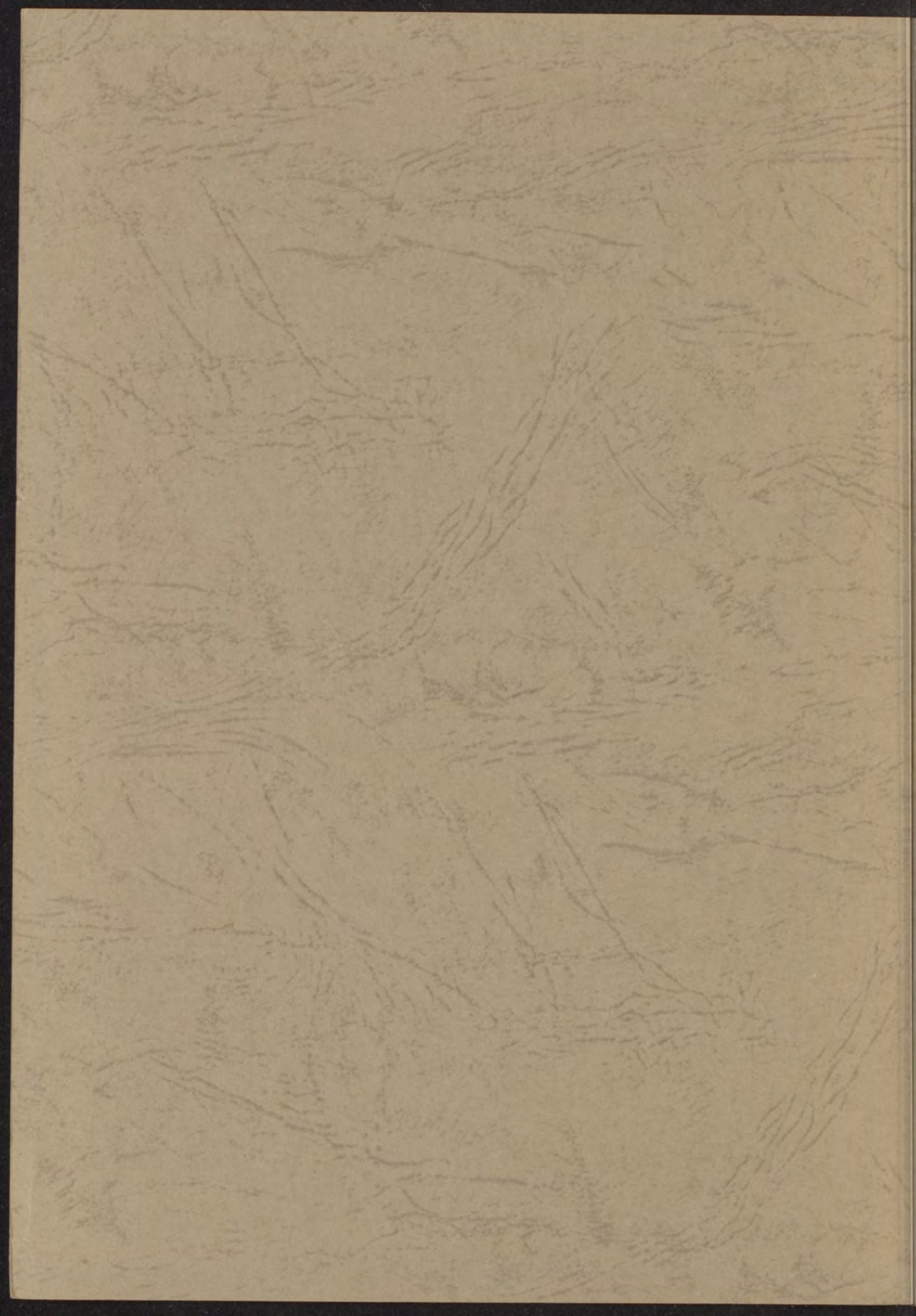


Been

DE INVLOED VAN HET
HELIUMISOTOOP MET MASSA 3
OP DE EIGENSCHAPPEN VAN
VLOEIBAAR HELIUM II

J. J. M. BEENAKKER



Hoogleraar
Dr. J. J. HERMANS

DE INVLOED VAN HET
HELIUMISOTOOP MET MASSA 3
OP DE EIGENSCHAPPEN VAN
VLOEIBAAR HELIUM II

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKE
UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP DRAG VAN DE RECTOR
MAGNEFICUS DR. J. M. VAN BEMMELEN, NODIGERAAKT IN
DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID, TEGEN DE EER
BEWINDEN VAN DE PARL TIJT DER WIS EN NATUURKUNDE,
TE VERDEELDEN OP WOENSDAG 12 MEI 1964 TE 12 UUR

DE INVLOED VAN HET
HELIUMISOTOOP MET MASSA 3
OP DE EIGENSCHAPPEN VAN
VLOEIBAAR HELIUM II

Officiële uitgave

DE INVLOED VAN HET
HILUVISGTOOR MET WASS
OP DE EIGENSCHAPPEN VAN
VLOER- EN TEGEL- II

DE INVLOED VAN HET
HELIUMISOTOOP MET MASSA 3
OP DE EIGENSCHAPPEN VAN
VLOEIBAAR HELIUM II

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNIFICUS MR J. M. VAN BEMMELEN, HOOGLERAAR IN
DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID, TEGEN DE BE-
DENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 12 MEI 1954 TE 15 UUR

DOOR

JOANNES JOSEPH MARIA BEENAKKER
GEBOREN TE KOOG AAN DE ZAAAN IN 1926

Offsetdrukkertij Dorsman

Promotor: PROF. DR C. J. GORTER

DE INVLOED VAN HET
HELIUMISOTOOP MET MASSA 3
OP DE EIGENSCHAPPEN VAN
VLOEIBAAR HELIUM II

PROEFSCHRIFT TER VERRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNICUS MR J. M. VAN BEMMELER HOOGLERAAR IN
DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID TEGEN DE RE-
DENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS EN NATUURKUNDE
TE VERDIENEN OP WOENSDAG 11 MEI 1924 TE 12 UUR

DOOR

JOHANNES JOSEPH MARIA BEENAKKER

GEBOREN TE ROOZ JAAN DE ZAAH IN 1892

Obvolutie Drukkerij

UNIVERSITEIT

"Eenige 3 maanden durende studie"

De studie van mijn militaire dienst als soldaat is een belangrijke gebeurtenis in mijn leven. Het was een tijd van grote uitdaging en groei. Ik heb veel geleerd over discipline, teamwerk en het belang van dienst aan mijn land. Deze ervaringen hebben mijn karakter gevormd en me voorbereid op de toekomst. Het was een tijd van persoonlijke ontwikkeling en het ontdekken van mijn eigen mogelijkheden. Het was een tijd van hard werken en het bereiken van mijn doelen. Het was een tijd van vriendschap en samenwerking. Het was een tijd van groei en ontwikkeling. Het was een tijd van plezier en plezier. Het was een tijd van... (The rest of the text is mirrored bleed-through from the reverse side of the page)

Aan mijn ouders: want zonder hun inspanning en offers zou dit proefschrift niet tot stand zijn gekomen.

EEN OVERZICHT VAN MIJN UNIVERSITAIRE STUDIE

”Ευτευθεν δ’ ἐπορευθησαν σταθμοῦσ
τρεῖσ παρασαγγασ πεντεκαίδεκα”

Na het beëindigen van mijn gymnasiale opleiding in 1944 ving ik in 1945 mijn studie in de Wis- en Natuurkunde te Leiden aan. In 1947 werd door mij het kandidaats-examen afgelegd, waarna ik mijn studie onderbrak voor het vervullen van mijn militaire dienst als meteoroloog bij de luchtmacht.

Ik hervatte mijn studie in 1948 en was vanaf die tijd werkzaam aan het Kamerlingh-Onnes laboratorium onder de onmiddellijke leiding van Dr K.W. Taconis. In 1949 werd mij een B.P.M.-studieprijs toegekend.

Na het afleggen van het doctoraal examen in 1951 ben ik sinds 1952 als wetenschappelijk medewerker verbonden aan de werkgroep Molecuul Physica van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie.

INLEIDING

Onder de vele interessante problemen, die de physicus zich bij het onderzoek van de eigenschappen van de materie in het gebied van de lage temperaturen gesteld ziet, neemt ongetwijfeld het gedrag van helium beneden 2.19°K een bijzondere plaats in. Zijn de eigenschappen van vloeibaar helium boven het zg. lambdapunt tamelijk normaal te noemen, beneden deze temperatuur is dit niet meer het geval, zoals bijv. blijkt uit de vrijwel oneindig grote warmtegeleiding en de te verwaarlozen viscositeit. Ter onderscheiding van beide toestanden spreekt men boven het lambdapunt van He I en er onder van He II.

Het was te verwachten, dat na de ontdekking in 1939 door Alvarez en Cornog van een stabiele heliumisotoop met massa drie de onderzoeken van de eigenschappen van ^3He in het brandpunt van de belangstelling zouden staan van allen, die een beter inzicht wilden verkrijgen in het bij ^4He optredende overgangsverschijnsel.

Vanzelfsprekend heeft ook het Kamerlingh-Onnes laboratorium een werkzaam aandeel gehad in deze onderzoeken, waarbij de beïnvloeding van de eigenschappen van He II door ^3He werd nagegaan. Dit proefschrift geeft een overzicht van deze experimenten, waaraan ik vanaf het begin stadium heb mogen medewerken. In dit verband is het nuttig te beginnen met een korte samenvatting van de belangrijkste eigenschappen van He II en van het model, dat tot verklaring van de verschijnselen kan worden gebruikt. Daar de moderne natuurkunde het werken in zg. teamverband tot een noodzakelijkheid heeft gemaakt en het de eigenschap van een dergelijk verband is, dat het individu meer op de achtergrond treedt, terwijl in een proefschrift juist het omgekeerde het geval is, moet het mij van het hart te wijzen op de gemeenschappelijke activiteit, zowel wetenschappelijk als technisch, die aan de verkregen resultaten ten grondslag ligt. Ik hoop dan ook, dat allen, die aan het tot stand komen van deze resultaten hebben medegewerkt, enigszins mogen delen in de voldoening, die het voltooien van dit proefschrift de schrijver heeft verschaft.

HET TWEE FLUIDAMODEL VAN He II

1 Een kwalitatieve bespreking van het twee fluidamodel

Het gedrag van He II kan in grote trekken beschreven worden met het zg. twee fluida model, dat door *Tisza* (1938) werd geformuleerd naar aanleiding van ideeën van *F. London* (1938). *Landau* kwam, hoewel hij uitging van andere veronderstellingen, tot analoge resultaten. Volgens dit model is helium beneden het λ -punt een mengsel van twee fluida: het zg. normale fluidum met eigenschappen, die een sterke gelijkenis vertonen met die van helium boven het λ -punt, en het superfluidum, dat, zoals de naam aangeeft, geen viscositeit vertoont. De verhouding, waarin beide fluida voorkomen, is een functie van de temperatuur en wel zodanig, dat de fractie normaal fluidum ongeveer met de zesde macht van de temperatuur varieert. *Tisza* meent echter uit de experimenten te mogen concluderen, dat de specifieke entropie van het normale fluidum constant is, terwijl men algemeen die van het superfluidum gelijk aan nul stelt. Aan de hand van dit model kunnen de voornaamste eigenschappen van He II op eenvoudige wijze worden verklaard. Het lijkt mij nuttig het model in hetgeen nu volgt eerst kwalitatief te illustreren aan enige van de belangrijkste verschijnselen, die in He II optreden, om later een nadere quantitative uitwerking te geven.

a. De viscositeit

Het ligt voor de hand een bespreking van het twee fluida model te beginnen met de viscositeit van He II, die een van de uitgangspunten vormde bij het ontstaan van het model. Deze blijkt zich op geheel verschillende wijze te manifesteren naargelang de methode, die men gebruikt om haar te meten. *Keesom* en *Mc.Wood* (1938) maten de demping van een aan een dunne draad opgehangen schijf, die in de vloeistof torsieslingeringen uitvoerde. Uit de optredende demping is het mogelijk de viscositeit te berekenen. Zij vonden in de nabijheid van het λ -punt een demping, die overeenkwam met die in He I. De demping bleek echter bij dalende temperatuur snel af te nemen (fig. 1).

Allen en *Misener* (1939) maten de stroming door nauwe capillairen. In dit geval bleek de wrijving practisch nul te zijn.

Het twee fluida model verklaart dit verschil in gedrag als volgt: Bij de oscillerende schijf wordt het normale fluidum, naargelang de afstand tot

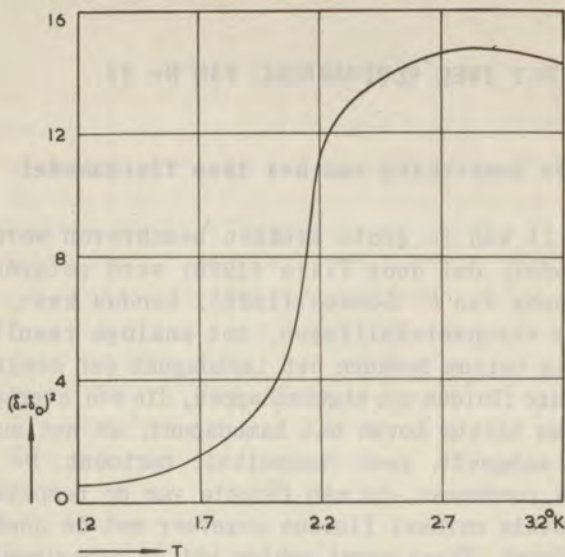


Fig. 1 De demping van een oscillerende schijf als functie van de temperatuur.

de schijf kleiner of groter is, meer of minder meegenomen. Hierdoor ontstaat een wrijving, die de schijf dempt. Bij dalende temperatuur neemt, in verband met de vermindering van de hoeveelheid normaal fluidum, ook de demping af. In nauwe capillairen daarentegen wordt weliswaar het normale fluidum volledig door de wand geremd, maar het superfluidum stroomt ongehinderd door.

Uitgaande van dit beeld van de viscositeit werd door *Andronikashvilli* (1946) een rechtstreekse meting verricht van de verhouding, waarin het normale- en het superfluidum voorkomen. Hij bracht hiertoe op een asje, op geringe afstand van elkaar, een groot aantal plaatjes aan en liet het geheel aan een dunne draad torsieslingeringen uitvoeren in He II. De afstand tussen de platen was zo klein gekozen, dat het normale fluidum geheel werd meegenomen, terwijl het superfluidum in rust bleef. Hierdoor veranderde het traagheidsmoment van het systeem als functie van de temperatuur. Uit de gegeven plaatsafstanden en de verandering van het traagheidsmoment kon de concentratie van het normale fluidum worden bepaald. Beneden 1.5°K is de hoeveelheid normaal fluidum zo gering, dat de resultaten zeer onnauwkeurig werden. Boven deze temperatuur bleek de concentratie van het normale fluidum evenredig te zijn aan T^{β} .

b. De warmtegeleiding van de vrije vloeistof

Onderzoekingen van *Keesom* en *Mej. Keesom* (1936) toonden aan, dat er in de vrije He II-vloeistof vrijwel geen temperatuurgradiënt mogelijk is. Het twee fluida model verklaart dit verschijnsel op de volgende wijze: Een temperatuurverschil in He II geeft aanleiding tot een concentratiegradiënt in beide fluida resulterend in een stroming van normaal fluidum naar de plaats met de laagste temperatuur, dus met de kleinste concentratie van het normale fluidum, en een van het superfluidum in omgekeerde richting. Daar elk 'normaal deeltje' een warmteinhoud heeft van $S_{\lambda}T$ - de entropie van het normale fluidum kan men immers in eerste benadering als temperatuurafhankelijk beschouwen - hebben wij hier in tegenstelling tot normale vloeistoffen te maken met een convectief warmtetransport. Deze grote warmtegeleiding verklaart ook het bekende verschijnsel, dat He II niet kookt: m.a.w. boven het lambdapunt zijn er in de vloeistof dampbellen te zien, bij het passeren van het lambdapunt verdwijnen zij onmiddellijk. In He I zijn door de vrij slechte warmtegeleiding aanzienlijke temperatuurverschillen mogelijk, waardoor dampbellen gevormd kunnen worden; in He II is dit door de grote warmtegeleiding onmogelijk en verdampt de vloeistof alleen aan het oppervlak.

c. Het fonteineffect en het mechano-calorisch effect

Bij hun metingen betreffende de stroming van He II door nauwe capillairen vonden *Allen* en *Jones* (1938), dat, wanneer het uiteinde van een dergelijke capillair, die met een reservoir met He II in verbinding staat, wordt verwarmd, de vloeistof in de capillair opstijgt. De verklaring van dit verschijnsel moet weer worden gezocht in het optreden van een gradiënt in de concentratie van het superfluide helium, waardoor dit naar de warme plaats stroomt, teneinde de concentratiegradiënt te vereffenen, terwijl het normale fluidum vrijwel geheel wordt tegengehouden. Wanneer men de proef uitvoert met een fijnkorrelig poeder, wordt deze stroom van superfluidum zelfs zo krachtig, dat de vloeistof er als bij een fontein uitspuit, vandaar de naam. Een analoog verschijnsel treedt op, wanneer men twee reservoirs gevuld met He II met elkaar in verbinding brengt door een nauwe spleet of capillair. Bij het aanbrengen van een temperatuurverschil stijgt de vloeistof in het warmere reservoir tot een zeker evenwicht bereikt is. De temperatuurverhoging geeft weer aanleiding tot een stroming van het superfluidum naar het warme reservoir, terwijl het normale helium de spleet slechts zeer langzaam kan passeren. Het evenwicht treedt op, als de hydrostatische druk tengevolge van het niveauverschil even groot is als de drijvende kracht op het superfluidum tengevolge van het temperatuurverschil (fig. 2).

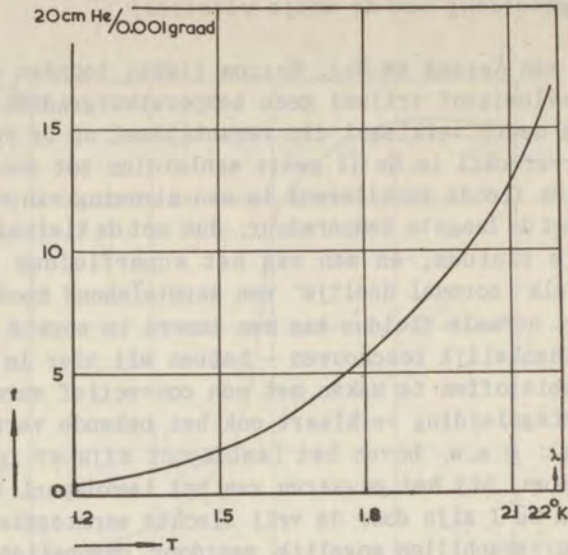


Fig. 2 Het fonteineffect als functie van de temperatuur.

Ook het omgekeerde effect bestaat: Wanneer het superfluide helium uit een reservoir geperst wordt, treedt er in het reservoir een temperatuurverhoging op (Daunt en Mendelsohn 1939). Door het onttrekken van het superfluidum aan het reservoir wordt het evenwicht tussen de beide fluida gewijzigd, zodat de temperatuur stijgt. Dit verschijnsel staat bekend als het mechano-calorisch effect.

d. De warmte-overdracht aan een wand

Door Kapitza werd in 1941 geconstateerd, dat, hoewel de warmtegeleiding van de vrije vloeistof vrijwel oneindig groot is, er een aanzienlijke overgangswaerstand optreedt bij de overdracht van warmte van en naar een aan de vloeistof grenzende wand.

Deze warmtewaerstand vormde het onderwerp van een nader onderzoek onzerzijds; daarom wordt de bespreking van dit verschijnsel uitgesteld tot een later hoofdstuk (5,2).

e. De heliumfilm

In 1936 gaf Rollin een verklaring voor het al eerder door Kamerlingh-Onnes ontdekte verschijnsel, dat vloeibaar helium beneden het lambdapunt

in twee ruimten, die door een wand zodanig zijn gescheiden, dat er alleen dampcontact bestaat, zich op dezelfde hoogte instelt. Als verklaring nam *Rollin* aan, dat oppervlakken, die in verbinding staan met He II, bedekt zijn met een dun laagje helium: de zg. heliumfilm. Deze film zorgt voor het contact tussen de beide ruimten en voor het transport van de vloeistof. Latere onderzoekingen hebben aangetoond, dat de film de vloeistof met een bepaalde maximum snelheid transporteert (*Daunt en Mendelsohn* 1939), zie figuur 3.

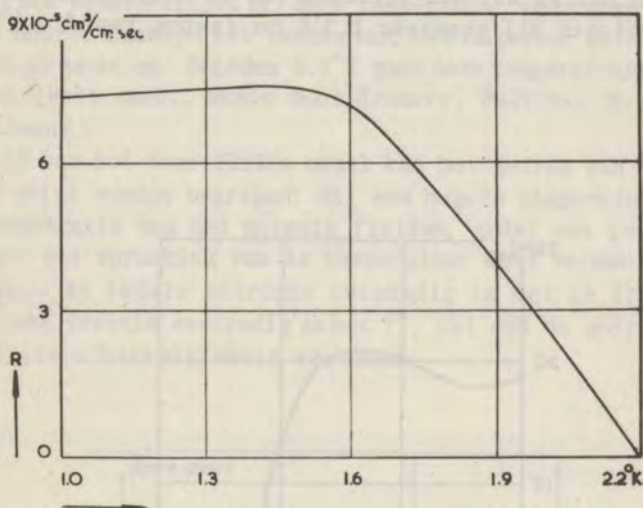


Fig. 3 Het filmtransport per cm als functie van de temperatuur.

De film geeft aanleiding tot speciale experimentele moeilijkheden, daar zij in de verbindingsleidingen naar de kap van de cryostaat verdampt, vervolgens als gas terugstroomt naar het vloeistofoppervlak en daar condenseert. Dit veroorzaakt een toename van het warmtelek beneden het lambda-punt. Juist deze terugstromende damp gaf bij de onderzoekingen van de eigenschappen van mengsels van ³He en He II aanleiding tot complicaties, waarop ik later zal ingaan.

f. Het second sound

Een van de indrukwekkende resultaten van het twee fluida model is de voorspelling van second sound (*Tisza* 1940 en *Landau* 1941). Door de

aanwezigheid van twee fluida is nl. een slechts zwak gedempte trilling mogelijk, waarbij het normale en het superfluidum zodanig tegen elkaar in bewegen, dat het zwaartepunt van het systeem in rust blijft. Een dergelijke trilling draagt het karakter van een temperatuurgolf, zoals door *Peshkov* (1946) werd aangetoond. Hij wekte in een buis staande temperatuurgolven op door een wisselstroom te sturen door een in een plat vlak gewonden verwarmingselement. Vanwege de geringe warmtecapaciteit volgt dit met zijn temperatuur de variaties in de Joule-warmte en kan op deze wijze als een zender voor temperatuurgolven fungeren. Met een weerstandsthermometer als detector bepaalde hij vervolgens de golflengte van de staande golf. Hieruit kon hij de voortplantingssnelheid berekenen (fig. 4). Deze blijkt bij het verlagen van de temperatuur een relatief maximum te vertonen bij ongeveer 1.7°K om daarna vanaf 1.2°K opnieuw toe te nemen.

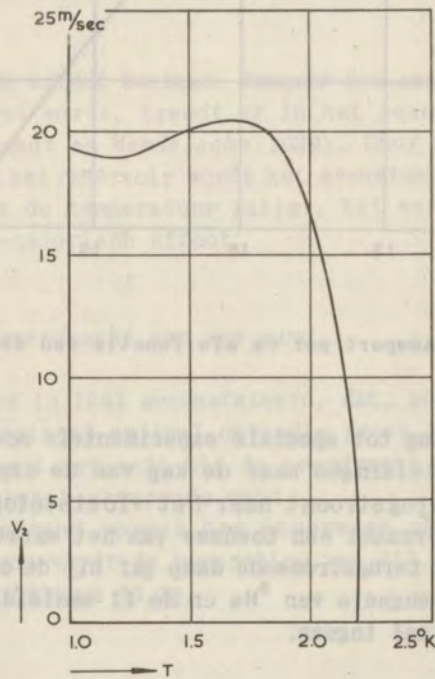


Fig. 4 De voortplantingssnelheid van second sound als functie van de temperatuur.

g. De soortelijke warmte

Als laatste eigenschap wil ik hier het gedrag van de soortelijke warmte bespreken. Ik doe dit juist nu, omdat het een geschikte overgang vormt tot een nadere quantitative beschouwing van het twee fluida model. Historisch gezien is het echter een van de belangrijkste aanleidingen geweest tot de ontwikkeling van het model en ontleent het lambdapunt zijn naam aan de vorm van de soortelijke warmte kromme in de omgeving van deze temperatuur (fig. 5). De eerste metingen werden verricht door *Keesom* en *Clusius* (1932), terwijl later door *Keesom* en *Mej. Keesom* (1935) vooral in de omgeving van het lambdapunt nadere onderzoeken werden verricht. De soortelijke warmte blijkt bij deze temperatuur sprongsgewijze sterk te stijgen en daarna beneden het lambdapunt met ongeveer de zesde macht van de temperatuur te dalen. Beneden 0.6°K gaat deze temperatuurafhankelijkheid over in een derde macht, zoals door *Kramers*, *Wasscher* en *Gorter* (1952) werd aangetoond.

In het beeld van het twee fluida model kan het gedrag van de soortelijke warmte als volgt worden begrepen: Bij een hogere temperatuur behoort een hogere concentratie van het normale fluidum, zodat een gedeelte van het superfluidum bij verhoging van de temperatuur moet worden omgezet. Daar volgens *Tisza* de totale entropie evenredig is met de fractie normaal helium en deze fractie evenredig is met T^3 , zal ook de soortelijke warmte een dergelijke afhankelijkheid vertonen.

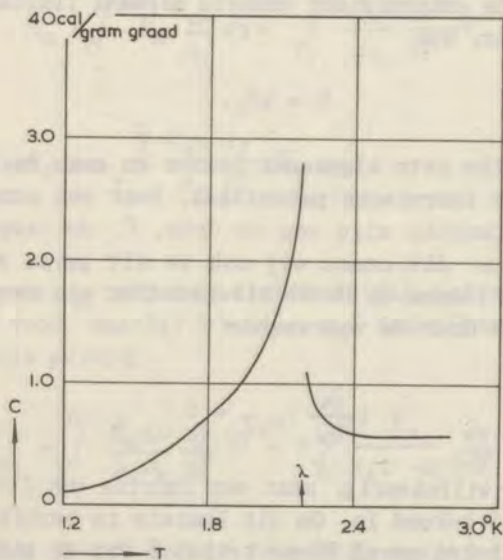


Fig. 5 Het verloop van de soortelijke warmte als functie van de temperatuur.

Een soortelijke warmtekromme van deze vorm is karakteristiek voor een zg. tweede orde overgang. Wij noemen een fase overgang van de tweede orde, wanneer de entropie continu is bij de overgang, terwijl de afgeleide van de entropie naar de temperatuur m.a.w. de soortelijke warmte een discontinuïteit vertoont. Daer er geen sprong in de entropie optreedt, is er geen latente warmte, zoals bij een overgang van de eerste orde het geval is. Dit wijst op een geleidelijk verlopend ordeningsverschijnsel, dat bij een bepaalde temperatuur inzet. Dergelijke overgangen komen in de natuur vrij veelvuldig voor. Het begrip tweede orde overgang werd in de thermodynamica geïntroduceerd door *Ehrenfest* (1933).

