

### Recensiones

**Advances in Quantum Chemistry 1**, Ed. by P. O. LÖWDIN, XI + 385 p., New York-London: Academic Press, 1964

Eingegangen am 16. Juni 1967

„Selbst dem Fachmann wird es schwer, auf dem sich schnell entwickelnden Gebiet der Quantenchemie noch die Übersicht zu behalten,“ sagt P. O. LÖWDIN in seinem Vorwort.

Das nicht nur auf dem Gebiet der Quantenchemie, sondern allgemein in Chemie und Physik zu beobachtende Phänomen einer expandierenden Publikationsflut und das daraus resultierende Bedürfnis nach Ordnung und Übersicht, die einem einzelnen fast nicht mehr möglich ist, hat P. O. LÖWDIN richtig erkannt und die Konsequenzen daraus gezogen.

Wie der Titel andeutet, sollen in diesem Werk die Fortschritte auf dem Gebiet der Quantenchemie einem größeren Leserkreis übersichtlich dargeboten werden. Kompetente Fachleute referieren hier im Rahmen von Übersichtsartikeln über ihr Spezialgebiet. An den Anfang setzt der Herausgeber die Artikel zweier Autoren, die die Entwicklung der Quantenchemie entscheidend beeinflusst haben: E. HYLLEAAS und J. C. SLATER.

E. HYLLEAAS legt hier noch einmal die wesentlichen Gedanken zum Zweielektronenproblem dar, die er um 1930 entwickelt hat. Es ist eindrucksvoll zu sehen, wie seine numerischen Rechnungen am He erst in den letzten Jahren durch die wesentlich aufwendigeren von KINOSHITA, PEKERIS und SCHERR-KNIGHT verbessert worden sind.

J. C. SLATER greift in seinem Kapitel eine ältere Idee zur Energiebandberechnung in Kristallen auf: die APW (Augmented Plane Wave)-Methode, die er schon 1937 vorgeschlagen hat. Die Vorteile gegenüber Wigner-Seitz-, Zellular- und OPW-Methode werden diskutiert und zum Teil bisher nicht veröffentlichte Energiebänder angegeben. Da der Autor alle genannten Methoden im wesentlichen als bekannt voraussetzt, wird dem mit Festkörperphysik weniger vertrauten Leser vieles unklar bleiben. Bezeichnend ist auch, daß Slater auf Formeln völlig verzichtet.

Der folgende Artikel dürfte nur für einen speziellen Leserkreis interessant sein: F. A. MATSEN formuliert eine spinfreie Quantenchemie, die rein algebraisch aufgebaut ist und die Anwendung von Permutationsgruppen zur Grundlage hat.

Über die Grundlagen der Hauptmethoden zur Berechnung von Elektronenwellenfunktionen in Molekülen referiert R. DAUDEL. Der Artikel hätte an einigen Stellen klarer sein können. Bedauerlicherweise werden neuere Entwicklungen kaum berücksichtigt: das Kapitel über Geminale ist recht kurz, über die  $\sigma$ - $\pi$ -Separierbarkeit wird hinweggegangen, die Methode der Gaußfunktionen wird überhaupt nicht erwähnt. Insgesamt gesehen scheint der Artikel für dieses wichtige Thema an manchen Stellen zu knapp gehalten.

Den Einfluß von Lösungseffekten auf die Elektronenspektren von Molekülen diskutiert S. BASU. Sein Artikel demonstriert eindrucksvoll, daß es durchaus noch Gebiete gibt, auf denen für den Theoretiker viel zu tun bleibt. Zwar formuliert S. BASU zu Anfang noch eine Störungsenergie 2. Ordnung, doch wird dieser Ausdruck im Rahmen des Onsager-Modells völlig auf empirische Ausdrücke zurückgeführt. Einige Nachlässigkeiten in der Ausdrucksweise des Autors wären zu vermeiden gewesen, z. B. daß die Oszillatorenstärke durch das Übergangsmoment *bestimmt* ist. Auch hätten die Namen FRANCK und BRIGLEB, die häufig zitiert werden, richtig geschrieben werden sollen.

