

14R



54

WARMTEGELEIDING
EN THERMO-ELECTRICITEIT IN
SUPERGELEIDERS

52
BOEKENBIBLIOTHEEK CHEMISCH LABORATORIUM
LEIDEN

A. RADEMAKERS

THE WASHINGTON
AND THE NATIONAL
SUPERIOR

THE WASHINGTON
AND THE NATIONAL

WARMTEGELEIDING EN THERMO-ELECTRICITEIT IN SUPERGELEIDERS

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
Dr J. J. L. DUYVENDAK, HOOGLERAAR IN
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG
12 NOVEMBER 1952 TE 16 UUR

DOOR

ADRIAAN RADEMAKERS
GEBOREN TE ROTTERDAM IN 1916



WARMTEGELEIDING
EN THERMO-ELECTRICITEIT IN
SUPERGELEIDERS

PROMOTOR: Prof. Dr H. B. G. CASIMIR

ALBAAN KALBERKER
GROEN DE ROTTERDAM IN 1944



INHOUD

Hoofdstuk I	Kort Overzicht over het gedrag van verzadigingsgasen bij lage temperaturen	1
	§ 1. De elektrische verzadiging	1
	§ 2. De viscositeit	4
	§ 3. De magnetische verzuim	7
Hoofdstuk II	Algemeen overzicht over de verschijnselen bij magnetische	7
	§ 1. De magnetische verschijnselen	7
	§ 1a. De verzadiging	7
	§ 1b. De magnetische verzuim	10
	§ 1c. Het Weissner-effect	12
	§ 2. De magnetische verschijnselen en de thermodynamische theorie	15
	§ 3. De magnetische inductie	21
	§ 4. De verzadiging	25
Hoofdstuk III	Methode van de magnetische	25
	§ 1. Het methode van de magnetische	25
	§ 2. Het methode van de ferromagnetische	28
	§ 3. Methode van de ferromagnetische	30
Hoofdstuk IV	De wetten van de	35
	§ 1. De wetten van de in de verzadiging en de magnetische	35
	§ 2. De wetten van de in de overgangstoestand	38
Hoofdstuk V	De wetten van de	38
Hoofdstuk VI	De theorie van de magnetische	38
	§ 1. De theorie van de magnetische	38
	§ 2. De theorie van de magnetische	38
	§ 3. De theorie van de magnetische	38
Literatuur		38

AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN MOEDER

AAN MIJN VADER

AAN ANNIE

VERMIDDELING VAN DE H. G. L. L. L.

AAN DE HOEDZACHTERS VAN MIJN ROELEN

AAN MIJN VADER

AAN MIJN MOEDER

I N H O U D

Hoofdstuk I	Kort Overzicht over het gedrag van normale metalen bij lage temperaturen	1
	§ 1. De elektrische weerstand	1
	§ 2. De warmtegeleiding	4
	§ 3. De soortelijke warmte	5
Hoofdstuk II	Algemeen overzicht over de verschijnselen bij supergeleiding	8
	§ 1. De hoofdverschijnselen	8
	§ 1a. De weerstandsval	9
	§ 1b. De magnetische verstoring	10
	§ 1c. Het Meissner-effect	13
	§ 2. De calorische eigenschappen en de thermodynamische theorieën	15
	§ 3. De magnetische indringdiepte	21
	§ 4. De warmtegeleiding	28
Hoofdstuk III	Meetmethoden en toestellen	33
	§ 1. Het gasthermometertoestel	35
	§ 2. Het toestel met de fosforbrons-thermometers	39
	§ 3. Discussie van de foutenbronnen	40
Hoofdstuk IV	De metingen aan lood	45
	§ 1. De warmte weerstand in de normale en de supergeleidende toestand	47
	§ 2. De warmte weerstand in de overgangstoestand	55
Hoofdstuk V	De metingen aan tin	60
Hoofdstuk VI	De thermokracht tussen tin en supergeleidend lood	70
	§ 1. Inleiding	70
	§ 2. De meetmethode	75
	§ 3. De resultaten	79
Litteratuur		86

H o o f d s t u k I

KORT OVERZICHT OVER HET GEDRAG VAN NORMALE METALEN BIJ LAGE TEMPERATUREN

Toen in het jaar 1911 de supergeleiding werd ontdekt, stond de natuurwetenschap aan het begin van de huidige periode, die als hoofdkenmerken draagt het steeds meer verdiepen van het inzicht in de atomaire bouw van de stof, en het pogen om op deze grondslag een zo fundamenteel mogelijke verklaring te geven van de natuurverschijnselen. Voor zover het de eigenschappen van de normale metalen betreft is men hierin behoorlijk geslaagd: de metaaltheorie in haar huidige vorm geeft de elektrische en thermische eigenschappen van de metalen in hoofdtrekken juist weer.

De supergeleiding echter is van deze gezichtshoek uit nog een onbegrepen verschijnsel gebleven. Wel is het gelukt, het verband tussen een aantal van de nevenverschijnselen bevredigend te verklaren, maar het is kenmerkend voor het gebrek aan fundamenteel inzicht, dat thermodynamische beschouwingen hierbij de hoofdrol spelen.

Aan pogingen tot een electronentheoretische verklaring van de supergeleiding heeft het niet ontbroken, maar steeds weer mislukten deze. Pas de laatste jaren ziet het er naar uit, dat een juist uitgangspunt is gevonden (Fröhlich, Bardeen).

We zullen op deze zaken nader ingaan in het tweede hoofdstuk, waarin we een overzicht willen geven van de huidige situatie op het gebied van de supergeleiding. Het zal daarbij dikwijls nodig zijn vergelijkingen te treffen met het gedrag van normale metalen bij lage temperaturen. We willen daarom eerst een korte bespreking laten volgen van de belangrijkste aspecten van dit gedrag, en tevens aangeven in hoeverre de metaaltheorie hiervan rekenschap geeft. Voor een meer uitvoerige en critische beschouwing op dit gebied zij verwezen naar b.v. het eerste hoofdstuk van het proefschrift van Van der Leeden ¹⁾.

§ 1. De elektrische weerstand

De meeste zuivere metalen vertonen bij 0° C. waarden van ongeveer 0,004 voor de temperatuurscoëfficiënt van de elektrische weerstand. Dit betekent dus dat de weerstand bij afkoeling iets sneller valt dan evenredig met de absolute temperatuur. Afwijkingen hiervan treden op in het gebied van de lage temperaturen; de algemene vorm van de weerstandskromme in dit gebied is weergegeven in fig. I, 1. De specifieke weerstand gaat naar een eindwaarde ζ ,

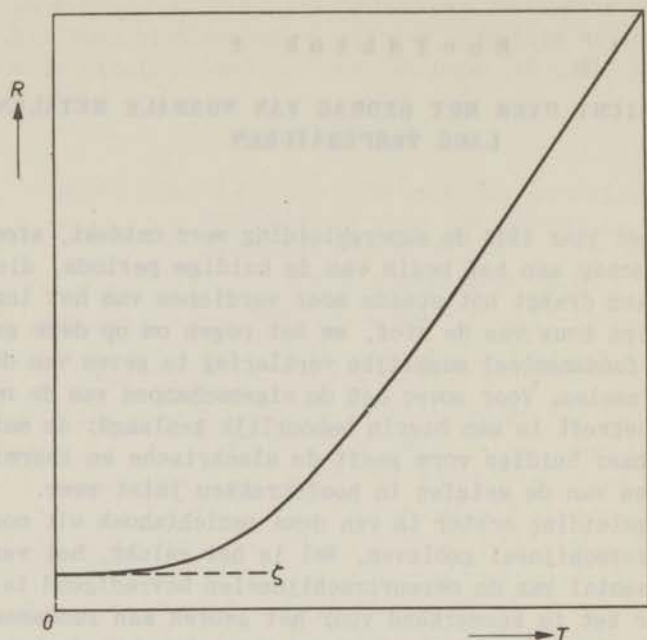


fig. I, 1

specifieke restweerstand genaamd, waarvan de grootte voor een bepaald metaal sterk afhankelijk blijkt te zijn van de zuiverheid. Hoe zuiverder het metaal is, en hoe beter vrij van mechanische spanningen, des te lager is de waarde van ζ . Als maat voor de zuiverheid wordt dikwijls gebruikt het getal

$$z = \frac{\zeta}{R} \quad (273)$$

In de gunstigste gevallen is de waarde hiervan in de orde van 10^{-4} . Overigens is, zoals MacDonal en Mendelssohn ²⁾ opmerken, deze z eigenlijk slechts bruikbaar als vergelijkingsmaat voor één zelfde metaal, en moet het vergelijken van verschillende metalen zorgvuldiger geschieden.

Onderzoekt men van een zelfde metaal een aantal preparaten van verschillende zuiverheid, dan blijken de weerstandskrommen eenvoudig samen te hangen: in het algemeen is met vrij grote nauwkeurigheid voldaan aan de regel van Matthiessen, die zegt dat de krommen door een verticale verschuiving tot samenvallen zijn te brengen.

Men concludeert hieruit, dat de onzuiverheden aanleiding geven tot een van de temperatuur onafhankelijke bijdrage in de specifieke weerstand en veronderstelt nu, dat een ideaal zuiver metaal een ideale weerstandskromme zou vertonen met $\zeta = 0$. De geme-

ten krommes worden dan voorgesteld door $R(T) = R_{id}(T) + \zeta$.

Nauwkeuriger werd deze kwestie gediscussieerd door v.d. Leeden (loc. cit. pg. 124). Hij vond dat voor zilver en platina geschreven kan worden

$$R = R_{id} + (1 + \alpha)\zeta$$

waarbij α slechts van de temperatuur afhangt en klein is t.o.v. 1. (In beide gevallen stijgt α in het waterstofgebied van ca. 0,05 tot ca. 0,1).

