Universität Ulm



Praktikum der Physik für Fortgeschrittene Versuch 20: Tieftemperaturkalorimetrie

Hinweise für Praktikanten

Hinweis:

Diese Anleitung beschreibt im Detail das in diesem Versuchsaufbau realisierte Tieftemperaturkalorimeter. Die Anleitung ersetzt nicht die eigenständige Erarbeitung der theoretischen Grundlagen durch den Praktikanten. Es ist nach wie vor ein Besuch der Universitätsbibliothek mit den Stichworten zur Vorbereitung und dem Literaturverzeichnis notwendig.

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{c} {\rm Thomas \ Kn\" oll, \ WS \ 94/95} \\ {\rm \ddot{u}berarbeitet \ von \ Marcus \ Oettinger \ SS \ 2006} \end{array}$

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2			
2	Definition	2			
3	Spezifische Wärme eines normalleitenden Metalls 3.1 Gitterschwingungen 3.1.1 Klassische Betrachtung 3.1.2 Quantenmechanische Betrachtung 3.1.3 Einstein-Modell 3.1.4 Debye-Modell 3.2 Der Beitrag der Leitungselektronen 3.2.1 Klassische Betrachtung 3.2.2 Sommerfeld-Modell	3 4 5 7 8 11 11			
4	Supraleitung	15			
5	DasErreichen tiefer Temperaturen5.1Verdampfungskühlung5.2Adiabatische Expansion5.3Joule-Thomson-Effekt	17 17 17 18			
6	Helium	19			
7	Temperaturmessung bei tiefen Temperaturen	22			
8	Vakuumerceugung 8.1 Vakuumerzeugung	 23 23 24 26 26 26 			
9	 Versuchsaufbau, Meßprinzip, Durchführung und Auswertung 9.1 Kalorimeter, Hochvakuumpumpstand und Heliumabgas-Armatu 29 9.2 Elektronik zur Probenheizung und Meßwertaufnahme 	29 tr 31			
	9.3 Meßprinzip, Durchführung und Auswertung	33			
Α	Abzählung der Zustände beim Debye-Modell	37			
в	Daten zum Versuch 3				

1 Einleitung

Dieser Versuch führt in den Themenkreis der Tieftemperaturphysik ein. Am Beispiel der Tieftemperaturkalorimetrie wird der praktische Umgang mit Tieftemperaturtechnologie geübt und die spezifische Wärme zweier Metallproben bei tiefen Temperaturen bestimmt. Dabei wird auch die Möglichkeit der Kalorimetrie zur Bestimmung von Materialparametern am Beispiel der Sprungtemperatur eines Supraleiters demonstriert. Grundlegende Bedeutung kommt diesem Versuch zu, weil seit der technischen Beherrschung der Heliumverflüssigung ein Kühlmittel zur Verfügung steht, welches tiefe Temperaturen im Labor bequem handhabbar macht und damit erstmals Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden konnten. Durch Messung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen konnte eine Anwendung der Planckschen Quantenhypothese auf ein Problem der Festkörperphysik eindrucksvoll experimentell bestätigt werden. Dies verhalf im Gegenzug der sich gerade (noch) entwickelnden Quantenmechanik zum weiteren Durchbruch und allgemeinerer Akzeptanz.

2 Definition

Als Wärmekapazität C eines homogenen Körpers bezeichnet man das Verhältnis der dem Körper in irgendeinem Prozeß zugeführten Wärmemenge dQ zur dadurch erzielten Temperaturänderung dT

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \tag{1}$$

Die spezifische Wärme c ist die Wärmekapazität pro Masseneinheit eines Stoffes der Masse m, also c = C/m. Meist wird die spezifische Wärme auf die Materiemasse von 1 Mol bezogen, also

$$c \equiv c^{\text{mol}} = \frac{1}{n}C \tag{2}$$

mit der Molanzahl n = m/M und der Molmasse M des Stoffes. Der erste Hauptsatz der Wärmelehre dU = dQ - pdV liefert einen Ausdruck für die reversibel zugeführte Wärme dQ = dU + pdV. Erfolgt diese Wärmezufuhr bei konstantem Probenvolumen, also mit dV = 0, so folgt für die spezifische Wärme

$$c^{\text{mol}}(T) \equiv c_{V}^{\text{mol}}(T) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V}$$
(3)

mit der inneren Energie U. Für die Wärmezufuhr bei konstantem Druck dp = 0 liefert das Enthalpiedifferential dH = dU + Vdp = dQ und somit

$$c^{\text{mol}}(T) \equiv c_{\text{p}}^{\text{mol}}(T) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p}$$
(4)

Bei Gasen ist der Unterschied zwischen c_p^{mol} und c_V^{mol} wesentlich, es gilt $c_p^{\text{mol}} - c_V^{\text{mol}} = R$, mit der allgemeinen Gaskonstanten R. Dies wird auch als Mayersche Gleichung bezeichnet. Bei den vergleichsweise geringen Längenund damit Volumenänderungen von Festkörpern bei tiefen Temperaturen kann hier ohne Bedenken auf eine Unterscheidung von c_p^{mol} und c_V^{mol} verzichtet werden, im weiteren wird nur noch von der spezifischen Wärme

$$c_V^{\text{mol}}\left(T\right) = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{n} \frac{\partial Q}{\partial T}$$
(5)

gesprochen werden. Für Meßzwecke ist die zweite Form nützlicher, bzw. eigentlich eine mittlere molare Wärmekapazität

$$c^{\rm mol} = \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T},\tag{6}$$

denn beim realen Meßprozeß sind die zugeführte Wärme
 ΔQ und die erreichte Temperaturänderung
 ΔT makroskopische Größen.

3 Spezifische Wärme eines normalleitenden Metalls

Zur theoretischen Berechnung der spezifischen Wärme $c^{\text{mol}}(T)$ ist es nach Gleichung (5) nützlich, zunächst die Beiträge zur inneren Energie U zusammenzustellen, $c^{\text{mol}}(T)$ ergibt sich dann einfach durch Differentiation nach der Temperatur T. Im einzelnen sind dies:

- **Nullpunktsenergie:** diese tritt bei der quantenmechanischen Behandlung des harmonischen Oszillators bzw. eines Teilchens im Potentialtopf auf und hat keine Entsprechung in der klassischen Physik (Mechanik). Sie verschwindet auch am absoluten Nullpunkt T = 0K nicht, ist temperaturunabhängig und gibt deshalb keinen Beitrag zur spezifischen Wärme.
- **Gitterschwingungen:** die Vibrationen des Kristallgitters liefern den wichtigsten Beitrag zur inneren Energie eines Festkörpers bis zu sehr tiefen Temperaturen.
- **Elektronen:** in Metallen stellen die Leitungselektronen einen weiteren anregbaren inneren Freiheitsgrad dar, der einen Beitrag zur inneren Energie liefert. Dominierend wird dieser Anteil erst bei sehr tiefen Temperaturen der Größenordnung 1K und darunter, wo er den Anteil der Gitterschwingungen überwiegt.

Im Folgenden sollen nun die Beiträge der Gitterschwingungen und der Leitungselektronen detailierter betrachtet werden.

3.1Gitterschwingungen



Abbildung 1: Einfaches Modell für einen Festkörper

Jede Masse führe dreidimensionale harmonische Schwingungen um ihre Ruhelage aus, unabhängig von den Bewegungen der übrigen Massen, d.h. wir bleiben im Bereich kleiner Auslenkungen (= linearer elastischer Bereich) und der Wechselwirkung nur zum nächsten Nachbarn. Bei 1 mol Materie sind dies also $N_{\rm A}$ dreidimensionale harmonische Oszillatoren $(N_{\rm A}: \text{Avogadro-Zahl}).$

3.1.1**Klassische Betrachtung**

Dieses System besitzt dann $3 \cdot 2 \cdot N_A$ Freiheitsgrade von den drei Raumrichtungen und der kinetischen und potentiellen Energie des harmonischen Oszillators. Nach dem klassischen Gleichverteilungssatz erhält jeder Freiheitsgrad die Energie $\frac{1}{2}k_{\rm B}T$ bei der Temperatur $T(k_{\rm B}: \text{Boltzmann-Konstante})$. Die innere Energie U wird dann zu

$$U_{\text{klass}}(T) = 3 \cdot 2 \cdot N_{\text{A}} \frac{1}{2} k_{\text{B}} T = 3N_{\text{A}} k_{\text{B}} T = 3RT.$$
(7)

Damit wird die spezifische Wärme (mit n = 1mol) zu

$$c_{\text{klass}}(T) = \frac{\partial U_{\text{klass}}(T)}{\partial T} = 3R \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}.$$
 (8)



Dies ist die Regel von Dulong und Petit (1819). Bei Zimmertemperatur und darüber wird diese Regel praktisch materialunabhängig gut erfüllt. Leichte

Elemente wie Be, B, C und Si erreichen diesen Wert erst bei höheren Temperaturen, insbesondere C in der Diamant-Modifikation erreicht bei Zimmertemperatur nur etwa ein Fünftel dieses Wertes, wie obige Abbildung 2 zeigt. Aus dem dritten Hauptsatz der Wärmelehre (Nernst 1906) läßt sich ableiten, daß die Wärmekapazität am absoluten Nullpunkt verschwinden muß. Dieser Widerspruch in der Theorie zusammen mit bereits bei Zimmertemperatur meßbaren Abweichungen von der Regel von Dulong-Petit lassen diesen temperaturunabhängigen Wert für den Tieftemperaturbereich wenig geeignet erscheinen. Eine experimentelle Überprüfung der spezifischen Wärme bis zu tiefen Temperaturen macht eine geeignete Technologie und Kühlmittel notwendig. Dieses stand erst mit der Heliumverflüssigung von H. Kamerlingh-Onnes (1908) zur Verfügung. Neue theoretische Modelle zur Wärmekapazität des Festkörpers entstanden bereits früher.