2. De thermodynamica van het twee fluida model

In deze paragraaf wil ik een overzicht geven van de thermodynamische behandeling van het twee fluida model zoals deze door *Gorter* (1948, 1949, 1950, 1952) in enige publicaties is ontwikkeld. Eerder zagen wij reeds (1,1.g) hoe de toestand beneden het λ -punt wordt gekenmerkt door een zekere ordening. Wij zullen nu de mate van wanorde karakteriseren door een parameter, x , die in de termen van het twee fluida model de fractie van het normale fluidum voorstelt. *Tisza* nam aan, dat de entropie van de vloeistof alleen gedragen wordt door het normale fluidum, m.a.w.

$$S_s = 0. \quad (1)$$

en vervolgens, dat de entropie per eenheid normaal fluidum onafhankelijk is van de temperatuur, dus

$$S = xS_\lambda. \quad (2)$$

Wij willen de situatie iets algemener bezien en gaan daartoe uit van de Gibbs-functie, G , de thermische potentiaal. Voor een normaal vloeistofmengsel zou G een functie zijn van de druk, P , de temperatuur, T , en de mengverhouding, x ; dit nemen wij ook in dit geval aan. Vervolgens stellen wij, dat er tussen de beide vloeistoffen een evenwicht bestaat, dat gekenmerkt wordt door de voorwaarde:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T} = 0. \quad (3)$$

Nu is x niet langer willekeurig, maar een functie van T en P , die bekend is, als de functie G bekend is. Om dit laatste te bereiken bedenken wij dat $S = -\partial G/\partial T$. In het geval *Tisza* krijgt G dus de gedaante:

$$G = -S_\lambda xT + h(x,P), \quad (4)$$

waar h een voorlopig onbepaalde functie van P en T voorstelt. Uit de metingen van *Andronikashvili* (1, 1. a) is bekend, dat $x \approx T^{\beta}$. Met gebruikmaking van de evenwichtsvoorwaarde (3) krijgt G dan de gedaante:

$$G = -S_{\lambda} x T - E_0 (1 - x^{7/6}). \quad (5)$$

Wij willen ons nu echter van de aanname van *Tisza* bevrijden en algemenere betrekkingen afleiden voor de diffusiekracht, die optreedt als gevolg van een temperatuur- en dus ook concentratiegradiënt van het normale fluidum. Stel wij hebben twee reservoirs met temperaturen T_1 en T_2 ($T_1 < T_2$) verbonden door een cilindrische buis met lengte l . Onder invloed van de temperatuurgradiënt zal er een diffusiekracht werken op beide fluida. Wij stellen ons voor, dat wij op de een of andere wijze met behulp van een uitwendige kracht deze diffusiekracht compenseren. Wij noemen deze krachten, die werken per eenheidsvolume van de vloeistof: K_s en K_n (s en n naar gelang het fluidum waarop zij werken) en nemen aan, dat het diffusieproces symmetrisch is in de beide componenten m.a.w.

$$K_s = -K_n. \quad (6)$$

Wij verplaatsen nu een kleine hoeveelheid, m gram, van het normale fluidum naar het reservoir met de hogere temperatuur en van het superfluidum in tegenovergestelde richting. De arbeid, die hierbij door de uitwendige krachten moet worden verricht, is:

$$A_n = \int_0^l K_n \frac{m}{\rho_n} dy = \int_{T_1}^{T_2} \frac{K_n m}{\rho_n} \frac{dy}{dT} dT, \quad (7)$$

$$A_s = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{K_s m}{\rho_s} \frac{dy}{dT} dT, \quad (8)$$

hier stellen ρ_s en ρ_n resp. de dichtheid van het superfluide en het normale fluidum voor, waarbij $\rho = \rho_s + \rho_n$. Gebruikmakend van (6) vindt men voor de totale arbeid:

$$A_{tot} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{K_n m \rho}{\rho_s \rho_n} \frac{dy}{dT} dT = m \int_{T_1}^{T_2} \frac{K_n}{x(1-x)\rho} \frac{dy}{dT} dT. \quad (9)$$

Om de temperatuur in het eerste reservoir constant te houden is een hoeveelheid warmte nodig ter grootte:

$$Q_1 = mT_1 \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T_1}; \quad (10)$$

evenzo voor het tweede reservoir:

$$Q_2 = - mT_2 \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T_2}. \quad (11)$$

Daar Q_1 niet gelijk is aan Q_2 , wordt een hoeveelheid warmte aan de verbindingbuis onttrokken, die wij van buiten af moeten toevoeren en wel per lengte-eenheid:

$$Q_{tot} = m q(T) \frac{dT}{dy}, \quad (12)$$

waar $q(T)$ een voorlopig nog onbekende functie van de temperatuur voorstelt. Wanneer wij veronderstellen, dat de verplaatsing zo langzaam gebeurt, dat er geen energie door wrijving verloren gaat, maar toch zo snel, dat de moleculaire warmtegeleiding geen rol speelt, geldt op grond van de eerste hoofdwet van de thermodynamica:

$$m \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T_1} T_1 - m \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T_2} T_2 + m \int_{T_1}^{T_2} \frac{K_n}{x(1-x)\rho} \frac{dy}{dT} dT + m \int_{T_1}^{T_2} q(T) dT = 0; \quad (13)$$

en op grond van de tweede hoofdwet:

$$m \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T_1} - m \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T_2} + m \int_{T_1}^{T_2} \frac{q(T)}{T} dT = 0. \quad (14)$$

Uit (13) en (14) kunnen, door differentieren naar T_1 en T_2 , K_n en q worden opgelost. Het resultaat is:

$$q(T) = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial T} \right) = - T \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x \partial T^2} \right), \quad (15)$$

$$K_n = x(1-x)\rho \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{grad T} = - x(1-x)\rho \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T} \right)_{grad T}. \quad (15)$$

Wanneer wij gebruik maken van de evenwichtsvoorwaarde $\left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{P,T} = 0$, kunnen

wij K_n ook uitdrukken in de gradiënt van de concentratie van het normale fluidum, immers:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) \text{grad } x = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T}\right) \text{grad } T, \quad (17)$$

m.a.w.
$$K_n = x(1-x) \rho \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) \text{grad } x. \quad (18)$$

Met behulp van deze diffusiekrachten kunnen de bewegingsvergelijkingen van het twee fluida model worden opgesteld. Ik zal mij in het nu volgende beperken tot het geval, dat de relatieve snelheid van normaal - en superfluidum klein is, waardoor eventuele wederzijdse wrijvingskrachten verwaarloosd mogen worden.

Er werken twee krachten: de drukgradiënt en de diffusiekracht. Voor het superfluidum krijgen wij:

$$-(1-x) \text{grad } P - x(1-x) \rho \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) \text{grad } x = (1-x) \rho \frac{dv_s}{dt}, \quad (19a)$$

of uitgedrukt in $\text{grad } T$:

$$-(1-x) \text{grad } P + x(1-x) \rho \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T}\right) \text{grad } T = (1-x) \rho \frac{dv_s}{dt}; \quad (19b)$$

en voor het normale fluidum

$$-x \text{grad } P + x(1-x) \rho \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) \text{grad } x = x \rho \frac{dv_n}{dt}, \quad (20a)$$

$$-x \text{grad } P - x(1-x) \rho \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T}\right) \text{grad } T = x \rho \frac{dv_n}{dt}, \quad (20b)$$

Een nauwkeurige analyse met behulp van de thermodynamica van de irreversibele processen, zoals door de *Groot, Jansen* en *Mazur* (1951) werd verricht, voert tot dezelfde resultaten. Wanneer wij ons beperken tot een stationnaire toestand, mogen wij normaliter de versnellingskrachten wel verwaarlozen en uit (19b) volgt nu:

$$\text{grad } P = x \rho \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T}\right) \text{grad } T = x \rho \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right) \text{grad } T. \quad (21)$$

In het model van *Tisza* krijgt (21) de gedaante:

$$\text{grad } P = \rho S \text{ grad } T, \quad (22)$$

de formule van *H. London* (1939) voor het fonteineffect in nauwe spleten. Er kan hiernog worden opgemerkt, dat de aanname van *Tisza*, $S = xS_\lambda$, niet noodzakelijk is voor de vergelijking (22); immers (21) is identiek aan (22), wanneer

$$x\rho \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right) = \rho S, \quad (23)$$

dus wanneer $S = x F(P, T)$, hetgeen algemener is dan de aanname van *Tisza*. Ik zal mij echter in dit proefschrift tot dit laatste geval beperken, daar deze benadering voor mij meestal voldoende is.

Voor de voortplantingssnelheid van second sound krijgen wij de volgende uitdrukking:

$$V_2^2 = \frac{1-x}{x} \frac{TS^2}{C}, \quad (24)$$

waar C de soortelijke warmte voorstelt. Deze formule werd het eerst gegeven door *Tisza* (1940) en *Landau* (1941).

3. De theoretische achtergrond van het twee fluida model

Hoewel er nog steeds geen afdoende verklaring is gegeven voor het gedrag van helium beneden het lambda-punt, lijkt het mij nuttig twee der belangrijkste theorieën in het kort weer te geven. Ik doe dit juist daarom, omdat zij misschien enig licht kunnen werpen op hetgeen wij mogen verwachten betreffende het gedrag van ^3He .

Deze theorieën zijn:

- a. de interpretatie van het lambda-punt als een gevolg van de *Bose-Einstein* condensatie (*F. London* 1938);
- b. de excitatie-theorie van *Landau* (1941);

a. De theorie van de *Bose-Einstein* condensatie

F. London legde verband tussen het optreden van het lambda-punt in ^4He , dat *B.-E.* statistiek volgt en een reeds door *Einstein* (1924 en 1925) opgemerkt verschijnsel, dat op zal treden in een ideaal *B.-E.* gas. In een dergelijk gas treedt een bijzonder effect op, wanneer de temperatuur beneden een zekere waarde daalt. Van die temperatuur af wordt nl. het

aantal deeltjes in de toestand, die gekenmerkt wordt door een impuls waarde nul, van belang. Deze deeltjes zijn a.h.w. in de impulsruimte gecondenseerd. De temperatuur, waarbij dit verschijnsel optreedt, blijkt, wanneer wij deze theorie op ${}^4\text{He}$ toepassen, bij 3°K te liggen dus zeer dicht bij het lambdapunt. *London* wees verder op het feit, dat de soortelijke warmte van een dergelijk ideaal *B.-E.* gas bij de overgangstemperatuur een knik vertoont. Een bezwaar van deze opvatting is, dat wij de heliumvloeistof als een ideaal gas beschouwen, wat zeker niet geoorloofd zal zijn. Hiermede hangt wellicht ook het verschijnsel samen, dat de soortelijke warmte van een dergelijk ideaal *B.-E.* gas bij deze temperatuur een knik en geen sprong vertoont, zoals bij het lambdapunt in helium het geval is. *Bijl, de Boer en Michels* (1941) poogden het niet ideaal zijn in rekening te brengen door aan te nemen, dat er een energie Δ nodig is om een deeltje van de nultoestand in de eerste aangeslagen toestand te brengen.

Op deze wijze verandert inderdaad de derde orde overgang in een van de tweede orde. Tot meer dan een aanwijzing dat het lambdapunt samenhangt met de *B.-E.* statistiek van ${}^4\text{He}$, kan bij de huidige stand van de theorie uit deze beschouwingen niet worden geconcludeerd.

b. De excitatie-theorie van Landau

Landau gaat bij het beschrijven van He II uit van een energiespectrum van de volgende gedaante: voor kleine impuls waarden, p , geldt

$$E = V_1 p, \quad (1)$$

waar V_1 de geluidsnelheid in He II voorstelt. De corresponderende excitaties noemt hij fononen analoog aan die uit de theorie van *Debye*. Om aansluiting te krijgen aan de experimenten is het noodzakelijk het bestaan van een tweede soort excitaties aan te nemen. Hiertoe wordt door *Landau* aangenomen, dat de kromme van de energie versus de impuls een minimum vertoont voor een impuls waarde p_0 . In de omgeving van dit minimum is de energie bij benadering gelijk aan

$$E = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2\mu}, \quad (2)$$

waar Δ en p_0 nog onbepaalde parameters zijn en μ de effectieve massa van de rotonen, zoals hij deze excitaties noemt, voorstelt. Op enige afstand van het lambdapunt, waar het aantal fononen en rotonen niet groot is, kunnen wij de verschillende excitaties beschouwen als een ideaal gas. Het fonongas volgt *B.-E.* statistiek en het rotongas Boltzmann statistiek, daar $\Delta \gg kT$ blijkt te zijn. Voor het fonongas geldt:

$$\rho_{ph} = \frac{4}{3} \frac{U_{ph}}{v_1^2} \quad (3)$$

waar ρ_{ph} de dichtheid en U_{ph} de energie van het phonogas voorstelt, terwijl verder geldt:

$$U_{ph} = \frac{4}{15} \frac{\pi^5 k^4 T^4}{\rho h^3 v_1^3} \quad (4)$$

Voor het rotongas geldt:
$$\rho_r = \frac{2\mu^{1/2} p_0^4 e^{-\Delta/kT}}{3(2\pi)^{3/2} (kT)^{1/2} h^3} \quad (5)$$

Voor de beide parameters Δ en μ vond Landau resp. $\frac{\Delta}{k} \approx 9.6^\circ\text{K}$ en $\mu \approx 0.77 M_{\text{He}}$

Additie van de verschillende phonon- en roton-grootheden geeft de overeenkomstige eigenschap van het twee fluida model.

Bij temperaturen niet ver beneden het lambdapunt overheerst de invloed van de rotonen. Daar het aantal rotonen snel met de temperatuur afneemt, zie (5), moet van 1.2°K af de invloed van de phononen in rekening worden gebracht en beneden 0.0°K is deze zelfs overheersend. Volgens (4) verwachten wij bij deze temperaturen dus een temperatuurafhankelijkheid van de soortelijke warmte evenredig met T^3 . Een dergelijke afhankelijkheid werd inderdaad door *Kramers et al.* (1952) gevonden. Ook het minimum in de snelheid van second sound kan in dit model worden begrepen, daar immers vanaf 1.2°K rekening moet worden gehouden met de phononen. Toepassing van de vroeger aangegeven (1.2.24) betrekking voor de voortplantingssnelheid van second sound op een phonogas geeft een dergelijk resultaat.

Landau en Khalatnikov (1949) gaven uitgaande van deze theorie een verklaring voor het verloop van de viscositeit als functie van de temperatuur. Zij splitsten de bijdragen tot de viscositeit in drie delen:

1. De roton-roton wisselwerking

Zij vonden:

$$\eta_r = \alpha v_r \rho_r \lambda_r \quad (7)$$

waar v_r de gemiddelde snelheid, ρ_r de dichtheid, λ_r de vrije weglengte der rotonen en α een numerieke factor voorstellen. Daarvoor niet al te grote ρ_r geldt: $\rho_r \lambda_r = \text{constant}$, is deze η ongeveer onafhankelijk van de temperatuur.

2. De phonon-roton wisselwerking

Ook hier werd een 'gasachtig' resultaat gevonden:

$$\eta_{ph} = \beta \rho_{ph} v_1 \lambda_{ph} \quad (8)$$

λ_{ph} en β zijn resp. de vrije weglengte van de phononen in een rotogas en een numerieke factor. Daar $\rho_{ph} \sim T^4$ en λ_{ph} volgens genoemde auteurs evenredig is met $T^{-3/2} e^{-\frac{\Delta}{kT}}$ geldt: $\eta_{ph} = \gamma T^{-1/2} e^{-\frac{\Delta}{kT}}$ (9)

in overeenstemming met de snelle stijging van de viscositeit beneden 1.6°K.

3. De phonon-phonon wisselwerking

Deze bleek boven 1°K te verwaarlozen te zijn.

De overeenstemming van deze theorie met het experiment is echter niet overtuigend, daar er verschillende onbekende grootheden in voorkomen, die als aanpassingsparameter kunnen fungeren.

In het algemeen kan van de theorie van Landau nog worden opgemerkt, dat de door hem gegeven rechtvaardiging van de rotonen rijkelijk vaag is en sterk het karakter van een postulaat ad hoc heeft.

4. De betekenis van het gedrag van ^3He voor de verklaring van het lambda-verschijnsel in ^4He

Uit het voorgaande is wel duidelijk geworden, dat het lambda-verschijnsel in ^4He nog steeds niet afdoende verklaard is. Een nader onderzoek van de eigenschappen van He II is dus zeer gewenst. Tot voor kort was het slechts mogelijk de toestand van He II te variëren met behulp van twee parameters: de temperatuur en de druk. Het kan dus van veel betekenis zijn, wanneer wij de beschikking zouden hebben over een derde parameter. In de variabele concentratie van het ^3He bezitten wij een dergelijke grootheid. Het is nu de opgave te onderzoeken in hoeverre de verschillende eigenschappen van He II door een variabele ^3He -concentratie worden beïnvloed.

Maar niet alleen de beïnvloeding van het gedrag van ^4He door ^3He is van betekenis voor een goed begrip van de lambda-overgang, ook het gedrag van ^3He zelf kan waardevolle inlichtingen verschaffen. Daar ^3He niet B.-E. maar Fermi-Dirac statistiek volgt, bezitten wij in het bestuderen van de eigenschappen van ^3He een mogelijkheid rechtstreeks de juistheid van de theorie van London te toetsen, zoals reeds in 1941 door Saris werd opgemerkt.

Het zijn deze beide overwegingen, die de aanleiding vormden tot de onderzoeken, die in dit proefschrift behandeld zullen worden.

Naast de experimenten over de beïnvloeding van de dampspanning, het fonteineffect ende warmtegeleiding van He II door ^3He en de theoretische beschouwingen, die hier het resultaat van waren, wil ik aan het slot van dit proefschrift, al is het ook zeer summier, een overzicht geven van de belangrijkste experimentele gegevens, waarover wij met betrekking tot de eigenschappen van mengsels van He II en ^3He de beschikking hebben.

DE VOORBEREIDING VAN HET ONDERZOEK

1. Het voorkomen van ^3He in de natuur

^3He werd het eerst aangetoond door *Alvarez* en *Cornog* (1939) bij hun experimenten met een cyclotron. Zij versnelden heliumionen in een cyclotron en konden door het plaatsen van een teller in de ionenstraal het ^3He aantonen. Zij vonden, dat bronhelium aanzienlijk minder rijk aan ^3He was dan helium van atmosferische oorsprong. Hun schatting van de absolute molaire concentratie bleek naderhand echter onjuist te zijn. *Aldrich* en *Nier* (1946 en 1948) verrichtten nauwkeurigere metingen met een massaspectrograaf en vonden voor de concentratie van ^3He in bronhelium waarden, die varieerden naargelang de bron, van $0,5$ tot 5×10^{-7} en voor atmosferisch helium de waarde $1,4 \times 10^{-6}$. Daar het heliumgehalte van de atmosfeer niet met de plaats op aarde blijkt te variëren, was er geen reden om te vermoeden, dat het ^3He -gehalte dit wel zou doen. Er werden dan ook geen verdere onderzoekingen naar een variatie van de ^3He -concentratie in de atmosfeer verricht.

Het aanzienlijke verschil tussen de waarde voor bron en atmosferisch helium duidt waarschijnlijk op een verschil in oorsprong. Hoewel dit probleem nog niet geheel is opgelost, is het waarschijnlijk, dat de reactie $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}(\beta^-)^3\text{He}$ verantwoordelijk is voor de aanwezigheid van ^3He in gasbronnen, waarbij de neutronen afkomstig zijn van andere radioactieve processen (*Pine* en *Morison* 1952 en *Hill* 1941). In de atmosfeer zouden snelle neutronen ontstaan door kosmische straling via de reacties $^{14}\text{N}(n, ^{12}\text{C})^3\text{H}$ en $^{14}\text{N}(n, \alpha)^3\text{H}$ de oorzaak zijn van het hogere ^3He -gehalte (*Libby* 1946).

Volledigheidshalve dient nog te worden vermeld, dat door *Aldrich* en *Nier* (1948) een onderzoek werd ingesteld naar het voorkomen van ^3He in verschillende ^4He bevattende mineralen.

2. De winning van ^3He

Van de reactie $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}(\beta^-)^3\text{He}$ werd waarschijnlijk in Los Alamos gebruik gemaakt voor het rechtstreeks bereiden van ^3He , omdat men daar de beschikking heeft over een uraniumzuil voor het leveren van de neutronen (*Sydoriak*, *Grilly* en *Hammel* 1949 en *Abraham*, *Osborne* en *Weinstock* 1950).

Voor het scheiden van ^3He en ^4He werd door verschillende onderzoekers

gebruik gemaakt van een door *Jones* en *Furry* (1946) in een theoretische studie over de eigenschappen van een thermodiffusiekolom berekende drietraps scheidingskolom voor ^3He - ^4He mengsels. Het energie-verbruik van een dergelijke installatie is echter vrij aanzienlijk vooral tengevolge van de goede warmtegeleiding van het helium. *McInteer*, *Aldrich* en *Nier* (1948) produceerden, uitgaande van bronhelium met een concentratie van 1.4×10^{-7} , per dag 14.4 cm^3 gas met een concentratie van 0.21% bij een energie-verbruik van 16.6 Kwh.

Daar 1 m^3 bronhelium in het gunstigste geval 0.14 cm^3 ^3He levert en er dus voor 100 cm^3 gas met een concentratie van 1% minstens 7 m^3 bronhelium nodig zijn d.w.z. meer dan een cylinder commercieel heliumgas, is voor ons in Leiden uitgaan van bronhelium te kostbaar door de hoge transportkosten van het uit de U.S.A. te importeren gas. Zoals al eerder is vermeld, is de ^3He -concentratie in helium van atmosferische oorsprong aanzienlijk hoger, zodat uitgaande van dit heliumgas de benodigde hoeveelheden tot redelijke proporties worden teruggebracht.

Behalve de rechtstreekse bereiding van ^3He en de scheiding van ^3He - ^4He mengsels door thermodiffusie zijn er nog andere methoden, die berusten op de bijzondere eigenschappen van He II. Door *Saris**) werd, zoals al eerder (1,4) is vermeld, in 1941 opgemerkt, dat, als de theorie van de *Bose-Einstein* condensatie juist zou zijn, ^3He geen lambdapunt zou vertonen. *Franck* (1946) wees er op, dat in dit geval ^3He niet zou deelnemen aan de superfluiditeit van He II.

Aansluitend op deze laatste suggestie werden door *Daunt*, *Probst* en *Johnston* (1947 a en b) metingen verricht over de aanwezigheid van ^3He in de door de film getransporteerde vloeistof. Door een reservoir via de film leeg te laten lopen, terwijl een eventuele dampstroom door het aanbrengen van een slijpstuk werd verhinderd, konden zij nagaan of het ^3He door de film werd getransporteerd. Zij vonden een toename van de ^3He -concentratie van het in het reservoir achtergebleven gas, die er op wees, dat er geen ^3He uit het reservoir was verdwenen m.a.w. dat de film geen ^3He transporteert. Op deze wijze werd een toename in de concentratie van ongeveer een factor 100 bereikt. Een bezwaar van deze scheidingsmethode is het grote schadelijk volume, dat bepaald wordt door de dichtheidsverhouding van vloeistof en gas, die bij lage temperaturen niet bijzonder groot is. Aanvankelijk werd in Leiden door *Taconis* en *Mellink* op deze onderzoekingen voortgebouwd. Zij gebruikten voor de scheiding als filter een prop samengeperst parijsrood, dat een veel groter doorlatend oppervlak biedt dan een slijpstuk en gemakkelijk een liter superfluidum per uur doorlaat. Er bleken echter verschillende moeilijkheden op te treden, doordat blijkbaar het ^3He sterk aan het parijsrood absorbeerde, zodat

*) Tot nu toe werd in de literatuur - overigens om begrijpelijke redenen, want de suggestie van *Saris* is een van de stellingen van zijn proefschrift - geen aandacht besteed aan deze bijdrage.

afpompen van het achtergebleven gasmengsel geen bijzonder gunstig resultaat opleverde.

Het waren de onderzoeken van Lane, Fairbank en Nier (1946), die de stoot gaven tot een praktisch bruikbare scheidingsmethode. Deze laatste methode werd in Leiden ontwikkeld door Taconis en Mellink (1950).*)

De werking van deze scheiding berust op de invloed van een warmtestroom in een ^3He - ^4He mengsel. Wanneer men nl. warmte toevoert aan een reservoir met ^4He , kan de warmtegeleiding plaatsvinden door het stromen van het normale fluidum naar de koudere plaatsen en van het superfluidum in tegengestelde richting. Het idee van Lane c.s. was, dat het ^3He wel wisselwerking zou hebben met het normale fluidum, maar geen invloed zou ondervinden van het superfluidum. Hierdoor zou dus het ^3He met het normale fluidum naar de koudere plaats van het reservoir worden meegevoerd.

Het door Taconis en Mellink ontworpen apparaat - een dubbel Lane-toestel - gaf uitgaande van atmosferisch helium een toename van de ^3He -concentratie met een factor 3 à 4000. Op deze wijze werden concentraties bereikt van ongeveer $\frac{1}{2}\%$.

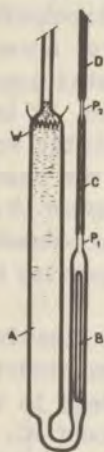


Fig. 1 Toestel voor het scheiden van ^3He - ^4He mengsels volgens Taconis en Mellink.

In het apparaat (zie fig. 1) wordt de warmtestroom geleid vanaf het verwarmingselement, W , door het voorraadvat, A , met een inhoud van 200 cm^3 , en vervolgens door een nauwe ringvormige verbindingsbuis (nauw en ringvormig om de teruggediffusie van ^3He te beletten) naar een koelend oppervlak, P_1 , dat gevormd wordt door een platina buisje, dat aan de buitenkant omgeven wordt door het heliumbad. De warmtestroom wordt zo gekozen, dat over het platina wandje nog een temperatuurverschil blijft bestaan van ongeveer 0.002°K . Deze hogere temperatuur bij P_1 zorgt er voor, dat ook in de capillair, C , nog een kleine warmtestroom zal lopen naar een tweede platina contact met het bad, P_2 .

Na enige tijd bleek de druk in P_2 te stijgen als gevolg van een toename van de dampspanning door het oplopen van de concentratie daar ter plaatse. Het geconcentreerde mengsel kon nu met behulp van een Toepplerpomp door de nauwe buis, D , worden afgenomen en in analyse-bolletjes of voorraadbollons worden opgeborgen.

De bepaling van de concentratie werd verricht door Aldrich en Nier met een massaspectrograaf. In de loop van dit onderzoek werd een eenvoudige analysemethode gevonden, waarover ik later zal spreken.

*) Taconis, K.W., Ned. Tijd. Nat., 16 (1950) 101.

Bij het gebruik van deze scheidingsmethode, waarbij het te scheiden gasmengsel eerst vloeibaar moet worden gemaakt, waren wij wel heel duidelijk aangewezen op het aan ^3He zoveel rijkere atmosferisch helium. Tot nu toe werd atmosferisch helium slechts op zeer beperkte schaal gebruikt (*Meissner* 1932), aangezien het winnen van dit gas met verschillende moeilijkheden gepaard gaat. Het geringe heliumgehalte van de atmosfeer (5×10^{-4} vol.%) is niet het grootste bezwaar, daar bij de rectificatiekolommen, zoals die bijv. bij een stikstofbindingsbedrijf in gebruik zijn, grote hoeveelheden helium, die immers niet vloeibaar worden, als restgas worden afgeblazen. Door de hulpvaardigheid van het Stikstofbindingsbedrijf der Staatsmijnen in Limburg ontvingen wij een hoeveelheid van dit restgas*). De grote moeilijkheid is echter, dat in dergelijke restgassen, afgezien van de stikstof, ook neon en waterstof achterblijven. Een voorbeeld van de samenstelling van dit gasmengsel is: 30% helium, 50% neon, 17% stikstof en 3% waterstof, hetgeen correspondeert met een concentratie van He, Ne en H_2 in de atmosfeer van resp. 5,15 en $0,5 \times 10^{-4}$ vol.%. De scheiding van dit gasmengsel geschiedt in drie trappen: In de eerste wordt de waterstof**) met een overmaat zuurstof verbrand door het gasmengsel langs een verhitte nichroomdraad te leiden. Na zorgzuldig drogen met behulp van NaOH in pastillevorm en door afkoeling van het gas tot vloeibare luchttemperatuur wordt bij 65°K , welke temperatuur verkregen werd door de druk boven een stikstofbad te reduceren, de stikstof en de niet aan de waterstof gebonden zuurstof onder een druk van ongeveer 15 atm. uitgecondenseerd. Er blijft dan nog ongeveer 2% stikstof achter (*Ruhemann* 1940). Tenslotte worden het neon en de laatste stikstofresten bij een temperatuur van ongeveer 15°K , verkregen door de druk boven een waterstofbad tot ongeveer 15 cm Hg te reduceren, uitgevroren. Het reduceren van de baddruk is noodzakelijk, daar het neon bij het kookpunt van waterstof nog een dampspanning heeft van ongeveer 3 cm Hg.

Het aldus verkregen heliumgas is zuiver genoeg om door de liquefactor verwerkt te kunnen worden; de onzuiverheden (neon) bedragen minder dan $\frac{1}{2}\%$. De waterstof blijkt in de eerste trap volledig verwijderd te zijn; een spectroscopische analyse van het verkregen neongas vertoont n.l. geen waterstof. De zuiverheid van het helium werd door weging gecontroleerd met het bovengenoemde resultaat.

Uit het heliumgas werd vervolgens met het eerder beschreven toestel het ^3He afgescheiden. Hoewel het mogelijk zou zijn door herhaalde toepassing van het bovengenoemde procedé hogere percentages dan $\frac{1}{2}\%$ te bereiken, is

*) Wij willen hier van de gelegenheid gebruik maken onze dank uit te spreken voor de buitengewoon welwillende medewerking, die wij van deze zijde mochten ondervinden.

**) *Dokoupil, Z., Taconis, K.W., Wansink, D.H.N. en Beenakker, J.J.M., Appl. Sci. Res., A4 (1953) 57. Comm. Leiden, 292b.*

dit tot nu toe door ons niet in de praktijk gebracht, daar het er ons juist om te doen was de eigenschappen van verdunde mengsels te bestuderen. Men kan nl. verwachten, dat deze gemakkelijker geïnterpreteerd zullen kunnen worden dan die van meer geconcentreerde mengsels. Bovendien was vanzelfsprekend de beschikbare hoeveelheid gas in het eerste geval aanzienlijk groter. Dit was vooral voor de fase van ons onderzoek, waarop dit proefschrift betrekking heeft, van grote betekenis, daar de hoeveelheid atmosferisch heliumgas, waarover wij de beschikking hadden, tamelijk gering was.

De meeste onderzoeken, waarover in dit proefschrift gesproken zal worden, werden verricht met vloeistofhoeveelheden van 50 tot 100 mm³. Deze geringe vloeistofhoeveelheid bracht vanzelfsprekend experimentele moeilijkheden met zich mee: de toestellen moesten zeer klein worden uitgevoerd, terwijl bijzonder aandacht moest worden besteed aan het optreden van schadelijke volumina.

3. Het bewaren en transporteren van de gasmengsels

Voor het bewaren en transporteren van de gasmengsels maakten wij gebruik van een bij de experimenten met gassen gangbare Toepleropstelling.

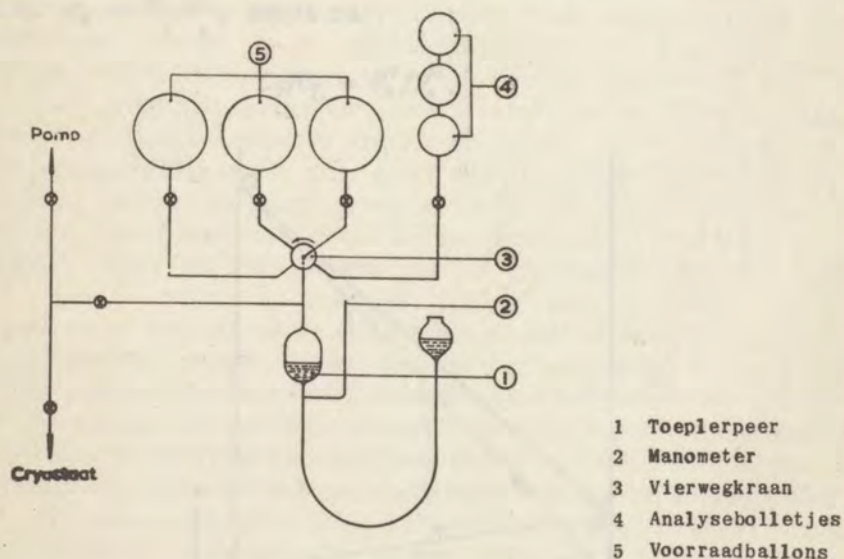
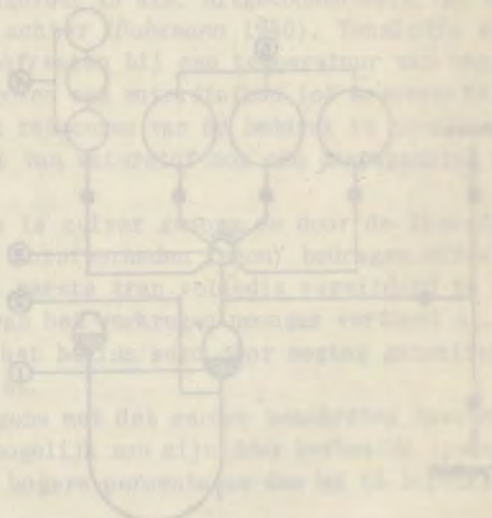


Fig. 2 Schematische weergave van de gebruikte Toepleropstelling

Figuur 2 geeft een schematische weergave van de gebruikte opstelling. De figuur kan nog van de volgende toelichting worden voorzien: Bij het opbergen van het gas in een van de ballons, 5, werd het kwik steeds tot boven de kraan opgedreven, voordat deze gesloten werd, zodat een klein laagje kwik boven de kraan bleef staan als een extra veiligheid tegen het weglekken van het gasmengsel. Daar het gas soms op den duur met lucht verontreinigd bleek te zijn, waardoor verstoppingen in de meet-apparaatuur ontstonden, werd het, voor het naar de cryostaat ging, over kool bij vloeibare luchttemperatuur geleid. Na het aanbrengen van deze luchtvangner traden geen verstoppingen meer op.



