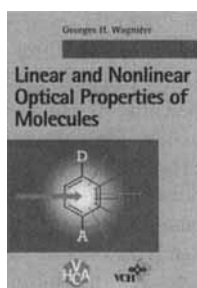


Von der nichtlinearen Optik zur organischen Synthese

Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules. Von G. H. Wagnière. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York/VCH Verlags-AG, Basel, 1993. 195 S., geb. 88.00 DM/55.00 \$/86.00 sfr. – ISBN 3-527-29045-1/1-56081-757-7/3-906390-07-1

Die nichtlineare Optik wurde von Bloembergen und anderen in den frühen sechziger Jahren, kurz nach der Erfindung des Lasers, begründet. Bis in die siebziger Jahre blieb sie eine Domäne der Physiker; erst dann führten Physikochemiker mit der Entwicklung des abstimmbaren Farbstofflasers Techniken der nichtlinearen Optik in die Molekülspektroskopie ein. In letzter Zeit suchten Anorganiker und Organiker nach neuen, nichtlinearen Materialien mit verbesserten Eigenschaften. Der Chemiker, der einen Einstieg in die nichtlineare Optik sucht, steht vor der Herausforderung, ein verständliches Lehrbuch zu finden. Sowohl Bloembergens Standardwerk „Nonlinear Optics“ als auch neuere Bücher wie Shens „Principles of Nonlinear Optics“ und „The Elements of Nonlinear Optics“ von Butcher und Cotter wenden sich gezielt an den Physiker. Da sie auf dem Formalismus von Response-Theorie und Dichtematrizen aufbauen, kann man diese Bücher kaum als „chemikerfreundlich“ bezeichnen. Wie läßt sich also die nichtlineare Optik einem Leser



ohne Physikdiplom erklären? Georges Wagnière hat dieses Problem durch eine Zerteilung seines Buches gelöst. „Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules“ beginnt mit einem leicht verständlichen Überblick, fast ohne mathematische Gleichungen, der an den Leser keine höheren Anforderungen stellt als Grundkenntnisse der Eigenschaften des Lichts und der Molekülsymmetrie. Der (längere) zweite Teil des Buches besteht aus 18 Anhängen, in denen die Themen des allgemeinen Teiles detaillierter behandelt werden.

Der erste Teil von Wagnières Buch ist gewissermaßen eine Enzyklopädie der linearen und nichtlinearen optischen Effekte in Molekülen. Grafische Darstellungen erleichtern das Verständnis des Molekülverhaltens in elektromagnetischen Feldern. Wagnière erläutert Ward-Diagramme gut verständlich und benutzt diese Diagramme zur Erklärung linearer und nichtlinearer Phänomene bis dritter Ordnung. Die Effekte werden folgerichtig nach ihrer Art und weniger nach ihrer Ordnung zusammengestellt: Beispiele hierfür sind die Kapitel über elastische und inelastische Streuung, über optische Effekte in statischen elektrischen und magnetischen Feldern, über temperaturabhängige Effekte und über Absorption und Emission. Dieser Aufbau des Buches ermöglicht ein Nebeneinander von verwandten linearen und nichtlinearen Techniken und überbrückt die Kluft zwischen Bekanntem und Unbekanntem. Wagnière konzentriert sich hauptsächlich auf die Behandlung von Lösungen, bei denen aufgrund der Isotropie Symmetrievereinfachungen in vollem Ausmaß angewandt werden können. Tatsächlich ist die Symmetrie ein durchgehendes Thema des Buches, und dem Leser wird die wichtige Fähigkeit vermittelt, die Symmetrieeigenschaften der Suszeptibilität zu erkennen und anzuwenden. Die ausführliche Diskussion läßt gleichermaßen Raum für allgemein Bekanntes wie für Esoterisches (einschließlich einiger Effekte, die noch nicht entdeckt sind!), behält aber durch Hinweise auf chemische Zusammenhänge stets einen vernünftigen Standpunkt bei. Bedingt durch die Forschungsinteressen des Autors hat das Buch seine besondere

Stärke in der Behandlung magnetischer Effekte, die außer in sehr speziellen Veröffentlichungen sonst eher vernachlässigt werden.