3.1.2 Quantenmechanische Betrachtung

Am prinzipiellen Modell des Festkörpers als Ansammlung von dreidimensionalen harmonischen Oszillatoren wird festgehalten. Mit Einführung der Quantenmechanik wird aber der Energieinhalt eines harmonischen Oszillators vom klassischen kontinuierlichen Spektrum in ein diskretes äquidistantes Spektrum modifiziert. Desweiteren wird die klassische Gleichverteilung aufgegeben.

Zum Begriff der Normalschwingungen: ein System mit n Freiheitsgraden wird beschrieben durch n (gekoppelte) Differentialgleichungen. Die Variablentransformation auf Normalkoordinaten führt zur völligen Entkopplung des Gleichungssystems, Normalkoordinaten sind orthogonal. Eine Normal- oder Eigenschwingung dieses Systems ist dann gegeben, wenn eine Normalkoordinate mit ihrer Eigenfrequenz oszilliert. Im allgemeinen bewegen sich dabei mehrere Materieteilchen, die realen Schwingungsbilder von Normalschwingungen sind kompliziert.

Die Schwingungsquanten einer Gitter- oder Normalschwingung werden in Anlehnung an die Photonen des elektromagnetischen Feldes als Phononen bezeichnet. Wir betrachten nun jede Gitterschwingung ρ (Normalschwingung) als quantenmechanischen harmonischen Oszillator. Die Energie E_{ρ}^{n} einer solchen Schwingung beträgt dann

$$E^n_\rho = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right),\tag{9}$$

wobei ρ die Normalschwingungen abzählt und n für die Zahl der Schwingungsquanten (= Phononen) steht. Die Energie E_{ρ}^{n} des Oszillators ρ wird also durch die Zahl n der Phononen angegeben. Der Zusatzterm $\hbar\omega/2$ für die Nullpunktsenergie wird hier nur der Vollständigkeit wegen angegeben. Die Wahrscheinlichkeit $w(E_{\rho}^{n},T)$, daß die Normalschwingung ρ bei der Temperatur T die Energie E_{ρ}^{n} besitzt, ist durch die Boltzmannverteilung gegeben zu

$$w(E_{\rho}^{n},T) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\rho}^{n}}{k_{\rm B}T}\right).$$
(10)

Die noch freie Konstante wird aus der Normierung $1 = \sum_{\nu} w(E_{\nu})$ bestimmt, d.h. aus der Sicherheit, daß bei diesem Oszillator irgendein Energieniveau vorliegt. Damit wird die Wahrscheinlichkeit zu

$$w(E_{\rho}^{n},T) = \frac{1}{\sum_{\nu=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_{\nu}}{k_{\rm B}T}\right)} \exp\left(-\frac{E_{\rho}^{n}}{k_{\rm B}T}\right).$$
(11)

Die mittlere thermische Oszillatorenergie $\langle E_{\rho} \rangle^T$ wird nun zu

$$< E_{\rho} >^{T} = \sum_{\nu=0}^{\infty} E_{\rho}^{\nu} w(E_{\rho}^{\nu}, T),$$
 (12)

d.h. einer Summe über die Erwartungswerte der Energien einzelner diskreter Niveaus. $\langle \rangle^T$ bezeichnet die Mittelung über alle Besetzungswahrscheinlichkeiten (Ensemblemittel). Nach kurzer Zwischenrechnung läßt sich das Ergebnis wie folgt darstellen:

$$\langle E_{\rho} \rangle^{T} = \hbar \omega_{\rho} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\rho}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right)$$
 (13)

mit der Energie eines Phonons $\hbar\omega_{\rho}$ multipliziert mit der thermischen Besetzungszahl (= Bose-Einstein-Verteilungsfunktion) und dem Beitrag 1/2 der Nullpunktsenergie.

Für die innere Energie eines Festkörpers muß nun noch über alle Schwingungen summiert werden. Weil die Oszillatoren als Normalschwingungen vorausgesetzt wurden, sind sie unabhängig voneinander und die mittleren thermischen Oszillatorenergien addieren sich einfach zur inneren Energie

$$U(T) = \sum_{\rho=1}^{N} \langle E_{\rho} \rangle^{T} = \sum_{\rho=1}^{N} \hbar \omega_{\rho} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\rho}}{k_{\rm B}T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right).$$
(14)

Die spezifische Wärme (n = 1 mol) folgt sofort durch Differentiation

$$c^{\text{mol}}(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = k_{\text{B}} \sum_{\rho=1}^{N_{\text{A}}} \left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_{\text{B}}T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_{\text{B}}T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\rho}}{k_{\text{B}}T}\right) - 1\right)^2}.$$
 (15)

/.

Dieser allgemeine Ausdruck für die spezifische Wärme läßt sich einfacher handhaben durch die Einführung einer Zustandsdichte $D(\omega)$ der Normalschwingungen. Die Zustandsdichte gibt die Zahl der Schwingungen dN im Frequenzintervall $\omega \dots \omega + d\omega$ an und ist definiert über $dN = D(\omega)d\omega$. Damit kann die Summation über ρ in den Gleichungen (13) und (15) durch eine Integration über $d\omega$ ersetzt werden:

$$U(T) = \int_{\omega=0}^{\infty} D(\omega)\hbar\omega \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\rm B}T}\right) - 1} + \frac{1}{2}\right) d\omega$$
(16)

und

$$c^{\text{mol}}(T) = \int_{\omega=0}^{\infty} k_{\text{B}} D(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right) - 1\right)^2} d\omega.$$
(17)

Dieser Übergang einer Summation in eine Integration ist durch die große Zahl der möglichen Normalschwingungen und deren dadurch eng benachbarten Frequenzen gerechtfertigt. Man vergleiche den Ausdruck (17) für die spezifische Wärme mit der Regel von DulongPetit. Für konkretere Angaben zur spezifischen Wärme muß noch die Zustandsdichte $D(\omega)$ spezifiziert werden. Die im Folgenden vorgestellten Modelle zur spezifischen Wärme eines Festkörpers unterscheiden sich lediglich in der Form der Zustandsdichte.

3.1.3 Einstein-Modell

Dieses Modell aus dem Jahr 1907 entstand vor der Möglichkeit ausgiebiger Tieftemperaturexperimente. Hierbei werden alle Oszillatoren als identisch angesehen, sie schwingen alle mit der gleichen Frequenz ω_E . Die Zustandsdichte läßt sich mittels der δ -Funktion darstellen:

$$D_E(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E). \tag{18}$$

Der Faktor 3 ist wegen der drei Raumrichtungen notwendig. In Gleichung (17) eingesetzt folgt daraus

$$c^{\text{mol}}(T) = 3N_{\text{A}} k_{\text{B}} \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_{\text{B}}T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_{\text{B}}T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_{\text{B}}T}\right) - 1\right)^2}$$
$$= 3R \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1\right)^2}$$
(19)

mit der Einstein-Temperatur $\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$ und der Einstein-Funktion $\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)-1\right)^2}$. Der Verlauf der spezifischen Wärme nach Einstein ist in Abbildung 3 dargestellt. Dieses Modell enthält als einzige Variable Θ_E/T mit dem Mate-



Abbildung 3: spezifische Wärme C_V für Festkörper nach Einstein [9]. Für tiefe Temperaturen verhält sich die Funktion wie $3R\left(\frac{\Theta_{\rm E}}{T}\right)^2 e^{-\Theta_{\rm E}/T}$

rialanpassparameter Θ_E . Für hohe Temperaturen $T \gg \Theta_E$ wird der klassische Wert von Dulong-Petit erreicht, für tiefe Temperaturen $T \ll \Theta_E$ ergibt sich ein exponentieller Abfall der spezifischen Wärme, die bei T = 0K den Wert Null erreicht. Die große Bedeutung des Einstein-Modells liegt in seiner Richtungswirkung für nachfolgende Arbeiten, denn allein durch die Verwendung des relativ einfachen Modells eines Ensembles gleichfrequenter quantenmechanischer Oszillatoren wird zwanglos und widerspruchsfrei der Abfall der spezifischen Wärme gegen Null bei Annäherung an den absoluten Temperatur-Nullpunkt erklärt und gleichzeitig der klassische Wert im Hochtemperaturbereich bestätigt. Damit wurde die Quantenmechanik auf ein Problem der Festkörperphysik angewendet und erreichte in dieser Form eine zumindest qualitativ richtige Theorie. Das Einstein-Modell ist exakt gültig für die spezifische Schwingungswärme eines zweiatomigen Molekülgases, beim Festkörper findet man experimentell allerdings ein T^3 -Gesetz. Trotzdem ist das Einstein-Modell zumindest qualitativ der erste Schritt in die richtige Richtung.

