

Hans Bethe (1906–2005) und die Ligandenfeldtheorie

Hans Albrecht Bethe, der als vermutlich Letzter aus der Pioniergeneration der Quantenmechanik am 6. März 2005 im Alter von fast 99 Jahren starb, war ohne Zweifel einer der bedeutendsten Physiker des 20. Jahrhunderts. An dieser Stelle soll allerdings den vielen Würdigungen der Beiträge Bethes zur Physik, z. B. zur Kern- oder Astrophysik, keine weitere hinzugefügt werden. Vielmehr soll daran erinnert werden, was die Chemie Hans Bethe verdankt, und das ist nicht wenig.

Hans A. Bethe wurde am 2. Juli 1906 in Straßburg geboren. Er promovierte 1928 in München bei Arnold Sommerfeld über die Elektronenstreuung an Kristallen, wo er schließlich nach Aufenthalt an anderen deutschen Universitäten 1930 Privatdozent wurde. 1929 erschien seine grundlegende Arbeit zur Kristallfeldtheorie.^[1] Zwischen 1930 und 1935 war er unter anderem in Rom (bei E. Fermi) und an mehreren englischen Universitäten tätig. 1935 (er war damals in Nazi-Deutschland nicht mehr „erwünscht“) erhielt er eine Professur an der Cornell University in Ithaca, NY, wo er (mit einigen Unterbrechungen während des zweiten Weltkriegs) bis zu seinem Lebensende blieb.

Bethes Beitrag zur Theorie von Ein- und Zwei-Elektronen-Atomen für das Handbuch der Physik von 1933 war der Vorläufer des Klassikers Bethe-Salpeter,^[2] an dem keiner vorbeikommt, der sich vertieft mit der Elektronenstruktur von Atomen oder Molekülen beschäftigen will. Zum Klassiker wurde auch eine Reihe grundlegender Artikel zur Kernphysik, bekannt als „Bethe-Bibel“.^[3] Die meisten Arbeiten Bethes hatten keinen direkten Bezug zur Chemie, dennoch sind z. B. seine Beiträge zur Quanten-Elektrodynamik (QED) auch für die theoretische Chemie relevant, z. B. seine Erklärung des Lamb-Shifts, der QED-Korrektur zu Einelektronen-Energien,^[4] der in der Theorie schwerer Atome und deren Moleküle zunehmend an Bedeu-

tung gewinnt. Bethes Arbeiten zum Mehrteilchen-Problem der Kernphysik^[5] haben anregend auf das Studium der Elektronen-Korrelation in der Quantenchemie gewirkt.

1967 erhielt Hans Bethe den Nobelpreis für Physik „für seine Beiträge zur Theorie der Kernreaktionen, insbesondere die Aufklärung der Energieproduktion in Sternen“. Die von ihm aufgestellte Kristallfeldtheorie wäre durchaus einen Nobelpreis für Chemie wert gewesen. Das meiste von dem, was man aus modernen Lehrbüchern der anorganischen Chemie über den Formalismus der Theorie lernen kann, findet sich bereits in Bethes diesbezüglichen Originalarbeiten.^[1] Bethe untersuchte, wie sich die elektronischen Zustände von offenschaligen Ionen, hauptsächlich der Übergangsmetalle, in einem Kristall oder einem Komplex unter dem Einfluss der Liganden verändern. Er nahm dabei an, dass man diesen Einfluss durch ein elektrostatisches „Kristallfeld“ beschreiben kann. Dieses Feld bewirkt eine Herabsetzung der Symmetrie gegenüber der des freien atomaren Ions, die zu einer Verschiebung und Aufspaltung der atomaren Zustände führt. Das Energieniveau-Schema wird im Wesentlichen durch drei Parameter bestimmt: die Ligandenfeldstärke, den asymmetrischen Anteil der Elektronen-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Aufspaltung. Bethe unterschied drei Grenzfälle, die er als die des starken, des mittleren und des schwachen Feldes bezeichnete. Heute versteht man unter einem schwachen Feld das, was Bethe mittleres Feld nannte (die Elektronenwechselwirkung ist wichtiger als die Kristallfeld-Aufspaltung), während sein schwaches Feld (bei dem die Spin-Bahn-Aufspaltung dominiert) als Kopplungsfall der seltenen Erden bekannt ist. Im starken Feld werden, im Sinn des Aufbauprinzips, Terme mit niedrigem Spin bevorzugt, im (heutigen) schwachen Feld, im Sinn der Hundschen Regeln, solche mit hohem Spin. Um die Leistung Bethes voll zu würdigen, muss man bedenken, dass damals die Theorie der Darstellungen der Punktgruppen noch nicht vorlag, sodass er sie selbst erarbeiten musste. Auch die Doppelgruppen zur Beschreibung relativistischer Zustände wurden von Bethe erfunden.