De temperatuursafhankelijkheid van de ideale weerstand is niet voor alle metalen gelijk. Wel geldt als algemeen kenmerk, dat zij bij de laagste temperaturen varieert met een hoge (4e of 5e) macht van T.

(Opvallende uitzonderingen zijn hier goud en magnesium ³⁾, die weerstandskrommen vertonen met een minimum bij lage temperaturen. Wel schijnt het minimum zich te verplaatsen naar het abs. nulpunt bij steeds toenemende zuiverheid.)

In de metaaltheorie wordt afgeleid dat een metaal met zuiver periodiek kristalrooster geen elektrische weerstand kan vertonen. Afwijkingen van de periodiciteit zijn echter altijd aanwezig en geven aanleiding tot het optreden van een elektrische weerstand. Als oorzaken voor deze afwijkingen gelden:

- a) de temperatuurbeweging van het rooster; de invloed hiervan zal met de temperatuur afnemen.
- b) de permanente roosterfouten (onzuiverheden, deformaties).

Wanneer de permanente fouten zouden ontbreken, zou volgens deze theorie bij het absolute nulpunt weer geen elektrische weerstand optreden, en in de nabijheid ervan zou R variëren met een hoge (5e) macht van T. Wanneer het tegenovergestelde geval zich voordoet, dat de invloed van de permanente fouten overheerst, leidt men af dat de weerstand onafhankelijk van de temperatuur wordt.

De theorie leidt dus tot een ideale weerstand in behoorlijke overeenstemming met de uit de practijk gedefinieerde, en ook het optreden van een restweerstand wordt verklaard.

Zijn nu, als in de practijk, beide invloeden gelijktijdig werkzaam, dan wordt de theorie zeer veel gecompliceerder. De meest volledige berekening is die van Sondheimer ⁴⁾, met als conclusie, dat de regel van Matthiessen bij benadering zal gelden. De berekende afwijkingen blijken belangrijk kleiner te zijn dan die welke v.d. Leeden in de practijk vond. De richting klopt echter. Wanneer we de resultaten van Sondheimer op de manier van v.d. Leeden in formule brengen, blijkt α hoogstens 1,2% te worden, en wel bij $T = 0,25 \theta$.

§ 2. De warmtegeleiding

In het gebied van de normale temperaturen, waar de elektrische weerstand van zuivere metalen ongeveer evenredig met de absolute temperatuur verloopt, blijkt hun warmteweerstand ongeveer constant te zijn. De bekende wet van Wiedemann en Franz legt hier verband tussen de beide specifieke weerstanden:

$$\frac{R}{\rho \cdot T} = L,$$

L is constant en voor vele metalen ongeveer gelijk. Zo is b.v. voor zilver, koper en goud

$$L = 2,35 \cdot 10^{-8} \left(\frac{V}{K}\right)^2$$

Bij lage temperaturen treden weer afwijkingen op: de kromme voor $\rho(T)$ daalt tamelijk steil, de wet van W-F geldt niet meer, en ρ vertoont een duidelijke neiging om naar 0 te gaan bij $T = 0$.

Evenals echter de elektrische weerstand afboog om naar een eindige restweerstand te gaan, zo buigt ook hier de kromme af, gaat door een minimum, en stijgt onbegrensd bij verdere temperatuurverlaging. Bij een zelfde metaal blijken plaats en diepte van het minimum weer afhankelijk van de zuiverheid. Verhoging van deze zuiverheid geeft een verdiepen van het minimum, terwijl het zich verplaatst naar een lagere temperatuur. Bij de zuiverste metalen treedt het op in het heliumgebied. De specifieke warmteweerstand ligt hier dan tot een factor 100 lager dan die bij kamertemperatuur.

Een nadere analyse leert, dat de kromme voor de warmteweerstand weer op dezelfde wijze als voor de elektrische weerstand gesplitst kan worden in een „ideale” term en een term afkomstig van de verontreiniging; deze laatste term vertoont dan bovendien een opvallende samenhang met de elektrische restweerstand. We schrijven deze door Grüneisen ontdekte samenhang als

$$\rho(T) = \rho_{id}(T) + \frac{\zeta}{L \cdot T},$$

waarin L weer de W-F-constante voorstelt.

Vooraf door v.d.Leeden ¹⁾ is op dit gebied een uitvoerig onderzoek ingesteld. Voor een aantal kubische metalen bleek ρ_{id} ongeveer evenredig met T^2 , de waarden van L konden tot 20% uiteen liggen;

b.v. Ag : $L = 1,98 - 1,78 \cdot 10^{-8}$ van 14 - 20° K

Au : $L = 2,56 - 2,24 \cdot 10^{-8}$ van 14 - 20° K

Pt : $L = 2,00 \cdot 10^{-8}$ van 3 - 20° K

In de metaaltheorie wordt dat deel van het warmtetransport in een metaal berekend, dat door de vrije electronen wordt gedragen. Men vindt hier, evenals voor de elektrische weerstand, slechts

eenvoudige resultaten voor de gescheiden gevallen van òf volkomen zuiver metaal, òf overheersen van de invloed van de permanente storingen.

In het eerste geval wordt afgeleid $\rho = c \cdot T^2$, in het tweede geval $\rho = \frac{\zeta}{L \cdot T}$, met

$$L = \frac{\pi^2 \cdot k^2}{3 \cdot e^2} = 2,44 \cdot 10^{-8} \left(\frac{V}{O_K}\right)^2$$

Sondheimer (loc.cit.) geeft ook hier resultaten voor het gecombineerde geval. De eenvoudigste interpretatie ervan is een benaderde geldigheid van de formule van Grüneisen, in die zin, dat L van de temperatuur afhankelijke afwijkingen t.o.v. de waarde $\frac{\pi^2 \cdot k^2}{3 \cdot e^2}$ vertoont. De afwijkingen zijn negatief, het maximum ervan bedraagt 5,5% bij $T = 0,17 \cdot \theta$.

De werkelijk gevonden afwijkingen zijn dus weer groter. Ze kunnen echter, zoals v.d.Leeden reeds aangaf, in dezelfde vorm gebracht worden.

Ten slotte willen we opmerken, dat in het algemeen het directe warmtetransport door het kristalrooster verwaarloosd kan worden. Is dit niet het geval, dan kan het in eerste benadering beschouwd worden als een parallelgeleiding. Bij supergeleiders onder andere bestaat de mogelijkheid van het optreden van dit verschijnsel.

§ 3. De soortelijke warmte

Bij kamertemperatuur geeft de wet van Dulong en Petit voor vele vaste stoffen de soortelijke warmte juist weer. Er zijn echter afwijkingen en bij lage temperaturen gaat de geldigheid van de wet geheel verloren: in een gebied dat voor verschillende stoffen verschillend kan liggen daalt de soortelijke warmte om naar de waarde 0 te gaan wanneer het absolute nulpunt wordt benaderd.

De krommen van S.W. tegen temperatuur vertonen echter wel dezelfde vorm en zijn zelfs voor de meeste stoffen practisch tot samenvallen te brengen door geschikte keuze van de temperatuurschaal voor ieder.

Slechts bij temperaturen in de buurt van het heliumgebied treden systematisch verschillen op tussen het gedrag van isolatoren en dat van metalen. Terwijl voor de eersten hier de S.W. evenredig met T^3 naar 0 gaat, kan de S.W. van metalen goed voorgesteld worden als de som van termen evenredig met T^3 en met T. In figuur I,2 wordt dit voor enige metalen geïllustreerd met een diagram volgens Kurrelmeyer ⁵⁾, die $\frac{C}{T}$ uitzet tegen T^2 .

De klassieke statistiek geeft wel de verklaring voor de wet van Dulong en Petit voor isolatoren. De afname van de S.W. met dalende temperatuur volgt er echter niet uit, en ook wordt niet verklaard, waarom de vrije electronen in de metalen een zo gering-

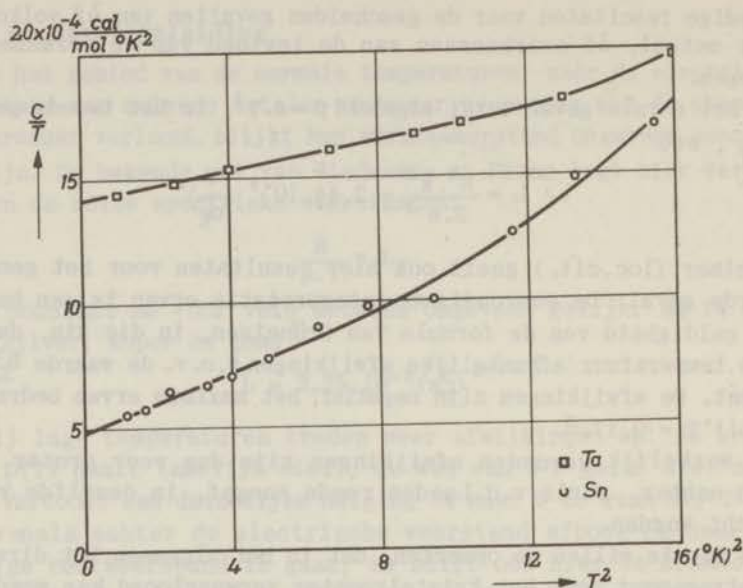


fig. 1,2

ge bijdrage tot de S.W. leveren.

De eerste moeilijkheid werd overwonnen door het toepassen van de quantumstatistiek op de trillingen van het kristalrooster. De beste overeenstemming levert de theorie van Debye (1912): aan iedere stof wordt een karakteristieke temperatuur θ toegekend, die ongeveer aangeeft waar de afwijkingen van het klassieke gedrag gaan optreden. Een kromme voor de S.W. als functie van $\frac{T}{\theta}$ wordt dan afgeleid, en deze klopt uitstekend met de experimentele krommen; ook het verband tussen θ en de elastische constanten klopt behoorlijk.