3.1.4 Debye-Modell

In diesem Modell aus dem Jahr 1912 wird eine modifizierte Zustandsdichte verwendet. Es werden weiterhin N Oszillatoren betrachtet, die 3N Eigenschwingungen ausführen können. Bei tiefen Temperaturen sind die Phononenenergien niedrig, die Frequenzen deshalb klein und die zugehörigen Wellenlängen so groß, daß sie mit den Gitterabständen vergleichbar werden oder auch beträchtlich größer sein können. In diesem Fall spielt für die Gitterschwingungen der diskrete Materieaufbau keine Rolle mehr, die Materie wird als isotropes Kontinuum betrachtet. In diesem Medium sind drei Arten von Schwingungen (Schallwellen) möglich, die longitudinale Welle D (Dilatationswelle) und zwei transversale Wellen S_1, S_2 (Schubwellen). Für jede

einzelne dieser Schallwellen-Polarisationen ergibt sich mit einem Abzählverfahren analog dem von Rayleigh-Jeans für elektromagnetische Hohlraumstrahlung folgende Zustandsdichte (vgl. Anhang A)

$$D_i^{\text{mol}}\left(\omega\right) = \frac{\omega^2 V^{\text{mol}}}{2\pi^2 c_i^3} \tag{20}$$

mit $i = D, S_1, S_2$, dem Molvolumen V^{mol} und den Schallgeschwindigkeiten c_i . Zusammen ergibt dies

$$D^{\text{mol}}(\omega) = \frac{\omega^2 V^{\text{mol}}}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_D^3} + \frac{2}{c_S^3}\right)$$
(21)

bzw. nach Einführung einer mittleren Schallgeschwindigkeit \bar{c} über $\frac{1}{\bar{c}^3} = \frac{1}{c_D^3} + \frac{2}{c_S^3}$ und Abbruch dieses Spektrums an der oberen Grenzfrequenz ω_D die Zustandsdichte nach Debye:

$$D_{\text{Debye}}^{\text{mol}} = \begin{cases} \frac{\omega^2 V^{\text{mol}}}{2\pi^2 \bar{c}^3} & \omega \le \omega_D \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$
(22)

Diese Debye-Grenzfrequen
z ω_D ergibt sich wegen der endlichen Anzahl
 N der Oszillatoren aus

$$3N = \int_{\omega=0}^{\omega=\omega_D} D_{\text{Debye}}^{\text{mol}}(\omega) d\omega = \frac{\omega_D^3 V^{\text{mol}}}{6\pi^2 \bar{c}^3}.$$
(23)

Daraus kann nun die Debye-Frequenz oder die mittlere Schallgeschwindigkeit abgelesen werden. Dadurch wird der Parameter ω_D in die Zustandsdichte eingeführt

$$D_{\text{Debye}}^{\text{mol}} = \begin{cases} \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 & \omega \le \omega_D \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$
(24)

Diese Zustandsdichte wird nun in Gleichung (17) eingesetzt (n = 1 mol):

$$c^{\text{mol}}(T) = \int_{\omega=0}^{\omega_D} \frac{9N_{\text{A}} k_{\text{B}}}{\omega_D^3} \omega^2 \left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}} T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}} T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}} T}\right) - 1\right)^2} d\omega.$$
(25)

Nach Einführen der Variablen $x=\frac{\hbar\omega}{k_{\rm B}\,T}$ wird daraus

$$c_{\text{Debye}}^{\text{mol}}(T) = \int_{x=0}^{\hbar\omega_{\text{D}}/k_{\text{B}}T} \frac{9N_{\text{A}}k_{\text{B}}}{\omega_{D}^{3}} x^{2} \left(\frac{k_{\text{B}}Tx}{\hbar}\right)^{2} \frac{e^{x}}{(e^{x}-1)^{2}} \frac{k_{\text{B}}T}{\hbar} dx$$
$$= 3N_{\text{A}}k_{\text{B}} \left(3\left(\frac{k_{\text{B}}T}{\hbar\omega_{\text{D}}}\right)^{3} \int_{x=0}^{\hbar\omega_{\text{D}}/k_{\text{B}}T} \frac{x^{4}e^{x}}{(e^{x}-1)^{2}} dx\right)$$
$$= 3R \left(3\left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}}\right) \int_{x=0}^{\Theta_{\text{D}}/T} \frac{x^{4}e^{x}}{(e^{x}-1)^{2}} dx\right)$$
(26)

mit der Debyetemperatur $\Theta_{\rm D} = \frac{\hbar \omega_{\rm D}}{k_{\rm B}}$ und der Debyefunktion $3 \left(\frac{T}{\Theta_{\rm D}}\right)^3 \int_{x=0}^{\Theta_{\rm D}/T} \cdots$. Die Zustandsdichte und spezifische Wärme nach Debye werden in den nächsten

Die Zustandsdichte und spezifische Wärme nach Debye werden in den nächster Abbildungen dargestellt. Für hohe Temperaturen wird auch hier der Wert von 3R erreicht, bei tiefen Temperaturen ergibt sich durch Entwicklung von Gleichung (26) die auch experimentell beobachtete T^3 -Abhängigkeit.



Abbildung4:Vergleich der spezi-fischen Wärme C_V für Festkörper nachDebye und Einstein[9]

3.2 Der Beitrag der Leitungselektronen

Die spezifische Wärme nach Debye ist ausreichend zur Beschreibung von Isolatoren. Bei Metallen liefern die Leitungselektronen einen zusätzlichen Beitrag zur inneren Energie. Auch hier versagt der klassische Ansatz, es ist die quantenmechanische Beschreibung notwendig.

3.2.1 Klassische Betrachtung

Beim klassischen Elektronengas wird angenommen, daß pro Metallatom ein Elektron frei beweglich sei und daß sich alle diese Elektronen wie ein Gas aus freien Teilchen verhalten. Nach dem klassischen Gleichverteilungssatz liefert ein mol dieser Elektronen einen Beitrag zur inneren Energie von

$$U_{\text{Elektron}}^{\text{mol}} = 3N_{\text{A}} \frac{1}{2} k_{\text{B}} T = \frac{3}{2} R T$$

$$\tag{27}$$

und damit eine spezifische Wärme von

$$c_{\rm Elektron}^{\rm mol} = \frac{3}{2}R.$$
 (28)

Dieser Beitrag sollte sich dann zur spezifischen Wärme der Gitterschwingungen von 3R addieren, was aber im Widerspruch zur Messung steht, die für hohe Temperaturen nur den Wert 3R liefert.

3.2.2 Sommerfeld-Modell

Im Sommerfeld-Modell (1928) werden Elektronen im Gas als unabhängige Teilchen betrachtet. Als Fermionen unterliegen sie zusätzlich dem Pauli-Prinzip, d.h. jeder Elektronenzustand ist mit nur einem Elektron (mit Berücksichtigung unterschiedlicher Spins: zwei Elektronen pro energetischem Zustand) besetzbar. Auch hier ändert die Quantenmechanik im wesentlichen wieder die Energieverteilung der Elektronen. Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Quantenzustandes der Energie ε bei der Temperatur T im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt sich aus der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion

$$f_{\rm FD}\left(\varepsilon,T\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\rm F}}{k_{\rm B} T}\right) + 1}.$$
(29)

Im Grundzustand T = 0K muß dieses System einen Zustand minimaler Gesamtenergie einnehmen. Die Fermioneneigenschaft zwingt die Elektronen aber dazu, die Elektronenzustände nacheinander mit zunehmender Energie zu besetzen, bis das letzte Elektron bei der Grenzenergie $\varepsilon_{\rm F}$ eingesetzt wird. Dieser Energie kann über $\varepsilon_{\rm F} = \hbar^2 k_{\rm F}^2 / 2m$ der sogenannte Fermi-Impuls $p_{\rm F} = \hbar k_{\rm F}$ zugeordnet werden. Die Werte für $\varepsilon_{\rm F}$ liegen bei Metallen bei

einigen eV, was nach $\varepsilon_{\rm F} = k_{\rm B} T$ einer Temperatur von einigen 10000K entspricht. Über den gesamten Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt eines Metalls ist diese hohe Energie der Elektronen dominierend. Man spricht von hoher Entartung des Elektronengases in Metallen, verursacht durch die hohe Elektronenanzahldichte. Die Fermienergie läßt sich auch aus der Elektronenanzahldichte (Anzahl N/ Volumen V) nach $\varepsilon_{\rm F} = \frac{h^2}{2m} (3\pi^2 N/V)^{2/3}$ berechnen. Zahlenwerte für N/V lassen sich aus Gitterstrukturen und Wertigkeiten der Metalle abschätzen. Wegen des großen Wertes der Fermienergie im Vergleich zur Energie thermischer Anregungen ($k_{\rm B} T \approx 25 \text{meV}$ für T = 300 K) sind thermische Anregungen nur für die Elektronen in der Umgebung der Fermieenergie möglich, für alle anderen Elektronen sind die in diesem energetischen Abstand liegenden Nachbarzustände bereits besetzt, es kann keine Anregung stattfinden. Der Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme wird wohl gering sein, weil dadurch nur wenige (keinesfalls alle wie im klassischen Fall) Elektronen mit Energien nahe der Fermienergie anregbar sind. Abbildung 5 zeigt den Verlauf der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für verschiedene Temperaturen. Bei einer Temperatur T > 0K sind zwei Arten der



Anregung möglich:

- Ein Elektron aus der Umgebung unterhalb der Fermienergie wird energetisch in einen noch vorhandenen freien Zustand an der Fermienergie angehoben. Dabei entsteht ein Loch mit der Anregungsenergie $\varepsilon_{\rm F} \varepsilon_{\rm Loch}$.
- Ein Elektron der Fermienergie wird in einen unbesetzten Zustand noch höherer Energie befördert. Dies ist eine Elektronenanregung mit der Anregungsenergie $\varepsilon_{\rm Elektron} \varepsilon_{\rm F}$.