DE BEINVLOEDING VAN DE DAMPSPANNING VAN He II DOOR ^3He

1. Inleiding

De eerste onderzoeken over de eigenschappen van mengsels hadden betrekking op de verhouding van de relatieve concentraties in de vloeistof en de damp: C_V/C_L . Voor een klassiek-ideaal mengsel, d.w.z. een mengsel waarbij de energie van de atomen der beide componenten onafhankelijk is van de concentratie, geldt (zie figuur 1) de wet van *Henry-Raoult*:

$$P_3 = P_3^0 X_L, \quad (1)$$

$$P_4 = P_4^0 (1 - X_L). \quad (2)$$

Hier stellen P_i en P_i^0 resp. de dampspanning van de i^e component in het mengsel en in zuivere toestand en X_L de concentratie van het ^3He in de vloeistof voor. Voor de relatieve concentratie geldt per definitie $C_L = X_L/(1 - X_L)$. Onder de veronderstelling, dat de gasfase ideaal is m.a.w. $C_V = P_3/P_4$, geldt nu

$$C_V/C_L = P_3^0/P_4^0. \quad (3)$$

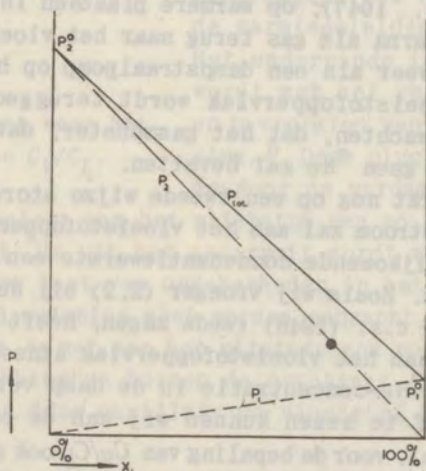


Fig. 1 De partiele dampspanningen, P_i , en de totale dampspanning, P_{tot} , van een klassiek-ideaal binair mengsel als functie van de vloeistofconcentratie, X_L .

Daar volgens de metingen van *Sydoriak, Grilly en Hammel* (1949) en van *Abraham, Osborne en Weinstock* (1950) P_3^0 aanzienlijk groter is dan P_4^0 , zou men, wanneer het gedrag van een ^3He - ^4He mengsel met de wet van *Henry-Raoult* kan worden beschreven, verwachten, dat $C_V/C_L > 1$ m.a.w. dat de damp rijker is aan ^3He dan de vloeistof. Boven het lambda-punt blijkt dit inderdaad het geval te zijn, zoals gevonden werd door *Fairbank, Lane, Aldrich en Nier* (1947) en *Daunt, Probst en Smith* (1948). De concentraties van ^3He in de vloeistof, die hierbij werden gebruikt, waren van de orde van 10^{-6} .

Beneden het lambda-punt leek echter op grond van de eerste gegevens de situatie geheel anders te zijn. *Fairbank en Lane* (1948) en *Daunt, Probst en Smith* (1948) verkregen resultaten, die veel kleinere waarden voor C_V/C_L gaven dan zou volgen uit de wet van *Henry-Raoult*. Beneden 1.8°K waren deze waarden praktisch gelijk aan nul; hetgeen betekende, dat het ^3He beneden het lambda-punt vrijwel niet in de damp zou voorkomen (zie fig.3). Vooral de zeer onregelmatige ligging van de meetpunten wees op een mogelijke experimentele fout. De metingen geschieden ongeveer als volgt: In een klein reservoir werd een hoeveelheid van het te onderzoeken mengsel - met zeer lage ^3He -concentraties - gecondenseerd. Na enige tijd wachten, om het vloeistof-dampevenwicht de gelegenheid te geven zich in te stellen, werd een kleine hoeveelheid damp afgenomen; vervolgens werd dit gasmonster geanalyseerd met een massaspectrograaf. Nu moet men echter - afgezien van het eventuele verstoren van het evenwicht bij het afnemen van het monster - beneden het lambda-punt een tweede storend effect verwachten, zoals reeds door bovengenoemde auteurs werd opgemerkt, nl. de invloed van de heliumfilm. Deze film kruipt omhoog in de verbindingsbuis van het reservoir met de apparatuur buiten de cryostaat en transporteert alleen ^4He (zie in dit verband *Daunt c.s.* 1947); op warmere plaatsen in deze buis verdamt de film en stroomt daarna als gas terug naar het vloeistofoppervlak. Deze gasstroom werkt ongeveer als een dampstraalpomp op het ^3He in de buis, dat dus naar het vloeistofoppervlak wordt teruggedreven. Als gevolg hiervan moet men verwachten, dat het gasmonster, dat uit de buis wordt afgenomen, praktisch geen ^3He zal bevatten.

De kruipende film werkt nog op een tweede wijze storend op de metingen. Een deel van de dampstroom zal aan het vloeistofoppervlak condenseren en als gevolg van de vrijkomende condensatiewarmte een warmtestroom in de vloeistof veroorzaken. Zoals wij vroeger (2,2) bij de beschouwing van de experimenten van *Lane c.s.* (1948) reeds zagen, heeft dit als gevolg, dat de ^3He -concentratie aan het vloeistofoppervlak afneemt. Ook dit zal een vermindering van de ^3He -concentratie in de damp veroorzaken.

Door geen monster af te nemen kunnen wij aan de eerste moeilijkheid ontkomen. Wij kunnen nl. voor de bepaling van C_V/C_L ook gebruik maken van de dampspanningsvermeerdering t.o.v. het omringende heliumbad. Wanneer wij de dampspanning van het mengsel vergelijken met die van de zuivere ^4He -vloeistof, kunnen wij als volgt redeneren: Voor kleine concentraties

mogen wij, daar op grond van de metingen over de dampspanning van zuiver ^3He P_3^0 steeds veel groter blijkt te zijn dan P_4^0 , wel aannemen, dat $P_4 \approx P_4^0$. Zie in dit verband ook figuur 1. Dit betekent, dat de dampspanningsvermeerdering, ΔP , geleverd wordt door het ^3He . Voor lage drukken mogen wij verder de ^3He -damp als een ideaal gas beschouwen. Wanneer nu het dampvolume bekend is, kan de hoeveelheid ^3He in de damp worden berekend dus ook C_V . Indien wij de totale hoeveelheid van het ^3He kennen, is nu ook de hoeveelheid in de vloeistof bekend en dus bij gemeten vloeistofvolume eveneens de concentratie in de vloeistof, C_L . De storing tengevolge van de warmtestroom in de vloeistof kunnen wij trachten te elimineren door te roeren. Volgens dit principe werd in 1948 in Leiden de bepaling van C_V/C_L ter hand genomen.

2. Opstelling en methode *)

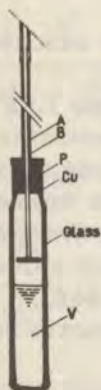


Fig. 2 Toestel voor het meten van C_V/C_L .

In een glazen reservoir, V , (zie figuur 2) van bekend volume, 0.33 cm^3 , wordt een gemeten hoeveelheid van een gasmengsel, waarvan de ^3He -concentratie bekend is, gecondenseerd. Het reservoir is omgeven door een heliumbad en is door middel van een nauwe capillair, B , verbonden met een differentiaal oliemanometer gevuld met goed ontgast Octoil-S om het drukverschil met het omringende heliumbad te kunnen meten. Het ondereinde van deze capillair is van rood koper, het bovineinde in verband met de warmtegeleiding van nieuwzilver.

Het ondereinde loopt voor het verbonden wordt met het reservoir iets wijder uit en is voorzien van een goed passende glazen plug, P . Deze plug moet er voor zorgen, dat de door de verdampende film veroorzaakte

gasstroom in de spleet van het slijpstuk een zo grote snelheid heeft, dat diffusie van het ^3He uit het reservoir wordt verhinderd. Op deze wijze hebben wij minder last van onzekerheden in het schadelijke volume, dat voor het ^3He in rekening moet worden gebracht. Door deze plug loopt een tweede capillair, A , met aan het uiteinde een roerplaatje; deze capillair komt via een pakkingbus buiten de cryostaat, zodat wij door het op en neer bewegen van deze capillair de vloeistof kunnen roeren.

*) Taconis, K.W., Beenakker, J.J.M., Aldrich, L.T. en Nier, A.O.C., Phys. Rev., 75 (1949) 1966.
Physica, 15 (1949) 733. Comm. Leiden, 279a.

Wij maten het drukverschil tussen het reservoir en het omringende bad als functie van de temperatuur. Bij het begin van de metingen was het reservoir bijna geheel gevuld met het te onderzoeken vloeistofmengsel; door met een Toeplerpomp de verdampende film via capillair *B* af te pompen kan de vloeistof met een bekende hoeveelheid worden verminderd. Daar het op deze wijze afgepompte gas geen ^3He bevat, zal de concentratie in het reservoir met afnemende vloeistofhoeveelheid toenemen.

3. Resultaten en discussie

a. Bij het begin van de meting kon de hoeveelheid ^3He in de damp praktisch verwaarloosd worden. Met het gemeten drukverschil en de bekende beginconcentratie konden wij dus onmiddellijk nagaan of voldaan werd aan de wet van *Henri-Raoult*:

$$\Delta P = X_L (P_3^0 - P_4^0), \quad (1)$$

hier is ΔP het drukverschil en X_L de absolute concentratie in de vloeistof.

Reeds bij het eerste meetpunt, bij een temperatuur van 1.75°K , bleek ons, dat de met behulp van (1) berekende vloeistofconcentratie ongeveer een factor 4 hoger was dan de door *Aldrich* en *Nier* met de massaspectrograaf bepaalde aanvangsconcentratie. Dit bracht ons tot de hypothese, dat, wil een uitdrukking van de vorm als gegeven in de wet van *Henri-Raoult* blijven gelden, de concentratie van het ^3He berekend moet worden t.o.v. het normale fluidum, welke hypothese later bevestigd werd.

Wanneer wij nl. met *Tisza* veronderstellen, dat de fractie normaal fluidum gegeven wordt door

$$x = S/S_\lambda, \quad (2)$$

verkrijgen wij onder de aannamen:

1. de menging van het ^3He met het normale fluidum is ideaal d.w.z. de inwendige energie van het mengsel is gelijk aan de som van de inwendige energieën der componenten;
2. de dampfase gedraagt zich als een ideaal gas;
3. het evenwicht van de beide fluida wordt door de toegevoegde kleine hoeveelheid ^3He niet noemenswaardig veranderd m.a.w. $x = x_0$;

voor P_3 en P_4 de volgende uitdrukkingen:

$$P_3 = \frac{N_3^L}{N_3^L + S/S_\lambda N_4^L} P_3^0, \quad (3)$$

$$P_4 = \frac{S/S_\lambda N_4^L}{N_3^L + S/S_\lambda N_4^L} P_4^0, \quad (4)$$

hier stellen N_3^L en N_4^L resp. het aantal grammol. ^3He en ^4He in de vloeistof voor. Uit (3) en (4) volgt:

$$\Delta P = P_3 + P_4 - P_4^0 = \frac{N_3^L}{N_3^L + S/S_\lambda N_4^L} (P_3^0 - P_4^0), \quad (5)$$

$$P_3/P_4 = \frac{N_3^L}{S/S_\lambda N_4^L} \frac{P_3^0}{P_4^0} \quad (6)$$

Stellen wij nu:

$$\frac{N_3^L}{N_3^L + N_4^L} = X_L \quad \text{en} \quad \frac{N_3^V}{N_3^V + N_4^V} = X_V,$$

waar X_L en X_V de absolute concentraties van vloeistof en damp voorstellen, en voorts:

$$\frac{N_3^L}{N_4^L} = C_L \quad \text{en} \quad \frac{N_3^V}{N_4^V} = C_V,$$

waar C_L en C_V de relatieve concentraties voorstellen, dan geldt

$$C_L = \frac{S/S_\lambda \Delta P}{P_3^0 - P_4^0 - \Delta P} \quad (7)$$

en met Dalton:

$$C_V = C_L \frac{S_\lambda}{S} \frac{P_3^0}{P_4^0}, \quad (8)$$

zodat C_V en C_L berekend kunnen worden uit de gemeten waarden van ΔP .

Met behulp van de relaties $X_V = \frac{C_V}{1 + C_V}$ (9a) en $X_L = \frac{C_L}{1 + C_L}$ (9b)

kunnen hieruit ook de waarden van X_V en X_L berekend worden.

b. Met de Toepleropstelling konden wij een zekere hoeveelheid van het ^4He , dat door de film uit het reservoir werd getransporteerd, afnemen bij constante temperatuur.

De hoeveelheid vloeistof in het reservoir en de dampdruk werden daarna gemeten. Met behulp van de vgl. (7), (8) en (9) berekenden wij vervolgens de relatieve en de absolute concentraties en met de bekende volumina van damp en vloeistof berekenden wij daarna de totale hoeveelheid ^3He . Dit resultaat werd vergeleken met de bekende aanvangshoeveelheid. Het bleek, dat deze beide getallen, zoals te zien is in tabel 1, 2 en 3, rekening houdend met de nauwkeurigheid van onze metingen, behoorlijk overeenstemden.

TABEL 1

$$T = 1.75 \text{ } ^\circ\text{K}$$

In totaal gecondenseerd 440×10^{-8} mol. ^3He

ΔP mmHg	$X_L 10^4$	$X_V 10^3$	$N_{^3\text{He}}^V 10^8$	$N_{^3\text{He}}^L 10^8$	$N_{^3\text{He}}^{tot} 10^8$
0.16	5	16	430	20	450
0.33	10	35	280	90	370
0.54	17	58	220	170	390
0.67	21	70	190	220	410
0.78	24	80	170	260	430
0.84	26	85	130	280	410
0.91	28	91	80	310	390
1.11	35	112	35	390	425

TABEL 2

$$T = 2.00 \text{ }^\circ\text{K}$$

In totaal gecondenseerd $350 \times 10^{-8} \text{ mol. } ^3\text{He}$

ΔP mmHg	$X_L 10^4$	$X_V 10^3$	$N_{^3\text{He}}^V 10^8$	$N_{^3\text{He}}^L 10^8$	$N_{^3\text{He}}^{\text{tot}} 10^8$
0.33	17	17	360	90	450
0.36	18	18	310	100	410
0.44	22	22	260	130	390
0.56	28	28	170	170	340
0.74	37	37	110	230	340

TABEL 3

$$T = 1.90 \text{ }^\circ\text{K}$$

In totaal gecondenseerd $350 \times 10^{-8} \text{ mol. } ^3\text{He}$

ΔP mmHg	$X_L 10^4$	$X_V 10^3$	$N_{^3\text{He}}^L 10^8$	$N_{^3\text{He}}^V 10^8$	$N_{^3\text{He}}^{\text{tot}} 10^8$
0.13	5	8	320	23	340
0.17	7	12	370	38	410
0.20	8	13	370	44	410
0.24	10	17	380	61	440
0.28	11	18	400	66	470
0.30	12	20	380	78	470
0.34	14	23	410	90	500
0.37	15	25	380	100	480
0.44	16	30	340	130	470
0.47	19	31	290	130	420
0.52	22	36	260	160	420
0.57	24	39	190	180	370
0.64	27	44	140	200	340

Daarom kunnen wij concluderen:

1. dat de film geen ^3He transporteert.
2. dat het ^3He door het terugstromende gas van de verdampende film belet wordt uit het reservoir te diffunderen. Conclusie 1 en 2 werden later nog eens bevestigd door de analyse van een willekeurig monster van het afgepompte gas.
3. dat de theorie van de ideale menging tezamen met de hypothese, dat het ^3He alleen met het normale fluidum mengt, onze resultaten behoorlijk kan weergeven.

c. Wij bepaalden dergelijke isothermen ook bij 2.00 en 1.90°K. Er werden geen metingen verricht bij lagere temperaturen, omdat bij de lagere dampdrukken, die bij deze temperaturen behoren, de pompsnelheid van de Toepleropstelling te gering wordt. Daar de verhouding S/S_λ bij de lage temperaturen zeer klein is, zou men op grond van de vergelijkingen (7), (8) en (9) verwachten, dat het ^3He bij ongeveer 1°K voor meer dan 90% in de dampfase zou zijn.

Wij verrichtten ook nog enige metingen over het verloop van ΔP als functie van de temperatuur. Tabel 4 geeft enige waarden van ΔP met de hieruit berekende totale hoeveelheid ^3He bij verschillende temperaturen. Ook hier zien wij een redelijke overeenstemming tussen de berekende en de gemeten totale hoeveelheid ^3He .

TABEL 4

In totaal gecondenseerd 350×10^{-8} mol. ^3He

ΔP mmHg	$X_L 10^4$	$X_V 10^3$	$N_{^3\text{He}}^L 10^8$	$N_{^3\text{He}}^V 10^8$	$N_{^3\text{He}}^{\text{tot}} 10^8$	T
0.66	28	46	140	200	340	1.90
0.80	24	102	130	290	320	1.68
0.98	20	264	110	400	510	1.47
1.54	20	700	120	550	670	1.22

De nogal opvallende afwijking bij de laagste temperatuur konden wij aanvankelijk niet verklaren. Onze latere onderzoekingen over de beïnvloeding van de warmtegeleiding van het He II door de toevoeging van ^3He maken een dergelijk effect begrijpelijk. Wij vonden nl., dat de warmte-

geleiding van He II door de aanwezigheid van ^3He sterk verminderde en wel des te sterker naarmate de temperatuur lager was. Het kleine warmtelek langs de capillairen, die naar de kap van de cryostaat voeren, het grote oppervlak van het apparaat, dat in contact staat met het bad, en de lage concentraties rechtvaardigen echter bij hoge temperaturen de interpretatie, die wij aan het drukverschil t.o.v. het bad gaven, dat dit nl. geheel veroorzaakt wordt door het ^3He in de damp, zeker wel. Tot slot wil ik onze resultaten vergelijken met de vroegere metingen van *Fairbank* en *Lane* (1948), *Daunt*, *Probst* en *Smith* (1948) en *Rollin* en *Hatton* (1948). Waarom onze resultaten zo goed bleken te reproducieren en toch zo'n grote afwijking vertoonden van die van bovengenoemde auteurs, kan men als volgt begrijpen: Allereerst werd door ons geen dampmonster afgenomen, zodat wij dus geen last van de reeds eerder besproken invloed van de kruipende film hadden. Vervolgens werd de vloeistof in onze opstelling zeer intensief geroerd. Het plaatje zelf (zie figuur 2) bleek niet nodig te zijn, daar het op en neer halen ervan vrijwel geen invloed had op de waarde van ΔP . Het roeren moet dan ook in onze opstelling het gevolg zijn van de zg. heliumgastrilling in de roerderbuis en de daaromheen sluitende capillair. Deze spontane gastrilling wordt veroorzaakt door een periodieke beweging van het heliumgas in de beide capillairen tengevolge van het grote temperatuurverschil tussen boven- en ondereinde. De frequentie van dergelijke trillingen is tamelijk hoog. Deze trillingen komen bij het experimenteren bij heliumtemperaturen vrij veelvuldig voor en veroorzaken dikwijls ernstige moeilijkheden. Zoals *Taconis* opmerkte, kan men het bestaan van een dergelijke trilling op de volgende manier begrijpen: Het verplaatsen bijv. omhoog van een hoeveelheid gas in een buis, waarlangs een temperatuurgradiënt heerst, zal tengevolge van de compressie een drukverhoging veroorzaken aan het bovineinde van de buis. De verwarming van de naar boven getransporteerde gashoeveelheid zal als gevolg van de hogere temperatuur aan het bovineinde ook een drukverhoging veroorzaken. Dit opwarmingseffect is echter gedeeltelijk uit fase met het eerste vanwege de eindige warmtegeleiding van de buis en het gas. De demping van de trilling is ook uit fase met het eerste effect. Zo is het dus mogelijk, dat door de gelijke fase de drukverhoging tengevolge van de opwarming van het gas de demping compenseert. Ons apparaat is zeer gevoelig voor dergelijke trillingen, daar het gas van de ene buis in de andere kan stromen en door deze koppeling van beide trillingen het verschijnsel versterkt kan worden.

Door het periodieke uitstromen van het gas uit de roerderbuis wordt de vloeistof in beweging gebracht, hetgeen duidelijk te zien was aan het onrustige vloeistofoppervlak. Hierdoor wordt kennelijk een zeer intensieve roering teweeggebracht. Wanneer de trilling zeer heftig was, konden wij niet meten, daar er dan te veel warmte naar beneden werd getransporteerd. Wij konden echter de trilling dempen door de roerderbuis in een bepaalde gunstige positie te brengen.

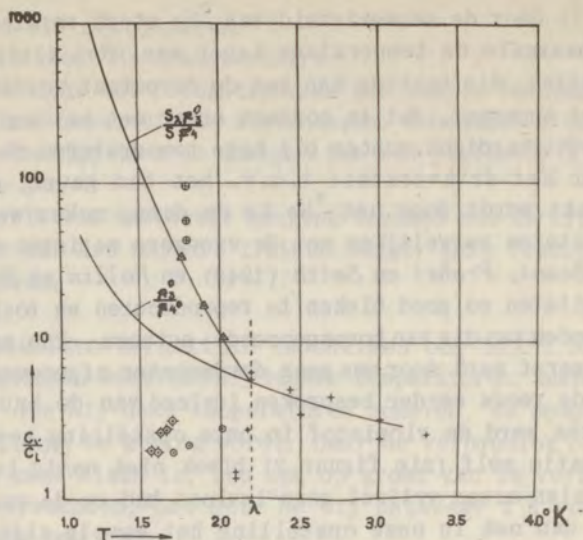


Fig. 3 C_V/C_L als functie van de temperatuur

+ Lane c.s.

○ en ⊙ Daunt c.s.

⊕ 'break seal' experimenten van Lane c.s.

De getrokken kromme stelt de relatie voor,
die volgt uit onze experimenten

In figuur 3 zijn enige resultaten van verschillende auteurs met betrekking tot C_V/C_L uitgezet als functie van de temperatuur. Onze onderzoekingen richten zich op de controle van de relatie (8).

Uit de figuur blijkt onmiddellijk, hoe de resultaten van *Fairbank c.s.* (+) (1948) boven het lambda-punt behoorlijk aansluiten bij de kromme $C_V/C_L = P_3^0/P_4^0$. Beneden het lambda-punt liggen de meetpunten aanzienlijk lager, behalve die van de zg. 'break seal' experimenten van *Lane* en *Fairbank* (1949) (⊕). Bij deze experimenten werd de film uitgeschakeld door middel van een dun glaswandje tussende capillair en het reservoir. Dit glaswandje werd bij het afnemen van het monster plotseling verbrijzeld. De resultaten van enige onderzoekingen met hogere concentraties wil ik in hoofdstuk 6 van dit proefschrift nader bespreken.

4. De theorie van de Boer en Gorter

Uitgaande van bovengenoemde hypothese, dat ^3He alleen met het normale fluidum mengt, leidden de *Boer* en *Gorter* (1950) de verschillende thermodynamische eigenschappen voor een dergelijk mengsel af.

In deze theorie gaat men uit van de Gibbs - functie voor een klassiek-ideaal mengsel:

$$G = \frac{N_4}{N} G_4 + \frac{N_3}{N} G_3 + kT [N_4 \ln N_4 + N_3 \ln N_3 - (N_3 + N_4) \ln(N_3 + N_4)]. \quad (1)$$

Wanneer wordt aangenomen, dat ^3He alleen met het normale fluidum mengt, krijgt (1) de gedaante:

$$G = \frac{N_4}{N} G_4 + \frac{N_3}{N} G_3 + kT [N_4^n \ln N_4^n + N_3 \ln N_3 - (N_3 + N_4^n) \ln(N_3 + N_4^n)], \quad (2)$$

waarin de index n slaat op het normale fluidum. Stellen wij nu

$$X = \frac{N_3}{N_3 + N_4}, \quad (3)$$

$$X_e = \frac{N_3}{N_3 + N_4^n} = \frac{X}{X + x(1 - X)}, \quad (4)$$

waarin x de fractie normaal fluidum voorstelt. X_e is nu de effectieve concentratie van het ^3He tengevolge van de aanname over de menging.

Wij krijgen voor G :

$$G = (1 - X)G_4 + XG_3 + RT \frac{X}{X_e} [X_e \ln X_e + (1 - X_e) \ln(1 - X_e)]. \quad (5)$$

Als evenwichtsvoorwaarde nemen wij met Gorter aan (1,2,3)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T, X} = 0. \quad (6)$$

Met behulp van (5) kunnen wij nu x als functie van X bepalen:

$$\left(\frac{\partial G_4}{\partial x}\right)_T + RT \ln(1 - X_e) = 0. \quad (7)$$

Om het evenwicht tussen de verschillende fasen te onderzoeken berekenen wij eerst de partiele thermische potentialen:

$$\mu_4 = G - X \left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_T, \quad (8a)$$

$$\mu_3 = G + (1 - X) \left(\frac{\partial G}{\partial X} \right)_T. \quad (9a)$$

Met (5) en gebruikmakend van de evenwichtvoorwaarde (6) geldt dus:

$$\mu_4 = G_4(T, x) + x RT \ln(1 - X_e), \quad (8b)$$

$$\mu_3 = G_3(T) + RT \ln X_c. \quad (9b)$$

Voor fasenevenwicht moeten de partiele thermische potentialen gelijk zijn. Voor het evenwicht He I - He II krijgen wij:

$$X_e^I = X_e^{II}, \quad (10)$$

$$x(X, T) = 1, \quad (11)$$

m.a.w. X_e en x zijn continu bij de lambdaovergang, dus alle afgeleiden van de Gibbs-functie zijn het ook. De fase-overgang is er dus een van de tweede orde.

Uit (7) volgt voor het lambda punt van het mengsel $T_{\lambda X}$:

$$1 - X = \exp \left[- \left(\frac{\partial G_4}{\partial x} \right)_{T_{\lambda X}} / RT_{\lambda X} \right]_{x=1}; \quad (12)$$

en voor de verschuiving van dit lambda punt voor $X \ll 1$:

$$\frac{\partial T_{\lambda X}}{\partial X} \approx \frac{RT_{\lambda}}{(\partial^2 G / \partial T \partial x)}. \quad (13)$$

Voor het evenwicht vloeistof-damp verkrijgen wij op analoge wijze de volgende betrekkingen voor de dampdrukken in het geval van He I:

$$P_4 = P_4^0 (1 - X) \exp \{ [G_4(T, 1) - G_4(T, x_0)] / RT \}, \quad (14)$$

$$P_3 = P_3^0 X; \quad (15)$$

en voor He II op de zelfde wijze:

$$P_4 = P_4^0 (1 - X)^x \exp \{ [G_4(T, x) - G_4(T, x_0)] / RT \}, \quad (16)$$

$$P_3 = P_3^0 X_e \cdot \quad (17)$$

Voor $X \ll 1$ en $X \ll x$ geldt: $X_e \approx \frac{X}{x}$. De formules (16) en (17) krijgen in dit geval de gedaante:

$$P_4 = P_4^0, \quad (18)$$

$$P_3 = P_3^0 \frac{X}{x}; \quad (19)$$

dus geldt:

$$C_V/C_L = \frac{1 - X}{X} \frac{P_3}{P_4} = \frac{P_3^0}{P_4^0} x \quad (20)$$

in overeenstemming met onze resultaten.

Voor hogere concentraties en voor de berekening van de verschuiving van het lambda-punt moeten wij een aanname maken over de gedaante van Gibbs-functie voor He II. Wij gebruiken hier de door *Gorter* voorgestelde vorm:

$$G_4(T, x) = -E_0(1 - x^{7/e}) - x S_\lambda T, \quad (21)$$

die geldt voor het model van *Tisza* (zie ook 1, 2, 4).

Vergelijking (7) krijgt nu de vorm:

$$7/e E_0 x^{1/e} - TS_\lambda = RT \ln \{ [X + x(1 - X)] / x(1 - X) \}. \quad (22)$$

Figuur 4 geeft de met behulp van deze betrekking berekende waarden van x als functie van X bij verschillende temperaturen.

Voor de verschuiving van het lambda-punt krijgen wij de volgende uitdrukkingen (zie 12 en 13):

$$1 - X = \exp \{ S_\lambda (T_{\lambda X} - T_\lambda) / RT_{\lambda X} \}, \quad (23)$$

$$\frac{dT_{\lambda X}}{dX} \approx - \frac{RT_\lambda}{S_\lambda} = - 2,73 \text{ graad/mol. conc.} \quad (24)$$

Een vergelijking van de verschillende experimentele gegevens met deze theorie volgt in het laatste hoofdstuk.

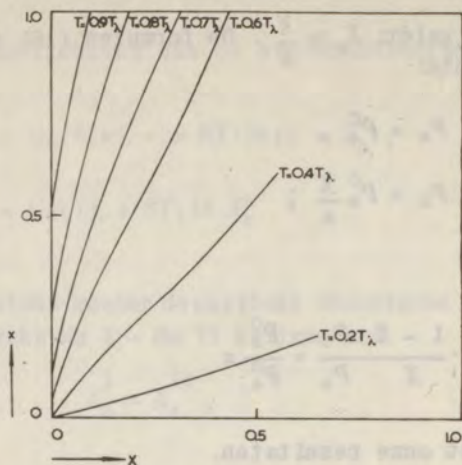


Fig. 4 x als functie van X bij verschillende temperaturen volgens de theorie van de Boer en Gorter.

