

## Chemical Theory beyond the Born– Oppenheimer Paradigm

Jüngste Entwicklungen ultrakurzer Laserpulse mit extremen Intensitäten fordern dazu heraus, Moleküle in solchen vormals unzugänglichen Umgebungen zu untersuchen. Die Feldstärken solcher Laserpulse sind so stark, dass sie gegen die Coulomb-Felder der molekularen Elektronen und Kerne auf Zeitskalen von Femtosekunden oder sogar Attosekunden konkurrieren. Die experimentellen Fortschritte haben inzwischen ein interdisziplinär zwischen Chemie und Physik angesiedeltes neues Forschungsgebiet eröffnet, das bereits die Entdeckung vieler neuartiger Effekte ermöglicht hat, z.B. die Stärkung oder auch die Schwächung chemischer Bindungen, oder den kontrolliert bevorzugten Bruch starker Bindungen bei Erhaltung schwacher Bindungen. Die neuen experimentellen Phänomene gebieten die Entwicklung adäquater theoretischer Methoden und Anwendungen. Eine besondere Herausforderung dabei ist die Quantenreaktionsdynamik konzentrierter Elektronen- und Kernbewegungen mit korrelierten Mehrfachübergängen zwischen vielen elektronischen Zuständen. Dieser Aufgabe widmen sich führende Theorie-Gruppen aus China, Europa, Indien, Israel, Japan, Kanada und den USA. Die Arbeitsgruppe von Kazuo Takatsuka (Universität Tokyo) zählt dabei zur Spitze. Ihr Buch fasst ihre Errungenschaften der letzten ca. 15 Jahre zusammen.

Das Buch hat acht Kapitel. Die ersten fünf (186 Seiten) informieren ziemlich umfassend über den „Stand der Kunst“: 1) Ziel des Buches, 2) Quantendynamische Grundlagen der Theoretischen Chemie, 3) Kerndynamik auf adiabatischen elektronischen Potentialenergieflächen, 4) Das Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung: Traditionelle Theorien für nichtadiabatische Übergänge und die dahinter stehenden Konzepte, 5) Direkte Beobachtung der Verzweigung von Wellenpaketen infolge nichtadiabatischer Übergänge, insbesondere in der Nähe „konischer Überschneidungen“. Kapitel 4 stellt z.B. Tullys sogenannte „Surface-hopping“-Methode für abrupte diabatische Sprünge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen vor, wobei sogleich die Mängel dieses populären Verfahrens aufgezeigt werden.

Die drei großen Schlusskapitel (218 Seiten) bringen detaillierte Darstellungen der gewichtigen Methoden-Entwicklungen der Takatsuka-Gruppe, mit einschlägigen Anwendungen auf Modellsyste-

me der Anorganischen, Organischen und Physikalischen Chemie. Kapitel 6 zum Beispiel ersetzt die empirische „Surface-hopping“-Methode durch die Theorie der Wellenpaket-Propagation entlang sich verzweigender Reaktionswege: Die empirischen abrupten Sprünge aus Kapitel 4 werden dabei durch glatte Übergänge entlang Reaktionswegen mit vielfältigen Verzweigungen dargestellt. Diese Methode eignet sich sogar für den besonders herausfordernden Grenzfall einer beliebig dichten Ansammlung von fast entarteten gekoppelten elektronischen Zuständen. Kapitel 7 führt Methoden zur Analyse der resultierenden Quantendynamik ein, z.B. die durch diabatische Übergänge induzierten Elektronenflüsse, oder Methoden zur Unterscheidung von Protonen- und Wasserstoff-Transfer in Verbindung mit elektronischen Übergängen zwischen Grund- und angeregten Zuständen. Kapitel 8 schließlich gipfelt in der Beschreibung der intramolekularen Elektronendynamik in Laserfeldern, wobei die Darstellung mittels sich verzweigender Reaktionswege (Kapitel 6) für den allgemeinen Fall beliebiger optischer und nicht-adiabatischer Übergänge erweitert wird.

Das Buch wird sowohl Experten als Nachwuchswissenschaftlern empfohlen, die nach neuen Methoden und Analyseverfahren auf dem neuen Forschungsgebiet Ausschau halten. Die dokumentierten Entwicklungen neuer Konzepte und Methoden mit den einschlägigen Anwendungen sind kreativ und ungemein anregend. Einschränkend sei allerdings darauf hingewiesen, dass die Druckfahnen des Buches nicht sorgfältig korrigiert wurden. Beispielsweise gibt es immer wieder Hinweise auf erläuternde Farbmarkierungen, selbst dann, wenn einige der Bilder nur schwarz-weiß gedruckt wurden, oder es gibt wiederholt Hinweise auf „zukünftige“ Detail-Entwicklungen, selbst wenn diese bereits publiziert wurden, und nicht zuletzt finden sich gleich drei verschiedene Schreibweisen des Erstautors in der Bibliographie. Daraus lässt sich leider schlussfolgern, dass der Leser auch die gedruckten Herleitungen sorgfältig überprüfen muss.

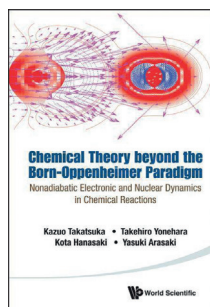
Fazit: Dies ist das aktuellste Buch auf dem Gebiet, aber es hätte mehr Sorgfalt bei der Herausgabe verdient.

Jörn Manz

Shanxi University Taiyuan (China) und  
Freie Universität Berlin

**Internationale Ausgabe:** DOI: 10.1002/anie.201508242

**Deutsche Ausgabe:** DOI: 10.1002/ange.201508242



**Chemical Theory beyond the Born–Oppenheimer Paradigm**  
Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions. Von Kazuo Takatsuka, Takehiro Yonehara, Kota Hanasaki und Yasuki Arasaki. World Scientific Publishing, New Jersey, 2015. 450 S., geb., 138.00 \$.—ISBN 978-9814619646