

auf; die gemäß Einsteins Formel diesem Defekt entsprechende Energie wird freigesetzt und bildet die Quelle der Strahlung der Sterne.

Die Entwicklungswege der Sterne stellten sich nunmehr im Hertzsprung-Russell-Diagramm völlig anders dar, als anfangs angenommen. Seine zentrale Bedeutung aber hat das Diagramm und damit Hertzsprungs Entdeckung aus dem Jahre 1905 bis heute beibehalten.

DIETER B. HERRMANN

- [1] *E. Hertzsprung*, Zur Strahlung der Sterne (I),(II), *Z. wiss. Photograph.* **3**, 429 (1905) bzw. **5**, 86 (1907), neu hrsg. mit Einl. und Anm. von *D. B. Herrmann* (Ostwalds Klassiker, Bd. 255), Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 5. Aufl. (2001)
- [2] Detaillierte Informationen zu Hertzsprungs Leben und Werk in: *D. B. Herrmann*, *Ejnar Hertzsprung. Pionier der Sternforschung*, Springer, Berlin, Heidelberg u. a. (1994)
- [3] *Annals of the Astronomical Observatory of Harvard College*, Vol. XX–VIII, Cambridge/Mass. 1897–1901

Das Rätsel des Magnetismus

Die Arbeiten von Paul Langevin zum Dia- und Paramagnetismus stehen an Anfang des Verständnisses der magnetischen Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern.

Im Jahre 1905 veröffentlichte Paul Langevin seine Theorie des Dia- und des Paramagnetismus [1, 2]. Beide Phänomene waren für die Physiker lange Zeit ein Rätsel, das letztlich erst durch die Quantenmechanik gelöst werden konnte. Jedoch legte Langevin die Grundlage für ihr Verständnis. Seine Basis war die Maxwell-Theorie mit der alten Äthervorstellung. Dazu kam die Elektronentheorie, deren Ausarbeitung vor allem auf Hendrik A. Lorentz zurückging, der ja auch eine wesentliche Rolle bei der Entwicklung der Relativitätstheorie durch Albert Einstein spielte.

Drei Zitate aus der Langevinschen Arbeit [2] mögen den historischen Kontext beleuchten, in dem sie entstanden ist: „Seit einigen Jahren weiß man, wie fruchtbar sich die Konzeption erwiesen hat, welche in der Materie eine Ansammlung von elektrisch geladenen Zentren oder Elektronen sieht und damit das notwendige Band liefert zwischen dem Äther, dem Sitz der elektrischen und magnetischen Felder, und der Materie, der Quelle und dem Empfänger

der elektromagnetischen Erregungen, die durch den Äther übertragen werden.“ (S. 70, übersetzt vom Verfasser). Kurz danach schreibt Langevin, ein Molekül sei aufgebaut aus mindestens zwei Sorten von Elektronen, positiven und negativen, da es elektrisch neutral ist (S. 79). Schließlich heißt es: „... und wenn,



Paul Langevin (1872–1946) hat sich neben dem Magnetismus auch mit der Brownschen Bewegung beschäftigt.^{+) Seine Arbeiten zum Ultraschall während des Ersten Weltkriegs lieferten die Grundlagen für die Sonar-Technik.}

wofür alles spricht, dieser Quotient [aus Ladung und Masse] mindestens tausendmal größer für die negativen Elektronen oder Kathodenstrahlteilchen als für die positiven ist, sind es die ersteren, in jeder Materie enthalten, die die wesentliche Rolle bei der Produktion des Diamagnetismus spielen.“ (S. 89). Wie man sieht, ist es noch ein weiter Weg bis zu den Atommodellen von Rutherford (1911) und Bohr (1913). Bemerkenswert ist auch, wie stark sich die Vorstellung eines Äthers unter den Forschern der Zeit gehalten hat, wo doch zur gleichen Zeit Einstein und seine Vorgänger dem Äther den Garaus machten.

