischen Modells eines gedämpften harmonischen Oszillators für ein Elektron Brechungsindex und Dispersion auf molekularer Ebene zu erklären.

Die Kapitel 4 bis 7 sind der Elektronenstruktur der Moleküle und dem Verständnis der chemischen Bindung gewidmet. Nach einer kurzen Erinnerung an die Grundaussagen der Quantenmechanik anhand des Wasserstoffatoms wird

das Wasserstoffmolekül-Ion mit dem LCAO-Ansatz behandelt (LCAO: linear combination of atomic orbitals). Die Elektronenpaarbindung wird am Beispiel des Wasserstoffmoleküls sowohl mit dem valence-bond(Heitler-London)-Ansatz als auch mit dem LCAO(Hund-Mulliken)-Ansatz explizit durchgerechnet. In den beiden folgenden Kapiteln werden die Symmetrioperationen und -eigenschaften der molekularen Punktgruppen behandelt. Die Grundbegriffe der Darstellungstheorie dieser Gruppen und die Charakterentafeln werden vorgestellt. Die Anwendung dieser Methoden und deren Konsequenzen für molekulare Wellenfunktionen werden am Beispiel von Einteilchen-Molekülorbitalen ausführlich diskutiert. Kapitel 7 schließlich wendet sich den Mehrelektronensystemen zu. Ausgangspunkt ist der Ansatz einer einzigen Slater-Determinante für die Wellenfunktion, der zusammen mit dem Variationsprinzip das Hartree-Fock(self-consistent-field)-Verfahren liefert. Daß man mit dem Ansatz vieler Slater-Determinanten im Rahmen der Konfigurationswechselwirkung die Korrelationsenergie erfassen kann, wird kurz angerissen.

Mit dem achten Kapitel wendet sich das Buch den spektroskopischen Methoden zu, indem es zunächst einen kurzen Überblick über die Spektralbereiche elektromagnetischer Strahlung und die entsprechenden molekularen Übergänge gibt. Daran schließt sich eine phänomenologische Betrachtung der Rotationsspektren (Kapitel 9) und der Schwingungsspektren (Kapitel 10) an. Als Modelle werden der zweiatomige Rotator (starr und mit Zentrifugalaufweitung), der symmetrische Kreisel sowie der Oszillator im harmonischen und im Morse-Potential behandelt. Der Nutzen dieser Modellbetrachtungen wird anhand einiger Rotationsschwingungsspektren in der Gasphase deutlich gemacht. Etwas unvermittelt schließt Kapitel 10 mit einer kurzen Beschreibung des Infrarot-Lasers und des Mikrowellen-Masers.

Eine ausführliche quantenmechanische Behandlung der Rotations- und Schwingungsspektroskopie folgt in Kapitel 11. Hier wird auch die Separation von Elektronen- und Kernbewegung mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung vorgestellt. Diese Näherung wird durch eine ausführliche Abschätzung der vernachlässigten Terme gerechtfertigt. Die Eigenwerte des starren symmetrischen Kreisels und die Form der Hamilton-Matrizen für die Berechnung des starren asymmetrischen Kreisels werden angegeben. Anschließend wird die Methode zur Bestimmung der Normalkoordinaten aus den harmonischen Kraftkonstanten vorgestellt. Als letzte Methode zur Spektroskopie von Kernbewegungen wird in Kapitel 12 die Raman-Spektroskopie besprochen. Der Effekt wird klassisch betrachtet, und die Unterschiede zur Infrarotspektroskopie werden anhand der Auswahlregeln hervorgehoben. Am Beispiel der Rotationsstruktur der Ramanspektren wird schließlich kurz auf die Kernspin-Entartung der Rotationswellenfunktionen eingegangen.

Die nächsten fünf Kapitel befassen sich mit den elektronisch angeregten Zuständen von Molekülen und den spektroskopischen Methoden, die auf der Wechselwirkung von Licht mit den entsprechenden molekularen Übergängen beruhen. In Kapitel 13 werden die Elektronenzustände zweiatomiger Moleküle nach allen Quantenzahlen hin charakterisiert, wobei das molekulare Aufbauprinzip und die Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls einen breiten Raum einnehmen. Die Schwingungs- und Rotationsstruktur der elektronischen Spektren kleiner Moleküle bilden das Hauptthema von Kapitel 14. Dabei wird detailliert gezeigt, wie sich aus der Analyse der Fortrat-Diagramme Rückschlüsse auf die Geometrie der Moleküle in den angeregten Zuständen ziehen lassen. Aber auch die Spektren großer konjugierter Systeme werden am Beispiel der linearen Polyacene und Polyene angesprochen.