Eine sorgfältige Studie über die  $\pi$ -Elektronennäherung und damit zusammenhängende Probleme gibt P. G. LYKOS. Ein Blick ins Literaturverzeichnis verrät, daß der Autor seine Diskussion auf den neuesten Stand der Publikation gebracht hat: praktisch alle Zitate sind aus den letzten Jahren. Großes Gewicht legt der Autor auf die Feststellung, daß ein Verständnis der  $\pi$ -Elektronenapproximation und der semiempirischen Parameter nur durch *ab-initio*-Rechnungen erfolgen kann.

Eine weitere Betrachtung zur PPP-Methode und ihren Verbesserungen liefert Y. I'HAYA. Im Mittelpunkt steht eine Diskussion über Äthylen als Zwei- und Vierelektronenproblem. Da der Autor dieses bekannte Gebiet kritisch und systematisch angeht und nebenher eine Anzahl von Verbesserungen formelmäßig niederlegt, kann der Artikel auf jeden Fall als nützlich empfohlen werden. Man hätte vielleicht noch eine kritische Stellungnahme zu den theoretisch berechneten Durchdringungsintegralen gewünscht.

In einem anregenden Artikel referiert G. G. HALL über die Genauigkeit von Atom- und Moleküleigenschaften, insbesondere bei Anwendung „stabiler“ Wellenfunktionen. Die Anwendung der genannten Methode ist leider bisher nur für kleine Systeme durchgeführt, doch darf man auf Fortschritte hoffen.

Der wohl interessanteste Artikel des Bandes, der geradezu eine Fundgrube für den Leser darstellt, stammt von J. O. HIRSCHFELDER, W. BYERS BROWN und S. T. ERSTEIN und behandelt Fortschritte in der Störungstheorie. Wegen der Fülle des Dargebotenen wird es dem Referenten unmöglich, eine Beschreibung des Inhalts zu geben; als Beispiel erwähnt seien nur die Iterationsmethoden FOPIM, FOP-VIM und DE-FOP-VIM. Die Autoren geben in einem ausführlichen Schlußkapitel Anwendungen der Theorie; ein Appendix führt dem Leser spezielle Störungsentwicklungen vor. Wer sich noch eingehender über bestimmte Fragen orientieren will, findet ein umfangreiches Literaturverzeichnis. Der Artikel ist jedem zu empfehlen, der sich mit Störungstheorie oder ihrer Anwendung befaßt.

K. JUG

**Advances in Quantum Chemistry 2**, Ed. by P. O. LÖWDIN, XI + 372 p., New York-London: Academic Press, 1965

Eingegangen am 16. Juni 1967

Den zweiten Band eröffnet ein Artikel von S. F. BOYS und P. RAJAGOPAL, in dem die Autoren einen Vorschlag zum Problem der genügend genauen und gleichzeitig zeitsparenden Berechnung von Energieintegralen machen. Ihre Idee besteht in einer numerischen Methode bei gleichzeitiger Rückführung von Mehrzentren- auf Einzentrenintegrale. Der Artikel ist bezeichnend für eine neuere Entwicklungsrichtung der Quantenchemie, in der es nicht mehr um Chemie geht, sondern um eine möglichst nützliche Technik zur Beseitigung mathematischer Schwierigkeiten. Wie die Autoren zugeben, dürfte ihre Idee noch nicht das letzte Wort zu diesem Problem sein.

Eine ausgezeichnete Studie über die Berechtigung von ZDO-Approximationen gibt I. FISCHER-HJALMARS. Der Artikel ist jedem Quantenchemiker zu empfehlen, der verstehen möchte, warum die Hückel- und PPP-Theorie vernünftige Energien ergeben.