Der erste Anhang beginnt mit dem Hamilton-Operator in Vektorpotentialdarstellung. Lassen Sie sich davon nicht abschrecken! Es werden nur minimale Grundkenntnisse der Elektrodynamik sowie die Störungstheorie auf Vordiplomniveau – etwa wie in Atkins „Molecular Quantum Mechanics“ – vorausgesetzt. In allgemein gehaltenen Anhängen werden die Wechselwirkung zwischen Molekülen und Strahlung, die Entstehung von Phänomenen verschiedener Ordnung in den angelegten elektromagnetischen Feldern durch Störungsausweitung sowie die Herleitung von expliziten Formeln für die induzierten Polarisierungen aus den Ward-Diagrammen erklärt. Zur Vereinfachung der komplizierten Physik wird ausschließlich nichtresonantes, stationäres Verhalten behandelt. Es folgen Anhänge, deren Schwerpunkt wieder auf magnetischen und zirkularen differentiellen Effekten liegt. In zwei weiteren Anhängen werden mikroskopische Eigenschaften und makroskopisch beobachtbare Größen miteinander verknüpft. Wagnière benutzt das von Physikern geschätzte Gaußsche Einheitensystem, gibt seine Herleitungen aber bei der Verknüpfung mit den makroskopischen Eigenschaften auch in den dem Chemiker vertrauten SI-Einheiten an. Insgesamt bieten die Anhänge eine verständliche Einführung in die chemische Physik der nichtlinearen Optik und stärken den Mut des Chemikers, sich an andere, schwierigere Texte zu wagen.

Die beiden Teile des Buches stehen nicht beziehungslos nebeneinander. Der Grundlagentext verweist häufig auf die Anhänge und erschließt sich bei nochmaligem Lesen besser, wenn der Leser die wichtigsten Anhänge durchgearbeitet hat. Behauptungen, die zunächst aus der Luft gegriffen wirken, erscheinen beim zweiten Durchlesen viel logischer. Gelegentlich ist der Text allzu knapp gehalten: Die Rolle der Chiralität bei der optischen Aktivität hätte eine bessere Erklärung im allgemeinen Teil verdient, und der Versuch des Autors, die Phasenkonjugation in aller Kürze zusammenzufassen, ist nicht recht

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an Dr. Ralf Baumann, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgeschickt.

gelingen. Bedauerlich ist auch, daß Wagnière nicht angibt, wie aus graphischen Darstellungen Gleichungen abgeleitet werden können – Analogien haben ihre Grenze. Von wenigen Ausnahmen abgesehen ist dem Autor jedoch ein ausgewogenes Verhältnis zwischen dem im Grundlagentext und in den Anhängen dargestellten Stoff gelungen.

Der Leser sollte sich auch darüber im klaren sein, wovon dieses Buch *nicht* handelt. Es geht weder um spezielle Moleküle noch um Anwendungen, sondern um *Phänomene*. Im großen und ganzen tauchen Moleküle im Buch nur über ihre Symmetrieeigenschaften auf, und Anwendungsbeispiele dienen ausschließlich zur Veranschaulichung. Über die praktische Anwendung von Molekülen in der nichtlinearen Optik kann sich der Leser in „Nonlinear Optical Properties of Molecules and Crystals“ von Zyss und Chémia, in „Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers“ von Prasad und Williams oder in den zahlreichen Übersichtsartikeln zu diesem Thema informieren – aber lesen Sie Wagnières Buch zuerst! Ebenso ist „Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy“ von Levinson und Kano eine empfehlenswerte Lektüre für Molekülspektroskopiker.

„Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules“ ist vergleichsweise preiswert und sollte bei jedem im Bücherregal stehen, der auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik oder der Molekülspektroskopie von kondensierten Phasen arbeitet. Für Studenten ist das Buch als erste Orientierung über das Thema vielleicht weniger geeignet; wenn es später jedoch gilt, sich eine Systematik zur Erklärung und zum Verständnis optischer Effekte in Molekülen zu verschaffen, ist es von unschätzbarem Wert. Die Anhänge enthalten eine Fülle wertvoller Formeln und Beziehungen und werden sogar dem in der linearen Optik erfahrenen Praktiker von Nutzen sein.

Colin Bain
Physical Chemistry Laboratory
Oxford University
Oxford (Großbritannien)

Three-Dimensional Chemical Similarity Searching. (Reihe: Research Studies Press.) Von C. Pepperrell. Wiley, Chichester, 1994. 304 S., geb. 57.50 £. – ISBN 0-86380-145-5

Seit mehr als einem Jahrhundert verwenden Chemiker zweidimensionale Strukturformeln, um chemische Informationen festzuhalten. Diese Darstellungsart

war bisher auch für die computergestützte Speicherung, Bearbeitung und Abfrage von Strukturdaten die wichtigste. Alleine die Datenbank der *Chemical Abstracts* umfaßt mehr als zehn Millionen solcher Strukturformeln. Obwohl sich diese Darstellungsweise bisher als sehr nützlich erwiesen hat, stellt sich heute die Frage, ob sie sich nicht überlebt hat. Zweidimensionale Formeln sind nämlich für die Computerspeicherung ziemlich ungeeignet, denn sie müssen im gleichen Format und mit der gleichen Orientierung gezeichnet werden, damit ein Strukturvergleich überhaupt möglich ist. Der Vergleich von Strukturen und die Beurteilung ihrer Ähnlichkeit ist im vergangenen Jahrzehnt sehr wichtig geworden, nachdem man erkannt hatte, daß solche Untersuchungen im Frühstadium des Moleküldesigns nützlich sein können. Dies gilt besonders für die Planung neuer Pharmaca und Agrochemikalien. Außerdem ist die Bestimmung der Stereochemie oder der Chiralität von Molekülen für viele aktuelle Fragen der Chemie wichtig. Es überrascht daher kaum, daß Chemiker sich nun mit Nachdruck mit der dreidimensionalen Darstellung von Molekülen befassen.

