

Recensiones

R. MCWEENY and B. T. SUTCLIFFE: **Methods of Molecular Quantum Mechanics** (Band 2 einer Serie über Theoretische Chemie), London and New York: Academic Press. 308 S., DM 40,—.

Das Buch beginnt sofort mit der Einführung des Hamiltonoperators für n -Teilchen-Systeme und der Aufstellung der zugehörigen zeitunabhängigen Schrödingergleichung. Einige Eigenschaften ihrer Lösungen werden mitgeteilt, die Bildung von Erwartungswerten wird beschrieben und deren Zusammenhang mit dem Experiment erläutert. Mit einem kurzen Hinweis auf die darin enthaltenen Näherungen (Born-Oppenheimer, relativistische Effekte) schließt dieser einführende Abschnitt. Man erkennt hier, daß die Autoren zweierlei anstreben: einerseits werden die Probleme in ihrer vollen Allgemeinheit angegangen, ohne zunächst zu versuchen, eine Einelektronentheorie aufzubauen und später mehr nebenbei zur Mehrelektronentheorie überzugehen. Andererseits wird mit dem gewohnten angelsächsischen Talent für Didaktik doch eine so behutsame Einführung gegeben, daß das Buch auch für Leser, die den gesamten quantenmechanischen Formalismus noch nicht voll beherrschen, lesbar bleibt. Man hat sogar den Eindruck, daß die Autoren gerade für Leser dieser Art geschrieben haben. Das zeigt sich auch bei den folgenden Kapiteln, wo das eben Dargelegte noch an Hand von zwei einfachen Beispielen gründlich durchexerziert wird: Heliumatom und Wasserstoffmolekül. Hier werden alle wichtigen Begriffe wie Produktansatz, Separabilität, Modell der unabhängigen Teilchen, Einteilchenfunktionen, LCAO-Ansatz und der Konfigurationsbegriff durchgespielt. Auch die Bedeutung von Symmetrie läßt sich besser am konkreten Beispiel aufzeigen. Erst jetzt folgt ein Abschnitt mit dem notwendigen mathematischen Rüstzeug, und zwar im wesentlichen Entwicklung von Funktionen, linearer Vektorraum und Matrizen, Eigenwertprobleme und ihre Lösung in Matrixform. Auch hier sind wieder die beiden Bestrebungen zu erkennen, einerseits — wie die Auswahl zeigt — eine Einführung zu bieten und andererseits gründlich und ausführlich zu sein, was sich unter anderem darin zeigt, daß auch Themen wie „Eigenwertgleichung bei nicht-orthogonaler Basis“, Effekte von Basisverstümmelung, die Löwdin'sche Form der Störungsrechnung und dergleichen behandelt werden.

Nach diesen einleitenden Kapiteln gehen die Autoren in medias res: zunächst ein Kapitel über die Wellenfunktion, ihre Entwicklung nach Determinantenfunktionen und die Berechnung von Matrixelementen zwischen Determinanten. Die beiden wichtigsten Verfahren der Quantenchemie (MO- und VB-Verfahren) werden in diesem Zusammenhang durch ihre Ansätze für die Zustandsfunktionen charakterisiert. Alle diese Fragen werden wiederum an den beiden Standardbeispielen (He und H_2) exemplifiziert. Am Schluß werden noch die Eigenfunktionen für den Betrag des Spindrehimpulses behandelt, wiederum ein Thema, das in vielen einführenden Werken nicht oder doch nur andeutungsweise zur Sprache kommt.

Nach dem Kapitel über die Wellenfunktion folgt eines über Dichtematrizen. Überhaupt basiert die ganze physikalische Analyse im späteren Teil auf dem Dichtematrixformalismus, was bei diesen Autoren natürlich auch nicht verwundert. Er wird außergewöhnlich gründlich entwickelt: Ein- und Zweiteilchendichtefunktionen, Übergang zu den eigentlichen Dichtematrizen, deren Aufbau für den Fall von Determinantenfunktionen, Übergangsdichtematrizen für zwei Determinantenfunktionen und Spindichten werden eingeführt und ihre Bedeutung erläutert. Von dieser Plattform aus wird auch die Invarianz von Determinanten-Zustandsfunktionen und die Möglichkeit des Übergangs zu — beispielsweise — lokalisierten Orbitalen aufgezeigt. Mit diesem Apparat wird dann auch Populationsanalyse betrieben, wird die Idee der natürlichen Orbitale und Geminale entwickelt und deren Bedeutung für die Konvergenz bei Konfigurationswechselwirkung erklärt. Nach einigen Aspekten von Einteilcheneigenschaften folgt schließlich noch eine sehr gründliche Diskussion des Korrelationsproblems.