In Kapitel 15 sind Themen zusammengefaßt, die im Zusammenhang mit der Methodik der optischen Molekülspektroskopie gesehen werden. Hierzu gehören das Lambert-Beer-Gesetz, die Begriffe Oszillatorenstärke, strahlungsloser Prozeß, Fluoreszenz, Quantenausbeute, Schweratomeffekt etc. In diesem Zusammenhang werden auch die experimentellen Methoden der Düsenstrahlspektroskopie und der Photoelektronenspektroskopie sowie der Farbstofflaser vorgestellt.

Kapitel 16 ist wieder ganz theoretischer Natur und behandelt die Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie. Dabei wird das Strahlungsfeld durch sein Vektorpotential dargestellt und die Kopplung mit dem Impuls der geladenen Teilchen betrachtet. Das Feld wird zudem quantenmechanisch behandelt, wodurch auch spontane Emission richtig beschrieben werden kann. Allerdings wird die Dämpfung und damit der Aspekt endlicher Lebensdauern und Linienbreiten vernachlässigt. In Kapitel 17 wird diese Theorie für höhere Ordnungen weiterentwickelt und auf diese Weise die Übergangswahrscheinlichkeit von Raman- und Mehrphotonenübergängen hergeleitet.

Die Behandlung der Molekülspektroskopie wird abgerundet durch zwei Kapitel über Kern- und Elektronenspinresonanz. Dabei werden die wesentlichen Begriffe (z.B. chemische Verschiebung, direkte und indirekte Spin-Spin-Kopplung, Feinstruktur und Hyperfeinstruktur) und deren Zusammenhang mit der molekularen Struktur erklärt. Die Nutzung für das Studium dynamischer Prozesse wird anhand des Phänomens der Austausch-Verschmälerung demonstriert. Auch zweidimensionale NMR, Fourier-Transform-Verfahren und Doppelresonanzverfahren werden beschrieben.

Die beiden letzten Kapitel des Buches leiten aus der Welt des Lehrbuchstoffes in die der aktuellen Forschung über. Kapitel 20 beschreibt die Bedeutung großer Moleküle und molekularer Aggregate in Physik, Chemie und Biologie. Unter diesem Aspekt werden einige Ergebnisse der Forschung aus den letzten Jahren vorgestellt. So werden zum Beispiel Polyacetylen und Polydiacetylen und deren technische Bedeutung angesprochen. Weitere Beispiele sind die molekulare Erkennung, wie sie etwa von Proteinen geleistet wird und mit verschiedenen Modellsubstanzen simuliert werden kann, sowie Energie- und Ladungsübertragung in der Biologie (Photosynthese, Sehvorgang). Das letzte Kapitel mit dem Titel „Molekulare Elektronik“ spekuliert dann ein wenig über die Möglichkeiten, die sich der molekülphysikalischen Forschung in der weiteren Zukunft eröffnen könnten. Dabei wird durchaus auf den bereits erreichten Erkenntnisstand z.B. über molekulare Leiter, molekulare Schalter und molekulare Speicher eingegangen, so daß diese Spekulation keineswegs als völlig aus der Luft gegriffen erscheint, sondern als durchaus plausibel.

Den Schluß des Buches bilden zwei Anhänge (Berechnung von Erwartungswerten mit Slater-Determinanten, Berechnung der Dichte von Lichtwellen), ein Verzeichnis weiterführender Literatur zu den einzelnen Kapiteln und ein Sachverzeichnis.