Trägt man $\bar{\varepsilon} = |\varepsilon_{\text{L,E}} - \varepsilon_{\text{F}}|$, also den Betrag der Anregungsenergie bezogen auf die Fermienergie, über dem Elektronenimpuls k auf, so ergibt sich die Abbildung 6. Im Bändermodell bedeutet dies, daß es keine Trennung in ein



Abbildung 6: Betrag der Anregungsenergie für Elektronen und Löcher im Metall

Valenz- und ein Leitungsband mehr durch eine Energielücke gibt, d.h. bei Metallen ist mit geringsten Energien eine Anregung möglich, die Elektronen an der Fermienergie können ihren Zustand leicht ändern. Der Beitrag $U_{\rm el}$ dieses Elektronensystems zur inneren Energie U eines Metalls besteht aus den Elektronen- und Lochanregungen bei T > 0K. Der Beitrag des Grundzustandes bei T = 0K wird gleich Null gesetzt. Die innere Energie wird zu

$$U_{\rm el} = 2 \int_{\varepsilon_{\rm F}}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_{\rm F}) f_{\rm FD}(\varepsilon, T) D(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \int_{0}^{\varepsilon_{\rm F}} (\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon) \left(1 - f_{\rm FD}(\varepsilon, T)\right) D(\varepsilon) d\varepsilon (30)$$

Elektronenanregung Lochanregung

mit der Besetzungswahrscheinlichkeit $f_{\rm FD}(\varepsilon, T)$ für Elektronenzustände und der Zustandsdichte $D(\varepsilon)$. Der Faktor 2 berücksichtigt den Elektronenspin. Die spezifische Wärme folgt wieder durch Differentiation

$$c_{\rm el}^{\rm mol} = 2 \int_{0}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_{\rm F}) \left(\frac{\partial}{\partial T} f_{\rm FD} (\varepsilon, T) \right) D(\varepsilon) d\varepsilon.$$
(31)

Im Fall hoher Entartung ($\varepsilon_{\rm F} \gg k_{\rm B} T$) liefert die Ableitung $\partial/\partial T f_{\rm FD}(\varepsilon, T)$ nur einen Beitrag in der Nähe von $\varepsilon_{\rm F}$. Deshalb läßt sich die Zustandsdichte $D(\varepsilon)$ durch die Konstante $D(\varepsilon_{\rm F})$ ersetzen und vor das Integral ziehen

$$c_{\rm el}^{\rm mol} = 2D(\varepsilon_{\rm F}) \int_{0}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\rm F})^2}{k_{\rm B} T^2} \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\rm F}}{k_{\rm B} T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\rm F}}{k_{\rm B} T}\right) - 1\right)^2} d\varepsilon.$$
(32)

Nach Substitution $x = (\varepsilon - \varepsilon_{\rm F})/k_{\rm B} T$ und $dx = d\varepsilon/k_{\rm B} T$ ergibt sich

$$c_{\rm el}^{\rm mol} = 2k_{\rm B}^2 TD(\varepsilon_{\rm F}) \int_{-\varepsilon_{\rm F}/k_{\rm B}T}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$
$$\approx 2k_{\rm B}^2 TD(\varepsilon_{\rm F}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$
(33)

weil $\varepsilon_{\rm F} \gg k_{\rm B} T$. Das Integral liefert den Wert $\pi^2/3$, so daß die spezifische Wärme der Elektronen geschrieben werden kann als

$$c_{\rm el}^{\rm mol} = \frac{2}{3} \pi^2 k_{\rm B}^2 D(\varepsilon_{\rm F}) T.$$
(34)

Im Fall des freien Elektron
engases nach Sommerfeld ist $D(\varepsilon_{\rm F}~)=3N/4\varepsilon_{\rm F}$ und damit

$$c_{\rm el}^{\rm mol} = \frac{\pi^2 N_{\rm A}}{2\varepsilon_{\rm F}} k_{\rm B}^2 T \equiv \gamma T.$$
(35)

Bestimmt man die Sommerfeldkonstante γ experimentell, kann man daraus nach Gleichung (34) die elektronische Zustandsdichte $D(\varepsilon_{\rm F})$ an der Fermienergie bestimmen. Der Elektronenbeitrag ist bei tiefen Temperaturen proportional zur Temperatur. Die gesamte spezifische Wärme eines Metalls ist dann

$$c^{\text{mol}}\left(T\right) = AT^3 + \gamma T \tag{36}$$

mit $A = 12\pi^4 R/5\Theta_D^3$ aus der Debye-Theorie. Diese einfache Addition der Beiträge ist durch die geringe Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter bei tiefen Temperaturen gerechtfertigt. Zur Veranschaulichung nachfolgende Abbildung





Der Elektronenbeitrag ist nur im Tieftemperaturbereich merklich, bei Zimmertemperatur und darüber ist der Beitrag unbedeutend. Im Versuch wird der Verlauf der spezifischen Wärme einer Kupferprobe zwischen 4K und 20-30K zur Überprüfung dieser Theorie gemessen. Bei einer Auftragung von $c^{\text{mol}}(T)/T$ über T^2 erhält man die Debyetemperatur Θ_{D} aus der Geradensteigung und die Sommerfeldkonstante γ direkt aus dem Achsenabschnitt.

4 Supraleitung

Das Phänomen der Supraleitung wurde 1911 von H. Kamerlingh-Onnes bei einer Messung des elektrischen Widerstands von Quecksilber entdeckt und äußert sich in einem Abfall des elektrischen Gleichstromwiderstandes ρ auf unmeßbar kleine Werte unterhalb einer kritischen Temperatur T_c (auch Sprungtemperatur genannt). Die Messung von Kamerlingh-Onnes ist in der Abbildung 8 unten wiedergegeben. Daneben ist auch das Verhalten von einigen Normalleitern gezeigt, die einem von der Reinheit des Materials abhängigen Restwiderstand erreichen.



Abbildung 8: R(T)-Kurve für Quecksilber und einige nicht supraleitende Metalle bei tiefer Temperatur [1]

Außerdem verdrängt ein Supraleiter alle Magnetfeldlinien aus seinem Inneren, d.h. es ist $B_i = \mu_0(H_i + M) = 0$ im Supraleiter. Diese Erscheinung wird Meissner-Ochsenfeld-Effekt genannt, und kann mittels eines schwebenden Magneten über einer supraleitenden Ebene vorgeführt werden. Eine bildliche Darstellung findet man in [1]. Das gleichzeitige Vorhandensein der beiden oben genannten Eigenschaften bedeutet, daß der supraleitende Zustand eine eindeutige thermodynamische Phase des Materials darstellt. Somit ist der Übergang in den supraleitenden Zustand auch ein Phasenübergang. Man unterscheidet zwischen Phasenübergängen erster und zweiter Art. Bei Phasenübergängen erster Art ändern sich innere Energie und Dichte sprungartig. Dies ist mit Aufnahme oder Abgabe der sogenannten latenten oder Phasenübergangswärme verbunden. Solche Phasenübergänge sind z. B. das Schmelzen, Verdampfen und Sublimieren. Formal wird dabei nach Gleichung (5) die spezifische Wärme unendlich, weil bei der Phasenumwandlung eine Energiezufuhr ohne Temperaturänderung stattfindet. Bei Phasenübergängen zweiter Art treten keine sprungartigen Anderungen der inneren Energie oder Dichte auf, dementsprechend sind hier auch die latenten Wärmen gleich Null. Hier wird der Phasenübergang durch eine sprunghafte Änderung der spezifischen Wärme und des Ausdehnungs-/Kompressionskoeffizienten angezeigt. Beispiele hierfür sind der Übergang eines Ferromagneten in den paramagnetischen Zustand bei der Curie-Temperatur, der Übergang von normalflüssigem Helium in den suprafluiden Zustand am λ -Punkt und eben der Übergang eines Normalleiters in den supraleitenden Zustand bei der Sprungtemperatur $T_{\rm c}$. Hier ist der Übergang zur Supraleitung als Phasenübergang zweiter Ordnung von Interesse, phänomenologische und mikroskopische Theorien zum Mechanismus der Supraleitung entnehme man der Literatur. Vorführungen zu den elektrischen Eigenschaften eines Supraleiters sind mit diesem Aufbau nicht möglich. Die Messung der spezifischen Wärme des Supraleiters Vanadium und der Bestimmung der Sprungtemperatur $T_{\rm c}$ am zweiten Versuchstag dient als Demonstration, wie Materialparameter auch mittels Kalorimetrie bestimmt werden können. Abbildung 9 zeigt die spezifische Wärme von Su-



Abbildung 9: Spezifische Wärme eines Supraleiters [10] und als Beispiel die spezifische Wärme von Aluminium im supraleitenden und im normalleitenden Fall [3]. Das normalleitende Verhalten des Materials wurde für die Messung durch Anlegen eines magnetischen Feldes erzwungen. Man beachte den Sprung der Wärmekapazität beim Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand.

praleitern mit einem ausgeprägten Sprung der spezifischen Wärme in der Umgebung der kritischen Temperatur.

5 Das Erreichen tiefer Temperaturen

Dieser Abschnitt beschreibt zunächst prinzipiell einige Verfahren zur Temperaturerniedrigung. Spezielle Verfahren wie die adiabatische Entmagnetisierung spielen in diesem Versuch und Temperaturbereich keine Rolle und werden deshalb auch nicht behandelt.

5.1 Verdampfungskühlung

Verwendung hierbei findet ein Zwei-Phasen-System Flüssigkeit-Dampf (gesättigt, von dieser Flüssigkeit). Dieses System sei thermisch isoliert. Erniedrigt man den Dampfdruck über der Flüssigkeit z. B. durch Abpumpen, so kühlt sich die Flüssigkeit ab, denn die notwendige Verdampfungswärme wird der Flüssigkeit entzogen. Man bewegt sich auf der Dampfdruckkurve von 1 nach 2, wie in Abbildung 10 dargestellt.



Im Versuch wird dieses Verfahren angewendet, um flüssiges Helium von 4,2K auf 2K abzukühlen. Durch eine Kombination geeigneter Arbeitssubstanzen, deren Dampfdruckkurven überlappen, kann eine sogenannte Verdampferkaskade aufgebaut werden, mit der ein größerer Kältebereich zugänglich ist. Eine abgekühlte Flüssigkeit dient dabei zur Vorkühlung der nachfolgenden Arbeitssubstanz und evtl. wird deren Verflüssigung dadurch erst ermöglicht.