Een grote rol speelt deze θ verder in de theorieën over electriciteits- en warmtegeleiding, waar deze de strooiing van de electronen aan de roostergolven behandelen. Experimenteel is deze samenhang opvallend. Als voorbeeld geven we in fig. 1,3 voor lood de krommen voor S.W., elektrische weerstand gedeeld door absolute temperatuur en warmte weerstand, gereduceerd tot op dezelfde schaal.

De geringe S.W. van de vrije electronen werd pas begrepen, toen Sommerfeld (1928) de Fermi-statistiek toepaste op het electronengas. Bij normale temperaturen en lager blijkt het sterk ont-aard. Het resultaat is dan een kleinere S.W., die evenredig met T verloopt, en die, in overeenstemming met de experimentele uitkomsten, pas bij de laagste temperaturen van dezelfde orde van grootte wordt als de S.W. van het rooster.

De uit het eenvoudigste beeld afgeleide getalwaarden liggen in

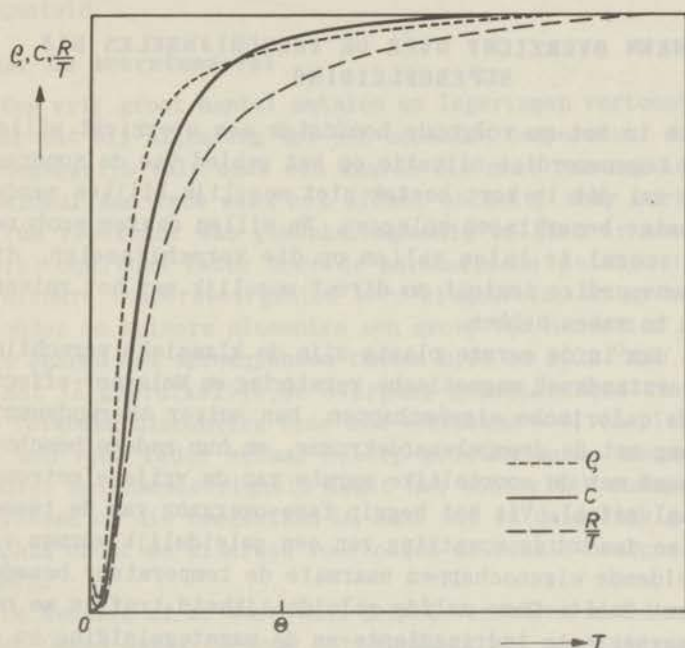


fig. I,3

het algemeen iets lager dan de experimentele waarden, voor zover het de normale één- en meerwaardige metalen betreft (b.v. voor koper een factor 1,47). De overgangsmetalen vertonen belangrijk grotere afwijkingen in dezelfde richting (b.v. voor palladium een factor 43). De oorzaken hiervan worden echter wel duidelijk, wanneer een nadere beschouwing over de ligging van de energieniveaux voor de electronen wordt opgezet.

Analoge verschillen worden ook gevonden in het magnetisch gedrag van de metalen. De alkaliën en de edele éénwaardige metalen vertonen een klein para- respectievelijk diamagnetisme; de overgangsmetalen zijn òf sterker paramagnetisch òf ferromagnetisch. Het beeld van een gas van vrije electronen leidt theoretisch tot een paramagnetisme van dezelfde orde van grootte als gemeten wordt aan de alkalimetalen. Om het sterkere paramagnetisme van de overgangsmetalen te verklaren moet weer de nadere analyse van de energieniveaux gebruikt worden.

H o o f d s t u k I I

ALGEMEEN OVERZICHT OVER DE VERSCHIJNSELEN BIJ SUPERGELEIDING

Wanneer we in het nu volgende hoofdstuk een overzicht willen geven van de tegenwoordige situatie op het gebied van de supergeleiding, dan zal dit in kort bestek niet mogelijk blijken zonder dat we ons enige beperkingen opleggen. We willen daarom proberen de aandacht vooral te laten vallen op die verschijnselen, die naar het tegenwoordige inzicht zo direct mogelijk met het zuivere verschijnsel te maken hebben.

Dat zullen dan in de eerste plaats zijn de klassieke verschijnselen van weerstandsval, magnetische verstoring en Meissner-effect. Vervolgens de calorische eigenschappen, hun zuiver thermodynamische samenhang met de drempelwaardekromme, en hun nadere beschouwing in verband met de soortelijke warmte van de vrije electronen in een normaal metaal. Via het begrip fase-overgang van de tweede soort komen we dan tot de opvatting van een geleidelijk vormen van de supergeleidende eigenschappen naarmate de temperatuur beneden het sprongpunt daalt. Deze zelfde geleidelijkheid treffen we ook aan bij de magnetische indringdiepte en de warmtegeleiding en we zullen nagaan in hoeverre er een verband tussen deze verschijnselen gelegd kan worden.

Grotendeels buiten beschouwing laten we de supergeleiding van legeringen en ook op het gebied van de magnetische overgangstoestand zullen we ons in zoverre beperken dat we niet uitgebreid ingaan op de beschouwingen over de mengfase in verband met de „oppervlaktespanning” tussen normaal en supergeleidend materiaal.

Ten slotte zullen we de thermokracht apart behandelen in het laatste hoofdstuk.

§ 1. De hoofdverschijnselen

Wanneer we de weerstandsval, de magnetische verstoring en het Meissner-effect als hoofdverschijnselen betitelen is dit voornamelijk omdat hier het scherpst de verschillen met normale metalen tot uiting komen en omdat ze algemeen als grondslag dienen voor verdere thermodynamische beschouwingen. Een volledig inzicht in een verband tussen de drie effecten bestaat niet, en ook is het niet duidelijk of één ervan als primair boven de anderen beschouwd kan worden. Typisch is bijvoorbeeld dat de theorie van Heisenberg ⁶⁾ het ontbreken van de elektrische weerstand als primair beschouwt, terwijl Shoenberg ⁷⁾ daarentegen, uitgaande van de eigenschap $B=0$, volgens een door Landau aangegeven redenering de

mogelijkheid van het bestaan van persisterende stromen afleidt. Ook in de theorie van London ⁸⁾ wordt het magnetisch gedrag voorop gesteld.

§ 1a. De weerstandsval

Een vrij groot aantal metalen en legeringen vertoont de eigenschap dat bij afkoeling tot een bepaalde temperatuur de weerstand sprongsgewijs valt naar een waarde die niet van nul is te onderscheiden. Aan kwik werd het effect ontdekt, zeer kort nadat het helium vloeibaar was gemaakt. Spoedig volgden er meer metalen, vooral ook, toen later door de adiabatische ontmagnetisatie het bereikbare temperatuurgebied werd uitgebreid, en op het ogenblik is onder de zuivere elementen een groep van negentien supergeleiders bekend met sprongpunten tussen 0,35 en 9,22 °K.

Het is gebruikelijk, de overgang geïdealiseerd te beschouwen als volkomen discontinu naar een weerstand = 0, en plaats hebbend bij een voor ieder metaal scherp gedefinieerde temperatuur. De eindige meetnauwkeurigheid maakt het natuurlijk onmogelijk om te beslissen of dit toegestaan is, maar wel is duidelijk geworden dat slechts onder de uiterste voorzorgen de ideale overgang wordt benaderd.

De kwestie of de weerstand geheel verdwijnt hield reeds Kamerlingh Onnes bezig en door het opwekken van persisterende stromen toonde hij aan dat de weerstand minstens een factor 10^{12} beneden die bij kamertemperatuur lag.

Door Grassmann ⁹⁾ werd met een gevoeliger methode ook geen meetbare weerstand gevonden. Als bovenste grens geeft deze een weerstand die een factor $2 \cdot 10^{15}$ ligt beneden die bij kamertemperatuur.

De vraag in hoeverre de weerstand discontinu verdwijnt is onderzocht door de Haas en Voogd ¹⁰⁾ aan tin. Een scherpe overgang bleek slechts op te treden bij niet gedeformeerde éénkristaldraden van zeer zuiver metaal. Als bovenste grens voor de breedte van het overgangsgebied werd in dat geval $1,5 \cdot 10^{-3}$ °K gevonden, en zelfs kon deze breedte nog voor het grootste deel worden toegeschreven aan de invloed van het magneetveld van de meetstroom.

Bij polykristallijne draden vindt men in het algemeen overgangsbreedtes van enige malen 10^{-2} °K. De meest aannemelijke verklaring hiervoor is, dat de draad is opgebouwd uit gedeelten met verschillende sprongtemperatuur. Inderdaad blijkt de ligging van het sprongpunt variabel te zijn. Sizoo en anderen ¹¹⁾ toonden een invloed van mechanische spanningen aan en ook zijn er bijvoorbeeld legeringen waarvan het sprongpunt continu verloopt met de mengverhouding.

Bij hun onderzoek naar de magnetische indringdiepte bepaalden

Shoenberg en Laurmann ¹²⁾ het sprongpunt magnetisch. Voor hun waarschijnlijk zeer zuivere preparaten geven zij toch sprongpunten die tot $5 \cdot 10^{-3}$ °K. variëren voor tin, tot $9 \cdot 10^{-3}$ °K. voor kwik.

Tot slot willen we de uit theoretisch oogpunt belangrijk gebleken invloed van de kernmassa vermelden. Zowel Kamerlingh Onnes als Justi ¹³⁾ zochten vergeefs naar een verschil tussen de sprongpunten van lood en uraanlood. Onmiskenbare effecten zijn echter sinds kort gevonden bij kwik, tin en lood ¹⁴⁾, vooral dank zij de grote vorderingen op het gebied van de isotopscheiding. De sprongtemperaturen blijken vrijwel evenredig met $M^{-1/2}$, waaruit men afleidt dat $\frac{T_c}{\theta}$ ongeveer constant is.