Der Physikstudent wird in diesem Buch vermutlich alles finden, was man von ihm in der Diplomprüfung über Molekülphysik verlangen wird. Auf der anderen Seite geht der gebotene Stoff weit über das hinaus, was nach meiner Kenntnis üblicherweise in den Curricula für den Diplomstudiengang Chemie gefordert wird. Der richtige Adressat unter den Chemikern ist eher der Doktorand, der an einem Thema aus dem Bereich der Molekülspektroskopie arbeitet. Der interessierte Student, der sich in die Quantenchemie einarbeiten möchte, sollte aber auf ein mögliches Mißverständnis hinge-

wiesen werden: Zwar findet er in diesem Buch die Grundlagen der Theorie der chemischen Bindung ausführlich dargelegt – unter Quantenchemie im eigentlichen Sinne verstehen Chemiker aber eher denjenigen Zweig der Theoretischen Chemie, der sich mit der Berechnung der Elektronenstruktur von Molekülen beschäftigt und daraus Größen ableitet, die ihm Bindungseigenschaften und Reaktivität erklären. Dazu ist eine Vielzahl von Rechenverfahren im Gebrauch, die zum Teil auf semiempirischen Näherungen basieren und unterschiedlich großen Aufwand erfordern. Mit dem enormen Fortschritt der Computertechnik in den letzten Jahren ist die Handhabung dieser Verfahren nicht mehr nur Angelegenheit der Theoretiker; viele Methoden sind vielmehr längst zu Werkzeugen der Experimentatoren geworden. Von einem Lehrbuch der Quantenchemie wird ein Chemiker wahrscheinlich eine vergleichende Betrachtung dieser Rechenverfahren und der ihnen zugrundeliegenden Näherungen erwarten. Eine Behandlung der Quantenchemie in diesem engeren Sinne ist aber nicht Zweck des Buches.

Insgesamt bietet das vorliegende Lehrbuch eine Fülle von Material, das man sich sonst aus verschiedenen Büchern zusammensuchen müßte. Physikstudenten möchte ich es daher empfehlen. Einige Kapitel, vor allem die Behandlung der Wechselwirkung von Licht mit Materie, sind allerdings auf einem sehr hohen Niveau angesiedelt, auf das Chemiestudenten in der Regel nicht vorbereitet werden. Als Dozent der Physikalischen Chemie habe ich es aber mit Gewinn gelesen.

Bernhard Dick  
Max-Planck-Institut für  
Biophysikalische Chemie  
Göttingen

**State Selected and State-to-State Ion-Molecule Reaction Dynamics, Part 1: Experiment, Part 2: Theory.** (Reihe: *Advances in Chemical Physics*, Vol. 82). Herausgegeben von C.-Y. Ng und M. Baer. Wiley, Chichester, 1992. Pt. 1: XIII, 686 S., geb. 109.00 £, 164.00 \$. – ISBN 0-471-532584. Pt. 2: XIII, 561 S., geb. 109.00 £, 164.00 \$. – ISBN 0-471-53263-0

Die Zeit ist reif für ein Lehrbuch zur Dynamik zustandsselektierter und -selektiver Ionen-Molekül-Reaktionen. Ein wichtiger Schritt in diese Richtung ist den Herausgebern des vorliegenden Buches gelungen. Ein Kompendium von jeweils acht fundierten Übersichtsartikeln zu experimentellen Untersuchungen (Band 1) und zur theoretischen Behandlung (Band 2) von Ionen-Molekül-Reaktionen führt den Leser zum aktuellen Stand der Forschungen auf diesem Gebiet, wobei auch zukunftssträchtige Methoden diskutiert werden. Die Untersuchungen zur Reaktionsdynamik von Ionen sind nicht nur für die entsprechenden Prozesse im interstellaren Raum, in der Atmosphäre und in Plasmen von Bedeutung, sondern auch für „Dynamiker“, die Reaktionen zwischen neutralen Spezies auf fundamentaler Basis verstehen wollen.

Natürlich wird die Dynamik von Ionen-Molekül-Reaktionen durch langreichweitige Ionen-Multipol-Wechselwirkungen beherrscht, und die Mechanismen zur Ladungsübertragung sind wahrscheinlich der wichtigste Unterschied zu Reaktionen neutraler Edukte. Doch sind viele Techniken sowohl theoretischer als auch experimenteller Natur vergleichbar. So bildet beispielsweise die resonant verstärkte Multiphotonen-Ionisation (REMPI) eine Brücke zwischen Neutral-Neutral- und Ionen-Molekül-Reaktionen. Die einen nutzen sie als zustandsselektive Nachweisteknik, die anderen setzen sie zur Zustandsselektion der ionischen Edukte ein.