5.2 Adiabatische Expansion

Mit diesem Verfahren kann ein Ein-Phasen-System (i. a. gasförmig) abgekühlt werden. Dazu wird die Arbeitssubstanz zunächst isotherm komprimiert, um dann adiabatisch expandiert zu werden. Das kalte Gas kann über einen Wärmetauscher im Gegenstrom das einströmende Gas vorkühlen. Nach einiger Zeit tritt dann die Verflüssigung des Gases ein.

5.3 Joule-Thomson-Effekt

Bei realen Gasen beobachtet man eine Temperaturänderung beim Vorgang der gedrosselten Entspannung, d.h. dem Durchströmen einer kleinen Düse oder porösen Materials vom Anfangsdruck p_1 zum geringeren Enddruck p_2 . Diese irreversible Temperaturänderung bezeichnet man als Joule-Thomson-Effekt. Dabei kann sich die Endtemperatur erhöhen oder erniedrigen, je nachdem ob die Anfangstemperatur über oder unter der sogenannten Inversionstemperatur lag. Bei einem idealen Gas ist die innere Energie nicht vom Volumen bzw. Druck abhängig, dort existiert dieser Effekt nicht. Eine erste wichtige Anwendung fand dieser Effekt zur Verflüssigung von Luft nach Linde (1895). In einer einstufigen Entspannung von 200bar auf 1bar und mit Hilfe eines Gegenstromwärmetauschers konnte Luft ausgehend von Zimmertemperatur verflüssigt werden.



Abbildung 11: Prinzip des Linde-Verfahrens zur Verflüssigung von Gasen [11]

6 Helium

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Eigenschaften von Helium beschrieben. Der Name dieses Elements leitet sich direkt ab von der ersten Entdeckung 1868 als Absorptionslinie des Sonnenspektrums ('Helios'). Auf der Erde entsteht es durch α -Zerfall auch von Radon und Radium, die technische Gewinnung erfolgt deshalb durch Extraktion aus Erdgas. Die Helium-Verflüssigung gelang erstmals H. Kamerlingh-Onnes im Jahr 1908 und war eine wichtige Vorarbeit, um tiefe Temperaturen im Labor handhabbar zu machen. Eine Vorarbeit zu dieser Vorarbeit waren die von Dewar 1892 entwickelten vakuumisolierten Gefäße zur Aufbewahrung tiefsiedender Flüssigkeiten. Flüssiges ⁴He ist das Standard-Laborkühlmittel für Experimente bei tiefen Temperaturen. Das weitaus seltenere Isotop ³He (in Atmosphäre 1:106) wird bei einigen Spezialverfahren für Temperaturen unter 1K eingesetzt. Hergestellt wird ³He technisch aus dem β^- -Zerfall des Tritiums. Zur übersicht über die thermodynamischen Eigenschaften von ⁴He wird in Abbildung 12 dessen Phasendiagramm gezeigt. Es fällt auf, daß



Abbildung 12: Phasendiagramm für einfache Substanzen [13] und für den speziellen Fall des ${}^{4}\text{He}$

⁴He (und auch ³He) keinen Tripelpunkt besitzt, d.h. einen Zustand in dem die drei Phasen Fest, Flüssig und Gas im Gleichgewicht koexistent sind. Stattdessen ist der Bereich Gas vom Bereich Fest durch ein Band Flüssig getrennt, welches durch die sogenannte λ-Linie in zwei Bereiche unterteilt wird. Helium bleibt unter Normalbedingungen bis zum absoluten Nullpunkt flüssig, erst unter erhöhtem Druck setzt eine Kristallbildung ein. Ursache dafür sind die Nullpunktsschwingungen der Heliumatome, die die schwache van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Atomen überwiegen. Man nennt flüssiges Helium deshalb auch eine Quantenflüssigkeit. Oberhalb der Temperatur $T_{\rm sf} = 2,18$ K stellt ⁴He eine gewöhnliche Flüssigkeit dar, deren flüssige und gasförmige Phase unter Atmosphärendruck bei $T_{\rm siede} = 4,2$ K im Gleichgewicht sind. ⁴He ist eine sogenannte Bose-Flüssigkeit, weil alle Spins abgesättigt sind. ⁴He ist unmagnetisch, während die Fermionen-Flüssig-

	Siedepunkt	krit.	Punkt	Verdampfungs-	Inversions-
	bei $10^5 Pa/K$	$T_{\rm cp} / {\rm K}$	$p_{\rm cp}/{\rm kPa}$	$w\ddot{a}rme/kJl^{-1}$	temperatur/K
Wasserstoff	20.4	33.2	1300	30	203
Stickstoff	77.3	126	3350	160	625
Sauerstoff	90.2	154.5	5010	240	762
$^{4}\mathrm{He}$	4.2	5.2	230	2.6	43.2
$^{3}\mathrm{He}$	3.2	3.32	120	0.5	

Tabelle 1: Daten einiger wichtiger Kühlmittel (aus [7]).

keit ³He magnetisch ist. Unterhalb von $T_{\rm sf}$ hat ⁴He einen Phasenübergang zweiter Ordnung durchlaufen und ist nun eine suprafluide Flüssigkeit. Dieses Phänomen tritt nur bei tiefen Temperaturen und nur bei Helium auf $(T_{\rm sf} ({}^{3}{\rm He}) = 3{\rm mK})$. Damit sind einige außergewöhnliche Eigenschaften verbunden. Suprafluides Helium

- fließt durch mikroskopische Poren, die Viskosität η wird unmeßbar klein
- kriecht als dünner Film (einige Atomlagen) Gefäßwände hoch
- zeigt wegen $\eta \approx 0$ eine fast unendliche Wärmeleitfähigkeit. Temperaturgradienten können nicht aufrecht erhalten werden, sie werden durch makroskopischen Materialtransport ausgeglichen, es gibt keine Blasenbildung, die Verdampfung erfolgt direkt an der Flüssigkeitsoberfläche.

Die Suprafluidität ist wie die Supraleitung ein makroskopisches Quantenphänomen. Im vorhandenen Versuchsaufbau ist der suprafluide Zustand durch Abpumpen des Heliumbades bei einem Gasdruck von etwa 30 - 40mbar erreichbar. Das Verschwinden der Blasenbildung ist dabei gut zu beobachten, weitere Demonstrationen zur Suprafluidität sind aber mit diesem Aufbau nicht möglich. Tabelle 1 enthält einige Daten der wichtigsten Kühlmittel für tiefe Temperaturen. Man beachte die stark verschiedenen Verdampfungswärmen von flüssigem Stickstoff und flüssigem Helium. Ein Gas kann durch isotherme Kompression verflüssigt werden, wenn die Ausgangstemperatur unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Startet man bei Zimmertemperatur, so kann damit Ammoniak ($T_c = 406$ K) verflüssigt werden, nicht jedoch Stickstoff und schon gar nicht Helium, wie ein Blick in obige Tabelle zeigt. Als nächstes bietet sich die adiabatische Expansion an, bei der ein Gas in einer Kolbenmaschine sehr schnell entspannt wird und sich dabei abkühlt. Schwierigkeiten bereiten die bei tiefen Temperaturen bewegten Kolben, Dichtungen etc. und nachlassende Effizienz bei Erreichen der Verflüssigungstemperatur. Expansionsmaschinen arbeiten daher als Vorstufen in einem Heliumverflüssiger. Die eigentliche Verflüssigung nutzt den Joule-Thomson-Effekt aus. Dabei sind keine bewegten Teile erforderlich. Durch Vorkühlung muß allerdings die Inversionstemperatur von Helium unterschritten werden, Stickstoff kann mittels JouleThomson-Effekt von Zimmertemperatur aus verflüssigt werden, siehe Linde-Verfahren weiter oben. Ein Heliumverflüssiger ist also eine mehrstufige Kombination verschiedener Kühlverfahren. Die nachfolgende Abbildung 13 zeigt den



Abbildung 13: Aufbau eines Heliumverflüssigers von Little-Collins [7]

Aufbau eines Verflüssigers von A. D. Little-Collins, die den ersten kommerziel verfügbaren Heliuniverflüssiger herstellten (um 1950), dessen Prinzip bis heute unverändert ist. Für weitere Heliumverflüssigungsverfahren bemühe man die Literatur. Der Verflüssiger der Universität stammt von Cryogenic Technology Inc. (CTI), die aus A. D. Little hervorging und hat eine Verflüssigungsrate von ca. 51 flüssigem Helium pro Stunde.