Natürlich gab es vor Langevin viele Versuche, den *Diamagnetismus* (also die negative magnetische Suszeptibilität) von Molekülen, Flüssigkeiten und Festkörpern zu verstehen. Hierzu sei auf das heute noch interessante Buch von van Vleck verwiesen [3]. Ein einfacher Zugang ergibt sich über das Larmor-

^{+) 1911 nahm Langevin auch am berühmten ersten Solvay-Kongress teil. Auf dem Gruppenfoto der Teilnehmer (siehe S. 43 in diesem Heft) steht Langevin rechts von Einstein.}

Theorem. Demnach bewirkt ein Magnetfeld H eine Larmor-Präzession der Elektronen eines Atoms oder Moleküls, die mit Langevin als klassisches Gas aufgefasst werden; d. h. die Elektronen mit der Masse m und der Ladung e werden zu einer Kreisbewegung um das Magnetfeld mit der Larmor-Frequenz $\omega_L = -(e/2mc)H$ veranlasst, mit c als Lichtgeschwindigkeit. Die so erzeugten Kreisströme bewirken ein magnetisches Moment m der Größe $m = -(e^2/6mc^2)a^2H$. Hier ist a der mittlere Abstand des Elektrons zum Ladungsmittelpunkt. Für N Atome bzw. Moleküle mit je Z Elektronen ergibt sich als diamagnetische Suszeptibilität

$$\chi = -N \frac{Ze^2}{6mc^2} \overline{a^2},$$

wobei $\overline{a^2}$ so etwas wie der Mittelwert über alle Elektronenbahnen ist. Diese zuerst von Langevin angegebene Formel beschreibt korrekt (cum grano salis) die diamagnetische Suszeptibilität dem Vorzeichen, der Größenordnung und dem experimentellen Befund nach bei Atomen und Molekülen, die kein permanentes magnetisches Moment haben.

Jedoch ist dieses schöne klassische Bild irreführend, worauf schon Niels Bohr in seiner Dissertation 1911 hingewiesen hat [4]. Schließt man nämlich das klassisch beschriebene Elektronengas in eine hinreichend große Kugel ein, so gibt es immer Elektronen, die sich im weiten Abstand vom Ladungsmittelpunkt bewegen und auf ihrer Kreisbewegung um das Magnetfeld gegen den Kugelrand stoßen. Sie werden dann von der Kugelwand reflektiert und stoßen erneut gegen die Wand usw. Im Mittel erzeugen sie so einen Oberflächenstrom, der, wie sich zeigt, das durch die Larmor-Präzession im Innern der Kugel erzeugte magnetische Moment exakt kompensiert (siehe [3], S. 102). Diamagnetismus ist in einer klassischen Theorie also nicht möglich; dies wird manchmal auch als Bohr-van Leeuwen-Theorem bezeichnet.

Das Problem lässt sich erst im Rahmen der Quantenmechanik lösen. Schon im Bohrschen Atommodell bewegen sich die Elektronen im Atom auf engen Bahnen um den Atomkern, und die Katastrophe mit den weit entfernten Bahnen kann nicht stattfinden. Eine quantenmechanische Behandlung des Wasserstoffatoms ergibt für die diamagnetische Suszeptibilität pro Atom

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} r^2,$$

also eine Formel ganz ähnlich der von Langevin angegebenen. Allerdings ist nun r^2 der Erwartungswert des Abstands vom Kern, der von den Quantenzahlen des Zustands des Elektrons abhängt. Für den Grundzustand hat man $r^2 = (3a_B^2/2)$, mit dem Bohr-Radius a_B . Dieser Ausdruck für die Suszeptibilität ist aber nur begrenzt brauchbar, da hier vom Spin des Elektrons abgesehen wurde; dieser führt zu einem größeren Effekt, dem Paramagnetismus des Wasserstoffatoms. Wegen der Weiterentwicklung der Theorie sei auf moderne Lehrbücher verwiesen [5].

