

Spezifische Wärme

(Überarbeitete Version)

Fred Stober, Martin Will
Gruppe 106
Betreuer: Max Winkelmann

24. Juli 2006

Zusammenfassung

In diesem Versuch sollen die Phasenübergänge einer Dysprosiumprobe bei tiefen Temperaturen ausgemessen werden. Dazu wird die Temperatur in Abhängigkeit der Zeit sowie die spezifische Wärme in Abhängigkeit der Temperatur bei der Curie- (90 K) und der Néel-Temperatur (180 K) gemessen.

Inhaltsverzeichnis

I	Theoretische Grundlagen	2
1	Spezifische Wärmekapazität	2
2	Debye-Modell	2
2.1	hohe Temperaturen $T \gg \Theta_D$	3
2.2	niedrige Temperaturen $T \ll \Theta_D$	4
3	Magnetismus	4
3.1	Ferromagnetismus	4
3.2	Antiferromagnetismus	4
3.3	Paramagnetismus	4
3.4	Diamagnetismus	4
4	Phasenübergänge	5
4.1	Phasenübergänge 1. Ordnung – Latente Wärme	5
4.2	Phasenübergänge 2. Ordnung	5
4.3	Phasenübergänge von Dysprosium	5
II	Versuchsaufbau und Durchführung	6
5	Aufbau	6
5.1	Temperaturmessung	7
5.2	Messprogramm	7
6	Abkühlen des Kryostaten	7
7	Messung des Temperatur-Zeit-Verlaufs	8
8	Messung der spezifischen Wärme in Abhängigkeit der Temperatur	8
III	Auswertung	10
9	Latente Wärme von Dysprosium in der Nähe der Curie-Temperatur	10
9.1	Bestimmung aus dem Temperatur-Zeit-Verlauf	10
10	Bestimmung aus der spezifischen Wärme	12
10.1	Entropie und Spinentropie	13
10.2	Vergleich der Messergebnisse	14
11	Spezifische Wärme bis zur Raumtemperatur	15
12	Verlauf der spezifischen Wärmekapazität	17

Literatur

- [Jay] K.D. Jayasuriya et al.: *Magnetic transitions in dysprosium: A specific heat study*, Physical Review B, Vol. 31, 6032 (1985)
- [McK] T.J. McKenna: *Ph.D. thesis*, University of New South Wales (1980)

Teil I

Theoretische Grundlagen

1 Spezifische Wärmekapazität

Nach den Hauptsätzen der Thermodynamik ist die innere Energie U gegeben durch:

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV$$

Dabei ist δQ die dem System zu- oder abgeführte Wärme, die mit der Entropie S und der Temperatur T des Systems verknüpft ist, δW stellt die am oder vom System geleistete mechanische Arbeit dar, sie hängt vom Druck p und Volumen V ab.

Weiterhin bezeichnet G die freie Energie des Systems:

$$G = U - TS$$
$$dG = -SdT - pdV$$

Die Wärmekapazität C gibt nun an, wieviel Wärmeenergie dQ ein Körper bei einer Temperaturänderung dT aufnimmt:

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

Eine Änderung der Temperatur hat jedoch auch Folgen für andere Zustandsvariablen wie den Druck p und das Volumen V , weshalb es sinnvoll ist, Wärmekapazitäten einzuführen, bei denen jeweils eine dieser Variablen festgehalten wird. Die konstante Größe wird durch den Index deutlich gemacht.

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$
$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

Die spezifische Wärmekapazität gibt an, welche Wärmekapazität ein Mol des betrachteten Stoffes besitzt, man bezieht also C_V und C_p auf die Stoffmenge n :

$$c_V = \frac{C_V}{n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$
$$c_p = \frac{C_p}{n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

Bei Festkörpern unterscheiden sich die beiden spezifischen Wärmekapazitäten nur minimal, weshalb eine Unterscheidung nicht notwendig ist. Es sei jedoch erwähnt, dass in diesem Versuch c_p gemessen wird, da sich ein konstantes Volumen aufgrund der ständigen, temperaturbedingten Ausdehnung nur schwerlich einhalten lässt, wohingegen sich der Druck ständig an den konstanten Außendruck angleicht.

Betrachtet man nun ein konstantes Probenvolumen, also $dV = \delta W = 0$, so lässt sich die Wärmekapazität durch die innere Energie, die Entropie, sowie die freie Energie ausdrücken.

$$C := C_p = \frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{dU}{dT} = T \frac{dS}{dT} = -T \left(\frac{d^2 G}{dT^2} \right)$$

2 Debye-Modell

Um die Eigenschaften eines Festkörpers zu beschreiben schlug Albert Einstein vor, die Gitterschwingungen im Festkörper zu quantisieren. Statt der mit der Temperatur T ansteigenden Energie $E_{vib} = k_B T$ jeder Schwingung nahm er an, dass für jede Schwingung Energie nur in diskreten Quanten $\hbar\omega$, den Phononen, vom Festkörper aufgenommen und abgegeben werden kann. Diese Annahme führt zum so genannten Einstein-Modell, das jedoch die experimentellen Daten nicht einwandfrei vorhersagt. Die Abweichung werden dadurch hervorgerufen, dass Einstein nur eine einzige Frequenz, die der Gitterbausteine, annimmt. Das Gitter im Festkörper kann jedoch auch viele niederfrequenten Schwingungen ausführen, bei denen ganze Gruppen von Teilchen gegeneinander schwingen können (Schallwellen). Im Debye-Modell spielen diese

Schwingungen eine wichtige Rolle, da hier der Wärmehalt eines Festkörpers überwiegend in stehenden Schallwellen gespeichert ist.

Die Energie U der Phononen eines aus N_A unabhängigen harmonischen Oszillatoren zusammengesetzten Kristalls ist gegeben durch:

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1}$$

Wegen der großen Zahl N_A liegen die diskreten Schwingungswerte ω_i so dicht, dass man die Summe durch ein Integral annähern kann:

$$U = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} D(\omega) d\omega$$

mit der Zustandsdichte $D(\omega)$. Sie gibt an, wieviele Eigenfrequenzen im Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$ vorhanden sind. Durch die Normierung der Zustandsdichte hat man die Bedingung:

$$\int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} D(\omega) d\omega = 3N_A$$

Betrachtet man nun die Frequenzen, die in die Berechnungen eingehen, so erkennt man, dass z.B. Wellen, deren Wellenlänge kürzer ist als die doppelte Gitterkonstante physikalisch nicht sinnvoll sind, da die Schwingungszustände dann auch mit einer größeren Wellenlänge beschrieben werden kann. Für die Zustandsdichte folgt dann

$$D(\omega) = \frac{9N_A}{\omega_D^3} \omega^2 \quad \text{mit } \omega_D = v^3 \sqrt{\frac{6\pi^2 N_A}{V}}$$

mit der Schallgeschwindigkeit v . Damit kann man nun die Energie U berechnen:

$$U = 9N_A \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \frac{\omega^2}{\omega_D^3} d\omega$$

Mit der obigen Formel für die spezifische Wärme erhält man:

$$c_V = 9N_A k_B \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2} \frac{\omega^2}{\omega_D^3} d\omega$$

mit den Variablen $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$, $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ und $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$ erhält man ein aus der Theorievorlesung bekanntes Integral:

$$c_V = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx$$

In die Formel geht also nur ein Materialparameter, die Debye-Temperatur Θ_D ein.

Man kann nun folgende Grenzfälle untersuchen:

2.1 hohe Temperaturen $T \gg \Theta_D$

Für hohe Temperaturen kennt man das Dulong-Petit-Gesetz, nachdem die spezifische Wärme durch den von T unabhängigen Wert

$$c_{DP} = 3N_A k_B \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

gegeben ist. Durch Auswertung des obigen Integrals und Näherung durch die Taylor-Reihe erhält man auch genau diesen Wert:

$$\begin{aligned} c_V &= 9N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \approx 9N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \cdot 1}{(1 + x - 1)^2} dx \\ &= 9N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} x^2 dx = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} x^2 dx = 3N_A k_B \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

2.2 niedrige Temperaturen $T \ll \Theta_D$

Für kleine Temperaturen wird x_D größer, so dass für sehr kleine Temperaturen das Integral von 0 bis zu ∞ ausgeweitet werden kann. Das Integral ergibt in diesem Fall den Wert $\frac{4\pi^2}{15}$. Die spezifische Wärme verhält sich also für kleine Temperaturen wie

$$\begin{aligned} c_V &= 9N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \approx 9N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \\ &= 9N_A k_B \frac{4\pi^4}{15} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = \frac{12\pi^4}{5} N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \end{aligned}$$

3 Magnetismus

Da bei diesem Versuch die Phasenübergänge des Dysprosiums zwischen verschiedenen Formen des Magnetismus untersucht werden, bietet es sich an darüber ein paar Wörtchen zu verlieren.