Deze opvallende samenhang met de roostereigenschappen bleek in fraaie overeenstemming met de kort tevoren opgestelde theorieën van Fröhlich en van Bardeen ¹⁵⁾, die op het ogenblik als de meestbelovende worden beschouwd. Beide geven als resultaat een criterium voor het optreden van de supergeleiding, dat redelijk met de werkelijkheid klopt. Fröhlich's theorie is de meest aanschouwelijke. Ze behandelt de wisselwerking tussen de electronen die plaats vindt via de roostergolven, en leidt af dat deze onder bepaalde omstandigheden kan leiden tot een bijzondere toestand, die wellicht de supergeleiding bevat. Daar echter de theorie zeker nog niet haar definitieve wiskundige formulering heeft gevonden, en vooralsnog geen nieuwe gezichtspunten biedt wat betreft een gedetailleerde beschrijving van de bij supergeleiding optredende verschijnselen, willen wij van een verdere bespreking afzien.

§ 1b. De magnetische verstoring

De door Kamerlingh Onnes opgemerkte invloed van de meetstroomsterkte op de overgangsfiguur leidde spoedig tot de ontdekking dat de supergeleiding door magnetische velden verstoord kan worden, waarbij het metaal dan in de verstoorde toestand meteen weer geheel „normaal” is, m.a.w. zich gedraagt als beschreven in het eerste hoofdstuk.

Systematisch onderzoek naar de verstoring van rechte draden bracht een opmerkelijk verschil aan het licht tussen de overgangen in longitudinaal en transversaal veld. Beperken we ons tot de verschijnselen aan zuivere éénkristaldraden, dan blijken de volgende punten van belang:

De longitudinale verstoring geschiedt vrijwel sprongsgewijs bij een goed reproduceerbare veldsterkte, afhankelijk van de temperatuur, en slechts afhankelijk van de meetstroom voorzover het hierdoor opgewekte magneetveld vergelijkbaar is met het uitwendige veld.

Het weer verdwijnen van de weerstand bij dalende veldsterkte

geschiedt volkomen discontinu, maar bij niet reproduceerbare en lager gelegen veldsterkte.

In transversaal veld geschiedt de verstoring continu, beginnend bij een veldsterkte die ongeveer half zo groot is als de longitudinaal gemetene, eindigend wanneer deze laatste waarde wordt bereikt. In het overgangsgebied blijkt de weerstand sterk afhankelijk van de meetstroom, sterker dan te verklaren zou zijn uit het bijbehorende magneetveld. Voogd ¹⁰⁾ stelde daarom voor, de kritische veldsterkte H_c te definiëren als diegene, waarin bij de longitudinale verstoring de halve waarde van de weerstand is teruggekomen. Voor de transversale overgangsfiguur suggereerde Voogd (idem) een verklaring te zoeken op electro-dynamische grondslag. Von Laue ¹⁶⁾ toonde aan dat dit inderdaad mogelijk is. Wanneer een magneetveld wordt aangebracht om een ideale geleider zullen aan het oppervlak ervan persisterende stromen geïnduceerd worden zodanig dat het veld buiten de geleider wordt gedrongen en vloeiend hieromheen loopt. Er treedt dan plaatselijk aan het oppervlak een veldverdichting op, samenhangend met de ontmagnetisatiefactor, die tot resultaat heeft dat daar de kritische waarde eerder bereikt wordt. Voor een lange cylinder in dwarsveld komt men op deze wijze tot een factor $1/2$, voor een bol tot $2/3$; bij een lange cylinder in langsveld treedt geen veldverdichting op. Op deze wijze verklaart von Laue dus de vervroegde inzet van de transversale verstoring. Onverklaard bleef echter, dat de overgang niet precies bij $\frac{1}{2}H_c$ begon, maar bij $0,58 H_c$, terwijl ook de aard van de overgangstoestand onbekend was.

Op dit gebied zijn later uitgebreide onderzoeken gedaan, zowel experimenteel als theoretisch. Wij noemen hiervan de volgende:

De Haas en Guinau ¹⁷⁾ vonden uit magnetische metingen, dat een éénkristalbol van tin, met enige cm. diameter, zich naar buiten gedraagt als een lichaam met permeabiliteit 0 tussen $H = 0$ en $H = \frac{2}{3} H_c$, en met een lineair tot de waarde 1 stijgende permeabiliteit in het overgangsgebied. Nadere onderzoeken over de verdeling van de ingedrongen flux gaven een enigszins gecompliceerd beeld, terwijl hierin bovendien tijdsvertragingen optraden.

Désirant en Shoenberg ¹⁸⁾ bestudeerden de magnetische momenten in een dwarsveld voor draden van verschillende diameters. Zij vonden een begin van indringen pas bij velden groter dan de halve longitudinale verstoringswaarde, terwijl de verstoring compleet is bij een veld dat iets beneden de longitudinale H_c ligt. Het gehele verschijnsel is afhankelijk van de diameter: dunne draden (gemeten werd tot $0,5 \cdot 10^{-3}$ cm) geven de grootste afwijkingen en de factor 0,58 (zie boven) treedt net op bij de gebruikelijke dikten van enige malen 0,1 mm.

Een gecombineerde proef met Andrew ¹⁹⁾ die de elektrische weerstand mat, gaf goede overeenstemming: variaties van de weerstand kwamen gelijk met indringingsvariaties; alleen de eerste magnetische indringing, die tamelijk plotseling geschiedde, gaf nog geen meetbare weerstand.

Analoge verschijnselen werden gevonden door Andrew en Lock ²⁰⁾ aan cirkelvormige plaatjes en dunne bandjes in velden loodrecht op de zijvlakken.

Theoretisch is de overgangstoestand bestudeerd door London en Peierls ²¹⁾ en vollediger door Landau ²²⁾, op grond van de veronderstelling (zie ook Casimir en Gorter ²³⁾) dat het metaal in deze toestand zou zijn opgebouwd als een mengfase van kleine gebiedjes normaal en supergeleidend materiaal. Het blijkt nodig een oppervlaktespanning in te voeren aan de grensvlakken en op grond hiervan worden voorspellingen gedaan over vorm en afmetingen van de gebiedjes.

Door Andrew ²⁴⁾ werd de theorie verder uitgewerkt en toegepast op de boven beschreven experimenten aan supergeleiders van kleine afmetingen, Qualitatieve overeenstemming werd bereikt.

Hiertegenover stelt Andrew echter, dat resultaten van Shalnikow en Meshkowsky ²⁵⁾ in tegenspraak blijken met de hier weergegeven opvatting over de tussentoestand.

We willen op deze kwestie niet verder ingaan, omdat ze, hoewel interessant, niet zeer belangrijk schijnt voor het inzicht in het wezen van de supergeleidende toestand.

Over de kritische veldsterkte willen we dan nog het volgende opmerken: het lijkt nog steeds gewenst, H_c te definiëren aan de meting van de longitudinale verstoring, maar wellicht zou de definitie gewijzigd moeten worden in zoverre, dat die veldsterkte wordt genomen waarbij de volle weerstand is teruggekeerd.

Bij metingen, die aanleiding geven tot het optreden van de overgangstoestand, zal het einde van de toestand bij deze zelfde veldsterkte optreden, indien het preparaat voldoende grote afmetingen heeft. Aan tin werd dit bevestigd door de Haas en Engelkes ²⁶⁾, die vergelijkende metingen deden aan éénkristaldraden en een éénkristalbol van tin.

Rest ons nog de bespreking van het verloop van H_c met de temperatuur: systematisch onderzoek ²⁷⁾ wijst uit, dat in de meeste gevallen de drempelwaardekromme met goede benadering kan worden voorgesteld door de parabool

$$H_c = a \cdot (T_c^2 - T^2).$$

Tabel II, 1 geeft voor een aantal supergeleiders de waarden van T_c en gemiddelde waarden van a .

Tabel II, 1

metaal	T_c (°K)	a ($\frac{Oe}{°K^2}$)
Zn	0,84	60
Ga	1,056	42
Al	1,150	61
Th	1,368	70
Tl	2,39	29
In	3,40	23,6
Sn	3,726	21,0
Hg	4,17	23,8
Ta	4,38	45
Pb	7,21	15,6
Nb	9,22	30

In Tabel II,2 worden de afwijkingen van het parabolisch verloop tot uitdrukking gebracht, door a te beschouwen als afhankelijk van de temperatuur.

Tabel II.2

T/T_c	a	Tl	In	Sn	Hg	Ta	Pb	Nb
0,2	-	-	-	-	-	15,5	30,2	
0,4	-	23,9	21,6	23,8	47,9	15,7	30,1	
0,6	29,0	23,8	21,1	24,1	45,1	15,6	-	
0,8	27,9	23,2	20,4	23,6	42,8	15,5	-	

§ 1c. Het Meissner-effect

Tot het jaar 1933 werd algemeen aangenomen dat de supergeleiders zich slechts door hun ideaal geleidingsvermogen van normale metalen onderscheidden en dat hun magnetisch gedrag, afgezien van het bestaan van een kritische veldsterkte, geheel als consequentie hiervan beschouwd kon worden. Als eenvoudige beschrijvingswijze zou dan binnen het metaal gelden

$$\dot{B} = 0$$

(volgend uit $E = 0$ en dus $\text{rot } E = 0$)

In 1933 echter merkten Meissner en Ochsenfeld ²⁸⁾ op dat de veldverdeling in de nabijheid van een supergeleider veranderde, wanneer deze in constant magnetisch veld werd afgekoeld beneden de bijbehorende overgangstemperatuur. Hun conclusie was, dat tenminste een deel van de in het metaal aanwezige flux tijdens de

overgang van normale naar supergeleidende toestand buiten het metaal werd gedrongen. Aanwijzingen voor een dergelijk effect waren ook reeds door de Haas, Voogd en Jonker ²⁹⁾ gevonden bij weerstandsmetingen in transversale velden. Blijkbaar was men hier een geheel nieuwe eigenschap van de supergeleiders op het spoor. Nader onderzoek leidde tot de opvatting, dat in ideale gevallen alle flux uit het metaal gedrongen zal worden, zodat een eenvoudige beschrijving mogelijk is door de bovengenoemde voorwaarde $\dot{B} = 0$ te vervangen door $B = 0$. Gaan we na in hoeverre deze opvatting gerechtvaardigd is, dan blijken hoge zuiverheid en vrijheid van inwendige spanningen weer eerste voorwaarden te zijn om het ideale geval te kunnen benaderen. Zelfs onder deze omstandigheden is echter een nauwkeurige bevestiging van de hypothese $B = 0$ niet in de literatuur te vinden. Een reden hiervoor kan zijn, dat magnetische metingen nu eenmaal moeilijk met hoge nauwkeurigheid zijn uit te voeren. De meeste experimenten zijn gedaan met bollen, omdat deze van de vormen met berekenbare magnetische eigenschappen het zuiverst te benaderen zijn. Men zit dan echter principieel vast aan het optreden van de overgangstoestand, waarbij gemakkelijk hysteresevervalsingen kunnen optreden.