5 De theorie van Heer en Daunt

Door Heer en Daunt (1951) werd een andere theorie voorgesteld, die gebaseerd is op de interpretatie van het lambda-punt als een gevolg van de B.-E. condensatie van ^4He . Zij namen aan, dat ^4He beschreven kan worden als een ideaal B.-E. gas in een potentiaalput ter diepte X_4^0 , en analoog voor ^3He een ideaal F.-D. gas in een potentiaalput ter diepte X_3^0 . Verder namen zij aan, dat voor het mengsel geldt:

$$V = N_4 V_4^0 + N_3 V_3^0, \quad (1)$$

$$X = N_4 X_4^0 + N_3 X_3^0, \quad (2)$$

waar V_i^0 het moleculair volume van de i^e component voorstelt. Zij benaderden de Gibbs-functie door de som der vrije energieën, en berekenden vervolgens de thermische potentialen en op de gewone wijze de dampspanning en C_V/C_L .

Uit figuur 5 is duidelijk te constateren, dat er volgens hun theorie bij het lambda-punt geen knik in de kromme van C_V/C_L versus temperatuur optreedt.

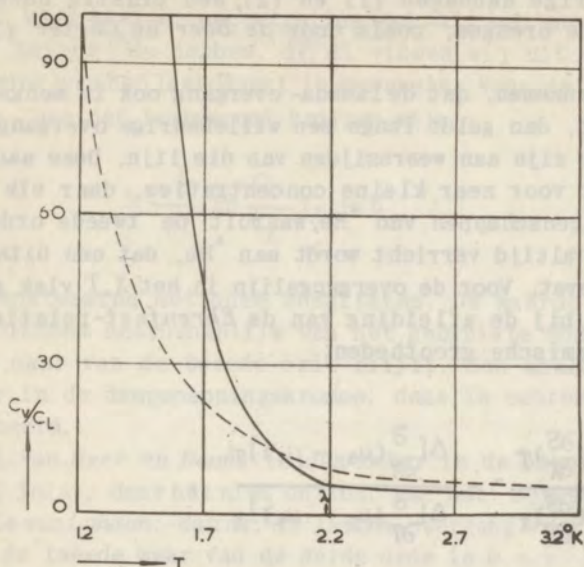


Fig. 5 C_V/C_L volgens de theorie van de Boer en Gorter (getrokken lijn) en die van Heer en Daunt (gebroken lijn) voor kleine waarden van X .

Voor de verschuiving van het lambdapunt gaan zij uit van de uitdrukking, die geldt voor deze temperatuur op grond van de theorie van de B.-E.-condensatie:

$$T_\lambda = \frac{h^2}{2\pi m_4 k} \left(\frac{1}{2,612 V_4^0} \right)^{2/3} \quad (3)$$

Voor het lambdapunt van het mengsel vinden zij:

$$T_{\lambda X} = \frac{h^2}{2\pi m_4 k} \left(\frac{N_4}{N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{2,612} \right)^{2/3}; \quad (3)$$

en door combinatie van (3) en (4)

$$\frac{T_{\lambda X}}{T_\lambda} = \left(\frac{N_4 V_4^0}{N_3 V_3^0 + N_4 V_4^0} \right)^{2/3} = \left(\frac{V_4^0}{V_4^0 + C V_3^0} \right)^{2/3} \quad (5)$$

Voor een vergelijking van deze theorie met het experiment verwijs ik weer naar hoofdstuk 7. Van theoretisch standpunt is er, nog afgezien van de vrij willekeurige aannamen (1) en (2), een ernstig bezwaar tegen deze theorie in te brengen, zoals door *de Boer* en *Gorter* (1952) werd aangetoond.

Wanneer wij nl. aannemen, dat de λ -overgang ook in mengsels van de tweede orde blijft, dan geldt langs een willekeurige overgangslijn, dat X, T, S en V continu zijn aan weerszijden van die lijn. Deze aanname is in ieder geval juist voor zeer kleine concentraties, daar elk onderzoek betreffende de eigenschappen van ^4He , waaruit de tweede orde overgang blijkt, eigenlijk altijd verricht wordt aan ^4He , dat een uiterst kleine hoeveelheid ^3He bevat. Voor de overgangslijn in het X, T vlak geldt op de zelfde wijze als bij de afleiding van de *Ehrenfest*-relaties voor de andere thermodynamische grootheden:

$$\frac{dT}{dX} - \frac{\Delta(\frac{\partial S}{\partial X})_T}{\Delta(\frac{\partial S}{\partial T})_X} = - \frac{\Delta[\frac{\partial}{\partial X}(\mu_3 - \mu_4)]_T}{\Delta[\frac{\partial}{\partial T}(\mu_3 - \mu_4)]_X}, \quad (6)$$

waar het symbool Δ het verschil voorstelt in waarde van een bepaalde grootheid aan weerszijden van de overgangslijn. Hieruit volgt:

$$\Delta[\frac{\partial}{\partial T}(\mu_3 - \mu_4)]_X = \frac{\Delta C_p}{T} \frac{dT}{dX}. \quad (7)$$

Wanneer wij nu aannemen, dat de gasfase zich als een ideaal gas gedraagt, geldt:

$$\mu_3 - \mu_4 = RT \ln P_3/P_4 + \text{const} \quad (8)$$

Uit (7) en (8) volgt:

$$\Delta(\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_3}{P_4})_X = \frac{\Delta C_p}{RT^2} \frac{dT}{dX}. \quad (9)$$

Voor C_V/C_L krijgen wij met behulp van (9) de volgende betrekking:

$$\Delta(\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{C_V}{C_L})_X = \frac{\Delta C_p}{RT^2} \frac{dT}{dX}. \quad (10)$$

Daar dT/dX en ΔC_p ongelijk nul zijn, is er dus een knik in C_V/C_L bij het lambdapunt, welke knik bij de theorie van *Heer* en *Daunt* ontbreekt (fig. 5). Voor kleine concentraties zal ΔC_p , wel ongeveer de waarde voor tamelijk zuiver ${}^4\text{He}$ hebben, dT/dX vinden wij uit de metingen over de verschuiving van het lambdapunt in mengsels. Voor de sprong in de helling van C_V/C_L aan het lambdapunt krijgen wij:

$$\Delta \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{C_V}{C_L} \right)_X \approx 6 \quad (11)$$

in overeenstemming met onze resultaten. De waarde van deze sprong is echter volkomen onafhankelijk van het gebruikte model, mits de lambda-overgang maar van de tweede orde blijft. Een analoge discontinuïteit komt voor in de dampspanningskromme; deze is echter aanzienlijk minder geprononceerd.

Het model van *Heer* en *Daunt* is dus zeker in de omgeving van het lambdapunt niet juist, daar het niet ontkomt aan het bezwaar, dat ook gold voor de theorie van *London*: dat nl. de lambda-overgang voor een ideaal B.-E. gas niet van de tweede maar van de derde orde is m.a.w. geen sprong maar een knik in de soortelijke warmte vertoont. Mogelijk zou het model te verbeteren zijn door een energiespectrum te gebruiken, zoals door *Bijl* c.s. (1941) werd toegepast (zie ook 1,3.a).

DE BEINVLOEDING VAN HET FONTEINEFFECT DOOR ^3He

1. Inleiding

Daunt, Probst en Johnston (1948) vonden bij hun onderzoekingen aan sterk verdunde mengsels van ^3He en He II een verschijnsel, dat aan osmose doet denken. Hun apparatuur bestond uit twee reservoirs, die via een spleet, gevormd door een aan de binnenzijde conusvormig geslepen glazen buis en een goed daarin passende glazen plug, zodanig met elkaar verbonden waren dat, wanneer er in de reservoirs vloeistof gecondenseerd werd, de spleet zich in de dampruimte bevond (zie in dit verband ook fig. 1). In een van de beide reservoirs werd een verdund mengsel van ^3He en ^4He gecondenseerd. Het slijpstuk fungeert als een semipermeabele scheiding: immers het ^4He kan het in de vorm van filmhelium passeren; het ^3He , dat niet door de heliumfilm getransporteerd wordt maar alleen in de damp aanwezig is, kan de spleet niet passeren, daar deze vrijwel gasdicht is.

Het bleek nu, dat in tegenstelling tot de metingen met ^4He de niveaus in beide reservoirs niet evenhoog kwamen te staan. De vloeistofspiegel van het mengsel stond steeds hoger dan die van het zuivere ^4He .

Zij beperkten zich echter tot een vermelding van het effect, zodat het ons nuttig leek een nader onderzoek in te stellen.

2. Opstelling en methode *)

De opstelling bestaat uit twee glazen reservoirs *A* en *B*, beiden voorzien van een dun koperen bodempje, teneinde een goed warmtecontact met het omringende bad te verzekeren (zie figuur 1). *A* staat met *B* in verbinding via een slijpstuk, *S*, waarvan de spleetwijdte door het meten van doorstromende hoeveelheden gas in afhankelijkheid van een aangelegd drukverschil geschat werd op 6μ . De kern van dit slijpstuk is hol. *A* en *B* zijn beide via een capillair verbonden met een differentiaal oliemanometer, waarmee de dampdrukverschillen t.o.v. het omringende bad bepaald kunnen worden. Bovendien is in *A* een verwarmingslement aangebracht van ongeveer 10 Ohm. Hiermee kunnen wij een temperatuurverschil tussen *A* en *B* aanbrengen en op deze wijze de vloeistof onder invloed van het daardoor veroorzaakte fonteindrukverschil van *B* naar *A* overhevelen.

*) *Taconis, K.W., Beenakker, J.J.M. en Dokoupil, Z., Phys. Rev., 78 (1950) 171.*

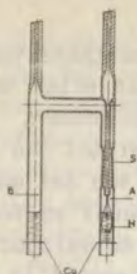


Fig. 1 Toestel voor het meten van de beïnvloeding van het fonteineffect door ^3He .

Het reservoir *B* heeft een volume van ongeveer 1 cm^3 ; het volume van het verticale been werd als functie van de hoogte gecalibreerd.

Daar het bepalen van het vloeistofniveau in *B* met behulp van een kathetometer niet goed mogelijk is, wanneer het heliumbad niet geheel helder is of de kijkspleet in de cryostaat aan de binnenzijde beslagen is door vaste lucht, is achter het verticale been een op melkglas aangebrachte schaalverdeling bevestigd. Op deze wijze wordt een directe aflezing van het niveau aanzienlijk vereenvoudigd.

3. Voorbereidende metingen met ^4He

Teneinde het toestel te beproeven werden eerst enige metingen verricht met ^4He . Hiertoe werd in *B* ongeveer 60 mm^3 vloeistof gecondenseerd; vervolgens onderzochten wij steeds bij verschillende temperaturen:

- Het temperatuurverschil van *A* en *B* met het bad, wanneer in *A* niet werd gestookt.
- De invloed van de temperatuurverhoging in *A* op de vloeistofhoogte in *B*.
- De invloed van temperatuurverhoging in *A* op de temperatuur van *B*.
- De snelheid van het overhevelen van de vloeistof van *B* naar *A* en omgekeerd; dit laatste ook als functie van het aangelegde temperatuurverschil.

Er werden ook enige metingen verricht met verschillende spleetwijdten. Wij verkregen de volgende resultaten:

a. Het temperatuurverschil van *A* en *B* t.o.v. het bad bleek steeds zeer klein te zijn. De temperatuur van *A* was iets hoger dan die van *B* als gevolg van een extra warmtetoevoer langs de draden naar het verwarmings-element. Vooral bij de hogere temperaturen was dit verschil reeds voldoende groot om alle vloeistof van *B* naar *A* over te hevelen onder invloed van de hierdoor veroorzaakte fonteindruk op het superfluidum.

b. Vervolgens stookten wij in *A*. Bij een temperatuurverschil tussen *A* en *B* van ongeveer 0.001°K bleek *B* door het fonteineffect geheel leeg te lopen. Aangezien de fonteinhoogte van de orde van enige cm's helium per milligraad temperatuurverschil is, is dit in overeenstemming met de verwachting.

c. Bovendien bleek, dat verhogen van de temperatuur van *A* geen invloed had op die van *B*. Zelfs temperatuurverschillen van de orde van 0.1°K hadden nog een te verwaarlozen temperatuurverhoging in *B* tengevolge. Hieruit kan men concluderen, dat de spleet niet met vloeistof gevuld is. Hoewel bij de gebruikte spleetwijdte capillaire condensatie op zal treden,

mag men op grond van de grootte van de capillariteitsconstante voor He II verwachten, dat reeds een drukverschil van de orde van enige mm's olie voldoende zal zijn om de spleet vrij van vloeistof te houden.

d. Vervolgens maten wij de snelheid, waarmee de vloeistof van *A* naar *B* overgeheveld werd. Deze bleek niet afhankelijk te zijn van het aangelegde temperatuurverschil en overeen te komen met de door *Daunt* en *Mendelsohn* (1939) gevonden waarde voor de transportsnelheid van de heliumfilm. Ook dit laatste pleit tegen een spleet, die met vloeistof gevuld is. Wanneer dit nl. het geval zou zijn, zou het filmtransport bepaald worden door de omtrek van *A* of *B*, die aanzienlijk groter is dan die van de spleet. Wij kunnen uit b en c ook nog concluderen, dat de spleet niet te wijde was. Bij een te wijde spleet is immers enerzijds het warmtecontact tussen *A* en *B* niet meer te verwaarlozen tengevolge van het damptransport, dat aanleiding geeft tot afgifte van condensatiewarmte in *B*, terwijl anderzijds de transportsnelheid niet meer de waarde volgens *Daunt* en *Mendelsohn* zal hebben en bovendien afhankelijk zal worden van het drukverschil tussen *A* en *B*.

Onze opvattingen worden verder gesteund door controle metingen aan nauwe spleten (1μ) en wijde spleten (15μ). In het eerste geval was er een aanzienlijk beter warmtecontact tussen *A* en *B* en trad er geen overhevelen op bij kleine temperatuurverschillen. Wij verklaarden dit verschijnsel door aan te nemen, dat de spleet door capillaire condensatie met vloeistof gevuld was, tengevolge waarvan door de betere warmtegeleiding van de vloeistof er geen temperatuurverschil over de spleet meer bestond maar slechts over het gas in *B*, waardoor dus geen overhevelen plaats vond.

In het geval van een te wijde spleet, bleek het warmtecontact tussen *A* en *B* klein te zijn (hoewel groter dan bij de door ons gebruikte spleet), terwijl de transportsnelheid drukafhankelijk werd, zodat er boven een zeker drukverschil geen overhevelen meer optrad en zelfs het tegenovergestelde effect kon worden bereikt; dit alles tengevolge van het damptransport door de spleet.

Wij trachten nog het schadelijk volume boven de vloeistof in *B* te verminderen door de spleet in *B* aan te brengen. Deze plaatsing bleek echter om andere redenen ongewenst te zijn. De vloeistof liep aanvankelijk wel onder invloed van een aangelegd temperatuurverschil van *A* naar *B*, maar verzamelde zich boven het slijpstuk; vermoedelijk omdat de temperatuur daar iets hoger was dan in de horizontale verbindingsbuis tussen *A* en *B*, als gevolg van de - hoewel kleine - warmtetoevoer langs de glasscapillair. Wij waren om deze reden constructief genoodzaakt een vrij groot schadelijk volume te accepteren.

Aanvankelijk hadden wij tevens last van de al eerder besproken gastrilling. Om hieraan te ontkomen maakten wij gebruik van de opgedane ervaring, dat een dergelijke trilling het gemakkelijkst ontstaat in een buis,

waarlangs de temperatuurgradiënt over een grote lengte bestaat.*) Om de gradiënt tot een klein gedeelte van de capillairen te beperken werden deze met breeuwkatoen omwonden, waaromheen een stukje olielinnen werd gewikkeld.

Op deze wijze waren wij er zeker van, dat beneden het lambdapunt het He II tot grote hoogte langs de capillair zou opkruipen, waardoor de temperatuurgradiënt alleen in het bovenste deel ervan zou optreden. Dit bleek in de praktijk goed te voldoen, hoewel het vanzelfsprekend de verdamping van het bad vergrootte, terwijl ook een groter effectief schadelijk volume er een gevolg van was, daar zich een groter deel van de capillair op lage temperatuur bevond.

4. De metingen met ^3He

Wanneer in *A* niet werd gestookt, bleek de druk in *B* bij een temperatuur van 1.38°K reeds hoger te zijn dan die van het bad. Op grond van de metingen met ^4He kon dit drukverschil worden toegeschreven aan ^3He in de damp. Wegens de lage concentratie mochten wij evenals bij de dampspanningsmetingen uit dit gemeten drukverschil en het bekende dampvolume het aantal mol. ^3He in de damp berekenen. Uit de bekende beginhoeveelheid ^3He volgde met behulp van het gemeten vloeistofvolume de concentratie van de vloeistof.

Door in *A* te stoken hevelden wij de vloeistof, zoals in 3 werd beschreven, onder het fonteindrukverschil over. In tegenstelling tot de metingen met ^4He bleek er nu een vrij groot temperatuurverschil nodig te zijn pas bij een verschil van 73 milligraad liep *B* volledig leeg.

Bij elk temperatuurverschil bleek een bepaalde evenwichtstoestand van beide niveaus te behoren. Bovendien nam in *B* bij afnemende vloeistofhoeveelheid de druk t.o.v. het bad toe. Deze druktoename is uitsluitend een gevolg van het feit, dat ^3He de spleet niet kan passeren, zodat de concentratie in *B* bij afnemende vloeistofhoeveelheid zal toenemen, waardoor er eveneens meer ^3He in de damp zal komen. Weliswaar waren wij bij het verrichten van deze metingen nog niet op de hoogte van het later door ons gevonden verschijnsel, dat nl. een ^3He -He II mengsel een slechtere warmtegeleiding heeft, het kleine vloeistofvolume en het grote oppervlak van het toestel, dat in contact stond met het bad tezamen met

*) In een toestel, dat in gebruik was bij de zuivering van het atmosferisch heliumgas, traden nl. reeds bij waterstoftemperaturen sterke trillingen op met drukamplituden van ongeveer 10 cm Hg in de lange koelspiraal (een onderdeel van een warmte-uitwisselaar), die met een volume op waterstoftemperatuur verbonden was. Deze trilling bleek te verdwijnen, wanneer de waterstof in de cryostaat werd bijgevuld m.a.w. de temperatuurgradiënt tot een kleiner deel van de spiraal beperkt werd.

de kleine waarde van het warmtelek langs de capillair rechtvaardigen echter toch de wijze, waarop wij het drukverschil interpreteerden. Wanneer wij het vloeistofvolume maten door de hoogte van het niveau met een kathetometer af te lezen, konden wij op de bekende wijze de vloeistofconcentraties berekenen. Wanneer *B* geheel leeg was, bezaten wij in het gemeten drukverschil tussen *B* en het bad een controle op onze aanname, dat het ^3He de spleet niet passeerde. Wij konden het nl. vergelijken met de waarde, die wij op grond van de bekende hoeveelheid ^3He en het eveneens bekende volume moesten verwachten. De overeenstemming tussen beide waarden was altijd zeer bevredigend.

Wij interpreteerden het gevonden verband tussen temperatuurverschil en niveauhoogte op de volgende wijze: In de evenwichtstoestand wordt de door het aangelegde temperatuurverschil veroorzaakte fonteindruk gecompenseerd door een quasi-osmotische druk als gevolg van het concentratieverschil tussen de vloeistoffen in *A* en *B*. Daar uit de metingen met ^4He bekend was, dat wij te doen hadden met een contact tussen de beide reservoïrs, dat alleen door de film tot stand wordt gebracht, berekenden wij de fonteindruk met behulp van de resultaten van *Meyer* en *Mellink* voor zeer nauwe spleten (1947). Vervolgens berekenden wij de osmotische druk onder de aanname, dat de wet van *Van 't Hoff*: $P_{osm} = \rho R T X/M$ geldig zou zijn, hier is ρ de dichtheid en *M* het moleculair gewicht van het ^4He .

TABEL 1

$$T = 1.38^\circ\text{K} \quad f = 0.112 \text{ mm Hg per milligraad}$$

V_L mm ³	$X_L 10^3$	$f \Delta T$ mmHg	$\rho R T X_L$ mmHg
54	1.1	3.2	3.3
52	1.4	4.1	4.2
28	1.6	5.6	4.6
33	1.8	5.8	5.4
~ 5	~ 2.2	8.5	~ 8

Tabel 1 geeft de resultaten voor de temperatuur 1.38°K . Wij zien een goede overeenstemming tussen de waarde van de fonteindruk en die van de osmotische druk volgens *Van 't Hoff*. Een correctie op het fonteindruk-

verschil tengevolge van het dampdrukverschil tussen *A* en *B* behoefde met het oog op onze geringe nauwkeurigheid niet te worden aangebracht. Deze nauwkeurigheid is van de orde van 10% en wordt o.a. bepaald door het niet nauwkeurig bekende schadelijk volume. Wij namen nl. aan, dat de capillairverbinding met de manometer geen ^3He bevatte op grond van de terugdrijvende werking, die door het terugstromende gas van de verdampende film op het ^3He in de capillair wordt uitgeoefend. Het is natuurlijk mogelijk, dat toch een deel van de capillair in rekening had moeten worden gebracht, wanneer nl. de gasstroom reeds in de capillair weer condenseert. Bovendien is bij een klein vloeistofvolume ook de onnauwkeurigheid hierin aanzienlijk. Wij berekenden verder de concentratie in de vloeistof door twee grootheden van elkaar af te trekken t.w. het totaal aantal mol. ^3He verminderd met het aantal mol. in de damp. Wanneer het vloeistofvolume klein is verschillen beide getallen weinig en wordt dientengevolge de nauwkeurigheid in het verschil tamelijk gering. Bij hogere temperaturen is de fonteinconstante veel groter dan bij 1.38°K , zodat in deze gevallen reeds zonder stoken in *A* het reservoir *B* gedeeltelijk leegliep, als gevolg van het eerder genoemde kleine temperatuurverschil tussen *A* en *B* door de geringe extra warmtetoevoer langs de verbindingsdraden van het verwarmingselement in *A*. Wij moesten bij deze temperaturen onze metingen dus met veel kleinere vloeistofhoeveelheden in *B* verrichten en konden daarom alleen nog maar kwalitatieve resultaten verwachten. De evenwichtstoestand bleek minder scherp gedefinieerd te zijn; hetgeen te begrijpen is, daar een kleine variatie in het temperatuurverschil tussen *A* en *B* nu een niet meer te verwaarlozen invloed heeft. De resultaten kwamen echter steeds, wat orde van grootte betreft, met die bij de laagste temperatuur overeen. Nauwkeurigere metingen kunnen pas worden verwacht, wanneer wij de beschikking hebben over grotere vloeistofhoeveelheden.

5. De theoretische interpretatie *)

Het verkregen resultaat, dat de wet van *Van 't Hoff* geldig is, lijkt op het eerste gezicht in strijd met onze hypothese, dat het ^3He alleen mengt met het normale fluidum. Men zou geneigd zijn ook hier in plaats van de gewone de effectieve concentratie in de uitdrukking voor de osmotische druk te verwachten. Bezien wij echter de afleiding van de wet van *Van 't Hoff* nader, dan zien wij hoe deze uitdrukking verkregen wordt door gelijkstelling van de partiële thermische potentialen van het 'oplosmiddel' met en zonder 'opgeloste stof'.

*) *Gorter, C.J., Taconis, K.W. en Beenakker, J.J.M., Physica 17 (1951) 841. Comm. Leiden Suppl. 103d.*

Nu geldt voor een klassiek ideaal mengsel:

$$\mu_4 = G_4 + RT \ln (1 - X) \quad (1)$$

en in ons geval van menging alleen met het normale fluiden (zie ook 3, 4.8)

$$\mu_4 = G_4 + RT x \ln (1 - X_e). \quad (2)$$

Voor kleine waarden van X geldt verder $x \approx x_0$ en $X_e \approx X/X_0$, hier is x_0 de waarde van x zonder bijvoeging van ^3He . Dus krijgt (2) dezelfde gedaante als in het geval van een klassiek ideaal mengsel, zoals direct te zien is uit de ontwikkeling van de logaritmische in (2) naar X/x_0 .

Wij kunnen het verschijnsel nog op een andere wijze beschouwen, uitgaande van de bewegingsvergelijkingen voor het superfluidum (1,2.19a). Voor een stationnaire toestand geldt nl.:

$$- (1 - x) \text{ grad } P + x(1 - x) \rho \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right) \text{ grad } x = 0. \quad (3)$$

Wij nemen nu aan, dat deze vergelijking ook bij de aanwezigheid van ^3He althans in eerste benadering zijn geldigheid behoudt, en schrijven voor grad x :

$$\text{grad } x = \left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_T \text{ grad } X + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X \text{ grad } T. \quad (4)$$

Verder geldt (3,4.17):

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_T = \frac{RT}{Mx \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)} \quad (5)$$

Substitutie van (4) in (3) onder gebruikmaken van (5) geeft:

$$\text{grad } P = \frac{RT\rho'}{M} \text{ grad } X - \rho x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T} \right) \text{ grad } T. \quad (6)$$

De eerste term van het rechter lid is de normale uitdrukking voor de osmotische druk, zoals deze in de wet van Van 't Hoff voorkomt, de tweede term is de bijdrage van de fonteindruk. Bij afwezigheid van een

grad P geldt in de stationnaire toestand het door ons gevonden resultaat:

$$\frac{RT\rho}{M} \Delta X = - f \Delta T \quad *) \quad (7)$$

Dit betekent dus, daar uit (3) in dit geval volgt $\text{grad } x = 0$, dat de door de ^3He -concentratie veroorzaakte verschuiving van de waarde van x in het ene reservoir gecompenseerd wordt door een overeenkomstige verschuiving van deze waarde in het andere reservoir als gevolg van een hogere temperatuur daar ter plaatse.

Wellicht ten overvloede wil ik er nog op wijzen, dat de hypothese over de ideale menging van het ^3He met het normale fluidum slechts een voldoende voorwaarde is voor het verkrijgen van het door ons gevonden resultaat. Dat ook onder andere veronderstellingen over het gedrag van het mengsel het zelfde resultaat kan worden verkregen, bewijst de theorie van *Pomeranchuk* (1949). Aansluitend op de beschouwingen over He II van *Landau* (1,3.b) beschrijft deze het gedrag van verdunde mengsels van ^3He en He II door aan te nemen, dat ^3He zich in een dergelijk mengsel als een ideaal gas zal gedragen met dien verstande, dat in de bewegingsvergelijkingen niet de massa van het ^3He -aatom maar een effectieve massa μ_3 zal optreden, waarvan de grootte nader uit het experiment dient te worden bepaald.

Uit de bewegingsvergelijking van het superfluidum, die door *Pomeranchuk* onder deze veronderstelling wordt afgeleid, volgt voor de stationnaire toestand onder verwaarlozing van uitwendige krachten: $\text{grad } \mu_4 = 0$, welke uitdrukking onmiddellijk het door ons gevonden resultaat (7) oplevert, onafhankelijk van het feit, dat in de beschouwingen van *Pomeranchuk* het mengsel een klassiek ideaal gedrag vertoont.

*) Een nauwkeurigere analyse van de bewegingsvergelijkingen met behulp van de thermodynamica van irreversibele processen (*Mazur* 1951) gaf voor kleine ^3He -concentraties het zelfde resultaat.

DE BEINVLOEDING VAN DE WARMTEGELEIDING VAN He II DOOR ^3He

1. Inleiding

Reeds eerder zagen wij (2, 2.), hoe een zeer goede scheiding van ^3He en ^4He bereikt kan worden door met behulp van een verwarmingselement een stationnaire warmtestroom teweeg te brengen in He II. Deze warmtestroom stuwt het ^3He naar een deel van de wand van het reservoir, dat kunstmatig koud wordt gehouden. *Taconis* en *Mellink*, die op deze wijze een scheidingsfactor 4000 bereikten, schatten, dat bij de gebruikte warmtestroom in de stationnaire toestand een concentratie-verschuiving optrad van ongeveer een factor twee per millimeter weglengte, die de warmtestroom aflegde. Zo'n uitgesproken gradiënt in de concentratie van het ^3He heeft invloed op de warmtegeleiding van het mengsel. In dit hoofdstuk zal ik een overzicht geven van de onderzoekingen, die wij hierover hebben verricht.

Wij maten het temperatuurverschil tussen het He II in de nabijheid van de stookdraad, waardoor de warmtestroom werd teweeggebracht, en het bad, dat gebruikt werd om de wand van het reservoir te koelen. De metingen werden verricht bij verschillende warmtestroomdichtheden en ^3He -concentraties en toonden een grote toename van de warmteweerstand als gevolg van de aanwezigheid van ^3He . Daar het opstuwen van het ^3He naar de koude wand een gevolg schijnt te zijn van het meeslepen van het ^3He door het normale fluidum zonder interactie met het superfluidum, kan men verwachten, dat de verandering van de ^3He -concentratie, X , in de richting van de warmtestroom in de stationnaire toestand wordt bepaald door de vergelijking:

$$D \left(\frac{dX}{dz} \right) + v_n X = 0 \quad (1)$$

waar z de richting is tegengesteld aan die van de warmtestroom, D de diffusiecoëfficiënt van ^3He in He II en v_n de stroomsnelheid van het normale fluidum. Wij zullen later zien, dat de thermodiffusie, die hier verwaarloosd wordt, geen belangrijke rol speelt in dit proces.

De door (1) bepaalde gradiënt in de concentratie van het ^3He geeft aanleiding tot een gradiënt in de concentratie van het normale fluidum:

$$\text{grad } x = \left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_T \text{ grad } X + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X \text{ grad } T. \quad (2)$$

Daar volgens 4.5.3 geldt $\text{grad } x = 0$, zal een gradiënt in de ^3He -concentratie een verschuiving van de concentratie van het normale fluidum ten gevolge hebben, die door een temperatuurgradiënt zal worden gecompenseerd. Geheel analoog aan de afleiding, die ik in het voorgaande hoofdstuk gaf, voor de beïnvloeding van het fonteïneffect volgt uit (2):

$$-RT\rho \text{ grad } X = \rho x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T} \right) \text{ grad } T, \quad (3)$$

waar ρ in het vervolg de molaire dichtheid van het ^4He voorstelt. De vergelijking verbindt een verschil in ^3He -concentratie met een temperatuurverschil en dus ook met een warmteweerstand.

Er treedt bij de metingen een speciale moeilijkheid op: Wel is namelijk de warmtegeleiding van het He II vrijwel oneindig groot, maar er blijkt een eindige overgangsweerstand te bestaan voor een warmtestroom tussen de vloeistof en een aan de vloeistof grenzende wand. In verband met de betekenis van dit verschijnsel voor een eventuele interpretatie van de metingen met ^3He hebben wij ons op dit gebied eerst enigszins georiënteerd en een onderzoek ingesteld naar de eigenschappen van dit warmte-overdrachtsverschijnsel.