Der *Paramagnetismus* ist vom Konzept her einfacher und im Prinzip im Rahmen der klassischen Physik zu verstehen. Betrachtet man mit Langevin ein Gas von Molekülen bzw. Atomen, die alle das gleiche magnetische Moment μ haben, so hat jedes Molekül in einem Magnetfeld H die Energie $-\mu H \cos \alpha$, wenn α der Winkel zwischen dem Magnetfeld und dem magnetischen Moment ist. Um den über alle Moleküle gemittelten Wert von $\cos \alpha$ zu finden, multipliziert man $\cos \alpha$ mit dem Boltzmann-Faktor, der im klassischen Sinn das statistische Gewicht der möglichen Werte von $\cos \alpha$ bestimmt, und hat dann

$$\overline{\cos \alpha} = -\frac{1}{a} + \coth a = L(a),$$

mit $a = \mu H/k_B T$ sowie der Boltzmann-Konstante k_B und der absoluten Temperatur T . $L(a)$ nennt man die Langevin-Funktion oder auch Langevin-Debye-Funktion, da Debye später das gleiche Verfahren auf polare Moleküle angewandt hat. Für kleine Magnetfelder lässt sich $L(a)$ durch $a/3$ approximieren, sodass sich für die paramagnetische Suszeptibilität pro Molekül

$$\chi = \frac{\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T},$$

ergibt, mit der Curie-Konstante C . Lange nachdem Pierre Curie dieses „Curie-Gesetz“ mit der typischen Abhängigkeit der Suszeptibilität von der reziproken Temperatur im Experiment gefunden hatte [6], wurde es von Langevin erstmals abgeleitet.

Natürlich bringt die Quantenmechanik schon wegen der Quantisierung des Drehimpulses wesentliche Korrekturen, und letztlich geht

das ganze Spektrum der Drehimpulse ein, d. h. Spin, Bahndrehimpuls und Gesamtdrehimpuls der Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Schalen.

Die Langevinschen Arbeiten des Jahres 1905 haben sicher nicht die Reichweite der Arbeiten Einsteins aus demselben Jahr. Jedoch stehen sie am Anfang eines gründlichen Verständnisses der magnetischen Erscheinungen in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern.

DIETER WAGNER

- [1] P. Langevin, J. de Physique 4, 678 (1905)
- [2] P. Langevin, Ann. Chimie Physique 5, 70 (1905)
- [3] J. H. van Vleck, The Theory of Electronic and Magnetic Susceptibilities, Oxford Univ. Press (1932)
- [4] N. Bohr, Diss., Kopenhagen (1911), in: J. R. Nielsen, Niels Bohr – Collected Works, Bd. 1., North Holland, Amsterdam (1986); J. H. van Leeuwen, J. de Physique 2, 361 (1921)
- [5] D. C. Mattis, The Theory of Magnetism I, II, Springer (1981); D. Wagner, Introduction to the Theory of Magnetism, Pergamon (1972)
- [6] P. Curie, Ann. Chimie Physique V, 289 (1895)

Das fehlende Axiom

Mit dem von Walther Nernst aufgestellten III. Hauptsatz wurde das Axiomensystem der phänomenologischen Thermodynamik abgeschlossen.

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts rückte die Berechnung von chemischen Gleichgewichten angesichts der sich stürmisch entwickelnden Industrialisierung der Chemie in den Mittelpunkt des Forscherinteresses. Dazu war die Kenntnis der Affinität A einer chemischen Reaktion in Abhängigkeit von der (absoluten) Temperatur T notwendig, da sich auf diese Weise die Richtung einer chemischen Reaktion und die Lage des Gleichgewichts, in welches sie einmündet, bestimmen lassen. Während A zunächst der maximalen Nutzarbeit gleichgesetzt wurde, die ihrerseits mit der Änderung der freien Energie ΔF übereinstimmt¹⁾, identifizierten Julius Thomson (1826–1909) und Marcelin Berthelot (1827–1907) A mit der Wärmeentwicklung Q der Reaktion,

$$A = Q. \quad (1)$$

Aus dem I. und II. Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich dagegen

Prof. em. Dr. Dieter Wagner, Bochum

1) Hier und im Weiteren werden – wie es auch Nernst in seinen Darlegungen tat – isochore und isotherme Bedingungen vorausgesetzt. In anderen Fällen sind die verwendeten Größen entsprechend zu substituieren.

2) Zitiert nach Nernst aus [2], S. 7