We kunnen de experimenten splitsen in twee categorieën, al naarmate de overgang normaal - supergeleidend bij constante temperatuur of bij constante veldsterkte plaats heeft.

In het eerste geval, waarin dus het veld van een waarde hoger dan H_c tot 0 wordt gebracht is het beste resultaat bereikt door Shoenberg ³⁰⁾ met een bol van gallium: er trad geen hysteresis op en buiten de meetnauwkeurigheid van 0,4% kon geen achtergebleven flux worden aangetoond.

De Haas en Guinau ¹⁷⁾ werkten met een éénkristalbol van zeer zuiver tin en vonden weliswaar een volledig verdwijnen van de flux, maar volgens een iets andere functie van het uitwendige veld dan bij de omgekeerde overgang. Het is overigens moeilijk de nauwkeurigheid van dit experiment te beoordelen, omdat hier de aanwezigheid van een flux binnen het metaal beoordeeld moest worden uit een veldmeting aan het oppervlak. Deze geschiedde met behulp van een bismuthdraadje dat het aantonen van velden van ca 0,1 Gauss mogelijk maakte.

Dit zelfde geldt voor de experimenten van de Haas en Guinau uit de tweede categorie: afkoelen in constant magneetveld. Ook hier werd een tot op de meetnauwkeurigheid volledig uitdringen van de flux aangetoond. Er moest echter lager afgekoeld worden dan in het ideale geval nodig zou zijn, en bovendien ging het verschijnsel met tijdsvertragingen gepaard.

Eendere complicaties werden gevonden door andere onderzoekers ³¹⁾ bij magnetische metingen met ballistische methoden. Een volle-

dig uitdringen van de flux bij afkoeling is door hen niet waargenomen: minstens 6% ervan bleef in het metaal achter.

Over het geheel genomen komen we dus tot de conclusie dat de toestand in een zuivere supergeleider wel met redelijke nauwkeurigheid beschreven kan worden door $B = 0$, maar dat een volledige quantitative bevestiging ontbreekt.

§ 2. De calorische eigenschappen en de thermodynamische theorieën

Wanneer we de besproken verschijnselen in hun geïdealiseerde vorm recapituleren, komen we tot het volgende resultaat:

Twee toestanden zijn mogelijk voor het metaal, de normale en de supergeleidende. De laatste is gekenmerkt door een ideaal geleidingsvermogen en door de onmogelijkheid om magnetische flux te bevatten. In het H-T-vlak vormt de drempelwaardekromme een scherpe scheiding tussen de beide toestanden en toestandsveranderingen, waarbij deze kromme gepasseerd wordt, zijn volkomen omkeerbaar.

Op deze grondslagen werd een thermodynamische theorie opgebouwd, die verband legt tussen de drempelvelden, de soortelijke warmten in normale en supergeleidende toestand en de overgangswarmten bij het passeren van de drempelwaardekromme.

Wanneer we met Gorter en Casimir ²³⁾ de toestand beschrijven met de thermodynamische potentiaal

$$z = u - T.S - \frac{1}{2} \frac{H_0 \sigma}{d}$$

waarin H_0 = uitwendig veld

σ = magnetisch moment per cm^3

d = dichtheid

dan vinden we:

$$z_n = \int_0^T c_n \cdot dT - T \cdot \int_0^T \frac{c_n}{T} \cdot dT$$

$$z_s = \int_0^T c_s \cdot dT - T \cdot \int_0^T \frac{c_s}{T} \cdot dT + \frac{H_0^2}{8\pi d}$$

Op de drempelwaardekromme is

$$z_s = z_n$$

dus

$$\frac{H_c^2}{8\pi d} = \int_0^T (c_n - c_s) \cdot dT - T \cdot \int_0^T \frac{c_n - c_s}{T} \cdot dT$$

Differentiëren naar T levert:

$$\frac{1}{4\pi d} \cdot H_c \cdot \frac{dH_c}{dT} = S_s - S_n \quad (1)$$

Nogmaals gedifferentieerd:

$$\frac{1}{4\pi d} \cdot \left[H_c \cdot \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right] = \frac{c_s - c_n}{T} \quad (2)$$

Uit (1) volgt, omdat overal $\frac{dH_c}{dT} \leq 0$, dat de entropie in de s-toestand lager ligt. Deze toestand is dus de meest geordende. Er wordt een hoeveelheid warmte opgenomen bij de overgang $s \rightarrow n$, ter grootte

$$T (S_n - S_s) = -\frac{H_c \cdot T}{4\pi d} \cdot \frac{dH_c}{dT}$$

Voor $T = T_c$ is $H_c = 0$. Er is dus geen latente warmte bij de overgang in veld 0.

Uit (2) volgt in de eerste plaats, door $T = T_c$ in te voeren, de formule van Rutgers³²⁾ voor de sprong in de S.W. bij het normale sprongpunt (oorspronkelijk werd deze langs andere weg afgeleid).

Verder blijkt bij invoeren van de drempelwaardekromme, dat $c_s - c_n$ door nul moet gaan voor een $T < T_c$. Boven deze temperatuur is het verschil dan positief, er beneden negatief, naar nul naderend voor $T \rightarrow 0$.

Experimenteel blijkt aan deze betrekkingen goed voldaan te worden. Vooral door Keesom en v. Laer³³⁾ is een diepgaand onderzoek ingesteld, met als conclusie een bevestiging van de omkeerbaarheid van de overgangen.

Een nadere beschouwing van het verloop van de S.W. in veld 0 als functie van de temperatuur kan echter nog tot verdere conclusies leiden. In de normale toestand blijkt dit verloop goed overeen te komen met het vroeger besproken normale gedrag bij lage temperaturen: het kan beschreven worden met de som van termen afkomstig van het rooster en de vrije electronen

$$c_n = \beta_n \cdot T^3 + \gamma \cdot T$$

(Voor tin treden kleine afwijkingen op boven $3,3^0$ K of $\frac{\theta}{50}$, n.l. 6% bij $3,7^0$ K, voor tantaal boven $3,6^0$ K of $\frac{\theta}{70}$, n.l. 3,5% bij $4,0^0$ K. Zie fig. I, 2).

In de supergeleidende toestand blijkt de S.W. goed voorgesteld te kunnen worden door

$$c_s = \beta_s \cdot T^3 \quad \text{met} \quad \beta_s > \beta_n$$

(Voor tin varieert $\frac{c_s}{T^3}$ tot 5%, voor tantaal tot 9%).

Kok³⁴⁾ merkte op, dat formule (2) met gebruikmaking van deze geïdealiseerde functies en een parabolische drempelwaardekromme leidt tot verrassende samenhangen, die experimenteel goed worden bevestigd. Onder andere vindt hij voor de sprong in de S.W. bij T_c de waarde

$$(c_s - c_n)_{T_c} = 2 \cdot \gamma \cdot T_c$$

Deze samenhang van de anomalie in de S.W. met γ , en ook het feit dat bij de overgang $n \rightarrow s$ geen verandering in de elastische eigenschappen wordt opgemerkt, wijst er op dat de S.W. van het rooster ook in de s-toestand normaal doorloopt. De electronen zouden hier dan een bijdrage geven ter grootte

$$c_s^{e1} = (\beta_s - \beta_n) \cdot T^3$$

In verband met het resultaat van Kok kan dit geschreven worden als

$$c_s^{e1} = 3 \cdot \frac{\gamma}{T_c} \cdot T^3, \quad \text{terwijl}$$

$$c_n^{e1} = \gamma \cdot T.$$

Zoals we op pag. 16 opmerkten, werd de formule van Rutgers oorspronkelijk langs andere weg afgeleid, en wel naar aanleiding van een artikel van Ehrenfest ³²⁾ over fasenovergangen van hogere orde. De hierin gedefinieerde overgang van de tweede orde, gekenmerkt door het ontbreken van een latente warmte en door een sprong in de S.W., vertoont een duidelijke overeenkomst met de overgang $s \rightleftharpoons n$ in veld 0. In het algemeen treft men dit soort fasenovergangen aan wanneer een stof in een eindig temperatuurinterval een continue overgang vertoont tussen twee modificatietoestanden (b.v. ordening in een vaste stof, condensatie van gas in een constant volume). Men kan dan een parameter invoeren die de omzettinggraad bepaalt, en die gedurende de overgang continu met de temperatuur verloopt tussen twee fysisch bepaalde grenzen. Het verloop kan in principe berekend worden, wanneer de vrije energie van het systeem bekend is als functie van de temperatuur en van deze parameter. Bij iedere temperatuur wordt dan het evenwicht bepaald door het minimum van de vrije energie als functie van de parameter alleen, en hieruit volgt onmiddellijk de parameter als functie van de temperatuur.