7 Temperaturmessung bei tiefen Temperaturen

Die thermodynamische oder absolute Temperatur wird über den reversiblen Carnot-Prozeß bzw. den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre definiert. Man benötigt lediglich einen Fixpunkt zur Definition der Temperaturskala, dazu wird üblicherweise der Tripelpunkt des Wassers zu T = 273,16K festgelegt. Diese Temperaturskala wird mit sogenannten Primärthermometern realisiert. Das bekannteste ist das Helium-Gasthermometer. Verdünntes Heliumgas verhält sich bis zu sehr tiefen Temperaturen annähernd wie ein ideales Gas. Für praktische Anwendungen und Routinemessungen ist dieses jedoch viel zu aufwendig. Daher benutzt man sekundäre Thermometer, die mit Primärthermometern oder thermometrischen Fixpunkten kalibriert werden. Weit verbreitet sind elektrische Widerstandsthermometer, bei denen in Vier-Punkt-Anordnung über den Spannungsabfall bei vorgegebenem Konstantstrom der elektrische Widerstand eines Metalls oder eines Halbleiters gemessen wird. Im Bereich von etwa 20K bis über 273K kann ein Platinwiderstand verwendet werden. Bei diesem als Pt100 bezeichneten Temperaturfühler ist ein Platindraht mit 0,02 - 0,2mm Durchmesser einer vorgeschriebenen Reinheit auf ein Glimmerkreuz oder einen gekerbten Keramikträger aufgewickelt. Die ganze Anordnung wird von einem Schutzrohr umschlossen, der Widerstand bei 273K beträgt 100 Ohm. Der Widerstandsverlauf ist in diesem Bereich sehr gut linear mit der Temperatur. Für den Bereich von ca. 2K bis 30K wird ein Kohle-Massenwiderstand verwendet. Dieser besteht aus gepreßtem Kohlepulver mit organischen Bindemitteln in einer Hülse mit zwei Anschlüssen. Der Widerstandsverlauf ist deutlich nichtlinear, zeigt Halbleiterverhalten und steigt für tiefe Temperaturen stark an, wie nachfolgende Abbildung aus [FIXME!!] zeigt. Der steile Anstieg der Kennlinie gewährleistet ein sehr empfindliches Thermometer. Die im Aufbau verwendeten Widerstände haben in etwa den Verlauf wie Typ B der Abbildung. Diese Kurve läßt sich mit der empirischen Formel

$$\log(R) + K/\log(R) = A + B/T \tag{37}$$

besser als 1% annähern. Die drei Parameter K, A und B müssen durch drei Messungen mit bekannten Temperaturen bestimmt werden. Diese Kalibrierung ist für jedes einzelne Exemplar dieser Widerstände notwendig.

8 Vakuumtechnik

Hier werden die im Rahmen des Versuchs notwendigen Begriffe und Geräte aus der Vakuumtechnik dargestellt. Man bezeichnet allgemein verschiedene Druckbereiche folgendermaßen:

Grobvakuum:	$10^3 - 10^0$ mbar
Feinvakuum:	$10^0 - 10^{-3} \text{ mbar}$
Hochvakuum (HV):	$10^{-3} - 10^{-7}$ mbar
Ultrahochvakuum (UHV):	10^{-7} mbar und darunter

Zur Versuchsdurchführung wird in der Probenkammer ein Hochvakuum benötigt, da die Isolationswirkung des Vakuums erst bei Drücken unterhalb 10^{-4} mbar ausreichend ist. Es sind also Geräte zur Hochvakuumerzeugung notwendig.

8.1 Vakuumerzeugung

8.1.1 Drehschieberpumpe

Aus der Gruppe der ölgedichteten Rotations-Vakuumpumpen wird im Versuchsaufbau an verschiedenen Stellen die Drehschieberpumpe eingesetzt. Einmal zur Evakuierung der Heliumabgas-Armatur und des Innendewars nach Belüftung z. B. nach Probenwechsel, eine weitere Pumpe zum Abpumpen von Heliumgas über dem Heliumbad und damit zur Temperaturerniedrigung des Heliumbades und schließlich noch als Vorpumpe der Turbomolekularpumpe. Die nachfolgende Abbildung 14 zeigt die einzelnen Phasen des Pumpvorgangs. Der exzentrische Rotor enthält zwei oder mehr Schie-



Abbildung 14: Prinzip einer Drehschieberpumpe (aus [6])

ber, die über Federn oder die Zentrifugalkraft an die Gehäusewand gedrückt werden. Die Abdichtung erfolgt durch eine kleine Ölmenge ('Ölsee'), ebenso über dem Auspuffventil. Die Ölmenge wird während des Betriebs ständig umgewälzt. Die Saugwirkung wird durch die ständige Neubildung und Vergrößerung des sichelförmigen Volumens zwischen Schieber, Rotor und Gehäuse erreicht. Durch nachfolgende Verkleinerung dieses Volumens vor dem Auspuffventil wird das abgepumpte Gas verdichtet und ausgestoßen.

8.1.2 Turbomolekularpumpe

Zum Erreichen des Hochvakuums als Isolationsvakuum in der Probenkammer wird die Turbomolekularpumpe eingesetzt. Gegenüber Treibmittelpumpen, z.B. Öl-Diffusionspumpen, wird bei dieser Pumpenart eine Kohlenwasserstoffverunreinigung des Rezipienten weitgehend vermieden. Das Prinzip der Molekularpumpe geht auf Gaede (1913) zurück. Eine bewegte Wand erzeugt dann eine Strömung und hat somit eine Pumpwirkung, wenn die auf die Wand treffenden Gasteilchen nicht sofort reflektiert werden, sondern eine gewiße Verweilzeit lang desorbiert werden. In dieser Zeit wird der isotropen Geschwindigkeitsverteilung des Gasteilchens durch die Wand eine Driftgeschwindigkeit überlagert. Die Abbildung 15 zeigt das Prinzip. In



Prinzip der Gaedeschen Molekularpumpe. [1] A = Ansaugstutzen; V = Vorvakuumstutzen; R = Rotor; S = Stator; Sp = Pumpspalt; Sp' = Sperrspalt.

Abbildung 15: Prinzip der Molekularpumpe nach Gaede [8].



Abbildung 16: Scnitt durch eine Turbomolekularpumpe nach Becker [8].



Abbildung 17: Scnitt durch eine moderne Turbomolekularpumpe mit senkrechtem Rotor [12].

dieser Ausführung konnte sich die Molekularpumpe gegen Diffusionspumpen allerdings nicht durchsetzen, das Saugvermögen war zu gering, der Rotor lief oft fest, denn der Sperrspalt Sp' liegt in der Größenordnung einiger 1/100 mm. Die von Becker (1955) entwickelte Turbomolekularpumpe vermeidet diese Nachteile. Sie verwendet ineinandergreifende Schaufelkränze auf Rotor und Stator wie in einer Turbine, wobei die Drehachse waagerecht liegt. Nachfolgende Abbildungen zeigen die Pumpe von Becker sowie eine moderne Form mit senkrechtem Rotor. Diese Pumpen gestatten teilweise auch eine beliebige Einbaulage. Alle Turbomolekularpumpen benötigen zum Betrieb eine Vorpumpe, z. B. eine Drehschieberpumpe.

8.2 Druckmessung

Zur Druckmessung beim Evakuieren der Probenkammer ist für den Bereich Grob- und Feinvakuum ein Wärmeleitungsvakuummeter zwischen Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe eingebaut, mit dem gleichzeitig der Vorvakuumdruck der Turbomolekularpumpe beobachtet werden kann. Zusätzlich kann im niedrigeren Druckbereich der Druck in der Probenkammer mit einem Ionisationsmanometer (Penningröhre) in der Pumpleitung beobachtet werden.

8.2.1 Wärmeleitungsvakuummeter

Das Wärmeleitungsvakuummeter misst den Druck indirekt über die Teilchenanzahldichte, die Druckmessung ist gasartabhängig. Da die Druckskala gewöhnlich auf Stickstoff bezogen ist, wird der abgelesene Druck als Stickstoffäquivalentdruck bezeichnet. Wärmeleitungsvakuummeter nach Pirani sind als robuste und damit für den technischen Einsatz gut geeignete Meßgeräte weit verbreitet. In der Pirani-Meßröhre wird der Zusammenhang zwischen der mit abnehmendem Druck geringer werdenden Teilchenanzahldichte und damit größer werdenden mittleren freien Weglänge l eines Gases und seiner Wärmeleitfähigkeit genützt. Dazu gibt ein stromdurchflossener Draht die in ihm erzeugte Wärme durch Strahlung und Wärmeleitung an das den Draht umgebende Gas ab. Im Grobvakuum ist die Wärmeleitung durch die Gaskonvektion nahezu druckunabhängig. Kommt aber bei einigen mbar die mittlere freie Weglänge des Gases in die Größenordnung des Durchmessers der Meßröhre, geht diese Art der Wärmeabfuhr dichte- und druckabhängig zurück. Bei Drücken unterhalb etwa 10^{-3} mbar verringert sich die Zahl der der wärmeabführenden Molekel bereits so weit, daß die bisher vernachlässigbare Wärmeableitung durch die elektrischen Verbindungen und die Wärmestrahlung dominieren.

Bei den geregelten Wärmeleitungsvakuummetern ist der in der Meßröhre befindliche Draht ein Zweig einer Wheatstoneschen Brücke. Die an dieser Brücke liegende Heizspannung wird so geregelt, daß der Widerstand und damit die Temperatur des Meßdrahtes unabhängig von der Wärmeabgabe konstant ist. Mit den geregelten Wärmeleitungsvakuummetern lassen sich Drücke zwischen 10^{-3} und 10^{3} mbar erfassen. Durch eine sehr kleine Einstellzeit eignen sie sich besonders zur Steuerung und für Drucküberwachungsaufgaben.

8.2.2 Ionisationsvakuummeter

Auch die Ionisationsvakuummeter bestimmen den Druck über die Teilchenanzahldichte und besitzen somit eine gasartabhängige Druckanzeige. Dabei wird ein Teil der sich im Gasraum befindenden Moleküle oder Atome ionisiert und die erzeugten Ionen geben ihre positive Ladung an eine Mess-



Abbildung 18: Prinzip eines Wärmeleitungsmanometers (Pirani-Typ):
(a) mechanischer Aufbau
(b) elektrischer Schaltkreis
(aus [6])

Elektrode des Systems ab. Der so erzeugte Ionenstrom ist ein Maß für den Druck.

- Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter (Penning-Messzellen): Bei den Kaltkathoden - Ionisationsvakuummetern erfolgt die Bildung der Ionen durch kalte Entladung. Eine Penning-Messzelle besteht aus zwei nicht beheizten Elektroden - Kathode und Anode - zwischen denen mittels einer Gleichspannung eine sogenannte kalte Entladung gezündet und aufrechterhalten wird, die auch noch bei sehr tiefen Drücken stationär brennt. Dies wird dadurch erreicht, daß mit Hilfe eines Magnetfeldes der Weg der Elektronen so lang gemacht wird, daß ihre Stoßrate mit Gasmolekülen hinreichend groß wird, um die zur Aufrechterhaltung der Entladung erforderliche Anzahl von Ladungsträgern zu bilden (Sekundärionisation). Dazu werden die Elektronen auf ihrem Weg zur Kathode durch das magnetische Feld auf eine schraubenförmige Bahn gezwungen. Die hierbei durch Stoß erzeugten positiven und negativen Ladungsträger wandern zu den entsprechenden Elektroden und bilden den druckabhängigen Entladungsstrom, der auf einer Meßskala angezeigt wird.
- Glühkathoden-Ionisationsvakuumeter: bestehen aus drei Elektroden - Kathode, Anode und Ionenfänger -, wobei die Kathode eine Glühkathode ist. Solche Ionisationsvakuummeter arbeiten bei niedrigen Spannungen und ohne äußeres Magnetfeld. Elektronen aus der Glühkathode werden im elektrischen Feld beschleunigt und nehmen dabei genügend Energie auf, um das Gas, in dem sich das Elektrodensystem befindet, zu ionisieren. Die gebildeten positiven Gasionen gelangen auf den bezüglich der Kathode negativen Ionenfänger und geben hier ihre Ladung ab. Der dadurch entstehende Ionenstrom ist ein Maß für die Gasdichte und damit für den Gasdruck. Die obere Grenze des



Meßbereichs liegt bei diesen Geräten bei etwa 10^{-2} mbar. Nach niederen Drücken hin wird der Meßbereich durch zwei Effekte begrenzt: Der Röntgeneffekt beruht darauf, daß die auf die Anode auftreffenden Elektronen dort Photonen auslösen. Diese wiederum lösen beim Auftreffen auf Oberflächen Photoelektronen aus. Die am Ionenfänger ausgelösten Photoelektronen fließen zur Anode. Dieser Photoelektronenstrom wird in gleicher Weise angezeigt wie ein zum Ionenfänger fließender positiver Ionenstrom und täuscht somit einen Druck vor (positiver Röntgeneffekt). Es gibt aber auch einen negativen Röntgeneffekt. Dann nämlich, wenn Photonen auf die das Messsystem umgebende Wand treffen, die dort ausgelösten Photoelektronen zur Anode fliegen und - da die Anode gitterförmig ist - auch in den Raum innerhalb der Anode. Befindet sich nun die umgebende Wand auf demselben Potential wie der Ionenfänger, so kann ein Teil dieser an der Wand ausgelösten Elektronen den Ionenfänger erreichen. Das hat zur Folge, daß ein negativer Strom zum Ionenfänger fließt, der einen positiven Strom kompensieren kann. Somit kommt es zu einer verminderten Druckanzeige.

9 Versuchsaufbau, Meßprinzip, Durchführung und Auswertung

Dieser Abschnitt beschreibt im Detail die technische Realisierung eines Tieftemperaturkalorimeters, das zugrunde liegende Meßprinzip, die Versuchsdurchführung und die Auswertung der Meßwerte.

9.1 Kalorimeter, Hochvakuumpumpstand und Heliumabgas-Armatur

Der Gesamtaufbau besteht aus einem Helium-Glaskryostaten mit Probeneinsatz, Elektronik, Hochvakuumpumpstand und Heliumabgas-Armatur, er ist auf Seite 30 schematisch dargestellt. Der Probeneinsatz, d.h. Probenaufhängung, elektrische Widerstände zur Temperaturmessung, Heizung, Strahlungsschutzschilde, Probenkammer usw. sind für die Kupfer- und Vanadiumprobe identisch aufgebaut. Die vorhandenen Proben sind 99,99% iges Kupfer in Zylinderform mit 34mm Durchmesser, 70mm Länge und einer Masse von 424g und 99,99 % iges Vanadium in Zylinderform mit 20mm Durchmesser, 60mm Länge und einer Masse von 115g. Beide Proben enthalten in Bohrungenje einen Platinwiderstand Pt100 und einen Kohle-Massenwiderstand zur Temperaturmessung. Die Probenheizung besteht jeweils aus einer Umwicklung von NiCr-Lackdraht mit 0,2mm Durchmesser und einem Widerstand von 24 Ω /m. Der Heizwiderstand bei der Kupferprobe beträgt 93 Ω , bei Vanadium 88 Ω . Die elektrischen Zuleitungen innerhalb der Probenkammer sind gedrillt, um Wärmeverluste zu minimieren, Die Verbindung zur Außenseite und zum elektronischen Teil des Versuchsaufbaus erfolgt über eine in den Deckel eingelötete elektrische Vakuumdurchführung. Die Proben sind mit Wollfäden an dünnen Edelstahlbügeln aufgehängt. Über diese Bügel ist eine dünne Metallfolie gespannt, um Wärmestrahlungsverluste zu verhindern. Dazu dienen ebenfalls die beiden Strahlungsschutzschilde, die einen direkten Sichtkontakt von der Probe nach außen verhindern. Die Probenkammer selbst ist aus Messing gedreht und wird an ihrer Oberseite mit dem Deckel verschraubt. Um auch bei tiefen Temparaturen noch eine ausreichende Dichtwirkung zu erreichen, ist diese Verschraubung mit Indium abgedichtet (Kunststoffdichtungen werden bei diesen Temperaturen spröde und durchlässig). In den Deckel der Probenkammer sind ein weiterer Platinwiderstand Pt100 und ein Kohle-Massenwiderstand zur Temperaturmessung des Heliumbades eingeklebt. Vom Deckel der Probenkammer führt ein Edelstahlrohr durch die Dewardeckplatte zum Hochvakuumpumpstand der aus Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe sowie den notwendigen Druckmeßgeräten besteht. Mit diesem Pumpstand wird das Vakuum zur thermischen Isolierung der Probe erzeugt. Diese Art der Probenaufhängung und Isolation durch Vakuum geht auf Nernst (1911) zurück. Das Kryostaten-System besteht aus zwei ineinandergestellten Glasdewargefäßen.



Abbildung 20: Aufbau des Kryostaten

Beide sind doppelwandig und erreichen die wesentliche Isolationswirkung durch den evakuierten Zwischenraum. Zusätzlich sind die Innenseiten der Dewargefäße verspiegelt, um Wärmestrahlungsverluste zu verhindern. Lediglich ein etwa 1cm breiter Streifen von oben nach unten ist nicht verspiegelt und erlaubt Einblick in das Dewarinnere. Das äußere zur Umgebung offene Gefäß wird mit flüssigem Stickstoff gefüllt und dient zur Vorkühlung bzw. zur Erniedrigung der Umgebungstemperatur des Heliumdewars und als Schild gegen Wärmestrahlung aus dem Labor. Das innere Dewargefäß ist oben durch die Deckplatte abgeschlossen und wird über den Heliumheber mit flüssigem Helium befüllt. Dabei verdampfendes Helium wird über die HeliumabgasArmatur der Verflüssigungsanlage wieder zugeführt. Die Heliumabgas-Armatur enthält zusätzlich einen Anschluß für die Abgasleitung der Heliumtransportkanne, eine Drehschieberpumpe (Luftpumpe) zur Evakuierung des Heliumdewars und der Armatur nach Fluten mit Luft (z. B. nach Probenwechsel) und eine Drehschieberpumpe (Heliumpumpe) zum Abpumpen von Heliumgas vom Heliumbad und damit zur Temperaturerniedrigung unterhalb 4,2K.

9.2 Elektronik zur Probenheizung und Meßwertaufnahme

Der elektronische Teil der Apparatur ermöglicht die definierte Probenheizung und die Registrierung der Meßwerte von Heizleistung, Heizdauer und Probentemperatur. Das Blockschaltbild ist, auf Seite 32 dargestellt. Die Heizwicklung der Probe wird mit Gleichstrom betrieben. Die Heizspannung ist dabei über ein Potentiometer stufenlos einstellbar. Mit dem Taster 'Heizen' wird der Stromkreis der Heizung geschlossen und dabei gleichzeitig eine Stopuhr zur Messung der Heizdauer gestartet. Mit dem Digitalvoltmeter 2 kann wechselweise während des Heizens die Heizspannung oder der Heizstrom gemessen werden. Die Strommessung erfolgt dabei indirekt über die Messung des Spannungsabfalls an einem zusätzlich in den Heizstromkreis eingebauten 10Ω Widerstand. Außerdem kann mit dem Digitalvoltmeter 2 auch die Temperatur des Heliumbads über Widerstände, die in den Deckel der Probenkammer eingeklebt sind, gemessen werden. Damit läßt sich der Temperaturverlauf beim Abkühlvorgang verfolgen. Zwischen den Platinwiderständen Pt100 und den Kohle-Massenwiderständen kann mit dem Messwiderstandsumschalter gewechselt werden. Die Temperaturmessung von Probe und Bad erfolgt über die Widerstandsmessung der eingebauten Widerstände. Die erhaltenen Werte werden dann mit am Versuch ausliegenden Tabellen oder direkt mit Hilfe der angegebenen Konstanten zur Kalibrierung über Formel (37) in Temperaturangaben umgesetzt. Die Tabellen bzw. Konstanten gelten nur für die in den Proben eingebauten Kohle-Massenwiderstände. Die Widerstandsmessung erfolgt in sogenannter Vier-Punkt-Methode. Dazu liefert eine Konstantstromquelle einen Strom von $10\mu A$, $100\mu A$ oder $1000\mu A$, mit dem Digitalvoltmeter 1 wird dann der Spannungsabfall am Probenwiderstand gemessen. Dieser Spannungswert ist bei den vorgegebenen Strömen bis auf entsprechende Zehnerpotenzen der Widerstandswert. Um unnötige Erwärmung der Probe durch den ständig fließenden Mesßtrom zu vermeiden, sollte nur mit $10\mu A$ gearbeitet werden. Der damit entstehende Spannungsabfall von ca. 10mV bei 4K und ca. 40mV bei 2K ist zur Messung völlig ausreichend. Diese Spannungswerte werden zusätzlich auf einen y-t-Schreiber ausgegeben, mit dem der zeitliche Verlauf

der Probentemperatur aufgezeichnet wird. Zur Erhöhung des Auflösungsvermögens wird mit Hilfe einer Präzisionsspannungsquelle eine Nullpunkts-Kompensation durchgeführt, um die Änderungen der Probentemperatur und damit des Spannungsabfalls am Meßwiderstand möglichst deutlich darstellen zu können.