Das Kapitel über SCF-Verfahren ist wohl das interessanteste des ganzen Buches. Es enthält die Skizzen von zahlreichen Verfahren, die man sich sonst erst aus der Literatur zusammensuchen muß und die hier von einem einheitlichen Standpunkt aus entwickelt werden. Es beginnt natürlich mit dem Fall abgeschlossener Schalen, wobei auch auf Themen wie „Hartree-Fock-Verfahren und Symmetrie“, „Pseudopotentiale“ und „additive Energieaufteilung“ eingegangen wird. Der Weg führt weiter

über das „Nichtbeschränkte Hartree-Fock-Verfahren“ und die Möglichkeiten, mit dessen inherenter Problematik fertig zu werden. Der Fall offener Schalen wird schließlich sehr sauber durchdiskutiert und auf die Form einer Einteilchen-Eigenwertgleichung gebracht. Einige interessante spezielle Fälle (unter anderem diejenigen in Roothaan's Arbeit von 1960) ergeben sich dann zwanglos. Daran anschließend wird die Lokalisierung von Einteilchenfunktionen besprochen, wobei allerdings auf die explizite Behandlung der einzelnen Verfahren verzichtet wird. Dagegen wird die Art und Weise, wie sich die Gesamtenergie im Fall vollständig lokalisierter Orbitale aufbaut, ausführlich diskutiert. Ein letzter Abschnitt behandelt Mehrdeterminanten-Ansätze (MC-SCF), für die die entsprechenden „master“-Gleichungen wenigstens in Matrixform abgeleitet werden, und schließt mit der Erläuterung des „steepest descent“-Verfahrens zu ihrer Lösung.

Über den restlichen Teil des Buches braucht nicht mit gleicher Ausführlichkeit berichtet zu werden, da der Leser einen genügend klaren Eindruck über das Werk haben dürfte. Es gibt noch insgesamt zwei Kapitel über die Methode der Valenzstrukturen, verallgemeinerte Produktansätze, Gruppenfunktionen, Clusterentwicklungen und Paarfunktionen, ein weiteres Kapitel über elektrische und magnetische Effekte und schließlich noch eines über Rechenverfahren und den gegenwärtigen Stand der Theoretischen Chemie, einschließlich eines Exkurses über Modelle und semiempirische Verfahren.

Dieses Buch ist – wie man sieht – unkonventionell aufgebaut. Es stellt das Mehrlektronenproblem in angemessener Weise in den Mittelpunkt der Betrachtungen, und Einteilchenfunktionen erscheinen nur als die Hilfsbegriffe, die sie wirklich sind. Der Aufbau ist sehr sorgfältig konzipiert, und die Darstellung läßt viel Mühe hinsichtlich der Didaktik erkennen. Man kann das Werk auch ohne weiteres nur abschnittsweise lesen, weswegen es gleichermaßen Anfängern wie Fortgeschrittenen zu empfehlen ist. Erstere finden eine gründliche Einführung und eine Argumentation, die ständig um die Transparenz der diversen Verfahren bemüht bleibt und die an keiner Stelle nur formal wirkt. Dem Fortgeschrittenen bietet es einen sehr ausführlichen Überblick über die wichtigsten modernen Verfahren der Quantenchemie und am Schluß eines jeden Kapitels eine größere Anzahl von Literaturhinweisen zu jenen Punkten, wo die Autoren nicht zu sehr ins einzelne gehen konnten oder wollten.

Eingegangen am 9. Juli 1970

Ernst-Albrecht Reinsch

Theoret. chim. Acta (Berl.) 19, 108 (1970)

© by Springer-Verlag 1970

NMR. Basic Principles and Progress/Grundlagen und Fortschritte. Eds.: P. Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld. Vol. 2: H. J. Keller. NMR-Untersuchungen an Komplexverbindungen. 22 Abb. III, 88 Seiten. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1970. Geb. DM 32.—

Nach einer theoretischen Einleitung zur Festlegung der Nomenklatur wird ein kurzer Überblick über typische Anwendungsmöglichkeiten der kernmagnetischen Resonanz im festen Zustand gegeben, dem sich eine ausführlichere Behandlung der NMR-Spektren in Lösung sowie ein Kapitel über den Einfluß zeitabhängiger Vorgänge anschließen.

Dem Theoretiker bietet das Bändchen eine Auswahl interessanter Literaturhinweise besonders aus dem Gebiet der chemischen Verschiebungen und der Spin-Spin-Kopplungen in Komplexverbindungen. Allerdings setzt es eine gute Vertrautheit mit der Theorie der kernmagnetischen Resonanzerscheinungen voraus, denn die gegebenen qualitativen Beschreibungen wirken unter Umständen eher verwirrend. Zum Beispiel wird auf S. 13 das 2. Moment einer Spektrallinie als „das mittlere Quadrat der Linienbreite von ihrer Mitte aus gemessen“ bezeichnet, und der mehrfach erwähnte „spin rotational“ Mechanismus erweist sich auf S. 56 als Relaxation durch Rotation anisotroper Kopplungstensoren.

Wie der Autor selber betont, ist eine vollständige Aufzählung aller Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Komplexchemie heute nicht mehr möglich. Jeder Versuch einer auswählenden Übersicht ist grundsätzlich zu begrüßen, auch wenn das Ergebnis notwendig von den subjektiven Interessen des Autors bestimmt wird.

H. Sillescu

Eingegangen am 11. August 1970