

## *Recensiones*

**R. Englman: The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals.** XX+ 350 pages. New York: Wiley-Interscience 1972. £ 8.00.

The Jahn-Teller-Effect! What a tantalizing subject! It is not an effect in the ordinary sense (like e.g. the Zeeman effect) and according to the proposal of Professor Teller in the foreword to the present book it should carry the name of Landau instead of Jahn and Teller.

Everything about this "effect" is mysterious to the average chemist and physicist — hence the tendency to cry "Jahn-Teller" nearly every time a deviation occurs from an "expected" behaviour. However, the Jahn-Teller effect deals with one subject, the coupling between the electronic and nuclear motions in molecules and ions, and Professor Englman has set out to enumerate and explain the various cases where this coupling is important and can be detected.

Let it be said immediately that it is a very fascinating book. To my knowledge, there is no other book or review paper on this subject which covers quite as large an area and does it to such a depth. Let it also be said, however, that this is not a book which an experimentally orientated chemist should pick up to see what the J-T-E is all about. It is too specialized and drives too hard for that.

The author has chosen to begin with examples of model cases where the J-T-E is operative (Chapter 3, p. 19—123) before discussing its physical background (Chapter 7, p. 214—265). This is rather unusual but may in fact have certain advantages. Between these two poles of the book we are treated, among other things, to the cooperative J-T-E as seen for example in band structures. The book concludes with nine useful appendices, number nine of which is an (incomplete) list, taken from the literature, of the numerical data for systems in which the J-T-E has been considered.

It has been fascinating for me to see both the similarities and the dissimilarities in the treatments given by solid state physicists and theoretical chemists to the manifestations of the Jahn-Teller-Effect. Since the whole "effect" really refers to a reference point which is not physically existent, the original discussions can often appear obscure. However, Professor Englman, who has also contributed a great deal in the field, is to be congratulated for shedding light (at least for me) over many vague points, and for providing a reference framework upon which the various phenomena can be explained and classified.

The book is nicely printed and contains very few typographical errors. But it cannot be truthfully said that every physical chemist should read it — it is too specialized for that.

C. J. Ballhausen

Received June 21, 1972

**W. Kutzelnigg, G. del Re, and G. Berthier:  $\sigma$  and  $\pi$  Electrons in Organic Compounds.** Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. 22. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1971, 122 S. DM 48,—.

Vom Titel her könnte man dieses Büchlein für einen weiteren Beitrag zum Thema semiempirische MO Methoden halten, das sich seit kurzem wieder stärkerer Beliebtheit erfreut. Damit würde man aber der Zielsetzung der Autoren nicht voll gerecht. Denn hier wird der Versuch gemacht, eine Synthese der Theorie von *ab initio* und semiempirischen Methoden zu erreichen. Diese Idee ist um so bemerkenswerter, als daß in den letzten Jahren von der Forschung her eine Polarisierung dieser beiden Standpunkte zu verzeichnen war. Daß die drei Autoren von ihren Interessen her verschiedene Richtungen repräsentieren, hat zweifellos anregend gewirkt und ist der Darstellung zugute gekommen. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Autoren sich nicht haben verleiten lassen, eine ausschließlich um ihre eigene Arbeit zentrierte Darstellung zu geben – an schlechten Beispielen hätte es nicht gefehlt –, sondern sich um eine objektive Darstellung des Standes der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronentheorie bemüht haben.

Der Inhalt des Büchleins ist folgender:

Am Anfang steht eine kritische Betrachtung zur Entstehung des Begriffs  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen. Sie versucht u. a., Skrupel an der Bezeichnung zu beseitigen, die wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen eigentlich unstatthaft ist. Danach wird die quantenmechanische Formulierung von Dichtematrizen und Hartree-Fock-Theorie gegeben, die in Hinblick auf verschiedene Approximationsstufen klassifiziert wird. Im nächsten Kapitel wird die eigentliche  $\sigma$  –  $\pi$ -Separierung behandelt und die Rolle der Elektronenkorrelation sowohl allgemein, als auch speziell für  $\pi$ -Elektronen diskutiert. Spezielle Eigenschaften von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen sind das Thema des folgenden Kapitels. Anhand von Ladungsverteilung, Bindungseigenschaften, Polarisierbarkeiten und Reaktivität wird versucht, Unterschiede zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen aufzuzeigen. Danach wird die  $\pi$ -Elektronentheorie entwickelt und in diesem Rahmen Rechnungen von Ionisierungs- und Anregungsenergien von ungesättigten Molekülen angegeben. Im letzten und umfangreichsten Kapitel wird schließlich der Einschluß von  $\sigma$ -Elektronen in Molekülrechnungen diskutiert. Eine Stärke dieses Kapitels sind Tabellen mit Orbitalenergien, Ladungsverteilungen und Übergangsenergien einiger Standardmoleküle, u. a. Äthylen, Formaldehyd und Benzol, anhand derer sich eine Reihe verschiedener Approximationsstufen vergleichen lassen.

Jedes Kapitel hat zwischen 21 und 148 Zitate. Daß sich diese zum Teil wiederholen, liegt wohl in der Entstehungsweise der Arbeit begründet und sollte nicht nachteilig sein. Die Zahl der Druckfehler ist nicht auffallend groß, ausgenommen vielleicht im Kapitel über Dichtematrizen. Auch hätte hier die Nichtganzzahligkeit von Besetzungszahlen besser erläutert werden können. Als Gesamteindruck bleibt jedoch, daß hier sorgfältig diskutiert wird, aufschlußreiche Vergleiche gebracht werden und daß man sich um kritische Objektivität bemüht. In diesem Sinne darf man den Band als ausgesprochen gelungen bezeichnen und kann ihn für Chemiker allgemein empfehlen.

K. Jug

Eingegangen am 25. Mai 1972