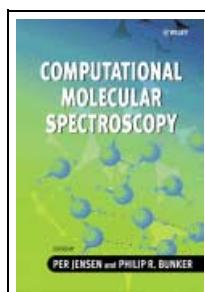


Computational Molecular Spectroscopy



Von Per Jensen und Philip R. Bunker.
John Wiley & Sons, Inc., New York
2000. 670 S., geb.
219.00 €.—ISBN
0-471-48998-0

Ein Buch, das den Anspruch erhebt, als Erstes eine umfassende Darstellung eines Themengebiets, in diesem Fall der theoretischen Berechnung hochaufgelöster Molekülspektren, zu liefern, weckt beim Leser hohe Erwartungen, zumal die Herausgeber ausgewiesene Experten ihres Gebiets sind.

Die Gruppierung der 20 Kapitel in fünf Abschnitte geschieht sinnvoll auf der Basis der Born-Oppenheimer-Näherung, die von den Herausgebern im kurzen ersten Abschnitt behandelt wird. Durch diese Approximation werden Potentialhyperflächen elektronischer Zustände definiert, deren Berechnung Gegenstand des folgenden, zweiten Abschnitts ist.

Das zweite Kapitel über Grundzustandsflächen kleiner Moleküle (Császár, Allen, Yamaguchi, Schaefer) bietet eine hervorragende, leicht lesbare Übersicht der aktuellen Ab-initio-Verfahren und deren Grenzen. Dieser Text kann allen an Quantenchemie Interessierten als Einstieg nur empfohlen werden. Während die beiden folgenden, spezielleren Kapitel über die Berechnung und Analyse intermolekularer Wechselwir-

kungsenergien (Moszynski, Wormer, van der Avoird) und über die Dichtefunktionaltheorie und deren Anwendung in der ZEKE-Spektroskopie kleiner, übergangsmetallhaltiger Cluster (Bérces, Zgierski, Yang) jeweils eine unterschiedlich lange Einführung in die Theorie und experimentelle Technik geben, fehlt ein solcher theoretischer Teil im fünften Kapitel über elektronisch angeregte Zustände (Buenker, Hirsch, Li, Gu, Alekseyev, Liebermann, Kimura). Vor den Beispielen zwei- und dreiatomiger Moleküle hätte dort eine präzisere Erläuterung der verwendeten Multireferenz- und CI-Methoden stehen können, die Kapitel 2 sinnvoll ergänzt hätte. Ausführlich wird der Leser dagegen im sechsten Kapitel (Hess, Marian) über die Grundlagen der Behandlung relativistischer Effekte (Spin-Bahn-Kopplung, ECP) informiert. Zudem werden einige Beispiele gründlich diskutiert. Abschließend stellen Sauer und Packer im siebten Kapitel die Berechnung molekularer Eigenschaften wie elektrischer und magnetischer Momente, die u.a. zu NMR-Abschirmungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten führt, vor.

Im dritten Abschnitt werden die Potentialflächen verwendet, um Rotations-Vibrations-Zustände näherungsweise zu bestimmen. Sarka und Demaison beschreiben die klassische Methode der effektiven Hamilton-Funktion (H_{eff}). Es folgt ein Kapitel über variationelle Spektrenberechnung (Tennyson), bei der mit einer Ab-initio-Potentialfläche gestartet wird, die dann iterativ angepasst wird, um die spektroskopischen Parameter des Experiments zu erhalten. Im Fall hoher Zustandsdichten und starker Rotations-Schwingungs-Kopplungen ersetzt der Ansatz lokaler Moden Normalkoordinaten, wie im zehnten Kapitel (Halonen) anhand einiger Hauptgruppenhydride gezeigt wird. Cluster und größere Moleküle bis hin zu Proteinen werden in den folgenden drei Kapiteln behandelt: Gerber und Jung präsentieren einen SCF-Ansatz für gekoppelte, anharmonische Schwingungen und Makarewicz berichtet über Schwingungen kleiner Frequenz („large amplitude motions“), die z.B. in van-der-Waals-Komplexen auftreten und häufig von den restlichen, hochfrequenten Normalschwingungen separiert werden

können. Ein Anwendungsbeispiel bietet das 13. Kapitel, in dem Wales den aktuellen Forschungsstand zur Spektroskopie kleiner Wassercluster zusammengefasst.