Der absolute Reaktionsquerschnitt von Ionen-Molekül-Reaktionen kann relativ einfach bis zu sehr hohen Stoßenergien bestimmt werden. Problematischer sind Stöße im meV-Bereich zu untersuchen. Hier kann die Kombination von geführten Ionen durch inhomogene Radiofrequenz(RF)-Felder mit Überschallstrahlen weiterhelfen, eine Technik, die Dieter Gerlich im ersten Kapitel des Experimentalbandes beschreibt. Die gebündelte Übersicht zu Theorie und Anwendung von inhomogenen RF-Feldern zum Studium der Dynamik niedrigerenergetischer Ionen-Molekül-Prozesse gibt wertvolle technische und praktische Hinweise. Die Diskussion zur Integration der RF-Ionenoptik und anderen experimentellen Möglichkeiten wie Ein- und Mehrphotonen-Ionisation, Photodissoziation, Chemilumineszenz, Chemieionisation oder Koinzidenztechniken soll eher weitere Anwendungsmöglichkeiten als die spezifische Dynamik einzelner Stoßsysteme wiedergeben.

Scott Anderson widmet sich im zweiten Kapitel besonders der Mehrphotonen-Ionisation (MPI) zur Präparation von Edukt-Ionen in einzelnen selektierten Zuständen. Neben den wesentlichen Prinzipien der MPI werden einzelne Moleküle angeführt, bei denen eine Zustandsselektion erfolgreich war. Angaben zur jeweils benötigten Laserleistung hätte der Praktiker sicher gerne gesehen. Die Anwendungen der MPI werden von James Weishaar in Kapitel 3 erörtert, wobei der Schwerpunkt auf Kationen der Übergangsmetalle liegt. Das Studium dieser Reaktanten soll den Einfluß elektronischer Zustände auf die chemische Reaktivität von Systemen mit nicht vollbesetzter d-Schale aufklären. Es ist zu erwarten, daß diese Studien Hinweise auf die Chemie von Metallclustern geben, für die die elektronische Struktur weit komplexer und daher im allgemeinen unbekannt ist.

Die etablierte Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenztechnik (PEPICO) zur Analyse zustands- oder energieaufgelöster Dissoziationsprozesse wird von Inosuke Koyano und Kenichiro Tanaka im vierten Kapitel zur Threshold-Photoelectron-Secondary-Ion-Coincidence (TESICO)-Methode erweitert. Dabei werden die ionischen Produkte koinzident mit Photoelektronen an der energetischen Schwelle gemessen, die entsteht, wenn die Edukt-Ionen durch Photoionisation bei einer festen Wellenlänge gebildet werden. Die so gewonnenen Signale enthalten unmittelbare Informationen über die Reaktion von Ionen in einem einzelnen Zustand. Die Wellenlänge bestimmt dabei, welcher Zustand für die Reaktion ausgewählt wird.

Im fünften Kapitel diskutieren Jean-Claude Brenot und Marie Durup-Ferguson Aspekte zu Multikoinzidenztechniken. Die zur Zeit noch bestehenden Grenzen der Elektronik und Datenverarbeitung verlagern die Bestimmung absoluter „state-to-state“-Querschnitte mit Hilfe dieser Techniken noch in die – hoffentlich nicht sehr ferne – Zukunft.

Ganz gegenwartsbezogen ist der Beitrag von Chenk-Yiu Ng, in dem der Schwerpunkt auf einfachen Ionen-Molekül-Reaktionen liegt, deren zustandsselektierte und „state-to-state“-Querschnitte einen Vergleich mit der Theorie ermöglichen. Erst dadurch wird ein kritischer Test theoretischer Berechnungen möglich. Die Experimente in Ngs Laboratorium sind wohl die bemerkenswertesten Untersuchungen zu „state-to-state“-Querschnitten, die zur Zeit durchgeführt werden.

Im siebten Kapitel des experimentellen Teils gibt Jean Furell eine Übersicht über die neuesten Untersuchungen von Ladungsübertragungen atomarer Ionen und zweiatomiger Molekül-Ionen in gekreuzten Molekularstrahlen, und im Schlußbeitrag von Gereon Niedner-Schatteburg und Peter Toennies werden 15 Jahre hochauflösende Streuexperimente von Protonen mit Atomen und Molekülen rekapituliert. Die vorgestellten Ergebnisse enthalten reichhaltige Informatio-