2. Experimentele gegevens betreffende de warmte-overdracht

Door *Kapitza* (1941) werd gevonden, dat een fosforbrons thermometer, die in He II hing en waarop licht werd geworpen, een temperatuurverhoging vertoonde. Hiermee werd aangetoond, dat, hoewel de vrije vloeistof een vrijwel oneindig grote warmtegeleiding heeft, er een eindige warmteweerstand aanwezig is tussen een warm oppervlak en de koudere vloeistof.

Nadere onderzoekingen van *Kapitza* toonden aan, dat de overgangsweerstand, welke ongeveer evenredig is met T^{-3} , onafhankelijk is van het materiaal van het oppervlak en sterk beïnvloed wordt door de structuur van dit laatste. Een oppervlak, dat gepolijst werd, vertoonde bijv. een toename van de warmteweerstand, terwijl een laagje vernis, dat op het oppervlak werd aangebracht, eveneens een dergelijke invloed had.

Wanneer twee kubusvormige lichamen werden geplaatst in He II, waarbij in een er van werd gestookt en van het andere de temperatuur werd bepaald, bleek deze temperatuur onafhankelijk te zijn van de afstand tussen de beide kubusjes. Zelfs wanneer zij tegen elkaar werden gedrukt, trad er geen verandering op.

Uit deze resultaten concludeerde *Kapitza*, dat men te maken had met een oppervlakteverschijnsel in de vloeistof. Hij gaf ook een bovenste en een onderste grens aan voor de dikte van het vloeistoflaagje, waarin dit verschijnsel zich afspeelt resp. 10 en 0.1μ . Wanneer hij aannam te doen

te hebben met een laagje He I in de nabijheid van het oppervlak, volgde uit de grootte van de door hem gemeten warmte weerstand een laagdikte van ongeveer 5μ .

In aansluiting op de experimenten van *Kapitza* onderzochten wij, of er eventueel een verschil in gedrag is van deze warmte weerstand naargelang de warmtestroom van de wand naar de vloeistof loopt of omgekeerd. Bovendien breidden wij de metingen uit tot lagere temperaturen, omdat *Kapitza* slechts tot ongeveer 1.6°K had gemeten. Verder trachtten wij te weten te komen, of een dergelijke weerstand ook optreedt aan het scheidingsvlak van vloeistof en damp.

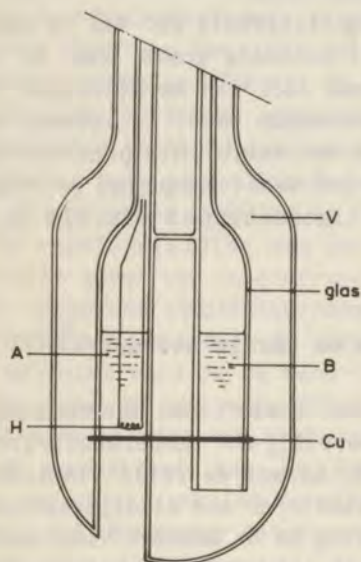


Fig. 1 Toestel voor het meten van de warmte-overdracht in He II.

Het gebruikte toestel bestaat uit een glazen reservoir, *A*, dat via een ingesmolten koperen bodempje contact maakt met het bad. Op het uitstekende deel van dit bodempje is een tweede reservoir, *B*, gevestigd. Het geheel is omgeven door een vacuummantel, *V*. Beide reservoirs staan via een capillair in verbinding met een differentiaal oliemanometer voor het meten van het drukverschil t.o.v. het bad. In *A* is bovendien een stookdraad, *H*, aangebracht. Bij het begin van de meting werd in *A* en *B* helium gecondenseerd; vervolgens werden de temperatuurveranderingen van *A* en *B* resp. ΔT_A en ΔT_B gemeten als functie van de toegevoerde energie, *Q*.

Wij vonden steeds een lineair verband tussen ΔT en *Q*. Uit de helling van de lijn ΔT_A versus *Q* vonden wij de som van de overgangsweerstanden van de vloeistof naar de wand en van de wand naar het bad; uit de helling van ΔT_B versus *Q* de weerstand van de wand naar het bad. Beide weerstanden vertoonden dezelfde afhankelijkheid van de temperatuur nl. een evenredigheid met $T^{-3.2}$. Dit gelijke gedrag van de warmte-overdracht van de vloeistof naar de wand en omgekeerd is een sterke aanwijzing, dat er geen fundamenteel verschil tussen beiden aanwezig is. Weliswaar trad tussen de boven- en onderweerstand een verschil in grootte op van ongeveer 30%, maar dit is te verklaren door een verschil in grootte van het boven- en onderoppervlak. Allereerst is een dergelijk verschil bij het lassen van een koperen plaatje tussen twee glazen buisjes constructief moeilijk te vermijden, vervolgens speelt de oppervlakte gesteldheid een belangrijke rol. Daar het mogelijk leek, dat een dergelijk verschijnsel ook

optreedt aan het scheidingsvlak tussen vloeistof en damp, verrichtten wij de volgende meting: In het heliumbad werden een stookspiraal en voor de temperatuurindicatie een koolweerstand geplaatst. De koolweerstand was van het type, dat voor *Allen* en *Bradley* in de handel wordt gebracht en in het heliumgebied zeer goed bruikbaar is als thermometer, zoals door *Clement* en *Quinnell* (1951) werd aangetoond. Wij stelden een bepaalde temperatuur, ongeveer 2.0°K , in en maten de weerstand van de koolthermometer; vervolgens stookten wij in het bad en zorgden er voor, door de pompsnelheid aan de cryostaat te regelen, dat de dampdruk van het bad, die met een kathetometer op een differentiaal oliemanometer werd afgelezen, minder dan 0.1 mm varieerde. Daarna werd de weerstand van de koolthermometer opnieuw gemeten. Wanneer er een warmteweerstand tussen de vloeistof en de damp aanwezig zou zijn, moest de temperatuur van de vloeistof zelf hoger zijn geworden, daar er nu een grotere warmtestroom door deze weerstand ging en de temperatuur van het vloeistofoppervlak, die met de dampdruk correspondeert, minder dan 0.1 milligrad verlopen was. Het resultaat van onze metingen was echter, dat de temperatuur van de vloeistof, als aangegeven door de koolthermometer, eveneens binnen 0.1 milligrad constant bleef. Wij verrichtten dergelijke metingen tot een warmtestroomdichtheid van $6 \cdot 10^{-3}$ watt/cm². Daar volgens de onderzoeken van *Kapitza* en die van ons zelf bij een dergelijke warmtestroom een temperatuurverschil van ongeveer 15 milligrad verwacht mocht worden, mogen wij uit deze resultaten concluderen, dat een warmteweerstand, zoals door *Kapitza* werd gevonden, niet optreedt tussen vloeistof en damp, althans enkele grootte-orden kleiner is.

3. De theoretische interpretatie van de warmte-overdracht

De in 2 behandelde experimenten werden door *Gorter* (1951) en door *Kronig* en *Thellung* (1950 en 1951) theoretisch geïnterpreteerd.

Gorter zoekt de verklaring in een relaxatie effect. Hij neemt aan, dat de omzetting van normaal in superfluidum plaats vindt met een snelheid, die evenredig is met het temperatuurverschil $T_0 - T$ t.o.v. de evenwichtstoestand T_0 . Beschouwen wij nu een volume in de nabijheid van de wand, dat bijv. kouder is dan de vloeistof. In het beeld van het twee fluida model zal nu het aanstromende normale fluidum in de nabijheid van de wand moeten overgaan in superfluidum, waarbij de vrij gekomen warmte door gewone warmtegeleiding naar de wand wordt afgevoerd. Daar overal in de vloeistof de concentratie van het superfluidum gelijk zal blijven m.a.w. overal $x = x_0$, zal de temperatuur in de nabijheid van de wand zich zo instellen, dat de afwijking van de temperatuur van de ongestoorde toestand juist zo groot is, dat de omzetting van normaal- in superfluidum die hier het gevolg van is, de aanvoer van normaal fluidum als gevolg van de warmtestroom zal compenseren. Op grond van de continuïteitsvergelijking krijgen wij:

$$\operatorname{div} x v_n | + \alpha(T_0 - T) = 0, \quad (1)$$

hier is T_0 de temperatuur op grote afstand van de wand en α de coëfficiënt, die de snelheid aangeeft, waarmee het normale fluidum in superfluidum wordt omgezet. Voor de warmtegeleiding geldt:

$$- v_n \rho T x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T} \right) - \lambda \operatorname{grad} T = \text{constant}, \quad (2)$$

hier stelt de eerste term van het linkerlid de bijdrage tot de warmtegeleiding door de stroming van het normale fluidum voor, de tweede die van de normale warmtegeleiding; in het rechterlid staat de toegevoerde energie. Door (2) naar z te differentiëren krijgen wij in eerste benadering:

$$\rho T x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T} \right) \frac{d v_n}{dz} + \lambda \frac{d^2 T}{dz^2} = 0. \quad (3)$$

Uit (1) en (3) volgt door eliminatie van $\frac{d v_n}{dz}$:

$$- \rho T \alpha (T_0 - T) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T} \right) + \lambda \frac{d^2 T}{dz^2} = 0. \quad (4)$$

De oplossing van (4) geeft:

$$T_0 - T = \Delta T \exp(-z/\delta_r) \quad (5)$$

met $z = 0$ aan de wand en $\Delta T = T_0 - T_{\text{wand}}$, terwijl

$$\delta_r^2 = - \lambda \left[\rho \alpha T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T} \right) \right]. \quad (6)$$

Voor het verband tussen de warmtestroomdichtheid, w , en het temperatuurverschil, ΔT , volgt dus $\Delta T/w = \delta_r/\lambda$ m.a.w. ΔT hangt lineair samen met de warmtestroom in overeenstemming met de beschreven experimenten. Wanneer wij in (6) de waarden van de verschillende grootheden invullen, voor λ de waarde van de warmtegeleiding van He I juist boven het lambdapunt gebruiken en voor δ_r de waarde, die volgt uit de grootte van de warmteweerstand n.l. $5 \cdot 10^{-4}$ cm, dan volgt voor de waarde van α een grootte, die overeenkomt met een relaxatie van de orde van $2 \cdot 10^{-5}$ sec, hetgeen niet

in strijd is met de metingen van *Pellam* (1949) en *Osborne* (1951) over de absorptie van second sound.

Kronig en *Thellung* (1950) daarentegen beschreven het verschijnsel als een viscositeitseffect. Bezien wij hiertoe een warmtestroom, die loodrecht gericht is op een aan het He II grenzende wand. In de onmiddellijke nabijheid van deze wand zullen het normale- en het superfluidum resp. vertraagd en versneld worden. In het gebied, waar deze snelheidsveranderingen plaatsvinden, zal er dientengevolge een drukgradiënt in de vloeistof optreden. Door de eindige waarde van de compressie-viscositeit van het normale fluidum zal deze drukgradiënt zich tot op een eindige afstand van de wand uitstrekken. In dit gebied, waarin dus het normale fluidum zijn snelheid verliest, zal het warmtetransport plaats dienen te vinden door het ook in gewone vloeistoffen bestaande warmtegeleidingsmechanisme.

Uit de bewegingsvergelijkingen voor het twee fluida model volgt voor het verloop van de temperatuur in de omgeving van de wand:

$$T_0 - T = \Delta T \exp(-z/\delta_v), \quad (7)$$

waar

$$\delta_v^2 = \frac{\eta \lambda}{r^2 \rho^2 S^2 T}, \quad (8)$$

hier is aangenomen, dat er geen relaxatie optreedt bij de omzetting van normaal- in superfluidum en omgekeerd.

In de nabijheid van het lambdapunt wordt $\delta_v \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ cm en is dus kleiner dan de waarde, die volgt uit de experimenten.

Bij dalende temperatuur wordt δ_v echter snel groter (x staat in de noemer), zodat verwacht mag worden, dat bij lagere temperaturen het effect ten gevolge van de viscositeit belangrijker zal worden dan dat ten gevolge van de relaxatie. Een moeilijkheid bij deze theorie is de juiste waarde van η . *Kronig* en *Thellung* gebruikten die van de afschuivingsviscositeit, terwijl eigenlijk die van de compressieviscositeit moet worden gebruikt, zodat het mogelijk is, dat deze waarde aanzienlijk groter is dan de door *Kronig* en *Thellung* gebruikte. Hierdoor zou het effect ook in de omgeving van het lambdapunt van betekenis kunnen zijn, zoals te zien is uit (8).

Kronig, *Thellung* en *Woldrigh* (1952) gaven later een behandeling, waarin zowel de invloed van een eventuele relaxatie als van de viscositeit in rekening werd gebracht. Er geldt dan:

$$T_0 - T = \Delta T \exp(-z/\delta), \quad (9)$$

waar

$$\delta = \delta_r^2 + \delta_v^2. \quad (10)$$

Men ziet dus, hoe het verschijnsel met de grootste δ overheerst. Zowel de experimenten als de theorieën wijzen er op, dat het verschijnsel van de overgangsweerstand zich afspeelt in de onmiddellijke omgeving van de wand. Daar de warmteweerstand ten gevolge van een gradient van de ^3He -concentratie zich bevindt in de vrije vloeistof (zie inleiding) en bovendien de door ons gebruikte concentraties zeer klein zijn nl. 10^{-3} tot 10^{-4} , waardoor eventuele variaties in de grootheden, die in de formules (6) en (9) voorkomen, te verwaarlozen zullen zijn, menen wij gerechtigd te zijn de beide verschijnselen: Kapitza-weerstand en ^3He -effect als additieve bijdragen tot de totale weerstand te beschrijven. Hierdoor wordt de interpretatie van de nu te bespreken verschijnselen belangrijk vereenvoudigd.

4. Opstelling en methode *)

Figuur 2 geeft een schematische tekening van het toestel, zoals het na verschillende wijzigingen door ons werd gebruikt voor de metingen van de warmtegeleiding van ^3He - ^4He mengsels.

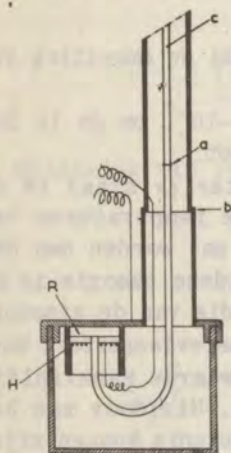


Fig. 2 Toestel voor het meten van de beïnvloeding van de warmtegeleiding van He II door ^3He .

R is het reservoir, waarin de warmtegeleiding wordt gemeten. De diameter bedraagt 8 mm en de hoogte 1 mm, zodat de inhoud 50 mm^3 is. Aan dit reservoir is een nieuwzilveren vulcapillair met een inw.diameter van 0.4 mm en een lengte van 14 cm gesoldeerd. Deze is met behulp van Araldite, a , bevestigd aan een glazen buisje, c , van ongeveer 1 mm inw. diameter, dat door de kap van de cryostaat wordt uitgevoerd.

De warmtestroom wordt veroorzaakt door een stroom te sturen door een constantaan weerstand, H , van 13.8 Ohm, die met Araldite aan het koperen bodempje is bevestigd. Voor het meten van het temperatuurverschil tussen het bad en het reservoir wordt weer gebruik gemaakt van een differentiaal oliemanometer gevuld met Octoil-S.

*) Beenakker, J.J.M., Taconis, K.W., Lynton E.A., Dokoupil, Z., en Soest, G. van, *Physica* 18 (1953) 433. Comm. Leiden, 239a.

In verband met de zeer lage ^3He -concentraties, die door ons werden gebruikt kon de kleine verandering in de dampspanning ten gevolge van het ^3He in het mengsel worden verwaarloosd. Wij maten immers alleen temperatuurverschillen en hierin vormt de invloed van het ^3He slechts een tweede orde effect. Hetzelfde geldt voor het thermomoleculaire drukverschil.

Aanvankelijk gebruikten wij een veel wijdere koperen capillair, waarvan het volume even groot was als van het reservoir. Wij wisten toen niet in hoeverre er ook een concentratiegradiënt in de capillair aanwezig was en waren dus niet zeker over de hoeveelheid ^3He in het reservoir. Daarom werkten wij later met een veel nauwere vulcapillair.

Ook als er niet gestookt werd bestond er een klein temperatuurverschil tussen het uiteinde van de capillair en het bad. Dit werd veroorzaakt, doordat ten gevolge van de altijd aanwezige warmtestroom het ^3He grotendeels uit de capillair werd verdreven, zodat er aan het benedeneinde van de capillair een concentratiegradiënt bestond. Daar deze gedurende de meting niet constant bleef, moest hiervoor worden gecorrigeerd. Op deze correctie kom ik later in dit hoofdstuk terug.

Aanvankelijk ondervonden wij ook moeilijkheden met het afsluiten van de vacuumruimte, daar de Woodsmetaal verbinding tussen het koperen busje en de deksel beneden het lambdapunt lekken vertoonde. Later werd daarom, zoals in fig. 2 is aangegeven, in de deksel een gleuf uitgedraaid, waar het busje in paste. Dit bleek goed te voldoen. Om zeker te zijn van een goed vacuum in het busje werd tijdens de meting voortdurend aan de vacuumruimte gepompt; bovendien werd nagegaan, in hoeverre een minder goed vacuum invloed had op de meetresultaten. Hiertoe werd in de vacuumruimte een weinig heliumgas toegelaten. Voor drukken tussen 10^{-4} en 10^{-5} cm Hg werd echter geen noemenswaardig verschil in de waarden van de warmteweerstand gevonden. Blijkbaar is het warmtecontact van de stookdraad via het koperen bodempje en het gevulde reservoir met het bad aanzienlijk beter dan via de op de stookdraad aangebrachte laag Araldite en heliumgas van een dergelijk lage druk. Bij alle metingen was het vacuum van de orde van 10^{-5} cm Hg, of beter, zodat wij dus mogen aannemen, dat het contact met het bad geheel via het vloeibaar helium in het reservoir tot stand kwam.

Bij de metingen werd als volgt te werk gegaan: Met de Toeplerpomp werd een bekende hoeveelheid gas in het toestel gecondenseerd, totdat de vloeistof zichtbaar werd in de glazen buis precies boven de metalen capillair. De dampdrukverschillen tussen deze vloeistof en het bad werden daarna gemeten met behulp van kathetometer-aflezingen van de oliemanometer. Op deze wijze konden drukverschillen tot op 0.02 mm reproduceerbaar worden bepaald.

Deze drukverschillen werden als functie van de aan de stookdraad toegevoerde energie gemeten. Uit de bekende elektrische weerstand van de stookdraad en de gemeten stroomsterkte kon deze energie worden berekend. Voor elke aflezing van het drukverschil werd geruime tijd gewacht om

zekerte zijn, dat er een stationnaire toestand was bereikt. Deze instelling vroeg over het algemeen bij mengsels iets meer tijd dan bij zuiver ^4He , maar duurde nooit langer dan een paar minuten.

Het is misschien interessant te vermelden, dat wij in de eerste stadia van ons onderzoek een toestel gebruikten, waarin de warmtestroom niet van beneden naar boven maar in de omgekeerde richting plaats vond. Bovendien was er in dit toestel een betrekkelijk groot dampvolume boven de vloeistof aanwezig (ongeveer 2cm^3). De onzekerheid betreffende de hoeveelheid ^3He in het dampvolume en het risico van mogelijke convectie ten gevolge van het topzwaar worden van de vloeistof bij het toenemen van de ^3He -concentratie aan de bodem of van het optreden van dampbellen door de zelfde oorzaak, brachten ons er toe tot de hier besproken opstelling over te gaan. Inderdaad waren de resultaten voor de warmteweerstand in mengsels in onze eerste opstelling een factor 5 kleiner en bovendien reproduceerden zij niet bijzonder goed. Het kleiner zijn van de warmteweerstand is geheel in overeenstemming met onze vroegere ervaringen, dat het ^3He zich bij deze temperaturen voor een groot deel in de damp bevindt.

5. De resultaten

Figuur 3 toont enige reeksen van temperatuurverschillen uitgezet als functie van de aan de stookdraad toegevoerde energie. Het lineaire verband tussen beide werd in alle gevallen zowel bij ^4He als bij $^3\text{He} - ^4\text{He}$ mengsels gevonden. De helling van deze lijnen uitgedrukt in graad/watt geven de warmteweerstand. Bij de figuur dient nog te worden opgemerkt,

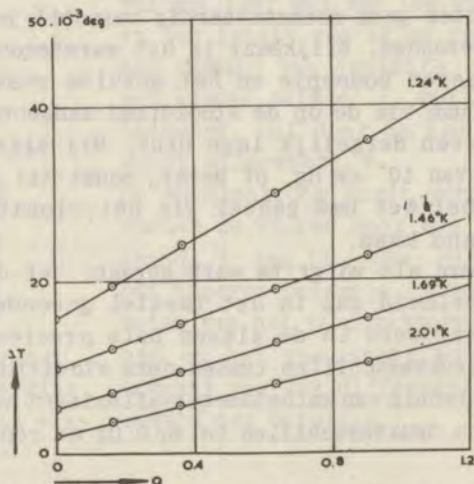


Fig. 3 Het temperatuurverschil, ΔT , uitgezet als functie van de toegevoerde energie, Q , voor verschillende temperaturen.

dat de nulwarmtestroom niet wordt gevonden door de lijnen naar $\Delta T = 0$ te extrapoleren. De nulwarmtestroom gaat immers door het reservoir en de capillair, zodat ook de warmte weerstand van deze laatste voor de bepaling van het nullek in rekening moet worden gebracht.

Er werden twee series metingen aan ^4He verricht op ver uiteenliggende data; de waarden van de verschillende data stemmen onderling overeen. Bij ^3He - ^4He mengsels werden metingen verricht met verschillende concentraties nl. 2.8, 2.2, 1.2 en 0.6×10^{-4} , welke concentraties werden afgeleid uit de door *Nier* met een massaspectrograaf bepaalde samenstelling van ons uitgangsmengsel.

Om de warmte weerstand tengevolge van het toegevoegde ^3He te verkrijgen hebben wij van de gemeten waarde bij mengsels de al eerder bepaalde *Kapitza*-weerstand voor ^4He afgetrokken. Wij vonden, dat de resulterende weerstand recht evenredig was met de concentratie van het ^3He .

De resultaten van de verschillende weerstandsmetingen zijn verzameld in tabel 1 en 2.

TABEL 1

Warmte weerstanden van zuiver ^4He

T °K	R graad/watt	T °K	R graad/watt
28 September 1951		7 December 1951	
1.299	17.5	1.254	19.2
1.550	11.2	1.618	10.6
1.806	7.56	2.007	5.40
2.103	5.70	2.139	5.24
1.407	13.4	2.159	5.01

Figuur 4 geeft de resultaten uitgezet als functie van de temperatuur voor verschillende concentraties. Uit deze figuur zien wij onmiddellijk, hoe de warmte weerstand tengevolge van de aanwezigheid van ^3He aanzienlijk toeneemt. Bij een temperatuur van 1.3°K en een concentratie van 2.8×10^{-4} is bijvoorbeeld de warmte weerstand t.o.v. de *Kapitza*-weerstand verdubbeld.

TABEL 2

Warmteverstanden van ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ mengsels

T $^{\circ}\text{K}$	R graad/watt	T $^{\circ}\text{K}$	R graad/watt
8 October 1951 ${}^3\text{He}$ -concentratie: 2.8×10^{-4}		29 November 1951 ${}^3\text{He}$ -concentratie: 2.2×10^{-4}	
1.51	31.0	1.27	33.9
1.38	29.0	1.63	21.9
1.27	42.4	1.93	15.1
1.73	20.8	2.04	13.9
1.87	17.8	2.13	15.2

7 December 1951 ${}^3\text{He}$ -concentratie: 2.2×10^{-4}		18 December 1951 ${}^3\text{He}$ -concentratie: 1.2×10^{-4}	
1.25	33.0	1.27	27.1
1.71	20.9	1.61	17.3
2.15	13.0	1.92	10.5
		2.11	9.8

19 Februari 1952 ${}^3\text{He}$ -concentratie: 0.6×10^{-4}	
1.26	22.2
1.70	12.4
1.70	11.8
1.47	14.5
1.78	11.2
2.01	9.4

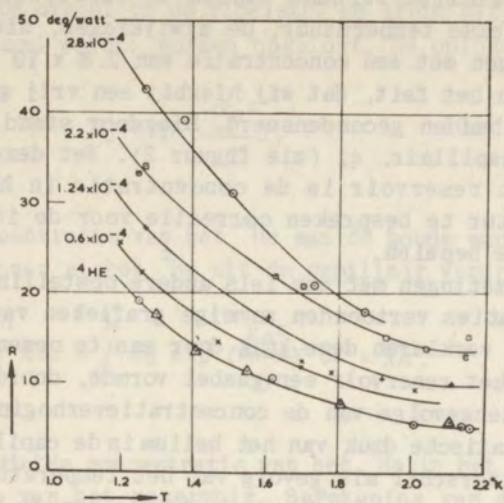


Fig. 4 De warmteweerstand, R , uitgedrukt in graad/watt, uitgezet als functie van de temperatuur voor verschillende ^3He -concentraties.

De waarden uit deze grafiek werden gebruikt om de warmteweerstand bij de verschillende temperaturen als functie van de ^3He -concentratie te bepalen.

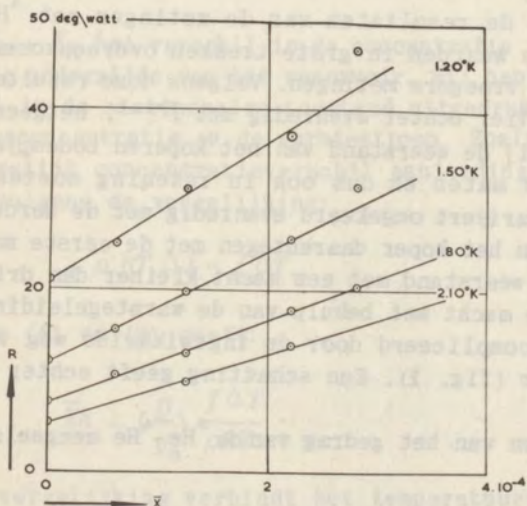


Fig. 5 De warmteweerstand, R , uitgezet als functie van de concentratie, X , bij verschillende temperaturen.

Figuur 5 toont het lineaire verband tussen de warmteweerstand en de ^3He -concentratie bij elke temperatuur. De afwijkingen, die in figuur 5 opvallen bij de metingen met een concentratie van 2.8×10^{-4} , zijn vermoedelijk te wijten aan het feit, dat wij hierbij een vrij grote hoeveelheid van het mengsel hadden gecondenseerd. Hierdoor stond de vloeistof vrij hoog in de glascapillair, c , (zie figuur 2). Met deze hoeveelheid vloeistof buiten het reservoir is de concentratie in het reservoir onzeker en ook de later te bespreken correctie voor de invloed van de capillair moeilijk te bepalen.

In een vroegere serie metingen met een iets andere opstelling en aanzienlijk hogere concentraties vertoonden sommige grafieken van ΔT tegen Q een scherpe knik. Wij verklaren deze knik door aan te nemen, dat er zich aan de koude wand van het reservoir een gasbel vormde, doordat de toename van de dampspanning tengevolge van de concentratieverhoging van het ^3He in staat was de hydrostatische druk van het helium in de capillair vermeerderd met het dampdrukverschil als gevolg van het temperatuurverschil te overwinnen. Een berekening van de ^3He -concentratie aan de bovenzijde van het reservoir gaf resultaten, die een dergelijke veronderstelling steunden. De later door ons gebruikte concentraties waren te laag om het optreden van bovengenoemd effect te kunnen veroorzaken. Aan het slot van dit proefschrift wil ik een mogelijke toepassing van dit verschijnsel bespreken.

6. De discussie van de resultaten

Met betrekking tot de resultaten van de metingen met ^4He kan worden opgemerkt, dat onze waarden in grote trekken overeenkomen met die van *Kapitza* en van onze vroegere metingen. Volgens deze resultaten verandert de warmteweerstand hier echter evenredig met $T^{-2.5}$, hetgeen een gevolg is van het feit, dat wij de weerstand van het koperen bodempje samen met de overgangsweerstand maten en dus ook in rekening moeten brengen. De *Kapitza*-weerstand varieert omgekeerd evenredig met de derde macht van de temperatuur, die van het koper daarentegen met de eerste macht. Hierdoor varieert de totale weerstand met een macht kleiner dan drie. Een exacte berekening van deze macht met behulp van de warmtegeleidingscoëfficiënt van koper wordt gecompliceerd door de ingewikkelde weg van de warmtestroom in het koper (fig. 1). Een schatting geeft echter een redelijke overeenstemming.

Voor het beschrijven van het gedrag van de ^3He - ^4He mengsels gaan wij uit van:

$$D \left(\frac{dx}{dz} \right) + v_n X = 0. \quad (1)$$

Deze vergelijking kan, wanneer wij de redelijke aanname maken, dat de ^3He -concentratie overal in de vloeistof zo klein blijft, dat de snelheid v_n niet beïnvloed wordt, worden opgelost. De oplossing luidt:

$$X = X_0 \exp\left(\frac{-v_n z}{D}\right), \quad (2)$$

waar X_0 de concentratie van het ^3He aan de koude wand van het reservoir voorstelt. Wanneer al het ^3He uit de capillair verdreven is, geldt:

$$\int_0^h X dz = \int_0^h X_0 \exp\left(\frac{-v_n z}{D}\right) dz = \bar{X}h, \quad (3)$$

waar \bar{X} de gemiddelde concentratie van het ^3He in het reservoir voorstelt en h de hoogte van het reservoir. Berekening van de integraal in (3) geeft:

$$\int_0^h X dz = \frac{D}{v_n} (X_0 - X_h),$$

dus geldt:

$$Xh = \left(\frac{D}{v_n}\right) \Delta X, \quad (4)$$

hier is $\Delta X = X_0 - X_h$ het verschil in de concentratie van het ^3He tussen de boven- en de onderzijde van het reservoir. Wij hebben nu het concentratieverschil in de stationnaire toestand uitgedrukt als functie van van de aanvangsconcentratie en de warmtestroom. Zoals wij reeds zagen, geeft een dergelijk concentratieverschil aanleiding tot een temperatuurverschil volgens de vergelijking:

$$- \rho RT \Delta X = f \Delta T. \quad (5)$$

Combinatie van (4) en (5) geeft:

$$\bar{X}h = \left(\frac{D}{v_n}\right) \frac{f \Delta T}{\rho RT}. \quad (6)$$

Deze laatste vergelijking verbindt het temperatuurverschil over het reservoir met de gemiddelde concentratie, maar bevat nog steeds de onbekende v_n . Wanneer echter een hoeveelheid energie, Q , aan He II wordt toegevoegd, geschiedt het warmtetransport door een stroom van 'normale

deeltjes'. Wij kunnen schrijven:

$$Q = O v_n \rho x \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = O v_n f T, \quad (7)$$

hier is O het oppervlak waardoor de warmtestroom plaats vindt, ρ de molaire dichtheid en f de grootte van de fonteindruk per graad temperatuurverschil. Wanneer wij v_n uit (6) en (7) elimineren, krijgen wij:

$$\bar{X} h = D f^2 O \Delta T / (\rho R Q). \quad (8)$$

De warmte weerstand, $R_3 \equiv \Delta T / Q$, wordt gegeven door:

$$R_3 = \left(\frac{R \rho h}{f^2 O} \right) \frac{\bar{X}}{R_3} \quad (9)$$

en de diffusiecoëfficiënt, D , door

$$D = \left(\frac{R \rho h}{f^2 O} \right) \frac{\bar{X}}{R_3}. \quad (10)$$

Wij hebben deze laatste vergelijking gebruikt om de diffusiecoëfficiënt uit onze metingen te berekenen. Voor de waarde van de fonteingrootte, f , werd wederom gebruik gemaakt van de resultaten van Meyer en Mellink (1947).