Ebenfalls ausgezeichnet ist der Artikel von S. M. BLINDER über die Theorie der atomaren Hyperfeinstruktur. Obwohl nur eine kleinere Gruppe von Chemikern (vorwiegend experimentell) auf diesem Gebiet arbeitet, gewinnt die Kern- und Kernquadrupolresonanz immer mehr an Bedeutung. Wie S. M. BLINDER die für das Verständnis der Hyperfeinstruktur wichtigen Größen aus der Diracgleichung herleitet, ist so elegant und verständlich geschrieben, daß die erste Hälfte des Artikels besonders für Leser ohne spezielle Kenntnisse des Gebietes anregend sein wird. In der zweiten Hälfte kommen die mehr an Details interessierten Leser auf ihre Kosten.

R. MCWEENY und E. STEINER befassen sich mit dem Problem der Korrelation im Rahmen der Methode der Gruppenfunktionen. Hauptsächlich werden „angeregte“ Paarfunktionen diskutiert, die für den Fall einer exakten SCF-Lösung für geschlossene Schalen die wichtigsten sind; neu dagegen ist die Behandlung „einfach und mehrfach angeregter“ Funktionen bei offenen Schalen bzw. bei Näherungslösungen des SCF-Problems für geschlossene Schalen im Rahmen einer Variations-Störungsrechnung. Das Spinkoppelungsproblem wird mit Projektionsoperatoren gelöst.

Ein Artikel des Bandes ist wieder der Festkörperphysik gewidmet, die schon jetzt nicht nur in der Quantenphysik, sondern auch in der Quantenchemie ihren festen Platz hat. L. JANSSEN als einer ihrer bekanntesten Vertreter analysiert das Stabilitätsproblem für Edelgas- und Alkalihalogenidkristalle, wobei er die Stabilität durch Dreikörper-Austauschwechselwirkung zu erklären sucht. Eine Anzahl von Tabellen und Figuren stützt und veranschaulicht diese These. Der Artikel ist ein weiterer nützlicher Beitrag, wie man das Verständnis auf einem wichtigen und schwierigen Gebiet durch Vereinfachungen fördern kann.

An den Schluß des Bandes stellt der Herausgeber mehr oder weniger als Versuch zwei Artikel über Quantenbiologie.

Über intermolekulare Wechselwirkungen in der Biophysik, die durch Ladungsfluktuation in den einzelnen Molekülen hervorgerufen werden, referiert H. JEHLE. Wegen der unbestrittenen Schwierigkeit, die Quantenmechanik auf solch komplizierte Phänomene anzuwenden, kann der Artikel nur qualitativen Charakter haben.

Der letzte Artikel stammt von P. O. LÖWDIN selbst und behandelt quantengenetische Probleme ausgehend vom DNA-Molekül. Wenn man weiß, wie sehr P. O. LÖWDIN am Ausbau dieses Gebietes interessiert ist und daß er grundlegende Arbeit zu diesem Problem geleistet hat, so versteht man diese umfangreiche, minutiöse, sorgfältige Analyse (allein das Literaturverzeichnis umfaßt über 8 Seiten). Trotzdem dürfte der Artikel manchmal ein ungläubiges Staunen hervorrufen, wenn biologische Probleme der Vererbung, Mutation, Alterung und Tumore mit der Quantenchemie in Zusammenhang gebracht werden. Der Artikel zeigt mehr als ein anderer die derzeitigen Grenzen der Anwendung der Quantenchemie auf. Und es ist

wohl auch die Absicht des Autors, für dieses außerordentlich interessante Gebiet mehr Interesse wachzurufen.

Insgesamt gesehen ist zu vermerken, daß der Herausgeber die Quantenchemie in sehr weitem Sinne auffaßt; trotzdem wirkt das behandelte Gebiet homogen. Einige Artikel wie die von LYKOS, FISCHER-HJALMARS und HIRSCHFELDER-BYERS BROWN-EPSTEIN haben beinahe schon klassischen Charakter. Auf das Erscheinen des vom Verlag schon seit längerer Zeit in Aussicht gestellten dritten Bandes und der folgenden Bände darf man gespannt sein.

K. JUG