Das vertraute Bild der Energiehyperfläche wird im vierten Abschnitt verlassen. In manchen Fällen bricht die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen und nichtadiabatische Kopplungen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen müssen berücksichtigt werden. Yarkony's Behandlung zweiatomiger Moleküle ist sehr präzise und erfordert für manchen Leser mehr theoretisches Rüstzeug als andere Kapitel. Der Renner-Effekt ist die Wechselwirkung der rovibronischen Zustände an Punkten, an denen die elektronische Potentialfläche entartet ist. Er wird von den Herausgebern (Kapitel 15) vorgestellt und in Kapitel 16 (Brown) nochmals mit Hilfe des H_{eff} -Ansatzes beschrieben. Elektronische Entartung ist auch die Ursache des Jahn-Teller-Effekts, der zusammen mit der Spin-Bahn-Kopplung Schwingungsenergieniveaus deutlich beeinflussen kann (Barckholtz, Miller).

Eine moderne Erweiterung zur möglichst präzisen theoretischen Ermittlung von Energieniveaus ist die Berechnung der Zeitabhängigkeit der Molekülbewegungen. Wellenpaket- und Moleküldynamik sind das theoretische Pendant zur zeitaufgelösten Laserspektroskopie und werden im letzten Abschnitt abgehandelt. Zunächst erläutert Child in Kapitel 18 semiklassische Wellenpaketmethoden, die aus dem klassischen Phasenraum ins quantenmechanische Eigenwert-Spektrum führen. Anschließend werden in Kapitel 19 (Seidemann) mehrere Methoden zur Wellenpaketdynamik und Anwendungsbeispiele, die von laserangeregtem Iod bis zum Ladungstransport in Halbleitern reichen, vorgestellt. Abgeschlossen wird das Buch mit einem Kapitel über Car-Parrinello-Moleküldynamik (Tse, Rousseau), bei der die Wellenfunktion billig („on-the-fly“) während der Simulation der Molekülbewegung propagiert wird. Aus den aufgezeichneten Trajektorien werden durch Auswertung der Korrelationsfunktionen experimentelle „Observablen“ wie Absorptionskoeffizienten erhalten.

Fazit: Dem eingangs erwähnten Anspruch wird das Buch gerecht, es ist in

der Tat eine umfassende Darstellung der „theoretical molecular spectroscopy“, wenn man diese auf die Berechnung von Rotations- und Vibrationsspektren beschränkt. Sehr gelungen ist in den meisten Kapiteln die Mischung aus Vermittlung der Grundlagen und gut gewählten Beispielen. Positiv fällt auch das umfangreiche Stichwortregister auf. Das Buch kann Doktoranden oder Wissenschaftlern aus den Bereichen der Theoretischen Chemie oder Molekülspektroskopie als wertvolle Informationsquelle dienen. Darüber hinaus regt die Vielzahl der Zitate in allen Kapiteln zum weiterführenden Literaturstudium an. Grundlegende Vorkenntnisse in Quantenchemie und Spektroskopie sollten allerdings beim Leser vorhanden sein.

Christian Mück-Lichtenfeld
Organisch-Chemisches Institut
der Universität Münster

mittlerweile abgeschwächt hat, zum Thema.

Ist es wirklich eine wichtige Streitfrage und, wenn ja, sollten Chemiker ihr Beachtung schenken? Ist das Thema es wert, das Buch zu lesen? Meine Antworten auf diese drei Fragen lauten der Reihe nach kurz und bündig: ja, nein und nein.

Für einen Wissenschaftler gilt, wie es Peter R. Saulson, ein Verfasser eines Beitrags zu diesem Buch, ausdrückt: „Science is a very human social process that, through the skillful actions of its practitioners, tends to garner useful knowledge better than any other process that we know.“ Für die Praktizierenden der „SSK“ ist die Wissenschaft eine soziale Aktivität wie jede andere auch, eingebettet in eine Kultur und eine bestimmte Zeit und Machtstrukturen widerspiegeln. Nach Trevor Pinch, einem weiteren Beitragsautor, besteht sie aus einem „body of expertise carried out by human practitioners.“

Der zentrale Grund der Meinungsverschiedenheit ist das „Symmetrieprinzip“ innerhalb der „SSK“, das festlegt, dass „the same type of cause would explain, say, true and false beliefs.“ Wissenschaft und Pseudo-Wissenschaft, Astronomie und Astrologie. Für jeden Wissenschaftler gibt es heutzutage keine wichtigere Frage als das ausreichende öffentliche Verständnis für die Natur und die Ziele der Wissenschaft. Der derzeitige anti-wissenschaftliche Trend, unter dem wir alle leiden, röhrt von einem tief gehenden Missverständnis der Wissenschaft und Wissenschaftler her.