Men moet echter bedenken, dat het gemeten temperatuurverschil niet gelijk is aan dat over het reservoir alleen, maar ook het verschil tengevolge van de invloed van de capillair bevat. Zoals ik al eerder opmerkte, bestaat er, ook als wij niet stoken, een klein temperatuurverschil t.o.v. het bad als gevolg van het opdrijven van het ^3He in de capillair. De kleine diameter (0.4 mm) en de grote lengte (14 cm) maakten, dat reeds bij een zeer kleine warmtestroom het ^3He grotendeels uit de capillair is verdreven, zodat er een temperatuurverschil over de capillair aanwezig is, dat bepaald wordt door de concentratie aan de onderzijde van het reservoir. Daar deze concentratie bij het stoken afneemt, zal ook het concentratieverschil en dus eveneens het temperatuurverschil over de capillair afnemen. Hierdoor is de gemeten weerstand, die immers gegeven wordt door het totale temperatuurverschil, kleiner dan op grond van (9) zou worden verwacht. Wanneer wij de gemeten weerstand R_3^0 noemen, volgt uit vgl. (2) en (5):

$$R_3 = R_3^0 \left(\frac{\partial}{\partial z} \frac{z}{1 - e^{-z}} \right) \bar{Q}. \quad (11)$$

Ter vereenvoudiging stelden wij hier $z = h v_n/D$, terwijl \bar{Q} de gemiddelde energie voorstelt, waarbij de weerstand wordt bepaald, bovendien moet voor de berekening van \bar{X} ook het uit de capillair opgedreven ^3He in in aanmerking worden genomen*).

Figuur 6, waarin D is uitgezet als functie van de temperatuur, vertoont de verkregen resultaten. Zoals ik al eerder opmerkte naar aanleiding van figuur 5, bleek de warmteweerstand evenredig te zijn met de gemiddelde ^3He -concentratie, zodat de diffusieconstante onafhankelijk wordt van de concentratie en alleen een functie van de temperatuur is.

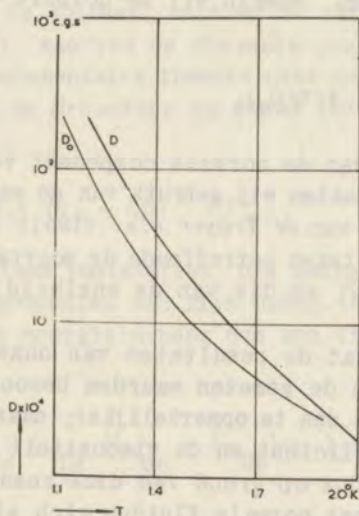


Fig. 6 De diffusiecoëfficiënt, D , als functie van de temperatuur. Ter vergelijking is opgenomen $D_0 = 1.4 \eta/\rho_n$.

Er bestaat voor de diffusiecoëfficiënt in vloeistoffen geen directe theoretische samenhang met andere fysische grootheden, die wij aan de hand van deze resultaten in discussie kunnen brengen. Daar echter de normale component van het He II bij temperaturen voldoende ver beneden het lambda-punt een zeer kleine dichtheid bereikt, kunnen wij proberen het gedrag ervan te beschrijven met behulp van een gasmodel, m.a.w. de diffusie opvatten als die van ^3He in een gas van normale ^4He -atomen. Onder de veronderstelling, dat men te doen heeft met harde elastische bollen, kunnen wij voor het gas van de normale ^4He -atomen de coefficient

*) In onze oorspronkelijke publicatie is bovengenoemde correctie niet aangebracht door een onjuiste interpretatie van het temperatuurverschil over de capillair.

van zelfdiffusie berekenen. Deze is onder de veronderstelling van gelijke botsingsdoorsnede voor ^3He en ^4He practisch gelijk aan die voor de diffusie van ^3He in ^4He . De coëfficiënt van zelfdiffusie is in dit geval gelijk aan:

$$D_0 = 3 A (\eta/\rho), \quad (12)$$

waar η de viscositeit van zulk een verdund gas voorstelt, ρ de dichtheid en A een numerieke factor, die een maat is voor de hardheid en de elasticiteit van de bolvormige moleculen*) Voor heliumgas geldt $A = 0.465$, zodat wij voor het model, waarin wij de normale component als een gas beschouwen, krijgen:

$$D_0 = 1.4(\eta/\rho_n), \quad (13)$$

waar ρ_n de dichtheid van de normale component voorstelt. Voor de berekeningen maakten wij gebruik van de waarden voor de viscositeit uit de resultaten van *de Troyer c.s.* (1951) en van de waarden voor ρ_n berekend uit de resultaten betreffende de soortelijke warmte van He II van *Kramers c.s.* (1952) en die van de snelheid van second sound van *Peshkov* (1946).

Figuur 6 laat zien, dat de resultaten van onze berekeningen van de diffusiecoëfficiënt en de gemeten waarden behoorlijk overeenstemmen. Deze overeenstemming is des te opmerkelijker, daar een dergelijk verband tussen de diffusiecoëfficiënt en de viscositeit kenmerkend is voor de gastoestand. Men zou dus op grond van deze resultaten geneigd zijn te veronderstellen, dat het normale fluidum zich althans formeel als een ideaal gas gedraagt. Een verdergaande interpretatie van het gevonden temperatuurverloop is bij het ontbreken van een moleculaire theorie van He II niet mogelijk.

Er rest mij nog een rechtvaardiging te geven voor de verwaarlozing van de thermodiffusie in de berekeningen. De bestaande temperatuurgradiënt in de ^3He - ^4He mengsels veroorzaakt enige thermodiffusie. Wanneer wij deze in rekening brengen krijgt (1) de gedaante:

$$D \left(\frac{dx}{dz} \right) + D_T X \left(\frac{dT}{dz} \right) = -v_n X, \quad (14)$$

waarin D_T de thermodiffusiecoëfficiënt van het mengsel voorstelt. Oplossen van de vergelijking onder gebruikmaking van (5) geeft:

*) De klassieke behandeling van botsingsprocessen wordt o.a. gegeven door *Chapman, S.* en *Cowling, T.G.*, *The mathematical theory of non-uniform gases*, Cambridge Univ. Press 1939.

$$X \exp\left(\frac{-R\rho T}{f} \frac{D_T}{D} X\right) = A \exp(-v_n z/D). \quad (15)$$

Vergelijking (15) krijgt de gedaante (2) indien

$$\left(\frac{RfT}{f}\right), \left(\frac{D_T}{D}\right)X \ll 1. \quad (16)$$

Aan deze voorwaarde is voldaan, wanneer de verhouding van de diffusie-coëfficiënten (D_T/D), waarvan de dimensie graad $^{-1}$ is, kleiner is dan 10. Op grond van de elementaire theorie over de thermodiffusie in vloeistoffen (*Prigogine, de Brouckere en Amand 1951*) wordt deze verhouding gegeven door:

$$D_T/D = (q_A - q_B) / RT^2, \quad (17)$$

waar de q 's de energieën voorstellen, die nodig zijn om een molecuul van een van de beide componenten van zijn burens te verwijderen. In normale vloeistoffen is deze energie minder dan een tiende van de verdampings-warmte, dus

$$q_{4\text{He}} - q_{3\text{He}} < \frac{1}{10} (L_{4\text{He}} - L_{3\text{He}}) \approx 1 \text{ cal/mol} \quad (18)$$

m. a. w.

$$\frac{D_T}{D} < \frac{1}{RT^2}.$$

Aan voorwaarde (16) is dus voldaan en wij menen dan ook gerechtigd te zijn in onze berekeningen de thermodiffusie te verwaarlozen.

7 Slotbeschouwingen

Daar de warmteweerstand van He II door het toevoegen van ^3He op grond van onze resultaten evenredig blijkt te zijn aan de concentratie, hebben wij op deze wijze de beschikking over een goede methode om deze vanaf ongeveer 5×10^{-5} te bepalen. Met het besproken apparaat was het mogelijk gebruikmakend van een standaardmengsel, concentraties te bepalen met een nauwkeurigheid van ongeveer 5%. De absolute nauwkeurigheid was iets minder. Door enkele wijzigingen in de constructie nl. een groter volume bij een kleiner bodemoppervlak is het op eenvoudige wijze moge-

lijk concentraties tot 10^{-6} , de concentratie van atmosferisch helium, te bepalen. Daar deze laatste concentratie vrij goed vast staat, heeft men op deze wijze ook de beschikking over een vaste standaard.

Ik wil er tenslotte op wijzen, dat bij vrijwel alle experimenten betreffende vloeistofmengsels van ^3He en He II met de eindige warmtegeleiding rekening moet worden gehouden. Dit is vooral van betekenis bij de bepaling van de dampdruk van dergelijke mengsels, daar een deel van de gemeten dampspanningsverhoging het gevolg kan zijn van dit temperatuurverschil.

EEN COMPLETERING VAN DE EXPERIMENTELE GEGEVENS
OVER MENGSELS VAN ^3He EN He II

In dit hoofdstuk wil ik een overzicht geven van de voornaamste experimentele gegevens, waarover wij met betrekking tot de mengsels van ^3He en He II momenteel de beschikking hebben, voorzover deze in de voorafgaande hoofdstukken nog niet zijn behandeld. Het zijn vooral gegevens over mengsels met een aanzienlijk hogere concentratie dan gebruikt zijn bij de eerder in dit proefschrift besproken onderzoeken. Ik beperk mij hierbij tot die experimenten, waarover reeds voldoende details gepubliceerd zijn.

Men kan de nu volgende gegevens in drie groepen onderbrengen naargelang zij betrekking hebben op:

het vloeistof-damp evenwicht, de verschuiving van het lambdapunt en de voortplantingssnelheid van second sound.

Ik zal de verschillende experimenten alleen in grote trekken behandelen en verwijs voor vollediger gegevens naar de oorspronkelijke publicaties.

1. Het vloeistof-damp evenwicht

Naast een serie metingen met een concentratie van 20 en 25% door *Weinstock, Osborne en Abraham* (1950), een tamelijk onnauwkeurige bepaling bij 1% door *Daunt en Heer* (1951) en een onderzoek aan een mengsel met een concentratie variërend tussen 0.1 en 2% door *Eselsohn en Lazarev* (1950a), waarover mij echter te weinig experimentele details bekend zijn, werden de experimenten over het vloeistof-damp evenwicht vooral verricht door *Sommers* (1952). Deze had nl. de beschikking over een voldoende grote hoeveelheid zuiver ^3He om ook bij hoge concentraties metingen te kunnen verrichten.

Behalve de reeds eerder behandelde methoden, zie hoofdstuk 3, voor het bepalen van het evenwichtsdiagram van een binair mengsel, die berusten op het analyseren van een afgenomen monster of op het meten van de dampdruk en de toepassing van een massabalans, is er nog een derde weg, die kan worden ingeslagen. Wij bezien daartoe een P, X diagram van een binair mengsel (fig. 1).

Wanneer wij uitgaande van een mengsel met een bepaalde samenstelling, aangegeven door een punt *A* op de horizontale as, de druk verhogen, treedt er bij een zekere waarde condensatie op, punt *B* van de figuur. De vloeistof heeft weliswaar de samenstelling aangegeven door punt *C*, maar

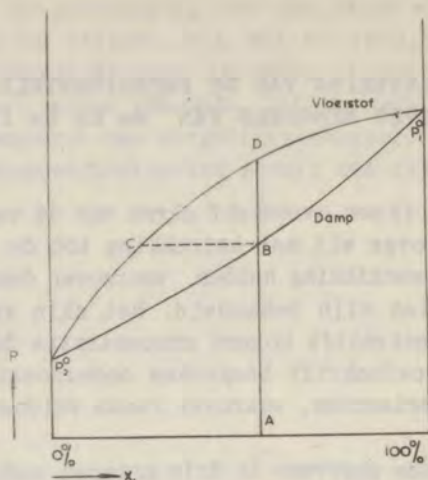


Fig. 1 Het P, X diagram van een binair mengsel.

door het vormen van de eerste druppel vloeistof wordt de concentratie van het gas nog niet noemenswaardig beïnvloed. Op deze wijze kunnen wij uitgaande van mengsels met verschillende concentraties de dampdruk van de evenwichtslus bepalen.

Experimenteel verloopt de proef als volgt: In een klein reservoir, dat zich op de temperatuur bevindt, waarbij men het evenwichtsdiagram wil bepalen, worden met behulp van een Toeplerpomp bekende hoeveelheden van een gasmengsel gebracht. De druk, waarbij condensatie optreedt, het zg. dauwpunt, wordt gevonden uit de knik, die hierbij verschijnt in de grafiek van de druk p -functie van de toegevoerde hoeveelheid gas. Zolang men ver genoeg van de kritische druk van beide componenten verwijderd is, is deze knik scherp en kan het dauwpunt goed worden gelocaliseerd. Wanneer men steeds meer gas aan het reservoir blijft toevoegen, zal het op een gegeven moment geheel met vloeistof gevuld zijn, het punt D in de grafiek. De hoeveelheid ^3He , die zich in dampvorm bevindt, kan nu worden verwaarloosd, zodat de vloeistofconcentratie gelijk wordt aan die van het uitgangsmengsel.

Op deze wijze kan de vloeistofdruk van het evenwichtsdiagram worden bepaald.

Werkend volgens dit principe verrichtte Sommers (1952) metingen aan ^3He - ^4He mengsels met concentraties, die voor de dampdruk variëerden van 5 tot 13 en van 40 tot 100% en voor de vloeistofdruk van 0.5 tot 13%.

Bij het meten van de dampdruk traden geen moeilijkheden op. Het dauwpunt

bleek steeds goed gelocaliseerd te kunnen worden, hoewel bij hogere temperaturen en drukken, dit laatste vooral bij de hogere concentraties, een merkbare kromming in de isotherm optrad als gevolg van de afwijkingen van de wet van *Boyle*, die het gas daar vertoont.

Bij het bepalen van de vloeistoftak trad echter een storing op, die niet verklaard wordt. Het reservoir, waarin het mengsel gecondenseerd werd, was door middel van een capillair verbonden met de meetopstelling buiten de cryostaat. Om de schadelijke ruimte, die hier het gevolg van was, te beperken bestond het ondereind uit een roestvrij stalen capillair met een inwendige diameter van ongeveer 1 mm. Wanneer het reservoir met ^4He gevuld was, bleek er een meetbaar drukverschil op te treden t.o.v. het omringende heliumbad; dit drukverschil bedroeg bij de laagste temperatuur, 1.28°K , ongeveer 0.3 mm Hg, nam bij toenemende temperatuur snel af en kon boven 1.5°K verwaarloosd worden. Dit verschijnsel kan quantitatief niet verklaard worden door een thermomoleculair drukverschil, terwijl ook het drukverschil berekend met de wet van *Poiseulle* voor het terugstromende gas van de verdampende heliumfilm een te kleine waarde geeft. Een poging het verschijnsel te interpreteren als een gevolg van het feit, dat de temperatuur binnen het reservoir hoger is dan van het omringende heliumbad door de afgifte van de condensatiewarmte van de zo juist genoemde gasstroom, mislukt eveneens, daar een vergroting van het oppervlak van het reservoir met een factor zes, waardoor dus het warmtecontact met het bad aanzienlijk verbeterd werd, geen invloed had op het gemeten drukverschil. Een vergroting van de diameter van de capillair, waardoor het filmtransport toenam, bleek als resultaat te hebben, dat het drukverschil afnam.

Metingen van de dampdruk van zuiver ^3He gaven een goede aansluiting aan de resultaten van *Abraham, Osborne* en *Weinstock* (1950), mits werd aangenomen, dat de temperatuur van het reservoir gelijk is aan die van het omringende heliumbad, en het bij ^4He gevonden drukverschil in mindering werd gebracht. Ook de dampdrukken van de mengsels werden daarom door *Sommers* op deze wijze gecorrigeerd.

Ons inziens kan dit drukverschil geweten worden aan het optreden van trillingen van de gaskolom in de capillair; kwalitatief kunnen op deze wijze de gevonden resultaten bij de verschillende wijzigingen in de opstelling worden begrepen.

Een dergelijke trilling wordt nl., zoals wij bij verschillende experimenten hebben ervaren, begunstigd door een goed warmtecontact van de vloeistof in het reservoir, waarin de capillair uitloopt, met het bad. Men moet hierbij bedenken, dat de trilling door de aanwezigheid van de vloeistof gedempt wordt. De demping vindt zijn oorzaak in de toename van de dampspanning van deze vloeistof tengevolge van de temperatuuroptoe name, die optreedt, wanneer gedurende een halve periode van de trilling een weinig gas aan het vloeistofoppervlak condenseert; gedurende de andere helft van de periode treedt een demping op tengevolge van het omgekeerde

effect. Deze demping wordt kleiner naarmate de warmtecapaciteit van het reservoir groter of het warmtecontact met het bad beter is, omdat in die zelfde mate de temperatuurvariaties van het vloeistofoppervlak en dus de variaties in de dampspanning afnemen.

Hierdoor is het mogelijk het resultaat van *Sommers* te verklaren, dat een vergroting van het oppervlak geen noemenswaardig effect had. Weliswaar zou het temperatuurverschil kleiner moeten worden door het betere warmtecontact met het bad, maar deze afname werd gecompenseerd door een toename van de intensiteit van de trilling tengevolge van de verminderde demping. De afname van het drukverschil bij vergroting van de doorsnede van de capillair kan begrepen worden, wanneer men bedenkt, dat de trilling zijn energie aan de warmte-uitwisseling met de wand ontleent. De intensiteit zal dus sterk beïnvloed worden door het per eenheidsmassa van het gas beschikbare wandoppervlak. Anderzijds zal de trilling bij afnemende diameter sterker gedempt worden door viscositeitseffecten. De samenwerking van beide factoren zal een optimale waarde voor de diameter bepalen, hetgeen in overeenstemming is met de ervaring, dat in zeer wijde en zeer nauwe buizen geen trillingen optreden. Het geheel wordt nog gecompliceerd door het optreden van de warmtegeleiding van het gas. In de opstelling van *Sommers* is er bovendien nog een andere oorzaak aanwezig voor een afnemende intensiteit bij toenemende diameter: bij een grotere diameter zal nl. per periode meer gas aan het oppervlak condenseren en dus de demping toenemen.

Zoals bekend is de warmtegeleiding van ^3He - He II mengsels aanzienlijk slechter dan die van zuiver He II , terwijl de soortelijke warmte groter is. Het is daarom moeilijk een uitspraak te doen over het gedrag van de trilling, wanneer het reservoir met een mengsel gevuld is.

Een en ander maakt de door *Sommers* aangebrachte correctie nogal dubieus. Zijn argument over een betere aansluiting bij de metingen van *Abraham c.s.* is niet sterk, daar ook deze onderzoekers met analoge moeilijkheden te kampen hadden en bovendien genoemde correctie van ondergeschikt belang is voor het verkrijgen van een aansluiting.

Door *Sommers* werd verder nagegaan of de verdamping van de film en de gasstroom, die hier het gevolg van was, invloed had op de resultaten. Hiertoe bracht hij tussen het reservoir en de vulcapillair een kraantje aan, waarmee hij de filmkruip tot openige procenten van de oorspronkelijke waarde kon reduceren.

Met behulp van een op het reservoir aangebrachte Bourdonmanometer kon de invloed van openen en sluiten van het kraantje op de dampdruk worden nagegaan. De variatie in de dampdruk bleek van de orde van enige honderdsten van een millimeter te zijn, welk verschil voor metingen met concentraties van 2% en hoger zeker te verwaarlozen was.

Hierbij dient echter te worden opgemerkt, dat deze metingen werden verricht aan mengsels met een vloeistofconcentratie van 3.4%. Het is evenwel de vraag of bij een dergelijke ^3He -concentratie de filmkruip nog zijn normale

waarde heeft. Wij hebben op grond van onze experimenten de indruk, dat het filmtransport bij toenemende concentratie afneemt. Men mag daarom deze resultaten niet zonder meer extrapoleren naar lagere concentraties. Daar wij het vermoeden hadden, dat vooral bij dergelijke mengsels een kleine warmtestroom nog een belangrijke storing voor de experimenten van *Sommers* zou kunnen betekenen, onderwierpen wij de door hem verkregen resultaten aan een nader onderzoek. Hiertoe maakten wij een grafiek van de grootheid C_V/C_L als functie van de vloeistofconcentratie bij verschillende temperaturen: figuur 2.

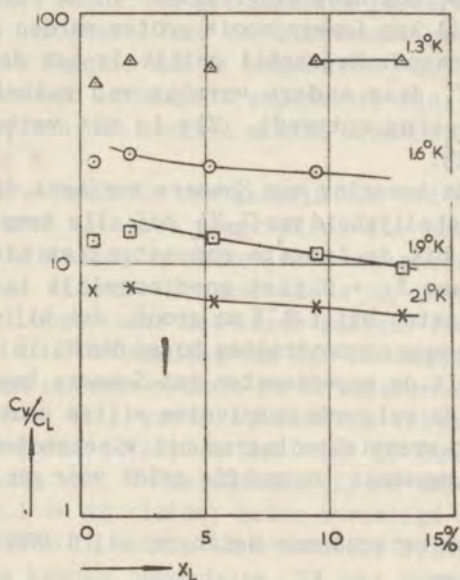


Fig. 2 C_V/C_L als functie van de vloeistofconcentratie, X_L , bij verschillende temperaturen.

Wanneer men deze figuur beziet, valt onmiddellijk op, dat de waarden van C_V/C_L voor het mengsel met een vloeistofconcentratie van 0.58% systematisch lager liggen, dan op grond van een extrapolatie uit de waarden bij hogere concentraties verwacht zou worden. Deze afwijking blijkt bovendien steeds groter te zijn dan de door *Sommers* aangegeven meetnauwkeurigheid. Een verdere analyse van de meetpunten van de vloeistof en de dampdruk verschaftte geen nadere gegevens, zodat op grond van de meetpunten geen uitspraak kan worden gedaan of deze systematische afwijking zijn oorzaak vindt in de vloeistof, dan wel de dampdruk van het evenwichtsdiagram. Toch is een dergelijk effect zeer waarschijnlijk niet reëel maar te

wijten aan een systematische fout bij het bepalen van de vloeistoftak: nl. een verlaging van de concentratie aan het vloeistofoppervlak ten gevolge van een kleine warmtestroom. Daar de vloeistof bij deze metingen steeds enige cm's in de nauwe vulcapillair stond, is reeds een tamelijk kleine warmtestroom voldoende om een aanzienlijke concentratie verschuiving teweeg te brengen. Het is eveneens zeer de vraag in hoeverre de metingen bij 1.98% betrouwbaar zijn, want pas bij hogere concentraties kan men zich beroepen op de metingen met de Bourdonmanometer, waarover ik reeds gesproken heb.

De grootst mogelijke concentratieverschuiving is moeilijk te schatten, daar het niet bekend is, hoe hoog de vloeistof in de vulcapillair stond. Het concentratieverschil kan immers nooit groter worden dan dat, waarbij het corresponderende dampdrukverschil gelijk is aan de hydrostatische druk van de vloeistof, daar anders vorming van gasbellen en daarmee gepaard gaande doorroering optreedt. Zie in dit verband 5,5 laatste alinea en *Daunt* (1952).

In tegenstelling tot de bewering van *Sommers* vertoont fig. 2 een duidelijke concentratieafhankelijkheid van C_V/C_L bij alle temperaturen. Helaas zijn de experimenten bij de laagste concentraties niet betrouwbaar, zodat extrapolatie naar $X_L = 0$ niet goed mogelijk is. Bovendien is de spreiding in de resultaten bij 1.3°K zo groot, dat bij deze temperatuur behoudens de resultaten voor concentraties hoger dan 5% in het geheel geen betrouwbare gegevens uit de experimenten van *Sommers* beschikbaar zijn. Resumerend zou ik tot de volgende conclusies willen komen:

1. De metingen van het evenwichtsdiagram bij vloeistofconcentraties van 0.58% zijn niet betrouwbaar; hetzelfde geldt voor de metingen beneden 1.4°K.
2. De resultaten van bovengenoemde metingen bij 1.98% moeten met veel reserve worden gezien.
3. De waarde van C_V/C_L is in het gebied beneden 5% sterk concentratieafhankelijk; extrapolatie naar $X_L = 0$ is echter niet mogelijk.

Tot slot nog een enkele opmerking over de door *Sommers* verwaarloosde thermodiffusie. Deze kan een rol spelen in zijn metingen van de dampdruk van het evenwichtsdiagram. Door het gebruik van nauwe toevoerleidingen, waar het gas bovendien voortdurend in beweging is, is het echter wel waarschijnlijk, dat de thermodiffusie grotendeels verwaarloosd kan worden. Een definitieve uitspraak is moeilijk te geven, daar niet alle experimentele omstandigheden voldoende bekend zijn.

2. De verschuiving van het lambdapunt

Onder invloed van de aanwezigheid van ^3He blijkt het lambdapunt naar lagere temperaturen te zijn verschoven, zoals het eerst door *Abraham, Weinstock en Osborne* (1949) voor mengsels variërend in concentratie van

2 tot 25% werd aangetoond. Analoge onderzoeken werden verricht door *Eselsohn* en *Lazarev* (1950b) voor een mengsel met een concentratie van ongeveer 1.5% en door *Daunt* en *Heer* (1950) voor mengsels met hogere concentraties: 60 tot 90%.

Om het lambdapunt te localiseren maakten *Abraham* en medewerkers gebruik van een zg. superlek, dat verkregen werd door een platinadraad in een glazen capillair in te smelten. Door het verschil in uitzettingscoëfficiënt van het glas en het platina ontstaat op deze wijze bij lage temperaturen een nauw ringvormig kanaal, dat vrijwel geen gas doorlaat, maar geen belemmering oplevert voor de filmkruip. Een reservoir met het te onderzoeken mengsel stond via dit superlek in verbinding met een glazen ballon buiten de cryostaat. Door de druktoename per tijdseenheid in deze ballon temeten als functie van de temperatuur van het mengsel kon worden nagegaan, wanneer het lambdapunt gepasseerd was. Op deze wijze kon de lambdatemperatuur van het mengsel worden bepaald met een nauwkeurigheid van ongeveer 0.05°K .

Eselsohn en *Lazarev* maakten ook gebruik van het optreden van de film. Hun toestel bestond uit twee reservoirs, die via een nauwe capillair met elkaar in verbinding stonden. Het ene reservoir was iets hoger opgesteld dan het andere. Zij bepaalden de temperatuur, waarbij de vloeistof van het hoger naar het lager gelegen reservoir begon over te lopen. De precisie in de bepaling van het lambdapunt was hierbij ongeveer 0.02°K . Een bezwaar van deze methode is de onzekerheid in de concentratie als gevolg van het vrij grote schadelijk volume. Zij bepaalden de concentratie door aan te nemen, dat voor de dampspanning de wet van *Henry-Raoult* geldig was, welke aanname zij in experimenten met concentraties tussen 0.1 en 2% (1950a) later bevestigd vonden. Het betrokken artikel geeft echter te weinig experimentele details om de merites van dit onderzoek te kunnen beoordelen. Ik zal daarom met het oog op de andere gegevens over de dampspanning van mengsels aan deze resultaten een geringer gewicht toekennen.

Daunt en *Heer* verrichtten metingen aan mengsels met aanzienlijk hogere concentraties, waarbij het lambdapunt tot beneden 1°K verschoven bleek te zijn. Voor het mengsel met de hoogste concentratie was de lambdatemperatuur 0.38°K . Deze temperaturen werden bereikt door gebruik te maken van de adiabatische demagnetisatie van een paramagnetisch zout. Het lambdapunt werd gevonden door de opwarmingskurve van het reservoir na de demagnetisatie te bepalen. Bij het passeren van het lambdapunt neemt de opwarming plotseling af als gevolg van het verdwijnen van het extra warmtelek in He II, dat door het terugstromende gas van de verdampende film veroorzaakt wordt.

3. De voortplantingssnelheid van second sound

Op dit gebied werden metingen verricht door *Lynton en Fairbank* (1950) met ^3He -concentraties beneden 1% en onlangs door *Osborne en Pellam* (1953) aan een mengsel met een concentratie van 4%.

Een moeilijkheid bij deze metingen is, dat er slechts een zeer geringe warmtestroom mag worden gebruikt, daar anders aanzienlijke concentratieverschuivingen in het mengsel optreden.

De eerst genoemde auteurs maakten gebruik van een pulsmethode, waarbij de tijd werd bepaald, die een warmtepuls nodig heeft om de afstand tussen zender en ontvanger te doorlopen. Als verwarmingselement en als thermometer gebruikten zij koolweerstand. Door het gebruiken van warmtepulsen kon de warmtestroom tot een minimum worden beperkt. Zij vonden een sterke toename van de voortplantingssnelheid van second sound als gevolg van de aanwezigheid van ^3He , welk verschil met afnemende temperatuur groter werd.