Door Gorter en Casimir ³⁵⁾ werden deze ideeën toegepast op de supergeleiders. Zij geven een hypothese voor de vrije energie als functie van de temperatuur en van een parameter x , die, indien er beneden het sprongpunt gesproken mag worden van een normale en een supergeleidende toestand van de electronen, opgevat kan worden als de fractie van de electronen die nog in de normale toestand verkeert.

Voor de vrije energie wordt nu gesteld:

$$F_s = - \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot T^2 \cdot x^{\frac{1}{2}} - b \cdot (1 - x)$$

Is de supergeleiding door een magneetveld verstoord, dan geldt:

$$F_n = - \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot T^2.$$

Het verloop van x met de temperatuur volgt uit:

$$\left(\frac{\partial F_s}{\partial x}\right)_T = b - \frac{1}{4} \gamma \cdot T^2 \cdot x^{-\frac{1}{2}} = 0 \quad \text{of}$$

$$x = \frac{1}{16} \frac{\gamma^2}{b^2} \cdot T^4$$

Dit terug gesubstitueerd geeft

$$F_s = -\frac{1}{16} \cdot \frac{\gamma^2}{b} \cdot T^4 - b.$$

Voor het bepalen van sprongpunt en drempelvelden stellen we de voorwaarden

$$F_n(T_c) - F_s(T_c) = 0 \quad \text{en}$$

$$F_n(T) - F_s(T) = \frac{H_c^2(T)}{8\pi d}$$

We vinden dan

$$T_c = 2 \cdot \sqrt{\frac{b}{\gamma}} \quad \text{en} \quad H_c = \sqrt{\frac{\pi \cdot \gamma^2 \cdot d}{2b}} (T_c^2 - T^2)$$

Elimineren van b geeft hier

$$H_c = \frac{1}{T_c} \sqrt{2 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot d} (T_c^2 - T^2) \quad (3)$$

terwijl

$$x = \left(\frac{T}{T_c}\right)^4$$

In fig. II,1 is een tekening gegeven van het oppervlak $F(x, \frac{T}{T_c})$. De minima in de doorsneden voor constante temperatuur vormen samen de kromme van overgang, die, geprojecteerd op het horizontale vlak, de vorm

$$x = \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \quad \text{vertoont.}$$

De soortelijke warmte tenslotte vinden we uit

$$c_s^{e1} = -T \cdot \frac{d^2 F_s}{dT^2} = 3 \cdot \frac{\gamma}{T_c^2} \cdot T^3,$$

terwijl natuurlijk

$$c_n^{e1} = -T \frac{d^2 F_n}{dT^2} = \gamma \cdot T.$$

Dit zijn de resultaten van Kok, teruggebracht tot één hypothese. Grijpen we nog even terug naar de eerste formule voor de vrije energie, dan kunnen we over c_s^{e1} nog het volgende zeggen: de factor

$$\frac{d^2 F_s}{dT^2}$$

bevat als eerste term de partiële afgeleide

$$\left(\frac{\partial^2 F_s}{\partial T^2}\right)_x$$

en verder termen met

$$\frac{dx}{dT} \quad \text{en} \quad \frac{d^2 x}{dT^2}.$$

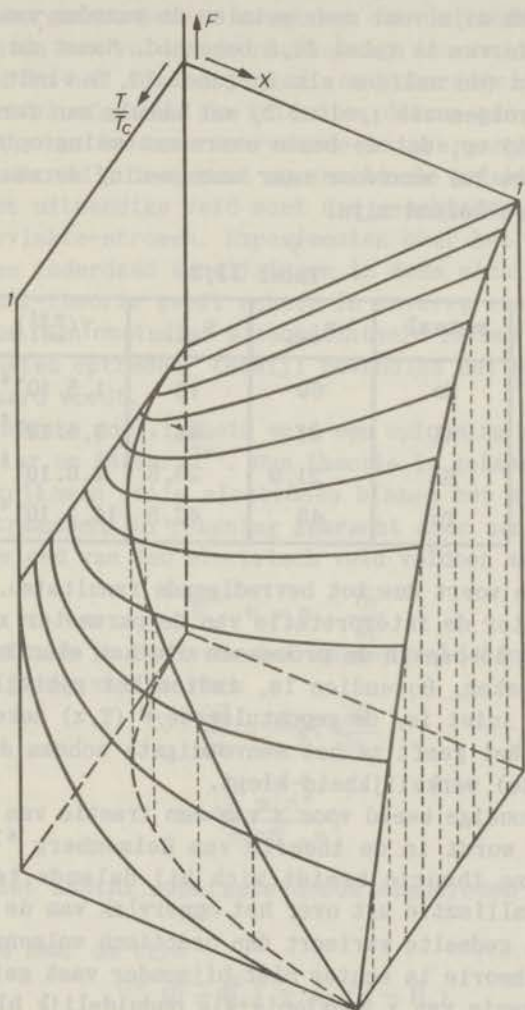


fig. II,1

Splitsen we de soortelijke warmte op analoge wijze, dan kunnen we schrijven

$$c_s^{e1} = (1 + 2) \frac{Y}{T_c^2} \cdot T^3.$$

De eerste term kunnen we dan opvatten als de echte soortelijke warmte van de normale fractie die dan continu aansluit bij de γ . T boven T_c , de tweede als de extra warmte nodig voor het „ontdooien” van de supergeleidende fractie.

Zoals reeds door Kok werd aangetoond, zijn de resultaten van

de besproken theorie in goede overeenstemming met de werkelijkheid. Op het ogenblik zijn voor meer metalen de waarden van γ bekend ³⁶). Met behulp hiervan is tabel II,3 berekend. Naast de experimentele waarden van a (de zelfden als in tabel II,1) vindt men hier de waarden die volgen uit γ , d en T_c met behulp van formule (3). We merken hierbij op, dat de beste overeenstemming optreedt bij die metalen (Sn en Ta) waarvoor naar onze mening de waarden van γ en T_c het zekerst bekend zijn.

Tabel II,3

metaal	a_{exp}	a_{ber}	$\gamma(\frac{cal}{mol})$
Zn	60	78	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Al	61	84	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Sn	21,0	23,8	$4,8 \cdot 10^{-4}$
Ta	45	42,5	$14,1 \cdot 10^{-4}$

De theorie voert dus tot bevredigende resultaten. Een moeilijkheid is echter de interpretatie van de parameter x zonder dat we een inzicht hebben in de processen die het electronengas supergeleidend maken. Bovendien is, indien het gebruikte schema met een $F(T,x)$ juist is, de gepostuleerde $F(T,x)$ zeker niet de enig mogelijke. Wel geeft ze het eenvoudigste schema dat met de (geidealiseerde) werkelijkheid klopt.

Het eenvoudige beeld voor x van een fractie van het totaal aan electronen wordt in de theorie van Heisenberg ⁶) overgenomen: volgens deze theorie breidt zich bij dalende temperatuur een soort kristallisatie uit over het oppervlak van de Fermi-bol. Het nog normale gedeelte varieert dan practisch volgens de zelfde T^4 -wet. Deze theorie is echter niet bijzonder vast gefundeerd, zodat we de betekenis van x voorlopig als onduidelijk blijven beschouwen.

Belangrijk is echter het element van geleidelijkheid in de vorming van de supergeleidende toestand dat hier tot uiting komt. In de elektrische weerstand was het niet op te merken. Blijkbaar is de geringste afname van x („het verschijnen van de eerste supergeleidende electronen”) al voldoende om de weerstand tot nul te doen dalen.

Duidelijke aanwijzingen voor de geschetste continuïteit zijn echter te vinden bij de magnetische indringdiepte en de warmtegeleiding.

Op deze verschijnselen zullen we nu nader ingaan.

§ 3. De magnetische indringdiepte

In het voorgaande hebben we gezien dat de voorwaarde $B = 0$ in vele opzichten een voldoende nauwkeurige beschrijving geeft van de toestand in het inwendige van een supergeleider. Denkt men zich het metaal afgekoeld in veld 0 en daarna een uitwendig veld aangebracht, dan is deze voorwaarde in overeenstemming met de theorie van Maxwell, toegepast op een ideale geleider. De afscherming van het uitwendige veld moet dan geschieden door persistente oppervlakte-stromen. Experimenten over het gyromagnetisch effect geven inderdaad aanwijzingen in deze richting ³⁷⁾.

De Maxwell-theorie geeft echter in zoverre een onaannemelijk resultaat, dat een oneindige stroomdichtheid in een oneindig dunne laag zou moeten optreden, terwijl bovendien het Meissner-effect niet verklaard wordt.

Voor de eerste moeilijkheid werd een oplossing aangegeven door Becker, Heller en Sauter ³⁸⁾. Hun theorie is gebaseerd op het bestaan van volkomen vrije electronen binnen het metaal, maar nu wordt hun traagheid in rekening gebracht door aan te nemen, dat ze onder invloed van een electricch veld voldoen aan

$$\vec{E} \cdot e = m \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$$

Het resultaat is dan voor het magneetveld binnen het metaal een vergelijking van de vorm

$$\nabla^2 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

met

$$\lambda = \sqrt{\frac{m \cdot c^2}{4 \cdot \pi N_s \cdot e^2}}$$

waarin N_s het aantal supergeleidende electronen per cm^3 voorstelt.