Das vorliegende Buch ist ein wichtiger und innovativer Schritt in diese Richtung. Es stammt von der Informationsstudien-gruppe der Universität Sheffield, die nachweislich weltweit bei der Entwicklung neuer Ansätze zur Handhabung dreidimensionaler Strukturdaten am aktivsten ist. Die Autorin konzentriert sich auf die Techniken zur Abfrage dreidimensionaler Strukturen aus Datenbanken, wobei der Schwerpunkt auf der Suche nach Ähnlichkeiten liegt. Nachdem sie die Beschränkungen der zweidimensionalen Suche hervorgehoben hat, analysiert die Autorin die Einsatzmöglichkeiten und Effizienz von vier dreidimensionalen Ähnlichkeitsmethoden, nämlich der Distanzverteilungsmethode, der Verwendung individueller Abstände, der Atomabbildungsmethode und der Methode der größten gemeinsamen Teilstruktur. Sie kommt zum Schluß, daß insgesamt die Atomabbildungsmethode die beste ist. Dieses Verfahren beruht auf einer lokalisierten Beschreibung der dreidimensionalen Umgebung jedes Atoms in einem Molekül. Beim Vergleich zweier Moleküle werden Atome mit ähnlicher lokaler Umgebung aufeinander abgebildet, und die Ähnlichkeiten zwischen den so abgebildeten Atomen werden zu einem globalen Maß für die Ähnlichkeit der beiden Moleküle kombiniert. Der Rest des Buchs, einschließlich eines 30seitigen Anhangs mit Anwendungsbeispielen, ist der Diskussion der Atomabbildungsmethode gewid-

met. Unter anderem betrachtet die Autorin Wege zur Optimierung der Methode, zu ihrer Beschleunigung, und sie erweitert Ziele und Anwendungsgebiete der Methode. In der Tat kann das Verfahren mit entsprechenden Anpassungen nicht nur auf relativ kleine Moleküle, sondern auch auf Makromoleküle angewendet werden.

Mit der Vorstellung dieses ganzen Stoffs in einem Band erweist die Autorin Chemikern aus vielen Gebieten der Chemie einen großen Dienst. Die Suche nach Strukturen ist heute die häufigste Abfrageart bei chemischen Datenbanken, und die Nachfrage wird in Zukunft vermutlich deutlich zunehmen. Das vorliegende Buch behandelt nicht nur das immer dringlichere Problem der Speicherung und Bearbeitung von dreidimensionalen Daten, sondern zeigt auch, wie Ähnlichkeitsbegriffe erfolgreich für die Suche nach solchen Daten benutzt werden können. Obwohl die Methode in ihrer derzeitigen Form die Datenflut sehr großer Datenbanken nicht bewältigen kann, ist sie doch für mittelgroße Datenbanken mit bis zu 50000 Strukturen geeignet. Außerdem werden neue Entwicklungen, an denen zur Zeit gearbeitet wird, diese Grenze in naher Zukunft zweifellos deutlich hinausschieben. Die Atomabbildungsmethode hat viele Anwendungsmöglichkeiten und wird vor allem im Bereich des Moleküldesigns eingesetzt werden. Der Autorin gebührt Dank dafür, daß sie einen so nützlichen und bündigen Führer zu diesem sich rasch veränderndem Gebiet geschrieben hat.

Dennis H. Rouvray
University of Georgia
Athens, GA (USA)

Structure and Properties of Polymers. (Reihe: Materials Science and Technology, Vol. 12.) Herausgegeben von E. L. Thomas. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1993. 786 S., geb. 430.00 DM/325.00 \$. – ISBN 3-527-26825-1/0-89573-700-0

Der vorliegende Band ist Teil einer Serie, die ein breites Spektrum der Materialwissenschaften abdeckt. Die Serie ist als Nachschlagewerk sowie zum systematischen Studieren gedacht. Dabei soll jedes Kapitel so umfangreich sein, daß es ausführlicher als eine Enzyklopädie, jedoch kompakter als eine Monographie ist. Die Serie ist an eine breite Leserschicht gerichtet und eignet sich auch, um sich einen Überblick über neuere Entwicklungen auf einem Nachbargebiet zu verschaffen.