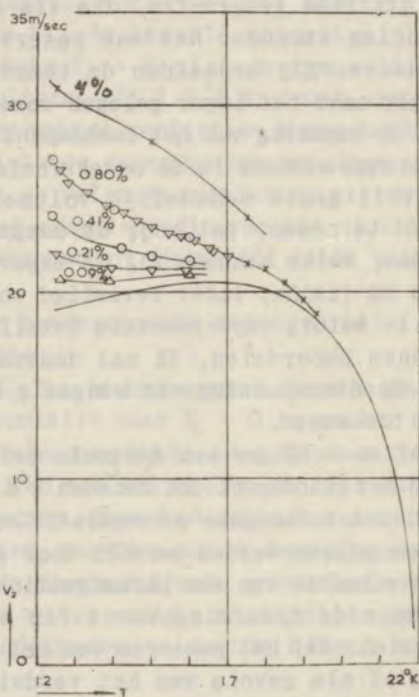


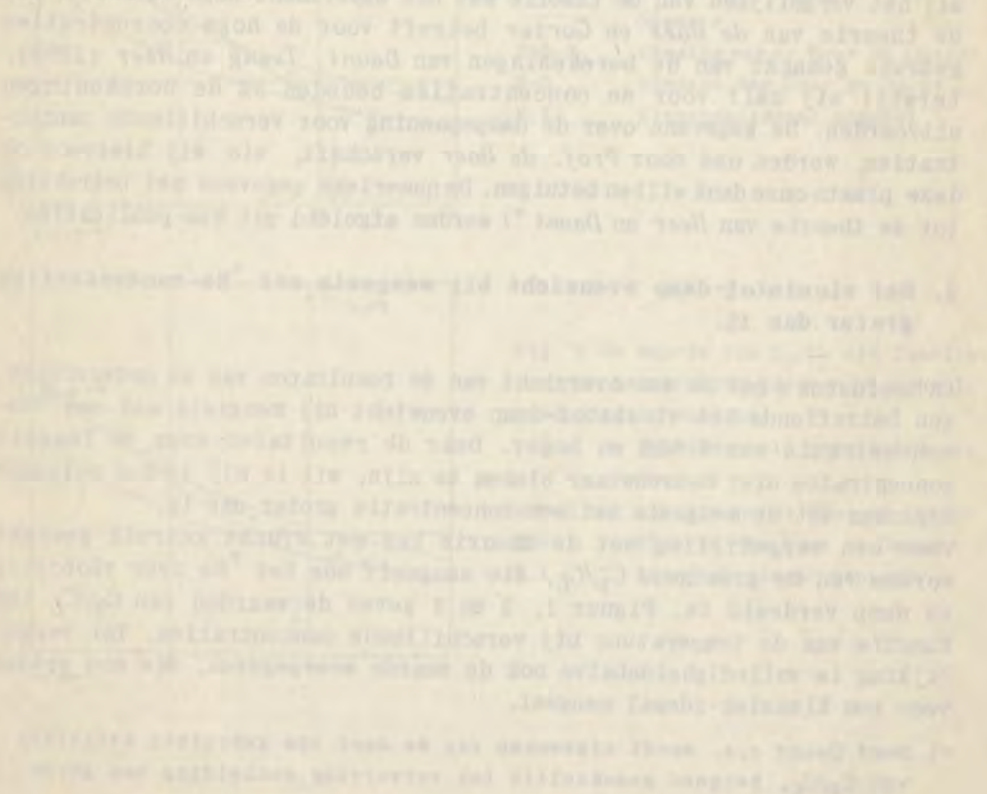
Fig. 3 De voortplantingssnelheid van second sound als functie van de temperatuur bij verschillende ^3He -concentraties.

0.80, 0.41, 0.21 en 0.09% : *Lynton en Fairbank*
4% : *Osborne en Pellam*

Osborne en Pellam maakten gebruik van de zg. *Rayleigh*-schijf: dit is een dun cirkelvormig plaatje met een spiegelend oppervlak. Het is aan een torsiedraad in de vloeistof opgehangen onder een hoek van 45° met de voortplantingssnelheid van het te detecteren second sound. Door Pellam en Morse (1950) werd aangetoond, dat de warmtegolf op een dergelijk plaatje een koppel uitoefent, dat het loodrecht op de voortplantingsrichting tracht te plaatsen, zoals dat ook bij normaal geluid het geval is. Men wekt nu in een holte staande golven op. Door de uitslag van het plaatje, dat in het midden van deze holte is opgesteld waar te nemen bij veranderende frequentie kan die, waarbij resonantie optreedt, worden bepaald en hieruit de voortplantingssnelheid worden afgeleid.

Deze metingen werden verricht tot een temperatuur van 0.9°K . De resultaten waren kwalitatief in overeenstemming met die van Lynton en Fairbank bij lagere concentraties. Bovendien bleek het richtende koppel met dalende temperatuur af te nemen tot op enige procenten van de overeenkomstige waarde bij zuiver ^4He . Om bij dit kleine koppel toch een redelijke nauwkeurigheid te bereiken onderbraken zij het opwekken van een second sound in een frequentie, die overeenkwam met de eigenfrequentie van het detectorplaatje. Op deze wijze werd het richtend effect vergroot.

Figuur 3 vertoont de resultaten van de verschillende auteurs als functie van de temperatuur.



EEN VERGELIJKING VAN HET EXPERIMENT MET DE THEORIE

In dit hoofdstuk wil ik de experimentele gegevens, die in hoofdstuk 6 werden samengebracht, vergelijken met de uitspraken van de twee belangrijkste theorieën nl. de thermodynamische theorie van *de Boer* en *Gorter*, die ik in hoofdstuk 3 uitvoerig besprak en die gebaseerd is op de aanname, dat ^3He een ideaal mengsel vormt met het normale fluidum, en de moleculaire theorie van *Heer* en *Daunt*, waarvan ik eveneens in hoofdstuk 3 een overzicht gaf en die gebaseerd is op de interpretatie van het lambdapunt in ^4He als een gevolg van de *Bose-Einstein* condensatie.

In dezelfde volgorde als dit in het voorgaande hoofdstuk geschiedde, wil ik achtereenvolgens beschouwen het vloeistof-damp evenwicht, de verschuiving van het lambdapunt en de voortplantingssnelheid van second sound. Tot besluit van dit proefschrift zal ik in grote trekken weergeven, hoe wij ons de toekomstige ontwikkeling van het experimentele onderzoek in Leiden voorstellen.

Bij het vergelijken van de theorie met het experiment werd voorzover het de theorie van *de Boer* en *Gorter* betreft voor de hoge concentraties gebruik gemaakt van de berekeningen van *Daunt*, *Tseng* en *Heer* (1952), terwijl wij zelf voor de concentraties beneden 5% de berekeningen uitvoerden. De gegevens over de dampspanning voor verschillende concentraties, werden ons door *Prof. de Boer* verschaft, wie wij hiervoor op deze plaats onze dank willen betuigen. De numerieke gegevens met betrekking tot de theorie van *Heer* en *Daunt* *) werden afgeleid uit hun publicaties.

1. Het vloeistof-damp evenwicht bij mengsels met ^3He -concentraties groter dan 1%.

In hoofdstuk 6 gaf ik een overzicht van de resultaten van de onderzoekingen betreffende het vloeistof-damp evenwicht bij mengsels met een ^3He -concentratie van 0.58% en hoger. Daar de resultaten voor de laagste concentratie niet betrouwbaar bleken te zijn, wil ik mij in het volgende beperken tot de mengsels met een concentratie groter dan 1%.

Voor een vergelijking met de theorie kan met vrucht gebruik gemaakt worden van de grootheid C_V/C_L , die aangeeft hoe het ^3He over vloeistof en damp verdeeld is. Figuur 1, 2 en 3 geven de waarden van C_V/C_L als functie van de temperatuur bij verschillende concentraties. Ter vergelijking is volledigheidshalve ook de waarde weergegeven, die zou gelden voor een klassiek-ideaal mengsel.

*) Door *Daunt* c. s. wordt afgeweken van de door ons gebruikte definitie van C_V/C_L , hetgeen gemakkelijk tot verwarring aanleiding kan geven.

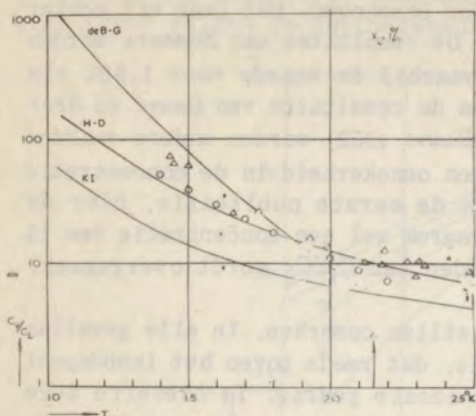


Fig. 1 De waarde van C_V/C_L als functie van de temperatuur bij een vloeistofconcentratie van 1%.

- experimentele resultaten van Sommers
- △ experimentele resultaten van Daunt en Heer

deB-G theorie van de Boer en Gorter
 H-D theorie van Heer en Daunt
 K.I. klassiek-ideaal mengsel

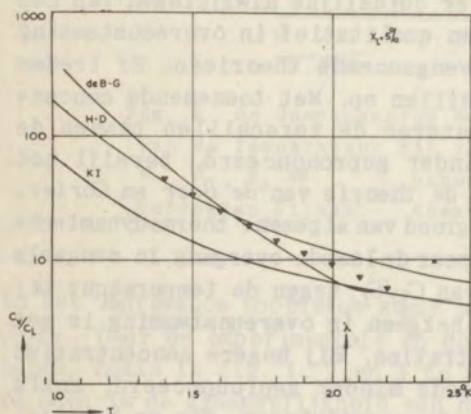


Fig. 2 De waarde van C_V/C_L als functie van de temperatuur bij een vloeistofconcentratie van 5%.

- △ experimentele resultaten van Sommers

deB-G theorie van de Boer en Gorter
 H-D theorie van Heer en Daunt
 K.I. klassiek-ideaal mengsel

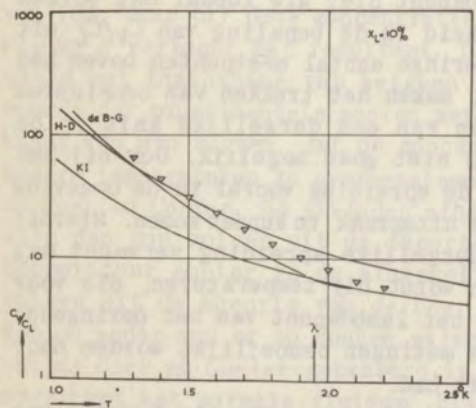


Fig. 3 De waarde van C_V/C_L als functie van de temperatuur bij een vloeistofconcentratie van 10%.

- △ experimentele resultaten van Sommers

deB-G theorie van de Boer en Gorter
 H-D theorie van Heer en Daunt
 K.I. klassiek-ideaal mengsel

Figuur 1 dient met veel reserve te worden beschouwd. Het leek mij echter interessant deze figuur ook op te nemen. De resultaten van *Sommers* werden hierbij geëxtrapoleerd naar $X_L = 1\%$, waarbij de waarde voor 1.98% als juist werd aangehouden. Bovendien werden de resultaten van *Daunt* en *Heer* (1952) opgenomen. In een later artikel (*Daunt* 1952) worden andere waarden voor C_V/C_L aangegeven. Vermoedelijk is een onzekerheid in de concentratie van het gebruikte mengsel, vermeld in de eerste publicatie, hier de oorzaak van. Een nadere argumentatie, waarom wel een concentratie van 1% wordt aangehouden maar op andere waarden van C_V/C_L wordt overgegaan, ontbreekt echter.

Bij de figuren zou ik nog het volgende willen opmerken. In alle gevallen zijn eraanwijzingen, dat het mogelijk is, dat reeds boven het lambda-punt afwijkingen optreden van het klassiek-ideale gedrag. In hoeverre deze afwijkingen met het lambda-verschijnsel samenhangen is echter moeilijk te zeggen. Beneden het lambda-punt treden er duidelijke afwijkingen van het klassiek-ideale gedrag op. Deze blijken kwalitatief in overeenstemming te zijn met de voorspellingen van bovengenoemde theorieën. Er treden echter kwantitatief belangrijke verschillen op. Met toenemende concentratie worden bij de laagste temperaturen de verschillen tussen de resultaten van de beide theorieën minder geprononceerd, terwijl het experiment iets beter overeenstemt met de theorie van *de Boer* en *Gorter*. Zoals ik reeds vermeldde (3,6), moet op grond van algemene thermodynamische beschouwingen worden verwacht, dat, wanneer de lambda-overgang in mengsels van de tweede orde blijft, de kromme van C_V/C_L tegen de temperatuur bij het lambda-punt een knik zal vertonen; hetgeen in overeenstemming is met onze resultaten voor zeer lage concentraties. Bij hogere concentraties wordt een dergelijke knik echter steeds minder geprononceerd, zoals duidelijk te zien is in figuur 2 en 3. De aanwijzingen, die er bestaan, dat het mengsel reeds boven het lambda-punt niet als ideaal mag worden beschouwd enerzijds, de onnauwkeurigheid in de bepaling van C_V/C_L uit twee onafhankelijke metingen en het geringe aantal meetpunten boven het lambda-punt van het mengsel anderzijds, maken het trekken van conclusies betreffende het al dan niet optreden van een dergelijke knik in de experimentele krommen van fig. 2 en 3 niet goed mogelijk. Ook bij het mengsel met een concentratie van 1% is de spreiding vooral in de omgeving van het lambda-punt te groot om tot een uitspraak te kunnen komen. Hierbij dient te worden opgemerkt, dat een dergelijke spreiding verwacht mag worden, daar er boven de knik gemeten wordt bij temperaturen, die voor het overgrote deel gelegen zijn boven het lambda-punt van het omringende heliumbad en zoals bekend bij He I de metingen bemoeilijkt worden door onzekerheden in de temperatuur van het bad.

Het is interessant ook het verloop van de dampspanning als functie van de temperatuur voor de verschillende mengsels nader te bezien. Figuur 4 geeft hiervan een overzicht. Wij zien, hoe ook hier een kwalitatieve overeenstemming bestaat, terwijl belangrijke kwantitatieve verschillen

optreden. Een knik in de dampspanningskromme bij het lambdapunt valt hier zeker buiten de meetnauwkeurigheid.

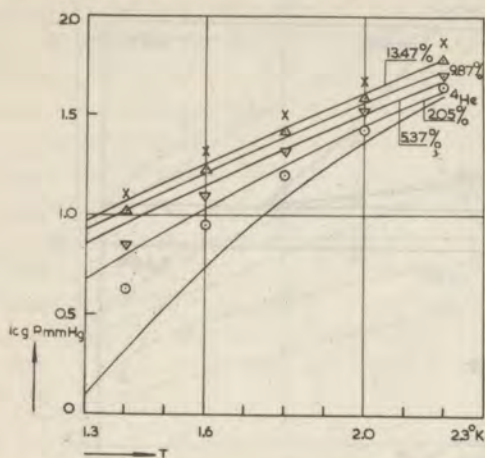


Fig. 4 De dampspanning boven een mengsel als functie van de temperatuur bij verschillende concentraties.
 x, Δ, ▽, ○ experimentele resultaten van Sommers
 Getrokken lijnen: theorie van de Boer en Gorter

In het voorgaande hoofdstuk zagen wij de concentratieafhankelijkheid van C_V/C_L . Daar de experimentele en de theoretische waarden nog al uiteenlopen, zoals in fig. 1, 2 en 3 te zien is, en het er ons hier alleen om te doen is de afhankelijkheid van de concentratie na te gaan, hebben wij gemakshalve steeds genormeerd op de waarde bij een vloeistofconcentratie van 10%, daar bij deze concentratie de metingen het betrouwbaarst leken. Figuur 5 vertoont het resultaat. Deze figuur kan slechts worden beoordeeld met inachtnaam van hetgeen in het voorgaande hoofdstuk over de waarde der experimentele punten werd betoogd. Rekeninghoudend met een en ander kan men zeggen, dat de concentratie-afhankelijkheid van C_V/C_L bij hogere temperaturen in overeenstemming blijkt te zijn met de theorie van de Boer en Gorter. De gevonden afhankelijkheid blijkt steeds sterker te zijn dan zou volgen uit de theorie van Heer en Daunt. Bij de laagste temperatuur echter is de afhankelijkheid aanzienlijk zwakker dan zou volgen uit de theorie van de Boer en Gorter.

Een en ander zou er op kunnen wijzen, dat de aanname, waarop de theorie van de Boer en Gorter gebaseerd is, dat nl. het ^3He een ideaal mengsel vormt met het normale fluidum, bij deze temperaturen en concentraties niet meer opgaat. De afwezigheid van nauwkeurige experimenten in dit gebied - ook onze metingen bij deze temperaturen zijn niet nauwkeurig genoeg - is een ernstige handicap voor een definitieve uitspraak.

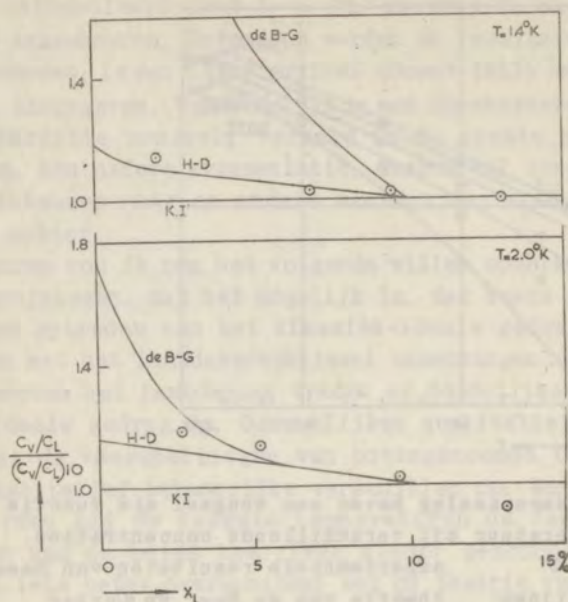


Fig. 5 De waarde van C_V/C_L gedeeld door de waarde bij 10% als functie van de concentratie bij twee temperaturen.

- ⊙ experimentele resultaten van *Sommers*
- de B-G theorie van *de Boer* en *Gorter*
- H-D theorie van *Heer* en *Daunt*
- K.I. klassiek-ideaal mengsel

Volledigheidshalve volgt hier nog de afhankelijkheid van de dampspanning van de ^3He -concentratie bij verschillende temperaturen (figuur 6). De dampspanning blijkt bij de hogere concentraties sterker concentratieafhankelijk te zijn dan zou volgen uit de theorie van *de Boer* en *Gorter*. Over het al dan niet optreden van een knik bij het lambdapunt valt om boven reeds genoemde redenen weinig te zeggen.

Tot slot wil ik nog enige opmerkingen maken over een tweetal manieren, waarop de theorie van *de Boer* en *Gorter* te verbeteren is. Allereerst kan men het niet ideaal zijn der dampfase in rekening brengen. Door *Kilpatrick* (1950) werd de invloed van de tweede viriaal coëfficiënt berekend voor een mengsel met een ^3He -concentratie van 1%. Het resultaat van zijn berekeningen is, dat de waarden van P_3 en van C_V/C_L afnemen, terwijl de waarde van P_4 toeneemt, hoewel aanzienlijk minder dan de variatie in P_3 . Beneden het lambdapunt bedraagt de correctie op C_V/C_L

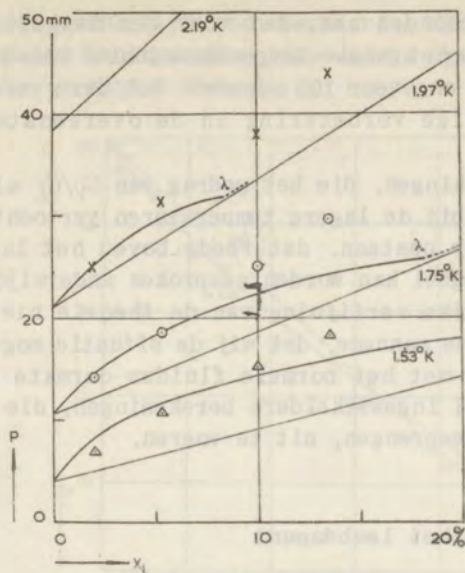


Fig. 6 De dampspanning boven een mengsel als functie van de concentratie bij verschillende temperaturen.

Δ, O, X experimentele resultaten van Sommers
 de B-G theorie van de Boer en Gorter
 K.I klassiek-ideaal mengsel

echter nooit meer dan 10%. Analoge berekeningen werden door ons verricht voor een concentratie van 10% met vrijwel het zelfde resultaat, zodat dus geen noemenswaardige verbetering in de concentratie-afhankelijkheid van C_V/C_L wordt bereikt.

Vervolgens kan men ook de vorm van de Gibbs-functie van He II nader bezien, daar deze functie nog tamelijk willekeurig is gekozen. Door de Boer (1949) werd bijv. een iets andere gedaante voorgesteld, waarbij het gedrag van de entropie van He I in rekening wordt gebracht. De entropie van He I blijkt nl. ongeveer evenredig te zijn met de temperatuur. Hij gaf de Gibbs-functie de volgende gedaante:

$$G_4 = -E_0 (1 - x^{7/6}) - 1/2(S_\lambda/T_\lambda)x^{5/6}T^2 .$$

De term kwadratisch in T brengt het bovengenoemde gedrag van He I, waar immers geldt $x = 1$, in rekening. Een dergelijke Gibbs-functie geeft iets grotere waarden voor x als functie van X . Berekeningen, die door

ons werden verricht, toonden aan, dat voor een mengsel met een ^3He -concentratie van 1% over het gehele temperatuurgebied beneden het lambda-punt de waarde C_V/C_L met ongeveer 10% afneemt. Ook deze verandering geeft dus geen noemenswaardige verbetering in de overeenstemming tussen experiment en theorie.

De tamelijk grote afwijkingen, die het gedrag van C_V/C_L als functie van de concentratie vooral bij de lagere temperaturen vertoont enerzijds en de aanwijzingen, die er bestaan, dat reeds boven het lambda-punt niet meer van een ideaal mengsel kan worden gesproken anderzijds, rechtvaardigen m.i. een dergelijke verfijning van de theorie niet. Vooral bij lagere temperaturen is de aanname, dat wij de situatie mogen beschrijven als een ideale menging met het normale fluidum dermate grof, dat het weinig zin heeft de veel ingewikkeldere berekeningen, die bovengenoemde verfijningen met zich meebrengen, uit te voeren.

2. De verschuiving van het lambda-punt

Figuur 7 geeft een overzicht betreffende de verschuiving van het lambda-punt als functie van de ^3He -concentratie. Wij zien, hoe de overeenstemming van de experimentele gegevens met de theorie van *de Boer* en *Gorter* zeer bevredigend is te noemen. De afwijkingen, die bij concentraties van 40% en hoger optreden, behoeven geen verwondering te wekken, wanneer men bedenkt, dat bij een dergelijke hoge concentratie het lambda-punt tot beneden 1°K is verschoven, waar de temperatuurbevestiging minder nauwkeurig is. Bovendien is - afgezien nog van de kwestie in hoeverre een dergelijk mengsel als ideaal mag worden beschouwd - het de vraag of de gedaante, die door *Gorter* voor de *Gibbs*-functie van *He II* werd gegeven, in dit temperatuurgebied nog enige betekenis heeft, daar *He II* hier het karakter van een phonogas gaat vertonen. Volledigheidshalve kan ik nog opmerken, dat *Daunt* met de bovengenoemde *Gibbs*-functie van *de Boer* berekeningen heeft uitgevoerd voor de verschuiving van het lambda-punt. Hij verkreeg op deze wijze een iets betere aansluiting voor de hogere concentraties, maar dit resultaat kan ook wel toevallig zijn.

De overeenstemming met de theorie van *Heer* en *Daunt* is minder goed. Dit is begrijpelijk, daar zij zich baseerden op een theoretische berekening van het lambda-punt, zoals dit op zou treden in een ideaal *Bose-Einstein* gas. Zoals bekend is de waarde, die uit deze theorie volgt, hoger dan de werkelijke lambdatemperatuur van ^4He nl. ongeveer 3.2°K . Zij berekenden, hoe groot de verschuiving als gevolg van de aanwezigheid van ^3He zou worden (3,5) en pasten het gevonden resultaat toe op de werkelijke waarde van het lambda-punt.

Tegen deze methode zijn weer de zelfde bezwaren aan te voeren als reeds in het voorgaande bij het bespreken van het vloeistof-damp evenwicht geschiedde. Deze theorie kan zeker in de omgeving van het lambda-punt

slechts een benadering zijn, een benadering die enigszins verbeterd is door de aanpassing aan de werkelijke waarde van het lambdapunt in ^4He . Deze aanpassing is echter volkomen ad hoc.

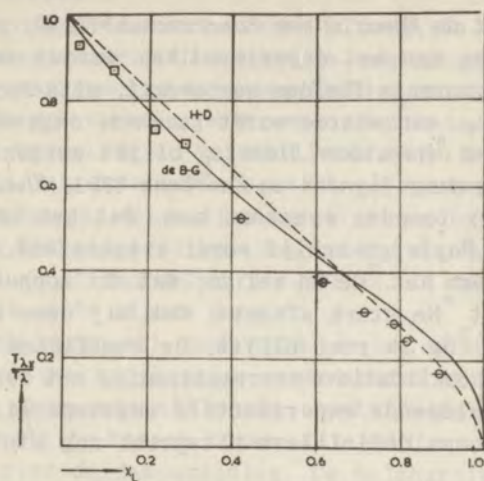


Fig. 7 De verschuiving van het lambdapunt als functie van de ^3He -concentratie.

- experimentele resultaten van Abraham c.s.
- experimentele resultaten van Daunt en Heer
- de B-G theorie van de Boer en Gorter
- H-D theorie van Heer en Daunt

3. De voortplantingssnelheid van second sound

Door Koide en Usui (1951) werd met behulp van thermodynamische beschouwingen analoog aan die van Gorter, waarover ik in hoofdstuk 1 reeds gesproken heb (1,2), en onder de aanname, dat ^3He een ideaal mengsel vormt met de normale component van het He II, een betrekking afgeleid voor de voortplantingssnelheid van second sound in mengsels van ^3He en He II, zie ook Koide, Matsudaira en Usui (1952). Een overeenstemming met het experiment bleek echter alleen mogelijk, wanneer werd aangenomen, dat het ^3He in rust blijft. Voorlopig is niet duidelijk, waarom bij second sound het ^3He in rust moet worden aangenomen, terwijl andere experimenten er juist op wijzen, dat het een sterke neiging vertoont met het normale fluidum mee te bewegen.

De verklaring van dit verschijnsel zal vermoedelijk gezocht moeten worden in het feit, dat bij de experimenten, waarbij een meebewegen van het ^3He met het normale fluidum wordt geconstateerd, gebruik wordt gemaakt van een stationnaire warmtestroom, terwijl men bij second sound te maken

heeft met periodieke temperatuurfluctuaties. Deze fluctuaties geschieden misschien zo snel, dat het ^3He de beweging van het normale fluidum niet kan volgen.

Opvallend is, dat met de theorie van *Pomeranchuk* (1949, zie ook 4,5) wel een goede aansluiting aan het experiment kan worden verkregen in het geval, dat ^3He met het normale fluidum meebeweegt, mits voor de effectieve massa van het ^3He , μ_3 , een waarde wordt genomen, ongeveer drie maal zo groot als die van een ^3He -atoom. Deze μ_3 blijkt enigszins afhankelijk te zijn van de temperatuur (*Lynton* en *Fairbank* 1951, *Khalatnikov* 1951). *Koide* en *Usui* (1951) toonden eveneens aan, dat het koppel, dat door second sound op een *Rayleigh*-schijf wordt uitgeoefend, afhankelijk is van de concentratie van het ^3He en wel zo, dat dit koppel bij toenemende concentratie van het ^3He sterk afneemt. Ook bij deze berekening werd aangenomen, dat het ^3He in rust blijft. De resultaten van *Osborne* en *Pellam* (1953) zijn in kwalitatieve overeenstemming met deze voorspelling. Het ontbreken van voldoende experimentele gegevens bij verschillende concentraties maakt een definitieve uitspraak nog niet mogelijk.

4. Een samenvatting van de conclusies

Resumerend zou ik de volgende conclusies willen trekken: De tot nu toe beschikbare experimentele gegevens zijn vooral in het gebied der lage concentraties onvoldoende nauwkeurig om een meer gedetailleerde beschrijving van het gedrag van mengsels van ^3He en He II te rechtvaardigen. Bij het ontbreken van een goed gefundeerde moleculaire theorie van het gedrag van He II dient daarom de voorkeur te worden gegeven aan een meer phaenomenologische, zuiver thermodynamische, behandeling. Voor een dergelijke beschrijving kan bij de huidige stand van zaken met vrucht gebruik gemaakt worden van de aanname, dat ^3He een ideaal mengsel vormt het met normale fluidum. Men zal hierbij echter niet uit het oog mogen verliezen, dat het hier slechts gaat om een eerste benadering.

De verschillende experimentele gegevens wettigen het vermoeden, dat reeds vanaf concentraties van de grootte van 1% met het niet ideale gedrag van een dergelijk mengsel dient te worden rekening gehouden. Dit geldt vooral bij de lage temperaturen.

Het gedrag van second sound in mengsels maakt tenslotte een nadere analyse van het mechanisme van dit verschijnsel zeer gewenst.

5. De toekomstige ontwikkeling van het experiment

Na deze uiteenzetting van de status quo rest mij nog een overzicht te

geven van de wijze, waarop wij ons voorstellen het onderzoek van de mengsels voort te zetten. Vanzelfsprekend moet een dergelijke prognose met veel reserve worden gegeven, daar het niet de eerste keer zou zijn, dat de eigenschappen van de materie bij lage temperaturen ons voor verrassingen plaatsnemen.

Dergelijke onderzoekingen zullen enerzijds omvatten een uitbreiding van onze vroegere experimenten, die dikwijls een min of meer oriënterend karakter droegen, eventueel onder gebruikmaking van betere meetmethoden, terwijl anderzijds ook geheel nieuwe wegen dienen te worden ingeslagen. Het is niet mijn bedoeling de verschillende experimenten in detail te behandelen. Enige van deze bevinden zich weliswaar in een ver genoeg gevorderd stadium om een dergelijke beschrijving toe te laten, maar in het algemeen zou een uitvoerigere bespreking voorbarig zijn en zeker buiten het bestek van dit proefschrift vallen. Ik zal mij daarom in het nu volgende tot de grote lijnen bepalen.