3.1 Ferromagnetismus

Die elementaren magnetischen Momente eines Festkörpers weisen in größeren Bereichen, sogenannten Weißschen Bezirken, eine parallele Ausrichtung auf. Dieser hohe Grad an Ordnung, also niedriger Entropie, ist jedoch mit steigender Temperatur immer unwahrscheinlicher, weshalb das ferromagnetische Verhalten des Festkörpers ab einer bestimmten, materialabhängigen Temperatur verschwindet. Diese Temperatur wird Curie-Temperatur T_C genannt.

3.2 Antiferromagnetismus

Im Gegensatz zum Ferromagnetismus, bei dem die Spins der Atome über größere Bezirke parallel ausgerichtet sind, wodurch ein permanentes makroskopisches Magnetfeld aufgebaut wird, kompensieren sich die elementaren magnetischen Momente beim Antiferromagnetismus, weshalb kein Magnetfeld zu beobachten ist. Dies geschieht, da die Spins in einem bestimmten Drehwinkel zueinander stehen, im einfachsten Fall stehen benachbarte Spins gerade in einem Winkel vom 180° . Ab einer bestimmten Temperatur, der Néel-Temperatur T_N , ist die thermische Energie groß genug um die magnetische Ordnung aufzubrechen, wodurch der Festkörper in einen paramagnetischen Zustand übergeht.

3.3 Paramagnetismus

Paramagnetische Festkörper besitzen eine positive magnetische Suszeptibilität χ_m . Die Magnetisierung M eines Stoffes ist proportional zum angelegten Magnetfeld H nach $M = \chi_m \cdot H$, d. h. legt man ein externes Magnetfeld an, so magnetisiert sich das Material so, dass das Feld im Inneren effektiv verstärkt wird. Die Ursache ist die Ausrichtung der magnetischen Momente des Materials in einem Magnetfeld. Im Unterschied zu Ferromagneten wird eine solche Ausrichtung nach Abschalten des Magnetfeldes jedoch durch thermische Fluktuationen sofort wieder zerstört.

3.4 Diamagnetismus

Dysprosium zeigt zwar kein diamagnetisches Verhalten, der Vollständigkeit halber soll aber auch dieses magnetische Verhalten kurz genannt werden. Diamagnetische Materialien haben die Tendenz, aus einem Magnetfeld herauszuwandern. Die Dichte der Feldlinien eines extern angelegten Magnetfeldes nimmt innerhalb der Probe ab. Sie besitzen demnach eine negative magnetische Suszeptibilität. Jedes Material ist diamagnetisch, der Effekt ist aber sehr schwach und insbesondere gegenüber Para- und Ferromagnetismus unterdrückt, er tritt nur bei solchen Materialien messbar auf, die weder para- noch ferromagnetisch sind.

4 Phasenübergänge

Phasenübergänge sind beispielsweise Übergänge zwischen verschiedenen Aggregatzuständen, oder wie in diesem Versuch, zwischen verschiedenen Formen des Magnetismus. Im Allgemeinen werden Phasenübergänge durch ihre Ordnung charakterisiert. Bei einem Phasenübergang n -ter Ordnung ist die n -te und alle weiteren Ableitungen der freien Energie nach der Temperatur unstetig, die $(n - 1)$ -te und alle vorherigen Ableitungen stetig. Die spezifische Wärmekapazität war oben durch die freie Energie ausgedrückt worden:

$$C = -T \left(\frac{d^2 G}{dT^2} \right)$$

Demnach äußern sich Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung in einer Unstetigkeit der spezifischen Wärme.

4.1 Phasenübergänge 1. Ordnung – Latente Wärme

Ein Phasenübergang erster Ordnung ist also eine Unstetigkeit in der ersten Ableitung der freien Energie nach der Temperatur. Betrachtet man den Temperatur-Zeit-Verlauf des Materials, so erkennt man im besten Fall einen linear ansteigenden Verlauf, der in ein Plateau übergeht und anschließend wieder mit der ursprünglichen Steigung verläuft. Meist ist jedoch nur eine leichte Änderung in der Steigung zu erkennen, also kein echtes Plateau.

Dieses Verhalten wird als latente Wärme bezeichnet. Am Phasenübergang werden die magnetischen Eigenschaften des Festkörpers verändert. Dabei werden die Atomspins neu ausgerichtet, in einen Zustand höherer Entropie. Die zugeführte Energiemenge am Phasenübergang wird also hauptsächlich für die Umordnung der inneren Struktur verwendet und steht also für diese Zeit nicht bzw. nicht vollständig zur Temperaturerhöhung zur Verfügung.

4.2 Phasenübergänge 2. Ordnung

Wie erwähnt hat die spezifische Wärme bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung bei einer bestimmten kritischen Temperatur T_{krit} eine Unstetigkeitsstelle. Dieses Verhalten kann durch ein Skalengesetz beschrieben werden:

$$C = \frac{A^\pm}{\alpha} |t|^{-\alpha} + E \cdot t + B$$

mit $t = \frac{T - T_{krit}}{T_{krit}}$

wobei t reduzierte Temperatur und α kritischer Exponent genannt werden. Im Temperaturbereich unterhalb T_{krit} , also bei $t < 0$ wird der Vorfaktor A^- verwendet, entsprechend A^+ bei $T > T_{krit}$, $t > 0$. Subtrahiert man den nichtkritischen Anteil $E \cdot t + B$ und trägt die spezifische Wärme logarithmisch über der reduzierten Temperatur auf, so lässt sich der kritische Exponent α aus der Steigung einer Regressionsgeraden bestimmen:

$$\ln(C - E \cdot t - B) = \ln \left(\frac{A^\pm}{\alpha} |t|^{-\alpha} \right) = \ln \left(\frac{A^\pm}{\alpha} \exp(-\alpha \ln |t|) \right) = \ln \left(\frac{A^\pm}{\alpha} \right) - \alpha \ln |t|$$

4.3 Phasenübergänge von Dysprosium

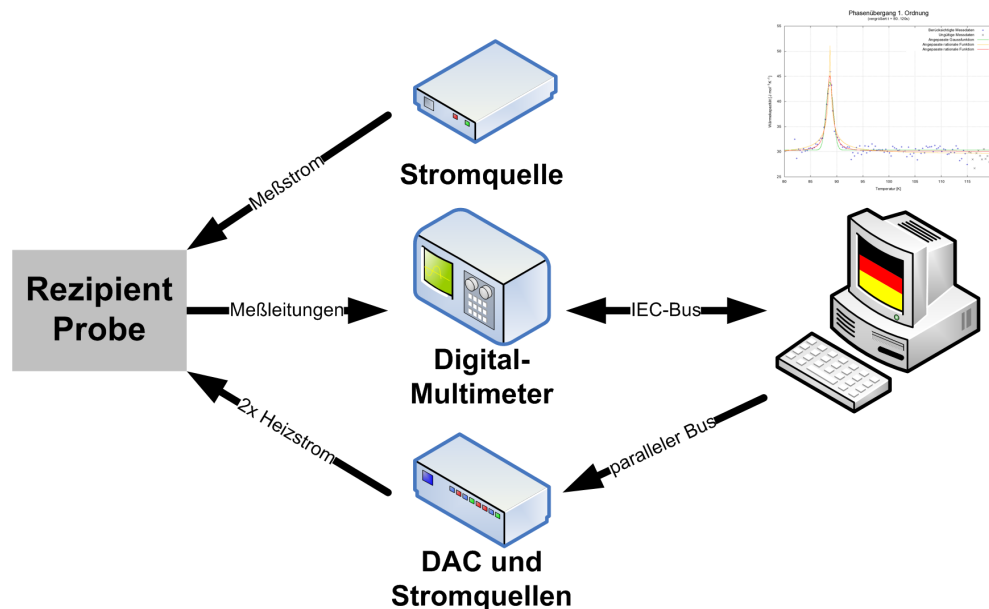
Dysprosium zeigt bei tiefen Temperaturen ferromagnetisches Verhalten. Bei einer Curie-Temperatur von ungefähr $T_c = 90$ K findet ein Phasenübergang zu Antiferromagnetismus statt. Dieser Übergang ist erster Ordnung und mit latenter Wärme verbunden. Ein weiterer Phasenübergang ereignet sich bei der Néel-Temperatur von ca. $T_N = 180$ K, dabei handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Das Dysprosium geht dabei von einem Antiferromagneten in einen Paramagneten über.