Sollten sich Chemiker wegen ihrer Gleichgültigkeit in der Kontroverse, die als „Wissenschaftskriege“ bekannt wurde, schuldig fühlen? Im Frühjahr 1996 veröffentlichte Alan Sokal, ein Physiker vom NYU, in *Social Text* eine Parodie, die sich über Kulturstudien und ihre Verfasser lustig machte. In der darauf folgenden Debatte standen sich Wissenschaftssoziologen sowie ähnliche Gelehrte, die ihr Gebiet „sociology of scientific knowledge“ (SSK) verteidigen wollten, und zahlreiche Wissenschaftler, die behaupteten, dass jene Nichtwissenschaftler die wissenschaftliche Aktivität missverstehen, gegenüber. Das vorliegende Buch hat diesen Streit, der sich

unüberlegte Äußerungen über die Wissenschaft von sich geben können, kann jedoch den wahren Wert wissenschaftlicher Aussagen nicht mehr disqualifizieren oder gar zerstören als idiotische Forderungen von Politikern die demokratische Grundidee.

Übereinstimmend mit seiner selbst ernannten Rolle als Vermittler versuchte Labinger, beide Parteien in einer Konferenz zu versöhnen. Öl und Wasser mischen sich jedoch schlecht. Das Buch kann als Erzählung der „Entmischung“ gesehen werden.

In der Tat ist eine soziologische Untersuchung des SSK-Phänomens notwendig. In vergangenen Zeiten agierten Wissenschaftshistoriker und Wissenschaftsphilosophen oft aus einer Position der Stärke heraus, mit zwei akademischen Titeln versehen, den einen in einer wissenschaftlichen Disziplin, den anderen in Geschichte oder Philosophie erlangt. Die Ära dieser „schwergewichtigen“ Gelehrten ist vorbei. Heutzutage sind Wissenschaftshistoriker oft Studierende, die nach eigenem Bekunden unfähig oder nicht gewillt waren, eine wissenschaftliche Karriere einzuschlagen. Ihre Schweigsamkeit hinsichtlich der Beherrschung einer wissenschaftlichen Disziplin, deren Geschichte sie aufzeichnen wollen, erklärt ihre Verführung durch wissenschaftliche Studien mit ihrem simplifizierenden Programm, nämlich die Reduzierung irgendeiner Episode in der Wissenschaftsgeschichte auf ein Machtspiel. Und woher erhalten diese „Leichtgewichtete“ ihre Informationen über die Wissenschaft und die wissenschaftliche Gemeinschaft? Aus journalistischen Berichten über gelinde gesagt merkwürdige Phänomene (ich nenne nur die kalte Fusion), die mit Wissenschaft sehr wenig zu tun haben, und aus revisionistischen Büchern wie dem von Geison, in dem er Pasteur angreift.

Jetzt, da die Wissenschaftsgeschichte in den letzten 20 Jahren in eine neue Konformität gedrückt worden ist und den Doktrinären der Sozialstudien keine handfesten Leistungen zugeschrieben werden können, ist es endlich an der Zeit, diese Situation zu beklagen und die Unfruchtbarkeit der Methode anzuprangern. Warum sollten Chemiker stark vereinfachende Artikel, die ernste Wissenschaft mit Laborpolitik gleich-

The one culture?



A Conversation about Science. Von Jay A. Labinger und Harry Collins. University Press, Chicago 2001. XI + 329 S., Broschur 18.00 \$.—ISBN 0-226-46723-6

Sollten sich Chemiker wegen ihrer Gleichgültigkeit in der Kontroverse, die als „Wissenschaftskriege“ bekannt wurde, schuldig fühlen? Im Frühjahr 1996 veröffentlichte Alan Sokal, ein Physiker vom NYU, in *Social Text* eine Parodie, die sich über Kulturstudien und ihre Verfasser lustig machte. In der darauf folgenden Debatte standen sich Wissenschaftssoziologen sowie ähnliche Gelehrte, die ihr Gebiet „sociology of scientific knowledge“ (SSK) verteidigen wollten, und zahlreiche Wissenschaftler, die behaupteten, dass jene Nichtwissenschaftler die wissenschaftliche Aktivität missverstehen, gegenüber. Das vorliegende Buch hat diesen Streit, der sich