Geïntegreerd naar de tijd

$$\nabla^2 (\vec{H} - \vec{H}_0) = \frac{1}{\lambda^2} (\vec{H} - \vec{H}_0)$$

Deze vergelijking bepaalt dus het verschil tussen het veld binnen het metaal en de beginwaarde aldaar, nadat gedurende zekere tijd veranderingen in het uitwendig veld hebben plaats gehad. Het resultaat is dat de waarde van $\vec{H} - \vec{H}_0$ en daarmee ook de dichtheid van de oppervlaktestromen, in een eindige laagdikte valt volgens

$$e^{-\frac{z}{\lambda}}$$

met als „indringdiepte” de bovengenoemde waarde van λ , die reeds in 1925 op andere gronden door Mevr. de Haas-Lorentz ³⁹⁾ was afgeleid.

Met de ontdekking van het Meissner-effect werd het echter duidelijk, dat deze theorie toch niet de volle werkelijkheid kon

weergeven. Volgens dit effect is principieel de integratieconstante $\vec{H}_0 = 0$, een omstandigheid die niet door electronen- of Maxwelltheorie verklaard kan worden.

F. en H. London ⁴⁰⁾ toonden daarop aan, dat door het postuleren van één electro-dynamische vergelijking

$$\text{rot } \vec{I} = - \frac{1}{\lambda^2} \cdot \vec{H}$$

zowel het Meissner-effect als de resultaten van Becker, Heller en Sauter omvat konden worden.

Uit deze vergelijking volgt onmiddellijk

$$\nabla^2 \vec{H} = \frac{1}{\lambda^2} \cdot \vec{H}$$

en dit betekent dat binnen het metaal, op een afstand van het oppervlak die groot is vergeleken bij λ , de magnetische veldsterkte praktisch de waarde nul heeft. Bovendien beschrijft de vergelijking het gedrag van persisterende stromen (veel werk over de consequenties van de theorie van London is gedaan door von Laue ⁴¹⁾ en medewerkers). Over de vraag echter of hiermee het bestaan van persisterende stromen en het Meissner-effect tot één verschijnsel zijn teruggebracht, bestaat nog verschil van mening.

London geeft zelf geen electronen-theoretische afleiding van zijn vergelijking. Wel hebben Fröhlich en Bardeen (loc.cit.) getracht aan te tonen dat hun theorie tot deze vergelijking leidt.

Voor een schatting van de waarde van λ zijn we nog aangewezen op de formule van B. H. en S. Vullen we hier voor N_s het aantal valentie-electronen in, dan vinden we waarden tussen 10^{-5} en 10^{-6} cm.

Het is duidelijk, dat het experimenteel niet eenvoudig is deze magnetische indringing aan te tonen. Toch heeft men met succes verschillende methoden geprobeerd, waarbij inderdaad indringdiepten van de genoemde grootte-orde zijn gevonden. Een overzicht van de gebruikte methoden en de voornaamste resultaten willen we nu laten volgen.

Het bestaan van de magnetische indringing betekent een kleine afwijking van het volkomen diamagnetisme van de supergeleiders. Om deze te bepalen heeft men in hoofdzaak twee wegen ingeslagen: 1^e Men werkt met meetobjecten van zo kleine afmetingen, dat deze vergelijkbaar worden met λ . De relatieve afwijking t.o.v. het volkomen diamagnetisme is dan groot. Wanneer de afmetingen bekend zijn, bestaat hier in principe de mogelijkheid tot een absolute bepaling van λ . Onder dit zelfde punt willen we noemen de mogelijkheid om uit drempelwaarde-metingen aan zeer dunne laagjes gegevens over de indringdiepte te krijgen.

2^e Men werkt wel met macroscopische supergeleiders, maar gebruikt

meetmethodes met zeer hoog opgevoerde differentiële gevoeligheid. Dat deze redelijk stabiel zijn te houden dankt men aan de mogelijkheid om gevoelige gedeelten van het meetcircuit in de cryostaat op lage temperatuur te houden. Een absolute bepaling van λ is hier echter niet mogelijk. Slechts de variatie van de indringing met de temperatuur kan bepaald worden.

Een methode, die een geheel andere weg volgt, willen we tenslotte noemen:

3^e De impedantie bij zeer hoge frequenties van een supergeleider kan gegevens opleveren over de magnetische indringdiepte.

Van de metingen volgens het eerste principe noemen we:

1a. Shoenberg ⁴²⁾ mat met een gevoelige ballistische methode aan preparaten van colloïdaal verdeeld kwik het magnetisch moment in afhankelijkheid van temperatuur en veldsterkte.

Vrijwel zeker waren de deeltjes bolvormig. De theorie van London geeft dan voor de susceptibiliteit in verhouding tot die van macroscopische lichamen:

$$\frac{\chi}{\chi_0} = 1 - \frac{3\lambda}{r} \cdot \coth \frac{r}{\lambda} + 3 \frac{\lambda^2}{r^2}$$

voor $r \ll \lambda$ betekent dit praktisch

$$\frac{\chi}{\chi_0} = \frac{1}{15} \cdot \frac{r^2}{\lambda^2}$$

Shoenberg merkt bovendien op, dat het verloop evenredig met $\frac{r^2}{\lambda^2}$ voor $r \ll \lambda$ onafhankelijk van de theorie van London gelden moet.

Van belang bleken de uitkomsten aan twee preparaten: het eerste was zeer fijn verdeeld, maar de deeltjes varieerden sterk in grootte; het tweede was grover, maar zeer homogeen verdeeld.

De beide preparaten vertoonden analoog magnetisch gedrag: bij afkoeling steeg $\frac{\chi}{\chi_0}$ van de waarde 0 bij het sprongpunt tot vrijwel constante waarden $9 \cdot 10^{-3}$ resp. 0,5 bij lage temperaturen.

Blijkbaar was in het eerste preparaat voor vrijwel alle deeltjes $r \ll \lambda$. Het verloop van $\frac{\chi}{\chi_0}$ tegen T geeft dan direct het verloop van $\frac{r^2}{\lambda^2}$ met de temperatuur. Bij gebrek aan een waarde voor r^2 volgt hieruit geen absolute waarde voor λ ; wel echter kan de functie $\lambda(T)$ op overigens willekeurige schaal berekend worden, en het dient opgemerkt te worden dat ook de moeilijk te bepalen waarde van χ_0 geen invloed hierop heeft, zodat alleen het verloop van χ met de temperatuur de gevonden kromme bepaalt.

Het blijkt dat λ bij lage temperaturen naar een constante eindwaarde gaat.

Bij naderen tot het sprongpunt stijgt $\frac{\lambda(T)}{\lambda(0)}$ sterk, en blijkt zeer goed weergegeven te worden ⁴³⁾ door

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda(0)} = [1 - (\frac{T}{T_c})^4]^{-1/2}$$

Voor het tweede, homogene, preparaat was r van de zelfde grootte-orde als λ . De formule van London geeft in dit geval, toegepast op de kromme $\frac{\chi(T)}{\chi_0}$, een sterk afwijkend verloop voor $\frac{\lambda(T)}{\lambda(0)}$. In tegenstelling met het vorige geval echter is hier de waarde van χ_0 van groot belang voor de uitkomsten. Bij invoeren van een andere waarde hiervoor is de overeenstemming veel beter te maken; er blijven echter afwijkingen, die door Shoenberg worden toegeschreven aan een onvolkomenheid in de theorie van London.

1b. Verschillende onderzoekers hebben metingen gedaan aan dunne films van supergeleidende metalen, door verdamping verkregen. Het blijkt dat de kritische veldsterkte van deze dunne lagen hoger ligt dan voor massief metaal.

Appleyard e.a. ⁴⁴⁾ onderzochten kwikfilms van $3 - 100 \cdot 10^{-6}$ cm dikte.

Onder aanname dat

$$\frac{H_c^{\text{film}}}{H_c^{\text{massief}}} = f \left(\frac{d}{\lambda} \right)$$

leiden zij uit hun resultaten een kromme af voor $\frac{\lambda(T)}{\lambda(2,5)}$, die dicht onder het sprongpunt vrij sterk afwijkt van de vorige.

Een absolute bepaling van $\lambda(2,5)$ geschiedt via de theorie van London met een thermodynamische uitbreiding. De grootte-orde van de gevonden waarde blijkt met de verwachtingen te kloppen, echter treedt een systematische variatie op van de berekende λ met de filmdikte, en wel tussen 8 en $13 \cdot 10^{-6}$ cm.

Ook Lock ⁴⁵⁾ deed magnetische metingen aan dunne films, maar op zodanige manier, dat het onderzoek als een verbeterde uitvoering van de metingen aan colloïden is te beschouwen. De films werden door verdamping gevormd op dunne micaplaatjes. Vele plaatjes met gelijke filmdikte werden vervolgens samengepakt tot preparaten, en hiervan werd met een ballistische methode de susceptibiliteit gemeten in velden evenwijdig aan het oppervlak van de plaatjes. Het resultaat is dan voor ieder preparaat een serie waarden van χ/χ_0 als functie van T .

De theorie van London levert een kromme voor χ/χ_0 als functie van $\frac{d}{\lambda}$, en wanneer met behulp hiervan de waarden van λ worden berekend blijken deze weer zeer goed te voldoen aan

$$\lambda(T) = \lambda(0) \cdot [1 - (\frac{T}{T_c})^4]^{-1/2}$$

met $\lambda(0) = 5,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$ cm voor tin
 $3,9 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ cm voor lood
 $6,4 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ cm voor indium.

Mede in verband met de hierna nog volgende uitkomsten mag dit geheel worden beschouwd als een bevestiging van de opvattingen van London.