Teil II

Versuchsaufbau und Durchführung

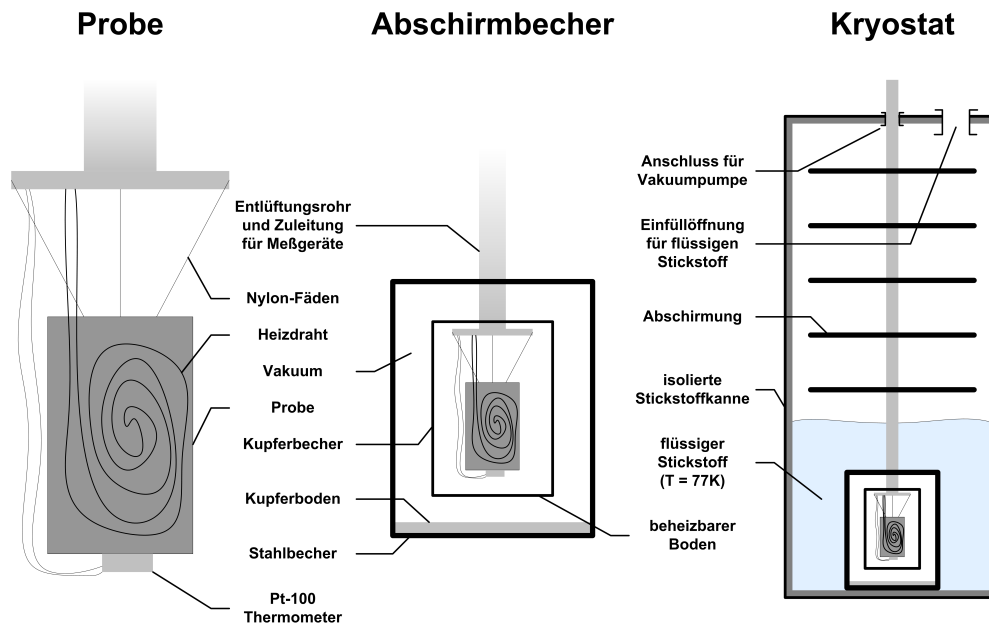
5 Aufbau

Der abstrakte Messaufbau ist im folgenden Schema dargestellt:



Die zu untersuchende Probe ist mit Messeinrichtungen ausgestattet, die von einer dedizierten Stromquelle mit konstantem Messstrom versorgt werden. Um die Temperatur der Probe zu regeln, wird von einem Computer der Heizstrom geregelt. Dafür benötigt der Computer Messgrößen, die er über einen IEC-Bus von einem Digital-Multimeter bezieht.

Interessant ist nun der konkrete Aufbau des Kryostaten, in dem sich die Probe befindet:



Für den Versuch ist eine gute thermische Isolation der Probe notwendig. Daher müssen die Einflüsse durch möglichen Störquellen (thermische Leitung, Strahlung und Strömung) minimiert werden. Erreicht wird dies z. B. bei der thermischen Leitung dadurch, dass die Probe nur an sehr dünnen Nylonfäden aufgehängt ist um. Die Heiz- und Messleitungen bestehen für eine geringe Wärmeleitung aus dünnen und längen Drähten. Der Abschirmbecher sorgt für geringe Strahlungs- und Leitungsverluste. Er wird durch

einen Regelkreis auf der selben Temperatur gehalten wie die Probe, so dass die Probe und der Becher keine Strahlungswirkung aufeinander ausüben. Zuletzt sorgt eine angeschlossene Vakuumpumpe dafür, dass keine konvektiven Verluste auftreten.

5.1 Temperaturmessung

In diesem Versuch wird die Temperatur der Probe mittels eines Pt-100-Platinwiderstands, der an der Unterseite der Probe befestigt ist, gemessen. In dem von uns verwendeten Temperaturbereich verläuft der Widerstand des Pt-100 in sehr guter Näherung linear mit der Temperatur:

$$R = aT + b$$

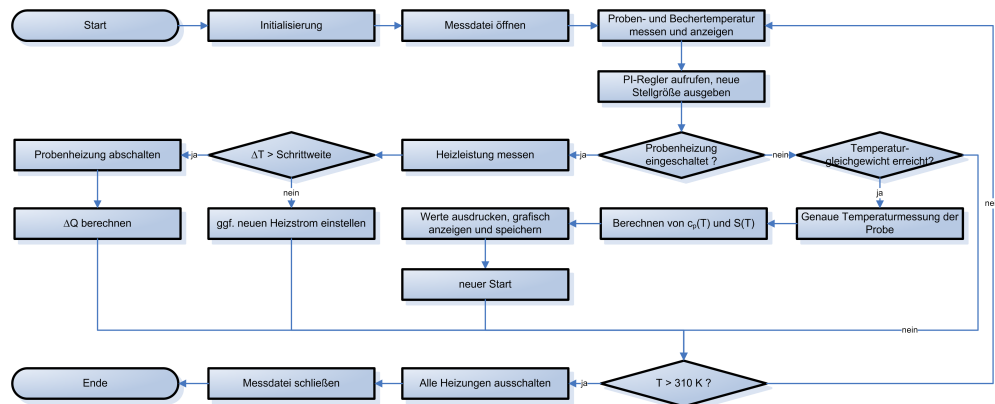
Der Widerstand wird hierbei mittels einer Vier-Punkt-Messung durchgeführt. Dafür wird der Widerstand von einem Referenzstrom durchflossen und die abgefallene Spannung mit einem hochohmigen Messinstrument abgegriffen.

5.2 Messprogramm

Die Messung der spezifischen Wärme wird durch ein LabView-Programm durchgeführt. Dabei erfüllt es mehrere Aufgaben:

1. Messung der Abschirmbecher- und Probentemperatur und Erhöhung der Probentemperatur mit der gegebenen Schrittweite: Dafür wird in regelmäßigen Abständen die Temperatur gemessen und die Heizspannung entsprechend angepasst.
2. Messung der zugeführten Energie: Hier wird die Spannung und der Strom des Probenheizers gemessen.
3. Anpassung der Bechertemperatur an die Probentemperatur aus den oben genannten Gründen.

Der Programmablauf ist durch dieses Flussdiagramm gegeben:

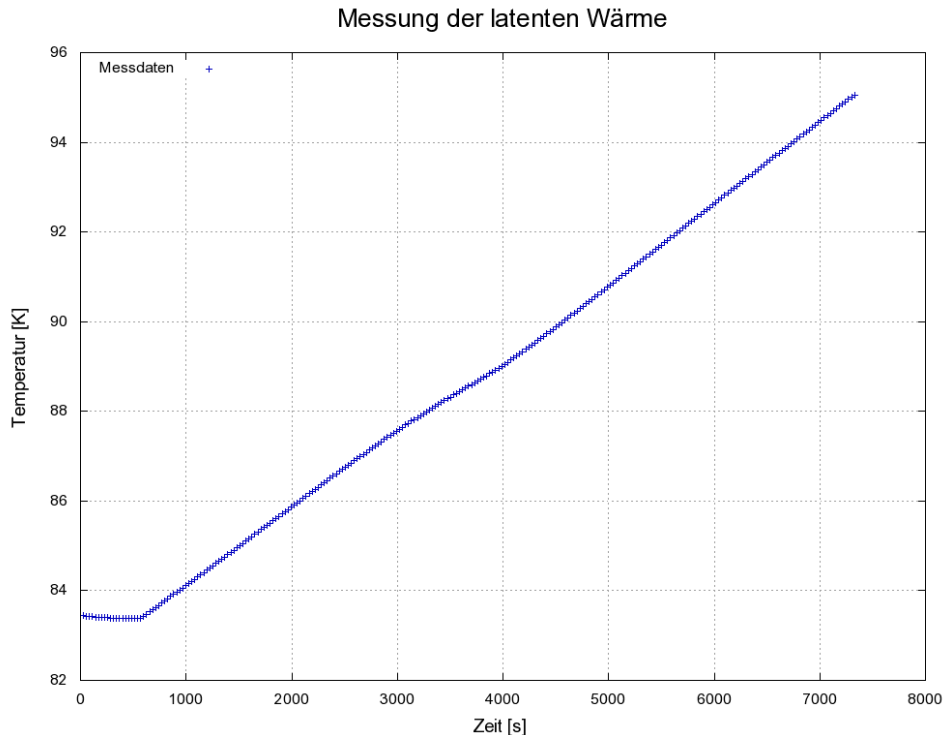


6 Abkühlen des Kryostaten

Zunächst muss die Probe sowie der Kupferbecher auf eine Temperatur unterhalb der Curie-Temperatur von $T_C = 90\text{ K}$ heruntergekühlt werden. Hierzu wird zunächst mit einer Drehschieberpumpe ein Vakuum im Kryostaten erzeugt. Nach Abschluss des Pumpens herrscht ein Druck von $p = 8,6 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$. Die Ölpumpe wurde nicht verwendet, da bereits durch Einsatz der Drehschieberpumpe ein gutes Vakuum erzeugt wurde. Anschließend wird flüssiger Stickstoff eingefüllt. Zur besseren Wärmeleitung wird die Probe für die Dauer des Abkühlens auf dem Boden des Bechers aufgesetzt. Um die Wärmeleitung nochmals zu verbessern wird die Pumpe abgestellt und in den Zwischenraum von Probe und Becher Helium geleitet. Der Temperaturverlauf des Bechers und der Probe wird am Computer mit einem LabView-Programm verfolgt. Vor dem Starten der eigentlichen Messung wird die Probe vom Boden des Bechers angehoben und das Helium mit Hilfe der Drehschieberpumpe abgepumpt. Die Probe hat nun eine Temperatur von ungefähr $T_P = 84\text{ K}$ und ist isoliert. Der Becher hat eine tiefere Temperatur von ca. $T_B = 80\text{ K}$. Die Abkühlung ist nun abgeschlossen und die Messung kann beginnen.

7 Messung des Temperatur-Zeit-Verlaufs

Der Becher muss mit Hilfe der Becherheizung auf die Temperatur der Probe erwärmt werden. Die Proben­temperatur steigt durch Wärmeleitung und -strahlung langsam an. Die Heizung muss so eingestellt werden, dass Becher und Probe gleichmäßig in der Temperatur steigen. Dazu wurde eine Heizspannung von $U_H = 0,72\text{ V}$ bei einem Strom von $I_H = 4,21\text{ mA}$ angelegt, was eine Heizleistung von $P_H = U_H \cdot I_H = 3,03\text{ mW}$ ergibt. Es ergab sich folgender Verlauf:



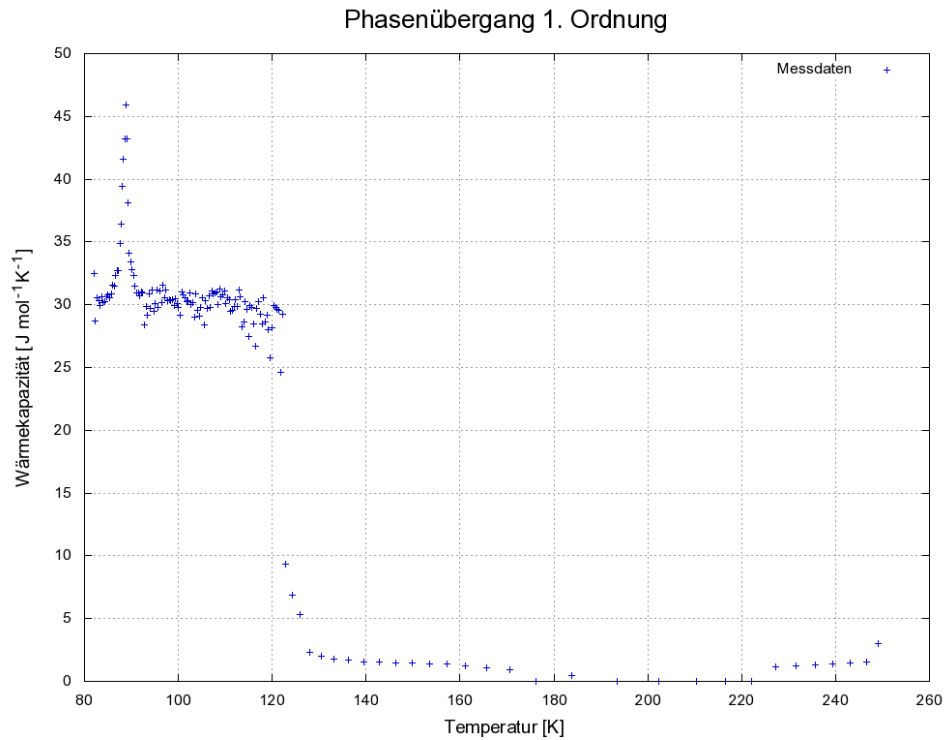
8 Messung der spezifischen Wärme in Abhängigkeit der Temperatur

Vor der Messung der spezifischen Wärme muss der Kryostat wiederum nach oben beschriebenem Verfahren heruntergekühlt werden. Die Becherheizung wird in diesem Versuch vom LabView-Programm gesteuert und ständig entsprechend der Proben­temperatur nachgeregelt. Am Ende eines Messzyklus wird die Temperatur gemessen und zur vorigen Temperatur die in diesem Zyklus erfolgte Erwärmung ΔT bestimmt. Während des Zyklus werden ständig Heizstrom I und -spannung U gemessen. Das Programm rechnet nun aus mehreren während des Zyklus aufgezeichneten Werten von Heizstrom und -spannung die Heizleistung und daraus mit der Heizzeit die der Probe zugeführte Energie $\Delta Q = \sum_i Q_i = \sum_i U_i \cdot I_i \cdot (t_i - t_{i-1})$ aus. Über ΔT und mit bekannter Stoffmenge n der Probe kann die spezifische Wärme ausgerechnet werden:

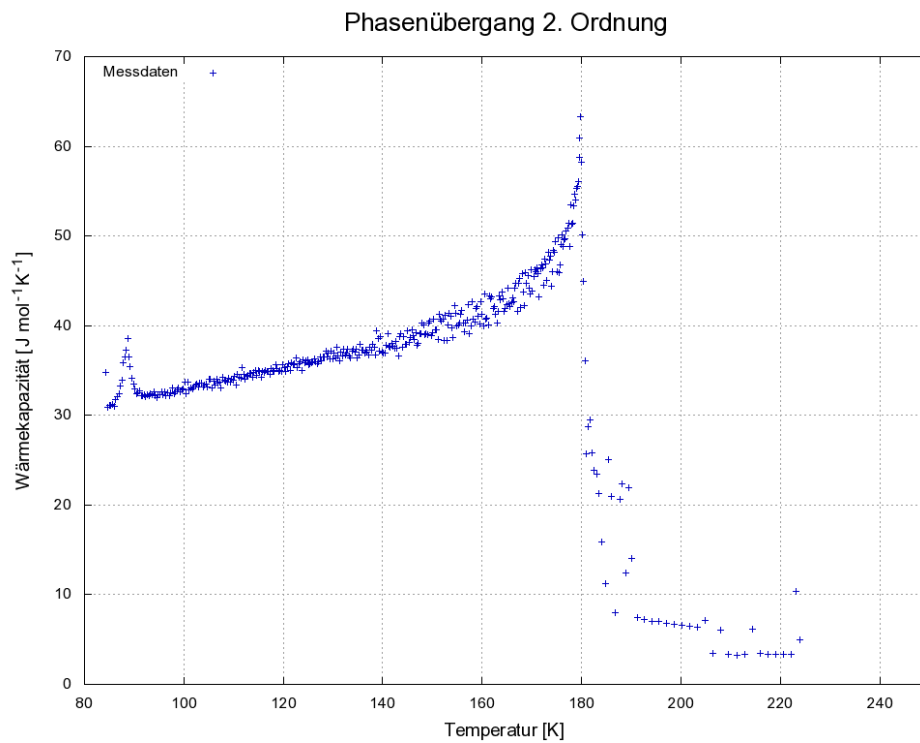
$$c_V = \frac{1}{n} \cdot \frac{dQ}{dT}$$

Wie in der Vorbereitung erwähnt kann in diesem Versuch nur c_p gemessen werden, der Unterschied zu c_V ist bei Festkörpern jedoch vernachlässigbar.