Abbildung 21: Blockschaltbild des Versuchsaufbaus

9.3 Meßprinzip, Durchführung und Auswertung

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme sind nach Gleichung (6) die Wärmemenge ΔQ und die Temperaturänderung ΔT zu messen. Die Probe kann kontinuierlich mit konstanter Leistung P = dQ/dt aufgeheizt werden und dabei der Temperaturverlauf dT/dt aufgezeichnet werden. Alternativ kann eine bestimmte Wärmemenge ΔQ zugeführt werden und die damit erzielte Temperaturänderung ΔT bestimmt werden. Die Methode des diskontinuierlichen Heizens gewährleistet, daß sich die Probe während der Temperaturmessung im thermischen Gleichgewicht befindet. Diese Pulsheizmethode wird auch hier verwendet. Die Heizimpulse werden elektrisch erzeugt, damit sind Heizspannung U_{Heiz} , Heizstrom I_{Heiz} und Heizdauer Δt zu messen, um daraus nach $\Delta Q = U_{\text{Heiz}} I_{\text{Heiz}} \Delta t$ die zugeführte Wärmemenge zu bestimmen. Die Temperaturänderung ΔT wird durch Messung der Anfangsund Endtemperatur vor und nach dem Heizvorgang berechnet. Während der Temperaturmessung sollte sich die Probe im thermischen Gleichgewicht befinden. Auf dem Schreiber erhält man dann im Idealfall den in Abbildung 22 gezeigten Verlauf. Im Realfall werden die Ecken der Kurve Verrundun-



Abbildung 22: Verlauf der Messung am Schreiber. Die Widerstandsdarstellung bezieht sich nur auf das Verhalten des Kohle-Massenwiderstandes (Heißleiter).

gen aufweisen, weil der Temperaturausgleich in der Probe eine endliche Zeit benötigt.

Unter Anleitung des Versuchsbetreuers wird die Probe abgekühlt auf 4,2K (Kupfer) bzw. etwa 2K (Vanadium) und das Vakuum zur thermischen Iso-

lierung hergestellt. Die Kupferprobe wird zwischen 4,2K und 20-30K vermessen, bei Vanadium erfolgt die Messung zwischen 2K und 12K. In diesem Tieftemperaturbereich wird die Probentemperatur nur mit dem Kohle-Massenwiderstand gemessen. Die Meßwerte der Kupferprobe sollen in folgenden Diagrammen dargestellt werden:

- $c^{\text{mol}}(T)$ über T (gesamter Temperaturbereich und Ausschnitt bis ca. 12K),
- $c^{\text{mol}}(T)/T$ über T^2 und
- $\log(c^{\text{mol}}(T))$ über $\log(T)$

Daraus sollen die DebyeTemperatur $\Theta_{\rm D}$ und die Sommerfeldkonstante γ von Kupfer bestimmt und mit Literaturwerten verglichen werden. Außerdem soll die Gültigkeit des T^3 -Gesetzes untersucht werden. Die Meßwerte der Vanadiumprobe werden als $c^{\rm mol}(T)$ über T dargestellt. Daraus soll die Sprungtemperatur $T_{\rm c}$ von Vanadium bestimmt und mit dem Literaturwert verglichen werden. Zu allen Angaben überlege man sich die entsprechenden Fehlerbereiche und (systematischen) Fehlerquellen. Welche Energiemenge oder Erwärmung verursacht der Konstantstrom zur Temperaturmessung? Als Vergleich verwende man die Zeitdauer des ersten Heizimpulses. Hätte die Temperaturmessung auch mit dem nächstgrößeren Strom (\Longrightarrow höhere Meßwerte, weniger Rauschen) noch durchgeführt werden können?

Literatur

- [1] W. Buckel, Supraleitung, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- [2] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 10.Auflage, Oldenbourg Verlag, München/Wien, 1993.
- [3] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München/Wien, 2001.
- [4] G. Strobl, *Physik kondensierter Materie*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/NewYork, 2002.
- [5] H. Hänsel, W. Neumann, *Physik: Moleküle und Festkörper*, Spektrum, Heidelberg, 1996
- [6] Demtröder, Experimentalphysik I., 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/NewYork, 1998.
- [7] A. Kent, Experimental low-temperature physics, MacMillan Physical Science Series, The MacMillan Press, London, 1993
- [8] M. Wutz, H. Adams, W. Walcher, Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Vieweg, Braunschweig, 1988
- [9] Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band1, de Gruyter, 11. Auflage
- [10] V.V. Schmidt, The Physics of Superconductors, Springer, Berlin, 1997
- [11] Charles E. Mortimer, Das Basiswissen der Chemie, 7.Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2001
- [12] http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Cut_through_turbomolecular_pump.jpg
- [13] http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Phasendiagramme.png

Abbildungsverzeichnis

1	Einfaches Modell für einen Festkörper	4
2	spezifische Wärme für verschiedene Festkörper	4
3	spezifische Wärme für Festkörper nach Einstein	8
4	Vergleich der spezifischen Wärme für Festkörper nach Debye	
	und Einstein	10
5	Verlauf der Fermi-Dirac-Verteilung und Zustandsdichte für	
	Elektronen	12
6	Betrag der Anregungsenergie für Elektronen und Löcher im	
	Metall	13
7	Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität $C_V^{\rm ges}$ für Metalle	14
8	$R(T)\mbox{-}{\rm Kurve}$ für Quecksilber und normalleitende Metalle $\ . \ .$	15
9	Spezifische Wärme von Supraleitern	16
10	Verdampfungskühlung	17
11	Lindeverfahren	18
12	Phasendiagramme	19
13	Aufbau eines Heliumverflüssigers	21
14	Prinzip einer Drehschieberpumpe	23
15	Prinzip der Molekularpumpe	24
16	Schnitt durch eine Turbomolekularpumpe	24
17	Schnitt durch eine Turbomolekularpumpe	25
18	Prinzip eines Wärmeleitungsmanometers (Pirani-Typ)	27
19	Ionisationsmanometer	28
20	Aufbau des Kryostaten	30
21	Blockschaltbild	32
22	Verlauf der Messung am $y - t$ -Schreiber	33

Anhang A Abzählung der Zustände beim Debye-Modell

Es werden N Gitteratome betrachtet, die 3N Normalschwingungen ausführen können. Bei tiefen Temperaturen sind die Frequenzen klein und die Wellenlängen vergleichbar mit den Gitterabständen oder größer, so daß der Festkörper als isotropes Medium erscheint. In diesem Medium sind drei Arten von Schwingungen (Schallwellen) möglich: eine longitudinale und zwei transversale Wellen. Zur Berechnung der Zustandsdichte betrachten wir einen Kubus der Kantenlänge L: mit der Randbedingung, daß die Amplitude der stationären Gitterschwingung an den Rändern des Kubus verschwinden soll, erhält man stehende Wellen mit den drei möglichen k-Vektoren

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L}, \ k_y = n_y \frac{\pi}{L}, \ k_z = n_z \frac{\pi}{L},$$

mit den ganzen Zahlen n_x, n_y, n_z . Zu jedem \vec{n} gehört im k-Raum ein Gittervektor \vec{k} und damit eine Schwingungsmode. Die Zahl der Gitterpunkte mit $|k| \leq k_{\max}$ innerhalb eines Kugeloktanden ergibt sich zu

$$Z = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} k_{\max}^3 \left/ \left(\frac{\pi}{L}\right)^3 \right.$$

Der Zusammenhang zwischen Wellenzahl k und Frequenz ω ist durch die Phasengeschwindigkeit $c = \omega/k$ gegeben. Die stationären Eigenschwingungen entstehen durch Überlagerung solcher Schallwellen, weshalb sich daraus die Zahl der möglichen Eigenschwingungen im gesamten Frequenzintervall ergibt:

$$Z(\omega)=\frac{\omega^3L^3}{6\pi^2c^3}$$

Die Zustandsdichte ist die Zahl der Eigenschwingungen pro Frequenzintervall im Volumen $V = L^3$ und ergibt sich durch Differentiation zu

$$Z(\omega) = \frac{\omega^2 V}{2\pi^2 c^3}$$

Anhang B Daten zum Versuch

e			
Allgemeine Gaskonstante Boltzmann-Konstante Avogadro-Zahl	$R = k_{ m B} = N_{ m A} =$	$\begin{array}{c} 8.31434\\ 1.380622 \cdot 10^{-23}\\ 6.022169 \cdot 10^{23}\end{array}$	$\frac{J}{\frac{M}{mol} K} \\ \frac{J}{K} \\ \frac{1}{mol} \\ \end{array}$
Masse Kupfer Masse Vanadium		424 115	g g
Temperatur Konstanten für Cu	$\log(R \cdot \Omega^{-1}) + K/\log(R \cdot \Omega^{-1}) = A + B/T$ $A = B$ $B = K$	8.273091 4.962508	K
Konstanten für V	K = A = A = B = K = K = K		К