Es gab zwar bereits früh Anwendungen der Betheschen Theorie zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften molekularer Komplexe,^[6,7] man musste aber fast zwei Jahrzehnte warten, bis die auf der Kristallfeldtheorie basierende Ligandenfeldtheorie zum Standard-Modell für das Verständnis der Spektren von Übergangsmetallkomplexen wurde.^[8–10] Wir wissen heute, dass die Beschreibung des Ligandeneffektes durch ein elektrostatisches Feld die realen Verhältnisse nicht ausreichend wiedergibt, und dass die Aufspaltung der Niveaus im Ligandenfeld eher durch chemische, d. h. Überlapp-abhängige Kräfte bestimmt wird.^[11] Das Schöne an Bethes Theorie ist aber, dass ihre Aussagen im Wesentlichen durch die Symmetrie bestimmt werden und nicht an das elektrostatische Kristallfeld-Modell gebunden sind. Eine Zeit lang unterschied man zwischen der Kristallfeldtheorie in der ursprünglichen Formulierung von Bethe und der Ligandenfeldtheorie, die speziell für molekulare Komplexe modifiziert wurde, aber dieser Unterscheidung kommt eher historische Bedeutung zu. Da man mittlerweile auch die Komplexe von Übergangsmetallen mit Ab-initio-Methoden berechnen kann, spielt die Kristallfeldtheorie als genähertes Rechenverfahren keine entscheidende Rolle mehr – wohl aber dient sie noch als qualitatives Modell zum Verständnis der Spektren und anderer Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen. Sie spielt damit in der anorganischen Chemie eine ähnlich grundlegende Rolle wie die Hückel-Theorie in der organischen Chemie.

Bethe war am Manhattan-Projekt, d. h. am Bau der amerikanischen Atom-bombe als Leiter der Theorie-Gruppe in Los Alamos beteiligt, warnte aber später entschieden vor den Gefahren der Kernenergie und setzte sich (als Berater von US-Präsidenten) für die nukleare Abrüstung sowie für einen Kernwaffen-Teststopp ein. Alle, die Hans Bethe näher kannten, beschreiben ihn als einen ausgesprochen lebenswürdigen Menschen.

Werner Kutzelnigg
Ruhr-Universität Bochum (Deutschland)

-
- [1] H. A. Bethe, *Ann. Phys.* **1929**, 5, 133; H. A. Bethe, *Z. Phys.* **1930**, 60, 218.
- [2] H. A. Bethe, E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Springer, Berlin, **1957**.
- [3] H. A. Bethe, R. F. Bacher, *Rev. Mod. Phys.* **1936**, 8, 82; H. A. Bethe, *Rev. Mod. Phys.* **1937**, 9, 69; M. S. Livingston, H. A. Bethe, *Rev. Mod. Phys.* **1937**, 9, 245.
- [4] H. A. Bethe, *Phys. Rev.* **1947**, 72, 339.
- [5] H. A. Bethe, J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. A* **1957**, 238, 551.
- [6] W. G. Penney, R. Schlapp, *Phys. Rev.* **1932**, 41, 194; R. Schlapp, W. G. Penney, *Phys. Rev.* **1932**, 42, 666.
- [7] J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* **1932**, 41, 208; J. H. van Vleck, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 807.
- [8] F. E. Ilse, H. Hartmann, *Z. Phys. Chem.* **1951**, 197, 239.
- [9] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jap.* **1954**, 9, 753; Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jap.* **1954**, 9, 766.
- [10] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Univ. Press, Cambridge, **1971**.
- [11] Eine kritische Analyse der Ligandenfeldtheorie findet man in W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 2, VCH, Weinheim, **1978/1994**, S. 407–468.
-