Diese Messung wird bis zur Raumtemperatur durchgeführt um sowohl den Phasenübergang erster Ordnung bei $T_C = 80\text{ K}$ sowie den Übergang zweiter Ordnung bei $T_N = 190\text{ K}$ abzudecken. Da dies mehrere Stunden dauert wurde der Versuch über Nacht durchgeführt. Das Programm produzierte jedoch aufgrund eines unbekannten Fehlers ab $T \approx 120\text{ K}$ keine brauchbaren Werte mehr:



Es wurden deshalb zur Bestimmung des kritischen Exponenten und der Néel-Temperatur vom Betreuer Musterdaten zur Verfügung gestellt:



Teil III

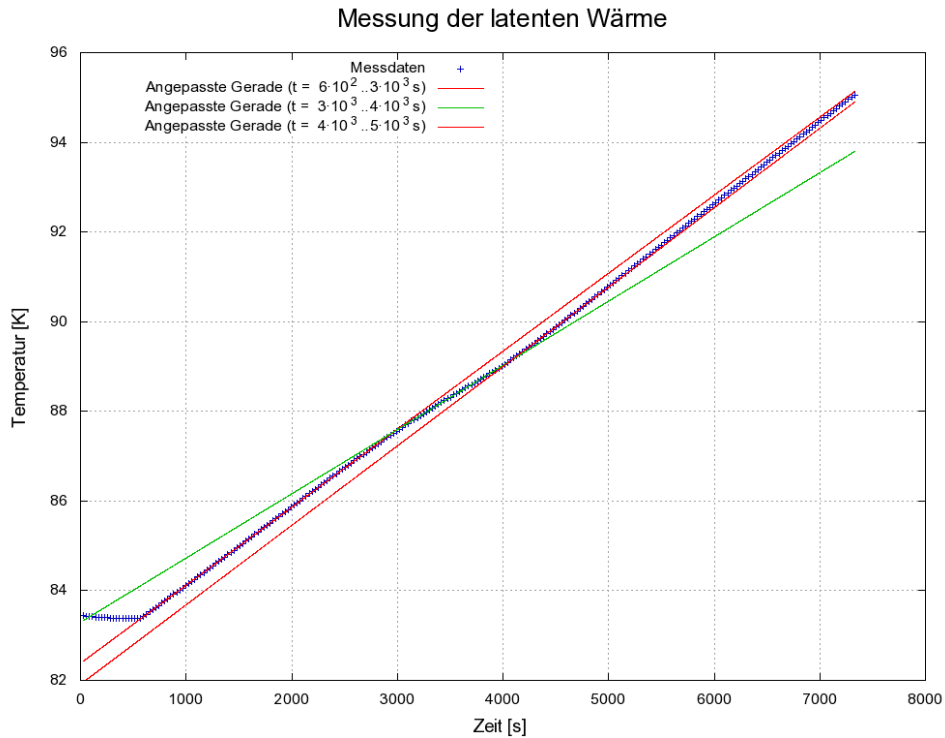
Auswertung

Im folgenden werden nur Fehler fortgepflanzt, die durch die Kurvenanpassungen gegeben sind, da für Größen wie Heizleistung, Temperatur und Wärmekapazität keine Fehler gegeben sind. Daher sind die angegebenen Fehler als „Mindestfehler“ anzusehen.

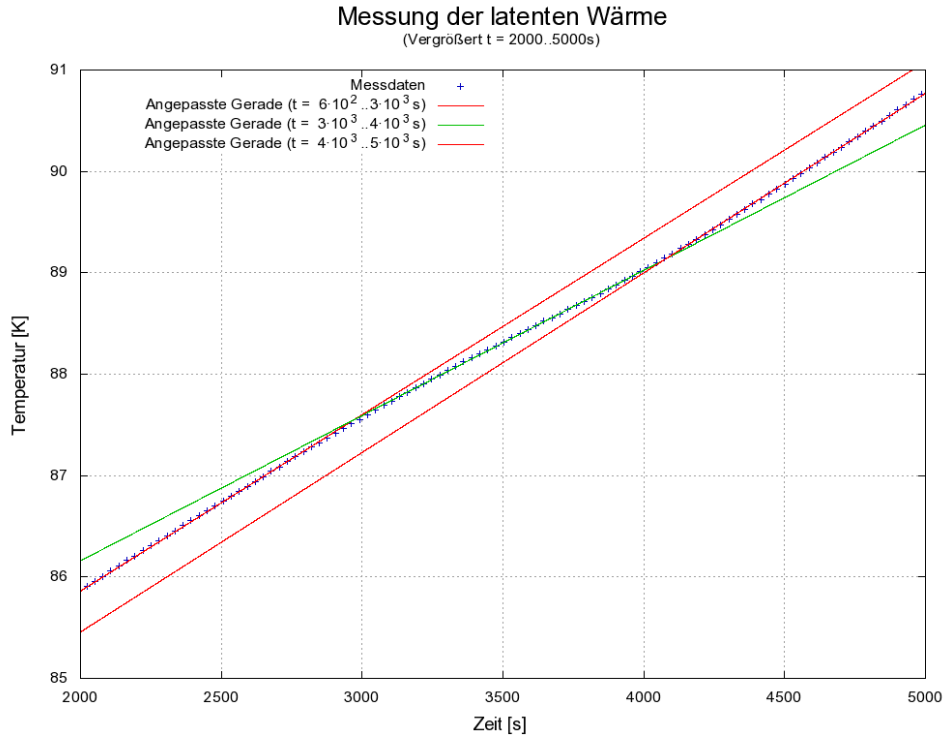
9 Latente Wärme von Dysprosium in der Nähe der Curie-Temperatur

9.1 Bestimmung aus dem Temperatur-Zeit-Verlauf

Die latente Wärme, die beim Phasenübergang 1. Ordnung bei der Curie-Temperatur $T_C = 90\text{ K}$ auftritt sollte sich, wie in der Vorbereitung beschrieben, in einem Plateau in der Temperatur äußern. Wie man an den Messdaten jedoch sehen kann, bildet sich kein Plateau, sondern es kommt zu einer Änderung der Steigung. Da es sich nicht um ein abgeschlossenes System handelt geht nicht die gesamte zugeführte Wärmeenergie in die Umordnung der Atomspins über. Dies wird durch die nicht perfekt isolierte Probe verursacht.



Um nun die latente Wärme Q_L zu bestimmen, muss das Zeitintervall dt , in dem der Phasenübergang stattfindet, bestimmt werden. Dazu werden drei Geraden $g_i : a_i \cdot t + b_i$ an die Messdaten angepasst und die Schnittpunkte berechnet. Diese Schnittpunkte halten auch einer optischen Überprüfung unsererseits stand.