In het voorafgaande zagen wij, hoe vooral in het gebied der lage concentraties het gebrek aan nauwkeurige experimenten een ernstige handicap vormt om tot een meer gedetailleerde beschrijving van het gedrag van ³He - He II mengsels te kunnen komen. Dit geldt vooral met betrekking tot de gegevens over de dampspanning. De belangrijkste experimentele moeilijkheid, die hierbij dient te worden overwonnen, is de onzekerheid in de concentratie aan het vloeistofoppervlak tengevolge van de altijd aanwezige parasitaire warmtestroom, die een concentratieverschuiving ten gevolge heeft. Wij zagen in hoofdstuk 5, hoe het gebruik van een gedefinieerde warmtestroom het mogelijk maakt een goed bekende concentratieverschuiving teweeg te brengen. Verder zagen wij, hoe in de door ons gebruikte opstelling een storing kon optreden door het vormen van een dampbel, wanneer de bovengenoemde concentratieverschuiving een zekere waarde had overschreden. In dat geval was nl. de toename van de dampspanning aan de zijde van de hoogste concentratie groot genoeg om de tegenwerkende kracht van een heliumkolom vermeerderd met een door het temperatuurverschil veroorzaakte dampdruktoename te overwinnen.

Wij hebben hier dus enerzijds een goed bekende concentratie van het aan de damp grenzende vloeistofoppervlak, terwijl anderzijds ook de tegenwerkende kracht vrij nauwkeurig kan worden bepaald. Door een variatie van de warmtestroom, waardoor ook de concentratie aan het vloeistofoppervlak verandert, is het mogelijk de concentratie-afhankelijkheid van de dampspanningstoename in de gevormde gasbel te bepalen.

De eerste experimenten in deze richting zijn inmiddels geschied. De opstelling is analoog aan die door ons gebruikt werd voor het meten van de beïnvloeding van de warmtegeleiding in mengsels. De resultaten zijn zeer bevredigend en in goede overeenstemming met de theorie van *de Boer en Gorter*.

Voor een nauwkeurige analyse van deze gegevens is echter een nader onderzoek van het gedrag van de warmtegeleiding van mengsels bij hogere

concentraties gewenst. De bij de dampspanningsmetingen gebruikte concentraties zijn nl. aanzienlijk hoger dan die wij bij de warmtegeleidingsmetingen onderzochten.

Eenzijds willen wij hiertoe in een enigszins gewijzigde opstelling de warmtegeleiding van dergelijke mengsels nader onderzoeken. Deze wijzigingen zijn noodzakelijk, daar hier het optreden van een dampbel storend zou werken. Men kan om de vorming van een dergelijke dampbel tegen te gaan bijv. eenkraantje in de vulcapillair aanbrengen. Ook een nader onderzoek van de invloed van ^3He op de *Kapitza*-weerstand dient hiermede gepaard te gaan.

Anderzijds willen wij de vraag, in hoeverre de in hoofdstuk 4 gegeven beschrijving van de beïnvloeding van het fonteineffect, waarop ook de beschouwingen over de afhankelijkheid van de concentratieverschuiving van het temperatuurverschil zijn gebaseerd, bij hogere concentraties zijn geldigheid behoudt, nader onderzoeken.

Bovengenoemde beschouwingen waren gebaseerd op de aanname, dat het op eenvoudige wijze mogelijk is de aanwezigheid van ^3He in de bewegingsvergelijkingen van het twee fluida model te introduceren door nl. te stellen, dat bij de afwezigheid van uitwendige krachten de uitdrukking $\text{grad } x = 0$ ook bij mengsels zijn geldigheid behoudt. Nadere theoretische analyses van *Mazur* (1951) en *Koide* en *Usui* (1951) met behulp van de thermodynamica der irreversibele processen toonden aan, dat een dergelijke beschrijving gerechtvaardigd is voor kleine ^3He -concentraties onder de aanname, dat het gedrag van dergelijke mengsels beschreven kan worden uitgaande van de hypothese, dat ^3He een ideaal mengsel vormt met de normale component van het He II. Deze laatste aanname lijkt echter niet noodzakelijk te zijn. De eis, dat de concentraties klein zijn, houdt in, dat zowel de ^3He -concentratie klein moet zijn t.o.v. de concentratie van het normale fluidum, als dat de door de aanwezigheid van het ^3He teweeggebrachte verschuiving in de concentratie van het normale fluidum klein moet zijn vergeleken bij de waarde, die deze concentratie heeft in de ongestoorde toestand. Wanneer wij een bepaalde gedaante voor de *Gibbs*-functie van het mengsel aannemen, kan worden nagegaan, hoe stringent bovengenoemde beperkingen zijn.

In het gebied, waar de uitdrukking $\text{grad } x = 0$ zijn geldigheid behoudt, is het op eenvoudige wijze mogelijk het verband tussen x en X te verifiëren. De hiertoe te gebruiken opstelling is analoog aan die in hoofdstuk 4 bij de metingen over de beïnvloeding van het fonteineffect werd beschreven. De vloeistofconcentratie wordt bepaald uit de dampspanning of met behulp van een massabalans, terwijl de temperatuur van het reservoir, waar geen ^3He aanwezig is, een maat is voor de ook in het andere reservoir bestaande waarde van x . Uit de verandering van de dampspanning tijdens het overlopen van de vloeistof van het ene naar het andere reservoir kan de waarde van C_V/C_L als functie van de concentratie worden bepaald. Voor de bepaling van C_V/C_L is het echter noodzakelijk de

afhankelijkheid van het filmtransport van de ^3He -concentratie te kennen. Een en ander maakt ook een onderzoek in deze richting noodzakelijk. Ook de aanname, dat bij een stationnaire warmtestroom het ^3He de zelfde snelheid verkrijgt als het normale fluidum, dient nader te worden bestudeerd. Hiertoe zullen wij experimenten verrichten over de wijze, waarop een concentratieverschuiving onder invloed van een stationnaire warmtestroom tot zijn eindwaarde nadert.

De meest voor de hand liggende methode nl. het bepalen van het temperatuurverschil over een cylinder, waardoor een warmtestroom wordt gestuurd, als functie van de tijd strandt op ernstige moeilijkheden van mathematische aard. Het randwaarde-probleem, waartoe een wiskundige beschrijving van dit proces aanleiding geeft, blijkt niet op eenvoudige wijze te kunnen worden opgelost. Door de omstandigheden enigszins te wijzigen menen wij in staat te zijn het probleem zover te vereenvoudigen, dat bovengenoemde moeilijkheden zich niet meer zullen voordoen. Op deze wijze hopen wij de door ons in hoofdstuk 5 voorgestelde bewegingsvergelijking van het ^3He te verifiëren en bovendien gegevens te verkrijgen over de afhankelijkheid van x van X . Ook in deze richting werden reeds metingen verricht.

Een van de belangrijkste gegevens voor de thermodynamische beschrijving van het gedrag van mengsels van ^3He en He II is ongetwijfeld de waarde van de soortelijke warmte in zijn afhankelijkheid van temperatuur en samenstelling. Tot nu toe waren deze metingen voor ons nog niet mogelijk door de geringe hoeveelheid van dergelijke mengsels, waarover wij de beschikking hadden. Door ons werd inmiddels een methode ontwikkeld, waarmee het mogelijk zal zijn met een redelijke precisie de soortelijke warmte te bepalen van vloeistofhoeveelheden van de orde van 100 mm^3 . De voornaamste moeilijkheid, die hierbij te overwinnen was, is het uitschakelen van de verschillende correcties, die bij grotere vloeistofhoeveelheden normaliter te verwaarlozen zijn. In dit verband wil ik noemen het altijd optredende warmtelek naar de calorimeter en de invloed van de verdampingswarmte van de vloeistof. De grootte van beide correcties kan aanzienlijk worden gereduceerd door gebruik te maken van een capsule, die eerst geheel met vloeistof wordt gevuld en daarna wordt afgesloten en in een calorimeter gemonteerd. De voornaamste moeilijkheid is de zeer hoge druk van de orde van 1500 atmosfeer, die in de capsule optreedt, wanneer deze wordt opgewarmd tot kamertemperatuur, hetgeen voor de montage in de calorimeter noodzakelijk is. Dit stelt zeer hoge eisen aan de afsluiting van de capsule.

Na enig experimenteren zijn wij erin geslaagd een dergelijke capsule te construeren. De proefmetingen met zuiver ^4He verliepen zeer bevredigend en gaven waarden voor de soortelijke warmte, die in goede overeenstemming waren met die van *Kramers et al.* (1952). Wij hopen in de nabije toekomst over voldoende hoeveelheden ^3He - ^4He mengsel te beschikken om experimenten met mengsels mogelijk te maken. Hiertoe werd een nieuwe scheidingsapparaat ontworpen, waarmee het mogelijk is op een meetdag het ^3He uit

1.5 l vloeibaar atmosferisch helium af te scheiden in de vorm van een gasmengsel met een concentratie van ongeveer $\frac{1}{2}\%$. Bovendien werd zeer onlangs zuiver ^3He aangekocht.

Ik ben mij er van bewust, dat bovenstaande uiteenzettingen zeer summier zijn, maar ik hoop toch een indruk te hebben gegeven van onze activiteiten in de nabije toekomst.

Ik wil dit proefschrift besluiten met de wens uit te spreken, dat juist deze nieuwe onderzoeken er toe mogen bijdragen de vele lacunes in onze kennis van de eigenschappen van de mengsels van ^3He en He II tot een geringer aantal te reduceren.

SUMMARY

In this thesis a description is given of the experiments performed at the Kamerlingh-Onnes Laboratory in Leiden with respect to some of the properties of liquid mixtures of ^3He and ^4He below the lambda point. In the first chapter the two fluid model for He II is discussed in relation to some of its properties.

After a description of the separation method we used for the enrichment of atmospheric helium - a double *Lane* apparatus - (chapter 2), experiments on the vapour-liquid equilibrium, the influence of ^3He on the fountain effect and the heat conductivity are discussed. These experiments were performed with ^3He -concentrations varying from 10^{-3} to 10^{-4} .

The results of our experiments on the vapour-liquid equilibrium (chapter 3) can be described by the assumption that ^3He forms an ideal mixture with the normal fluid. The thermodynamic properties for such a mixture as calculated by *de Boer* and *Gorter* are discussed and a short description is given of the theory of *Heer* and *Daunt*.

The experiments concerning the influence of ^3He on the fountain effect (chapter 4) lead to a result similar to the law of *Van 't Hoff* for the osmotic pressure. This is in agreement with the above mentioned assumption of the ideal mixing of ^3He with the normal fluid.

The heat transport in He II is strongly influenced by the presence of ^3He (chapter 5). The heat resistance due to a small amount of ^3He is proportional to its concentration and becomes larger with decreasing temperatures. The results can be interpreted in terms of the two fluid model: a heat flow gives rise to a gradient in the concentration of the ^3He and this gradient causes a temperature gradient. By the assumption that the movement of ^3He can be described by a simple diffusion equation the diffusion coefficient for ^3He in He II can be calculated. This coefficient shows a gas-like behaviour.

In the last two chapters (6 and 7) a summary is given of the most important experimental data in relation to liquid mixtures of ^3He and ^4He . These data are compared with the results of the above mentioned theories. Our conclusion is that due to the lack of experimental data - especially in the low concentration range - a more phenomenological description of the mixtures must be preferred. For such a description use can be made of the assumption that ^3He forms an ideal mixture with the normal fluid.

To conclude this thesis a summary is given of the experiments planned for the near future.

L I T T E R A T U U R

- ABRAHAM, B.M., OSBORNE, D.V. en WEINSTOCK, B., 1950, Phys. Rev., 80, 399.
 ABRAHAM, B.M., WEINSTOCK, B. en OSBORNE, D.V., 1949, Phys. Rev., 76, 894.
 ALLRICH, L.T. en NIER, A.C., 1949, Phys. Rev., 70, 983.
 1950, Phys. Rev., 74, 1590.
- ALLEN, J.F. en JONES, H., 1938, Nature, 141, 243.
 ALLEN, J.F. en MISENER, A.D., 1939, Proc.Roy.Soc., A 172, 467.
 ALVAREZ, L.W. en CORNOG, R., 1939, Phys. Rev., 56, 379 en 913.
 ANDRONIKASHVILLI, E.L., 1948, J. Exp. Theor. Phys. U.S.S.R., 18, 424.
- BOER, J. de, 1949, Phys. Rev., 76, 852
 BOER, J. de en GORTER, C.J., 1950a, Phys. Rev., 77, 569.
 1950b, Physica, 16, 225.
 Comm. Leiden, Suppl. 101a.
 1952, Physica, 18, 565.
 Comm. Leiden, Suppl. 104e.
- BIJL, A., BOER, J. de en MICHELS, A., 1941, Physica, 8, 655.
- CHAPMAN, S. en COWLING, T.G., The Mathematical Theory of Non-uniform gases, Cambridge, Univ. Press, 1939.
- CLEMENT, J.R. en QUINNELL, E.H., 1951, Proc. Int. Conf. Low. Temp. Phys., Oxford, 51.
- DAUNT, J.G., 1952, Phyl. Mag. Suppl., 1, 209.
- DAUNT, J.G. en HEER, C.V., 1950, Phys. Rev., 79, 419.
 1952, Phys. Rev., 86, 205.
- DAUNT, J.G. en MENDELSON, K., 1939a, Nature, 143, 719.
 1939b, Proc.Roy.Soc., 170, 423.
- DAUNT, J.G., PROBST, R.E. en JOHNSTON, H.L., 1948, Phys. Rev., 73, 638.
 1947, J.Chem.Phys., 15, 759.
- DAUNT, J.G., PROBST, R.E. en SMITH, S.R., 1948, Phys. Rev., 74, 494.
- DAUNT, J.G., TSENG en HEER, C.V., 1952, Phys. Rev., 86, 911.
- EHRENFEST, P., 1933, Proc. Roy. Acad. A'dam, 39, 743. Comm. Leiden 75b.
- EINSTEIN, A., 1924, Sb. Preuss. Akad. Berlin, 1924, 261.
 1925, 3.
- ESELSON, B.N. en LAZAREV, B.G., 1950a, J. Exp. Theor. Phys. U.S.S.R., 20, 1055.
 1950b, Dok. Akad. Sc. U.S.S.R. 72, 265.
- FAIRBANK, H.A., LANE, C.T., ALDRICH, L.T. en NIER, A.O.,
 1947, Phys. Rev., 71, 911.
 1948, Phys. Rev., 73, 729.
- FAIRBANK, H.A., REYNOLDS, C.A., LANE, C.T. en McINTEER, B.B.,
 1948, Phys. Rev., 74, 345.

- FRANK, J., 1946, Phys. Rev., 70, 561.
- GORTER, C.J., 1949, Physica, 15, 523. Comm. Leiden, Suppl. 90a.
- GORTER, C.J. en MELLINK, J.H., 1948, Physica, 14, 285.
Comm. Leiden, Suppl. 98a.
- GORTER, C.J., KASTELIJN, P.W. en MELLINK, J.H., 1950, Physica, 16, 113.
Comm. Leiden, Suppl. 100b.
- GROOT, S.R. de, JANSEN, L. en MAZUR, P., 1950, Physica, 16, 421
- HEER, C.V. en DAUNT, J.G., 1951, Phys. Rev., 81, 447.
- HILL, R.D., 1941, Phys. Rev., 59, 103.
- JONES, R.C. en FURRY, W.A., 1949, Rev. Mod. Phys., 18, 151.
- KAPITZA, P.L., 1941, J. Phys. U.S.S.R., 4, 181.
- KHALATNIKOV, I.M., 1951, Doklad. Akad. Sc. 70, 57.
- KEESOM, W.H. en CLUSIUS, K., 1932, Proc. Roy. Acad. A'dam, 35, 307.
Comm. Leiden, 219e.
- KEESOM, W.H. en Meij. KEESOM, A.P., 1935, Physica, 2, 557.
Comm. Leiden, 235a.
1936, Physica, 3, 359.
Comm. Leiden, 242g.
- KEESOM, W.H. en McWOOD, G.E., 1938, Physica, 5, 737. Comm. Leiden, 254a.
- KILPATRICK, J.E., 1950, Phys. Rev., 79, 529.
- KOIDE, S., en USUI, T., 1951a, Prog. Theor. Phys. Japan, 6, 506.
1951b, Prog. Theor. Phys. Japan, 6, 622.
- KOIDE, S., MATSUDAIRA, N. en USUI, T., 1952, Sc. Pap. Coll.
Gen. Educ. Tokyo, 2, 129.
- KRAMERS, H.C., WASSCHER, J.D. en GORTER, C.J., 1952, Physica, 18, 329.
Comm. Leiden, 288c.
- KRONIG, R. en THELLUNG, A., 1950, Physica, 16, 678.
- KRONIG, R., THELLUNG, A. en WOLDRINGH, P., 1952, Physica, 18, 21.
- LANDAU, L.J., 1941, J. Phys. U.S.S.R., 5, 71.
- LANDAU, L.J. en KHALATNIKOV, J.M.,
1949, J. Exp. Theor. Phys. U.S.S.R., 19, 637.
- LANE, C.T., FAIRBANK, H.A., ALDRICH, L.T. en NIER, A.O.,
1948, Phys. Rev., 73, 256.
1949, Phys. Rev., 75, 46.
- LIBBY, W.F., 1949, Phys. Rev., 69, 971.
- LONDON, F.D., 1938a, Nature, 141, 943.
1938b, Phys. Rev., 54, 947.
- LONDON, H., 1939, Proc. Roy. Soc., A 171, 484.
- LYNTON, E.A. en FAIRBANK, H.A., 1950a, Phys. Rev., 79, 735.
1950b, Phys. Rev., 80, 1043.
1951, Proc. Int. Conf. Low. Temp. Phys. Oxford, 88.
- MAZUR, P., 1951, Thesis, Utrecht.
- McINTEER, B.B., ALDRICH, L.T. en NIER, A.O., 1948, Phys. Rev. 74, 946.
- MEISSNER, W. en STEINER, K., 1932, Z. Ges. Kalte. Ind., 39, 49 en 75.
- MEYER, L. en MELLINK, J.H., 1947, Physica, 13, 197. Comm. Leiden, 272b.

- OSBORNE, D.V., 1951, Proc. Phys. Soc. London, A 64, 114.
- PELLAM, J.R., 1949, Phys. Rev., 75, 1183.
- PELLAM, J.R. en MORSE, P.M., 1950, Phys. Rev., 78, 474.
- PESHKOV, V.P., 1946, J. Phys. U.S.S.R., 10, 389.
- PINE en MORISON, 1952, Bull. Am. Phys. Soc., 27, 31.
- POMERANCHUK, I., 1949, J. Exp. Theor. Phys. U.S.S.R., 19, 42.
- PRIGOGINE, I., DE BROUCKERE, L. en AMAND, R., 1951, Physica, 16, 577.
- ROLLIN, B.V., 1936, Act. 7 Congr. Int. du Froid, 1, 187.
- ROLLIN, B.V. en HATTON, J., 1948, Phys. Rev., 74, 508.
- RUHEMANN, M., The separation of gases, Oxford, Clarandon Press, 1940.
- SARIS, B.F., 1941, Thesis, Leiden.
- SOMMERS, H.S., 1952, Phys. Rev., 88, 113.
- SYDORIAK, S.G., GRILLY, E.R. en HAMMEL, E.F., 1949, Phys. Rev., 75, 303.
- TISZA, L.J., 1938, Nature, 141, 913.
- 1940, J. Phys. Radium, 8, 164 en 350.
- TROYER, A. de, ITTERBEEK, A. van, en BERG, G.J. van den,
1951, Physica, 17, 50, Comm. Leiden, 284c.
- WEINSTOCK, B., OSBORNE, D.V. en ABRAHAM, B.M., 1950, Phys. Rev., 77, 400.
- WEINSTOCK, B. en PELLAM, J.R., 1953, Phys. Rev. 89, 521.

INHOUD

H O O F D S T U K 1	
HET TWEE FLUIDA MODEL VAN He II	9
1. Een kwalitatieve bespreking van het twee fluida model	9
2. De thermodynamica van het twee fluida model	16
3. De theoretische achtergrond van het twee fluida model	20
4. De betekenis van het gedrag van ^3He voor de verklaring van het lambda-verschijnsel in ^4He	23
H O O F D S T U K 2	
DE VOORBEREIDING VAN HET ONDERZOEK	25
1. Het voorkomen van ^3He in de natuur	25
2. De winning van ^3He	25
3. Het bewaren en transporteren van de gasmengsels	29
H O O F D S T U K 3	
DE BEINVLOEDING VAN DE DAMPSPANNING VAN He II DOOR ^3He	31
1. Inleiding	31
2. Opstelling en methode	33
3. Resultaten en discussie	34
4. De theorie van <i>de Boer</i> en <i>Gorter</i>	40
5. De theorie van <i>Heer</i> en <i>Daunt</i>	44
H O O F D S T U K 4	
DE BEINVLOEDING VAN HET FONTEINEFFECT DOOR ^3He	48
1. Inleiding	48
2. Opstelling en methode	48
3. Voorbereidende metingen met ^4He	49
4. De metingen met ^3He	51
5. De theoretische interpretatie	53
H O O F D S T U K 5	
DE BEINVLOEDING VAN DE WARMTEGELEIDING VAN He II DOOR ^3He	56
1. Inleiding	56
2. Experimentele gegevens betreffende de warmte-overdracht	57
3. De theoretische interpretatie van de warmte-overdracht	59
4. Opstelling en methode	62
5. De resultaten	64
6. De discussie van de resultaten	68
7. Slotbeschouwingen	73

H O O F D S T U K 6

EEN COMPLETERING VAN DE EXPERIMENTELE GEGEVENS OVER
MENGSELS VAN ^3He en He II

- | | |
|---|----|
| | 75 |
| 1. Het vloeistof-damp evenwicht | 75 |
| 2. De verschuiving van het lambdapunt | 80 |
| 3. De voortplantingssnelheid van second sound | 82 |

H O O F D S T U K 7

EEN VERGELIJKING VAN HET EXPERIMENT MET DE THEORIE

- | | |
|--|----|
| | 84 |
| 1. Het vloeistof-damp evenwicht bij mengsels met een ^3He -
concentratie groter dan 1% | 84 |
| 2. De verschuiving van het lambdapunt | 90 |
| 3. De voortplantingssnelheid van second sound | 91 |
| 4. Een samenvatting van de conclusies | 92 |
| 5. De toekomstige ontwikkeling van het experiment | 92 |

S U M M A R Y

L I T T E R A T U U R

98

STELLINGEN

1. Het onderzoek van de invloed van de temperatuur op de verspreiding van de dampen van de vloeistoffen is van groot belang voor de kennis van de natuur van de dampen en de vloeistoffen. Door de bepaling van de verspreidingscoëfficiënt en de diffusiecoëfficiënt van de dampen in de vloeistoffen kan de natuur van de dampen en de vloeistoffen beter bekend worden gemaakt.

Hooftzaak 2 van de stelling.

2. Het onderzoek van de invloed van de temperatuur op de verspreiding van de dampen van de vloeistoffen is van groot belang voor de kennis van de natuur van de dampen en de vloeistoffen. Door de bepaling van de verspreidingscoëfficiënt en de diffusiecoëfficiënt van de dampen in de vloeistoffen kan de natuur van de dampen en de vloeistoffen beter bekend worden gemaakt.

3. Het onderzoek van de invloed van de temperatuur op de verspreiding van de dampen van de vloeistoffen is van groot belang voor de kennis van de natuur van de dampen en de vloeistoffen. Door de bepaling van de verspreidingscoëfficiënt en de diffusiecoëfficiënt van de dampen in de vloeistoffen kan de natuur van de dampen en de vloeistoffen beter bekend worden gemaakt.

H. V. D. Groot, Proc. Phys. Soc., 18 (1906) 409.

A. de Feyer, A. van Dijk en G. J. van der Kamp, Physica 17 (1901) 33.

A. C. Hollis-Bell, Proc. Camb. Phil. Soc., 63 (1903) 107.

4. Het onderzoek van de invloed van de temperatuur op de verspreiding van de dampen van de vloeistoffen is van groot belang voor de kennis van de natuur van de dampen en de vloeistoffen. Door de bepaling van de verspreidingscoëfficiënt en de diffusiecoëfficiënt van de dampen in de vloeistoffen kan de natuur van de dampen en de vloeistoffen beter bekend worden gemaakt.

H. V. D. Groot, J. Phys. Coll. 4 (1902) 113.

A. Hirsch, Ber. Ber. Inst., 35 (1907) 409.

5. Het onderzoek van de invloed van de temperatuur op de verspreiding van de dampen van de vloeistoffen is van groot belang voor de kennis van de natuur van de dampen en de vloeistoffen. Door de bepaling van de verspreidingscoëfficiënt en de diffusiecoëfficiënt van de dampen in de vloeistoffen kan de natuur van de dampen en de vloeistoffen beter bekend worden gemaakt.

6. Het onderzoek van de invloed van de temperatuur op de verspreiding van de dampen van de vloeistoffen is van groot belang voor de kennis van de natuur van de dampen en de vloeistoffen. Door de bepaling van de verspreidingscoëfficiënt en de diffusiecoëfficiënt van de dampen in de vloeistoffen kan de natuur van de dampen en de vloeistoffen beter bekend worden gemaakt.

H. V. D. Groot, J. Phys. Coll. 4 (1902) 113.

INHOUDSOPGAVE

DE COMPLEETING VAN DE EXPERIMENTELE ONSCHERPE OVER

DE TOEGANG VAN DE EN DE II

- 1. De toestand van de vloeistof na de afsluiting van de vloeistof
- 2. De toestand van de vloeistof na de afsluiting van de vloeistof
- 3. De toestand van de vloeistof na de afsluiting van de vloeistof

DE VERBODEN VAN HET EXPERIMENT MET DE THEORIE

- 1. De vloeistof na de afsluiting van de vloeistof met een bepaalde concentratie groter dan is
- 2. De vloeistof na de afsluiting van de vloeistof met een bepaalde concentratie groter dan is
- 3. De vloeistof na de afsluiting van de vloeistof met een bepaalde concentratie groter dan is
- 4. De vloeistof na de afsluiting van de vloeistof met een bepaalde concentratie groter dan is
- 5. De vloeistof na de afsluiting van de vloeistof met een bepaalde concentratie groter dan is

SAMENVATTING

BIBLIOTHEEK

De vloeistof na de afsluiting van de vloeistof met een bepaalde concentratie groter dan is. De vloeistof na de afsluiting van de vloeistof met een bepaalde concentratie groter dan is. De vloeistof na de afsluiting van de vloeistof met een bepaalde concentratie groter dan is. De vloeistof na de afsluiting van de vloeistof met een bepaalde concentratie groter dan is. De vloeistof na de afsluiting van de vloeistof met een bepaalde concentratie groter dan is.

STELLINGEN

1

Bij de overdracht van warmte van He II naar een wand en omgekeerd treedt een warmteweerstand op. Door deze warmteweerstand te bestuderen in zijn afhankelijkheid van de temperatuur, bij verschillende ruwheid van het oppervlak, kan de dikte van de laag, waarin dit verschijnsel optreedt, worden bepaald.

Hoofdstuk 5 van dit proefschrift.

2

Bij het onderzoek van de eigenschappen van He II beneden 0.5°K is het raadzaam na te gaan of de invloed van de vaak aanwezige kleine hoeveelheid ^3He wel mag worden verwaarloosd.

3

Bij die experimenten met He II, waarbij het normale fluidum wel en het superfluidum niet roteert, treedt een temperatuurgradiënt op. Het verdient aanbeveling te onderzoeken in hoeverre de verschillen tussen de resultaten van experimenten met een oscillerende schijf en de cylinder-viscosimeter hiermede verklaard kunnen worden.

D.V. Osborne, Proc. Phys. Soc., 18 (1950) 909.

A. de Troyer, A. van Itterbeek en G.J. van den Berg,
Physica 17 (1951) 50.

A.C. Hollis-Hallet, Proc. Cambr. Phil. Soc., 49 (1953) 717.

4

Uit een beschouwing van het T.S. diagram van helium volgt, dat het gebruik van de Ranque-Hilsch wervelbuis voor het vloeibaar maken van helium volgens het Linde-proces nauwelijks voordelen kan bieden boven het gebruik van een smookkraan.

M.G. Ranque, J. Phys. Radium 4 (1933) 112.

R. Hilsch, Rev. Sci. Instr., 18 (1947) 108.

5

Voor het bepalen van de tweede viriaal coëfficiënt van neon-waterstof mengsels in het temperatuurgebied van vloeibare neon kan met succes gebruik gemaakt worden van een opwaartse druk-bepaling.

6

De beschrijving door Beckey en Groth van de wijze, waarop zij de grootte van de thermodiffusie in het zg. overgangsgebied bepaalden, is onvolledig. Het is o.a. niet duidelijk, waarom geen correctie voor de normale thermodiffusie behoort te worden aangebracht.

H.D. Beckey en W.E. Groth, Z. Naturf., 7a (1952) 474.

7

Het is niet te verwachten, dat voor het bepalen van de thermodynamische temperatuur beneden $0.1 \text{ }^\circ\text{K}$ de door Giaouque en MacDougall voorgestelde methode betere resultaten zal opleveren dan de calorische.

W.F. Giaouque en D.P. MacDougall, J. Am. Chem. Soc.,

60 (1938) 376.

W.F. Giaouque, Phys. Rev., 15 (1953) 1339.

8

De opvatting, dat de door van der Waerden voorgestelde methode voor het bepalen van een asymptotische ontwikkeling van $\int ve^{-\lambda u} dv$ voor grote waarden van λ eenvoudiger zou zijn dan de zg. zadelpuntsmethode, is in zijn algemeenheid onjuist.

B.L. van der Waerden, Appl.Sc.Res., B2 (1952) 33.

9

In streken met convectieve bewolking dienen bij het organiseren van openlucht festiviteiten de data gelegen 29 of 30 dagen na het optreden van een sterrenregen te worden vermeden.

E.G. Bowen, Austr. J. Phys., 6 (1953) 490.

10

De beschouwingen van Platenburg over de spreiding van begaafdheid over de Nederlandse beroepsstanden zijn onjuist.

Th.J. Platenburg, Rapport over de intellectuele positie van de middengroepen in de Nederlandse samenleving, bijlage van het Katholiek Staatkundig Maandschrift, Juli 1952.

11

De huidige vorm van de overgang van de school naar het bedrijfsleven is een belangrijke belemmering voor een harmonische uitgroei van de arbeidersjeugd. Aan een betere regeling in de vorm van het zg. 'part time' onderwijs dient een intensief research werk op het gebied van de methodiek vooraf te gaan. In dit verband dient meer dan tot nu toe geschiedde aandacht te worden besteed aan de bijdrage, die het jeugdwerk op dit terrein kan leveren.

12

Wil onze democratische staatsinrichting goed blijven functioneren, dan dient meer aandacht te worden besteed aan de opvoeding van de jeugd tot staatsburger.