Für die Geradenparameter erhalten wir:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0.001740 \pm 0,000001 \frac{\text{K}}{\text{s}} & b_1 &= 82,382 \pm 0,003 \text{ K} \\ a_2 &= 0.001432 \pm 0,000005 \frac{\text{K}}{\text{s}} & b_2 &= 83,30 \pm 0,02 \text{ K} \\ a_3 &= 0.001771 \pm 0,000006 \frac{\text{K}}{\text{s}} & b_3 &= 81,91 \pm 0,03 \text{ K} \end{aligned}$$

Die Geraden vor und nach dem Phasenübergang g_1 und g_3 besitzen eine ähnliche Steigung. Im Bereich des Phasenübergangs ist sie jedoch deutlich kleiner. Um nun die Schnittpunkte zu berechnen wird folgende Formel verwendet:

$$\begin{aligned} dt &= \frac{b_2 - b_3}{a_3 - a_2} - \frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2} \\ \sigma_{dt} &= \sqrt{\frac{\sigma_{b_3}^2 + \sigma_{b_2}^2}{(a_3 - a_2)^2} + \frac{(b_2 - b_3)^2}{(a_3 - a_2)^4} (\sigma_{a_3}^2 + \sigma_{a_2}^2) + \frac{\sigma_{b_1}^2 + \sigma_{b_2}^2}{(a_1 - a_2)^2} + \frac{(b_2 - b_1)^2}{(a_1 - a_2)^4} (\sigma_{a_1}^2 + \sigma_{a_2}^2)} \\ dt &= 1103 \pm 144 \text{ s} \end{aligned}$$

Zusammen mit der zugeführten Heizleistung $P_H = 3,03 \text{ mW}$ und der Stoffmenge $n = 0,056 \text{ mol}$ kann man daraus Q_L berechnet werden.

$$\begin{aligned} Q_L &= \frac{P_H \cdot dt}{n} \\ \sigma_{Q_L} &= \frac{P_H \cdot \sigma_{dt}}{n} \\ Q_L &= 59,7 \pm 7,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \end{aligned} \tag{1}$$

Die Curie-Temperatur ermitteln wir ebenfalls aus den Schnittpunkten der drei Geraden, indem wir die Mitte bestimmen. Wir erhalten

$$\begin{aligned} T_C &= a_2 \frac{1}{2} \left[\frac{b_2 - b_3}{a_3 - a_2} + \frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2} \right] + b_2 \\ &= 88,34 \pm 0,15 \text{ K} \end{aligned}$$

10 Bestimmung aus der spezifischen Wärme

Nun wurde die spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Der Phasenübergang erster Ordnung ist deutlich durch einen Peak erkennbar. Die spezifische Wärme hängt von der zugeführten Wärmeenergie ab:

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Um also die latente Wärme Q_L zu bestimmen muss die Fläche unter dem Peak bestimmt werden.

Weiterhin gilt nach der Vorbereitung

$$C = -T \left(\frac{d^2 G}{dT^2} \right)$$

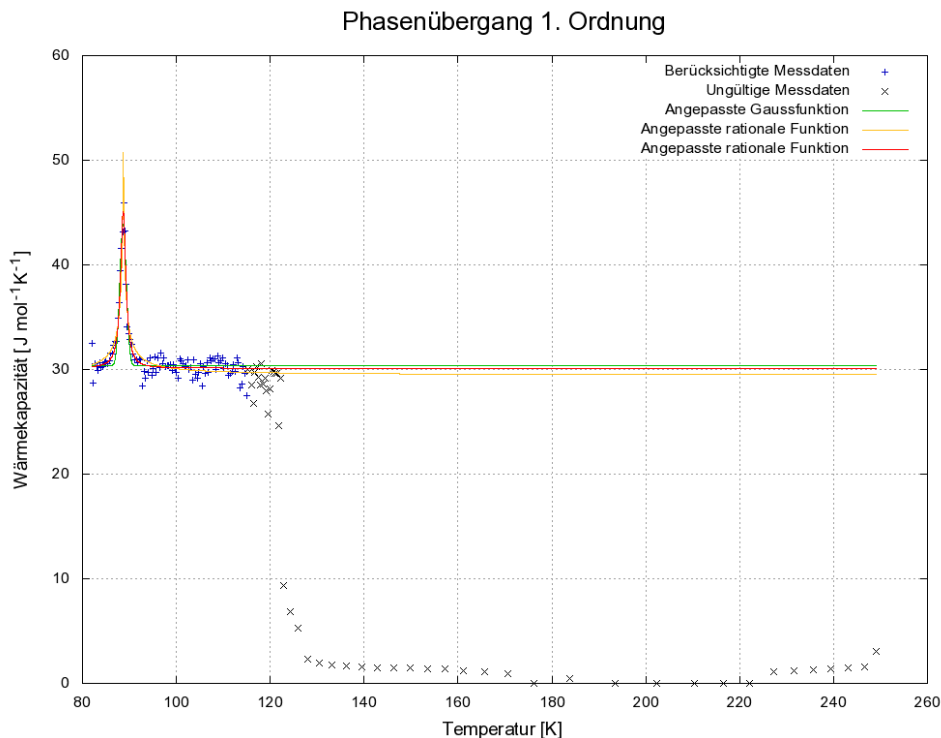
Da es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt hat die freie Energie G eine Unstetigkeitsstelle in der ersten Ableitung, die sich in der zweiten Ableitung als Pol äußert. Deshalb modellieren wir den Kurvenverlauf mittels einer gebrochenrationalen Funktion. Dabei wurden Funktionen ersten und zweiten Grades angefitet:

$$f_1(x) = \frac{a_1}{b_1 + |x - c_1|} + d_1$$

$$f_2(x) = \frac{a_2}{b_2 + (x - c_2)^2} + d_2$$

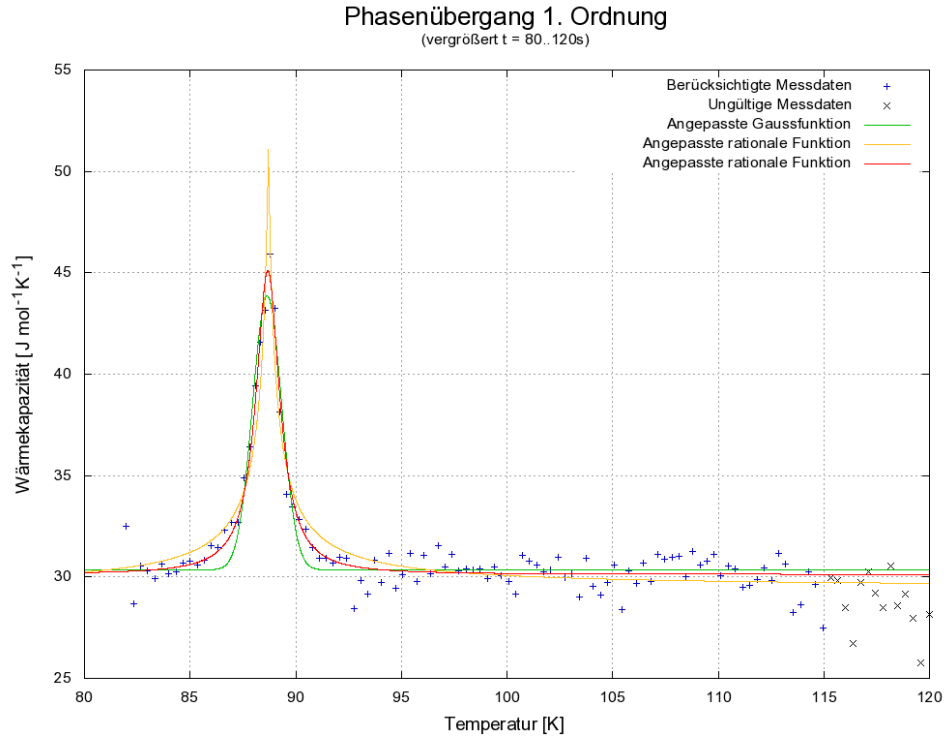
Die Parameter b_i dienen hierbei als „Dämpfung“, um die physikalische Natur der Messdaten besser zu approximieren. Zum Vergleich wurde außerdem eine – bei derartigen Peaks viel zu häufig angewendete – Gaußfunktion angefitet

$$f_G(x) = a_G \exp[-b_G(x - c_G)] + d_G$$



Für die Parameter der angepassten Funktionen erhalten wir:

$a_G = 13,5 \pm 0,5 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$b_G = 1,1 \pm 0,1 \frac{1}{\text{K}}$	$c_G = 88,65 \pm 0,03 \text{ K}$	$d_G = 30,35 \pm 0,10 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$a_1 = 7,1 \pm 0,7 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$b_1 = 0,32 \pm 0,05 \text{ K}$	$c_1 = 88,70 \pm 0,02 \text{ K}$	$d_1 = 29,5 \pm 0,1 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$a_2 = 6,9 \pm 0,7 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$b_2 = 0,46 \pm 0,05 \text{ K}^2$	$c_2 = 88,68 \pm 0,03 \text{ K}$	$d_2 = 30,12 \pm 0,09 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$



Man erkennt deutlich, dass die Gaußfunktion den Kurvenverlauf nur sehr ungenügend wiedergibt ($\chi^2/ndf = 0,868$). Auch die ganzrationale Funktion ersten Grades ist keine optimale Lösung ($\chi^2/ndf = 0,953$). Die ganzrationale Funktion zweiten Grades weist dagegen die kleinste Abweichung von den Messergebnissen auf ($\chi^2/ndf = 0,662$).

Der Parameter c ist hierbei die Curie-Temperatur T_C .

$$T_C = 88,68 \pm 0,03 \text{ K}$$

Um die latente Wärme zu berechnen verwenden wir daher das Integral der Funktion f_2 .

$$Q_L = \int_{-\infty}^{\infty} (f_2(x) - d_2) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{a_2}{b_2 + (x - c_2)^2} dx \stackrel{(\text{Maple})}{=} \frac{\pi a_2}{\sqrt{b_2}}$$

$$\sigma_{Q_L} = \sqrt{\frac{\pi^2}{b_2} \sigma_{a_2}^2 + \frac{\pi^2 a_2^2}{b_2^3} \sigma_{b_2}^2}$$

$$Q_L = 31,9 \pm 4,9 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (2)$$

10.1 Entropie und Spinentropie

Dysprosium hat die Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^{10}6s^2$. Die magnetischen Eigenschaften werden durch die zehn $4f$ -Elektronen bestimmt. In nachfolgender Tabelle wird gezeigt, wie sich die zehn Elektronen nach den Hundschen Regeln verteilen.

4f	↑	↓
m_L	3	3
	2	2
	1	1
	0	
	-1	
	-2	
	-3	
L	0	6
S	$\frac{7}{2}$	$-\frac{3}{2}$

Zunächst werden sieben Elektronen mit einer Spinrichtung verteilt, die Quantenzahlen der Drehimpulszustände summieren sich zu Null. Die restlichen drei Elektronen werden von oben aufgefüllt. Ihre Drehimpulsquantenzahlen addieren sich zu $L = 6$. Insgesamt ergibt sich ein Spin von $S = \frac{7}{2} + (-\frac{3}{2}) = 2$. Für den Gesamtdrehimpuls J bedeutet dies:

$$J = L + S = 6 + 2 = 8$$

Für die Spinentropie erhält man somit mit $R = 8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

$$S = R \cdot \ln(2J + 1) = 23,557 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Aus den bestimmten latenten Wärmen und Curie-Temperaturen lässt sich die erzeugte Entropie berechnen.

$$S = \frac{Q_L}{T_C}$$

$$\sigma_S = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{Q_L}}{T_C}\right)^2 + \left(\frac{Q_L \cdot \sigma_{T_C}}{T_C^2}\right)^2}$$

$$S_1 = 0,675 \pm 0,088 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$S_2 = 0,360 \pm 0,055 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Offensichtlich unterscheiden sich diese Werte erheblich von der Spinentropie. Sie sind ein Maß für die Unordnung, die durch den Übergang von Ferro- in Antiferromagnetismus und die damit verbundene Umordnung der Atomspins entsteht. Die Spinentropie beschreibt den Übergang von einem geordneten in einen völlig ungeordneten Zustand. Antiferromagnetismus ist jedoch kein ungeordneter Zustand, die Atomspins sind so ausgerichtet, dass sich die atomaren magnetischen Momente aufheben. Im Gegensatz zum Ferromagnetismus, in dem alle Atomspins in größeren Bezirken parallel stehen, enthält der Zustand also mehr Entropie, aber immer noch deutlich weniger als ein völlig ungeordneter Zustand.

10.2 Vergleich der Messergebnisse

Quelle	Einkristall	Polykristall
Jayasuriya [Jay]	$39,1 \pm 1,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$35 \pm 5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$
McKenna [McK]	–	$36 \pm 2 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$
Stober, Will (1)	–	$59,7 \pm 7,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$
Stober, Will (2)	–	$31,9 \pm 4,9 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

Der Wert, der durch die Messung der spezifischen Wärme bestimmt wurde, stimmt hervorragend mit den Literaturangaben für polykristalline Dysprosiumproben überein. Die Messung über den Temperatur-Zeit-Verlauf birgt die Schwierigkeit, das Plateau richtig abzuschätzen. Das hier angewendete Messverfahren scheint eine zu große Zeitspanne zu ergeben.

Mit den Daten aus [Jay] lässt sich ebenfalls die Entropie mit den obigen Formeln errechnen:

$$S = 0,389 \pm 0,056 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Dies stimmt zumindest mit unserem zweiten Wert von $S_2 = 0,360 \pm 0,055 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, den wir aus der Messung der spezifischen Wärme erhielten, sehr gut überein.

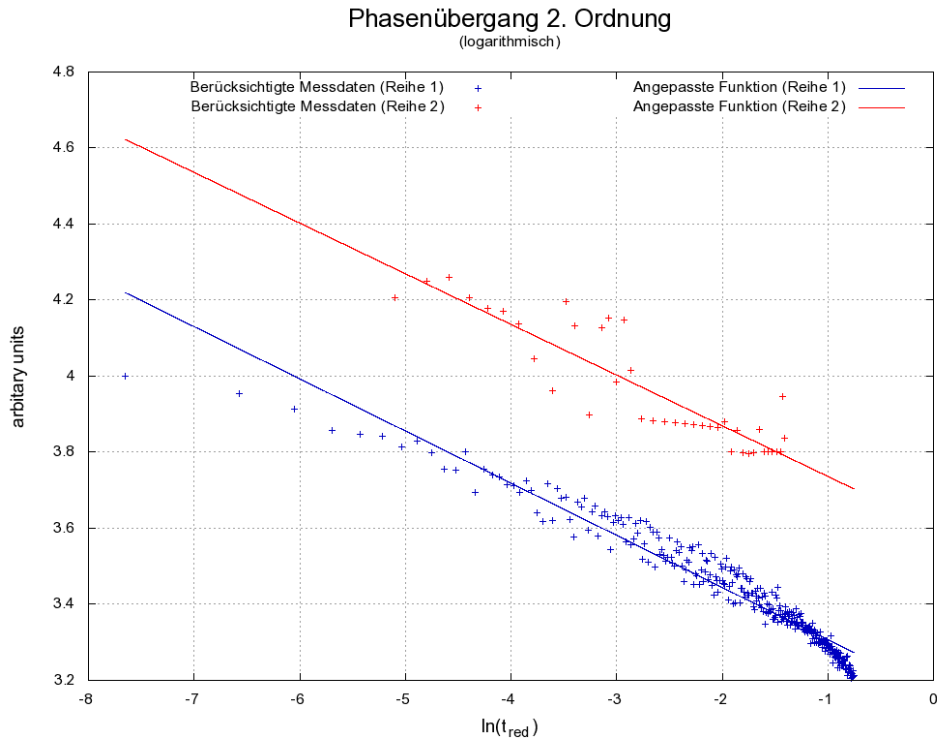
11 Spezifische Wärme bis zur Raumtemperatur

Während der Messung der spezifischen Wärme ist im Programm ein unbekannter Fehler aufgetreten, weshalb uns keine eigenen Daten vorliegen. Daher werden in diesem Aufgabenteil die Musterdaten ausgewertet.

Zunächst versuchen wir das in der Vorbereitung beschriebene Verfahren. Die Néel-Temperatur wird zwischen den höchsten und dem nachfolgenden Punkt gelegt. Wir bestimmen sie zu $T_N = 179,92 \text{ K}$. Die reduzierte Temperatur t wird logarithmisch über $\ln(C - E \cdot t - B)$ aufgetragen. Die Werte für $E = 2,6 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ und $B = 8,716 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ wurden einem Aufkleber am Versuchstisch entnommen.

$$\ln(C - E \cdot t - B) = \ln\left(\frac{A^\pm}{\alpha}\right) - \alpha \ln|t|$$

Durch anfitten einer Ausgleichsgeraden kann dann aus der Steigung der kritische Exponent α bestimmt werden. Jedoch lagen für $T > T_N$ nicht genug Messdaten vor, um eine Geradenanpassung durchzuführen. Außerdem führt eine Subtraktion des nichtkritischen Anteils mit den gegebenen Werten von E und B zu negativen Werten, die nicht logarithmisiert werden können. Um dennoch eine Kurve für den Bereich $T > T_N$ einzeichnen zu können verwendeten wir E - und B -Werte, die wir einem nachfolgenden, alternativen Analyseverfahren entnommen haben.



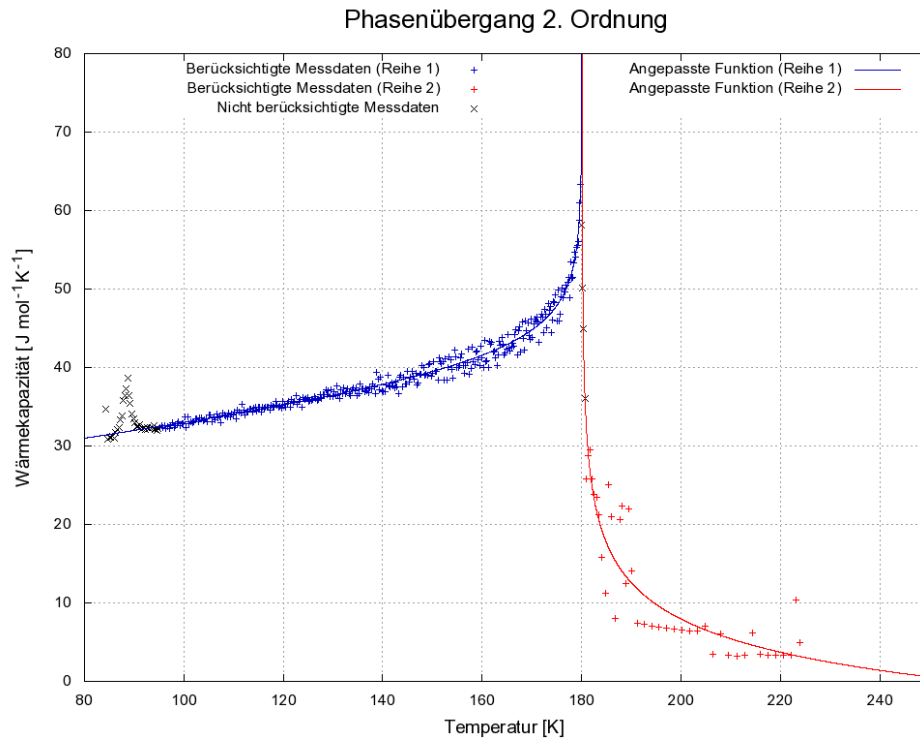
Als kritischen Exponenten für $T < T_N$ erhalten wir

$$\alpha = 0,137 \pm 0,002$$

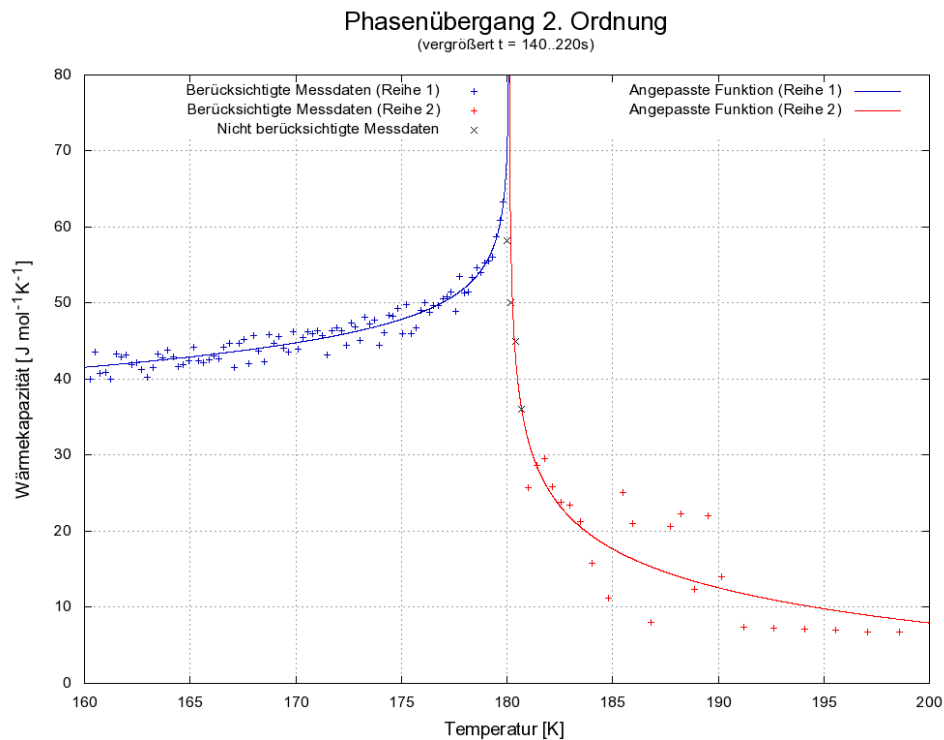
Eine andere Möglichkeit die Parameter des Skalengesetzes zu bestimmen ist eine direkte Anpassung der Funktion

$$C(T) = D \left| \frac{T - T_{krit}}{T_{krit}} \right|^{-\alpha} + E \cdot \frac{T - T_{krit}}{T_{krit}} + B, \quad D = \frac{A^\pm}{\alpha}$$

Eine weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass die kritische Temperatur T_{krit} ein freier Parameter ist und nicht aus den Rohdaten geschätzt werden muss. Dabei wird im Bereich $T < T_{krit}$ an alle Parameter gefittet, im Bereich $T > T_{krit}$ aufgrund der wenigen Messpunkte lediglich an D , E und B , d. h. es wird hier der kritische Exponent aus der Anpassung des anderen Bereichs benutzt.



Die im Bild grau eingezeichneten Messpunkte wurden beim Fitting nicht berücksichtigt, da sie entweder zum Phasenübergang erster Ordnung gehören, oder lediglich die Verbindungsline am Phasenübergang zweiter Ordnung darstellen.



Wie man deutlich sieht erhalten wir in beiden Bereichen eine gute Übereinstimmung der angepassten Geraden mit den Messdaten. Jedoch erhalten wir andere Werte für E und B als die am Versuchsplatz angegebenen. Im Einzelnen finden wir folgende Werte:

	$T < T_{krit}$	$T > T_{krit}$
D	$2,7 \pm 0,8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$4,8 \pm 0,8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
α	$0,129 \pm 0,096$	
T_{krit}	$180,1 \pm 0,2 \text{ K}$	
$E^\pm$	$12,3 \pm 2,3 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$-0,09 \pm 17 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$B^\pm$	$15,6 \pm 23,0 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$-41,3 \pm 10,96 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$A^\pm$	$0,34 \pm 0,27 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$0,61 \pm 0,47 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

An den teilweise ungewöhnlich großen Fehlern erkennt man die Schwächen der direkten Kurvenanpassung mit so vielen Parametern. Die Literaturwerte aus [Jay] sind wie folgt:

	$T < T_{krit}$	$T > T_{krit}$
α	$0,09 \pm 0,04$	
T_{krit}	$180,50 \pm 0,32 \text{ K}$	
E	$4,67 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	
$B^\pm$	$8,40 \pm 0,84 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$-15,26 \pm 1,52 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$A^\pm$	$1,65 \pm 0,19 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$4,85 \pm 1,02 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Der kritische Exponent sowie die kritische Temperatur sind mit unseren Ergebnissen kompatibel, die anderen Parameter weichen jedoch teilweise deutlich von den Literaturangaben ab.

12 Verlauf der spezifischen Wärmekapazität

Zwar kommt der erwartete Verlauf der spezifischen Wärme in unseren Daten nicht gut heraus, da diese frühzeitig abbrechen, in den Musterdaten erkennt man hingegen eine stetige Erhöhung der spezifischen Wärme mit der Temperatur.

Wie erwartet trat bei der Curie-Temperatur von $T_C = 88,7 \text{ K}$ ein Phasenübergang erster Ordnung auf, der sich im Verlauf der spezifischen Wärme als Pol äußert. Dabei tritt latente Wärme auf. Ein zweiter Phasenübergang ist bei der Néel-Temperatur von $T_N = 180 \text{ K}$ zu beobachten. Nach dem Übergang zweiter Ordnung fallen die Werte jedoch auf unerwartet niedrige Werte ab, was eine Bestimmung des kritischen Exponenten erschwerte.