Metingen volgens het tweede principe:

2a Met een methode, analoog aan de onder 1a genoemde, echter meer verfijnd, hebben Désirant en Shoenberg ⁴⁶⁾ magnetische momenten gemeten van bundels dunne draden in longitudinaal veld. Hoewel dun, waren ze toch dik vergeleken bij λ , en op grond hiervan wordt, onafhankelijk van welke theorie ook, de indringdiepte gedefinieerd uit

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1 - \frac{2\lambda}{r} \left(= \frac{(r-\lambda)^2}{r^2} \right)$$

Indien de theorie van London geldt, is deze definitie ermee in overeenstemming. Zoals we al eerder opmerkten kunnen hier alleen variaties van λ nauwkeurig bepaald worden en komen er dus indringdiepteverschillen uit ten opzichte van een vaste temperatuur (2,1 °K). De uitkomsten zijn niet bijzonder nauwkeurig.

2b Een belangrijke verbetering t.o.v. deze methode blijkt echter mogelijk door te meten in langzame wisselvelden. Met behoud van voldoende nauwkeurigheid kan dan de bundel draden zelfs vervangen worden door een massieve cylinder.

Door Casimir ⁴⁷⁾ werd deze methode het eerst toegepast. Later is door Shoenberg en Laurmann ¹²⁾ volgens hetzelfde principe een aantal metingen verricht aan kwik en tin, die tot nu toe wel de betrouwbaarste lijken.

Het principe is het meten van de verandering in wederkerige inductie tussen twee spoelen die om een supergeleidende cylinder zijn aangebracht. Verkleining van λ zal een kleine vermindering van M tengevolge hebben. De metingen werden onder veel voorzorgen uitgevoerd en leveren $\Delta\lambda$'s t.o.v. 2,17° K, waarbij λ op dezelfde wijze is gedefinieerd als onder 2a.

Teruggrijpend op het resultaat van 1a leiden L. en S. hieruit een waarde voor $\lambda(0)$ af met behulp van het verband

$$\lambda(T) = \lambda(0) \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2}$$

Het blijkt dat hieraan goed voldaan kan worden met

$$\lambda(0) = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm voor tin}$$

$$\lambda(0) = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm voor kwik}$$

Uit het artikel wordt overigens wel duidelijk, hoe sterk de uitkomsten afhankelijk zijn van kleine onnauwkeurigheden in de temperatuurbevestiging: $\lambda(0)$ wordt bepaald als de helling in een grafiek van $\Delta\lambda$ tegen

$$z = [1 - (\frac{T}{T_c})^4]^{-1/2}$$

Deze helling berust vooral op de punten met de grootste z , dus met T dicht beneden T_c , omdat hier goed meetbare waarden $\Delta\lambda$ optreden. De nauwkeurigheid van $\lambda(0)$ wordt dan vrijwel bepaald door de nauwkeurigheid waarmee $T_c - T$ gemeten kan worden. De auteurs geven daarom voor ieder preparaat een eigen sprongpunt op, tot $5 \cdot 10^{-3}$ °K verschillend voor tin, tot $9 \cdot 10^{-3}$ °K voor kwik. De hoogste meetpunten liggen ongeveer 10^{-2} °K beneden de sprongpunten. Het is dus duidelijk dat vooral de bepaling van het sprongpunt en de verdere temperatuurmetingen zeer kritisch zijn, en dat een nauwkeurigheid van b.v. 10% in $\lambda(0)$ moeilijk te bereiken is.

3. We willen ten slotte noemen de bepaling van de indringdiepte uit H-F-impedantiemetingen aan supergeleiders.

Het zelfde traagheidsverschijnsel dat aanleiding geeft tot de eindige indringdiepte heeft namelijk ook ten gevolge, dat bij hoge frequenties een impedantie optreedt, die van nul verschilt

H. London ⁴⁸⁾ was de eerste die dit opmerkte en metingen deed over warmte-ontwikkeling in een ellipsoïde bij hoge frequentie (1500 Mc). Theoretisch behandelt hij het probleem als volgt:

Onder invloed van het H.F. veld gaan in de supergeleider twee stromen parallel lopen. De eerste wordt gedragen door normale elektronen en voldoet aan

$$I_n = \sigma' \cdot E$$

waarbij σ' snel afneemt beneden T_c .

Voor de tweede, gedragen door supergeleidende elektronen, geldt evenals bij Becker, Heller en Sauter

$$\frac{\partial I_s}{\partial t} = G \cdot E \quad \text{met}$$

$$G = \frac{N_s \cdot e^2}{m} = \frac{c^2}{4\pi\lambda^2}$$

Vervangen van $\frac{\partial I_s}{\partial t}$ door $j\omega I_s$, geeft voor de totale stroom:

$$I = (\frac{G}{j\omega} + \sigma') \cdot E$$

Passen we nu de gewone theorie van het skin-effect toe, waarbij het geleidingsvermogen σ leidt tot de stroomverdeling in de huid volgens

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{x}{c} \sqrt{j\omega 4\pi\sigma}}$$

dan vinden we hier dus

$$I = I_0 \cdot e^{-kx} \quad \text{met}$$

$$k^2 = \frac{4\pi}{c^2} (G + j\omega\sigma') = \frac{1}{\lambda^2} + j\omega \cdot \frac{4\pi\sigma'}{c^2}$$

a. Zoals we reeds opmerkten, verdwijnt σ' snel beneden T_c . Zodra die verwaarloosd mag worden, treedt het eenvoudige verband op

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{x}{\lambda}}$$

De totale oppervlaktestroom wordt

$$I_{tot} = \lambda \cdot I_0$$

De oppervlakte-impedantie volgt uit

$$Z = \frac{E_{opp}}{I_{tot}} = j\omega \cdot \frac{4\pi\lambda}{c^2}$$

Het blijkt dus dat de H.F. oppervlakte-impedantie in hoofdzaak inductief is, met een waarde die direct met λ samenhangt.

b. Het weerstandsgedeelte hebben we hier verwaarloosd. Het is echter wel aanwezig en ook te meten. Echter is de theoretische interpretatie veel onzekerder, omdat hier σ' meespeelt, die een onbekende functie van de temperatuur is, en bovendien beïnvloed wordt door het z.g. anomale skineffect, dat optreedt wanneer de vrije weglengte van de electronen groter is dan de huiddikte. De eerste metingen van London, die betrekking hadden op dit weerstandsgeedeelte, gaven daarom minder betrouwbare resultaten.

Pippard ⁴⁹⁾ bepaalde bij 1200 Mc het inductieve deel uit de verstemming van een resonator, wanneer deze met behulp van een gelijkveld afwisselend normaal en supergeleidend werd gemaakt. Het weerstandsdeel kon bovendien uit de qualiteitsfactor afgeleid worden. Voor tin werden uit de verstemmingsmetingen een aantal waarden afgeleid voor $\lambda(T) - \lambda(2,3)$, die goed kloppen met de resultaten van Laurmann en Shoenberg.

De uitkomsten voor kwik zijn, evenals die van de weerstandsbe-paling aan tin, onzeker.

Beschouwen we ten slotte de resultaten van alle indringings-metingen nader in verband met de geschetste theorieën, dan valt een merkwaardige samenhang op, wat betreft de afhankelijkheid van de temperatuur:

In de theorie van Becker, Heller en Sauter werd afgeleid dat λ evenredig is met $N_s^{-1/2}$, waarin N_s het aantal electronen per volume-eenheid is, dat zich volkomen vrij door het metaal kan bewegen.

Wanneer we nu de parameter x van Gorter en Casimir opvatten als de fractie normaal gebleven electronen, dan zou

$$N_s = N_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right] \quad \text{en dus}$$

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{-1/2} \quad \text{met}$$

$$\lambda(0) = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi N_0 e^2}}$$

en dit resultaat is in overeenstemming met de experimenten wat betreft de afhankelijkheid van de temperatuur.

Aan de andere kant echter worden onwaarschijnlijke waarden gevonden wanneer N_0 wordt berekend uit $\lambda(0)$. Voor tin en kwik komt N_0 op 0,30 resp. 0,35 electron per atoom, en dit zijn waarden die laag liggen vergeleken met wat normaal in de metaaltheorie wordt gevonden.

Als conclusie zien we dus, hoe een vrij eenvoudig theoretisch beeld de verschijnselen in kwalitatief opzicht succesrijk verklaart. Quantitatief echter is de behaalde nauwkeurigheid niet veel beter dan ongeveer een grootte-orde. Het beeld schijnt dus te eenvoudig en een duidelijker inzicht in de eigenschappen van het supergeleidende electronengas zal nodig zijn om hier opheldering te brengen.

§ 4. De warmtegeleiding

In de inleiding werd uiteengezet dat in een normaal metaal een nauw verband bestaat tussen electricisch- en warmtegeleidingsvermogen. Het was dus te verwachten dat ook wat de warmtegeleiding betreft de supergeleiders zich van normale metalen zouden onderscheiden, en zo werd door Kamerlingh Onnes en Holst ⁵⁰⁾ reeds in 1914 een experiment gedaan over het warmtegeleidingsvermogen van kwik. De methode was niet geschikt voor het geven van quantitative resultaten. Met zekerheid kon echter worden vastgesteld dat het warmtegeleidingsvermogen eindig bleef bij het passeren van het sprongpunt.

Een uitgebreider onderzoek heeft daarna lang op zich laten wachten. Pas na 1930 volgde de voortzetting door de Haas en Bremmer ⁵¹⁾. Hoewel de nauwkeurigheid van hun uitkomsten naar de tegenwoordige maatstaf tamelijk klein genoemd moet worden, komen de belangrijkste verschijnselen er toch in tot uiting:

- 1^e Bij het passeren van het sprongpunt treedt geen sprong op in het warmtegeleidingsvermogen. Wel wordt in sommige gevallen een sprong opgemerkt in de afgeleide naar de temperatuur.
- 2^e Door magneetvelden groter dan de drempelwaarde wordt bij zuivere metalen het geleidingsvermogen verhoogd. Bij legeringen is de invloed ingewikkelder, afhankelijk van de samenstelling. Soms treedt een verlaging op.

Voor zover het het Leidse Laboratorium betreft, kunnen onze metingen beschouwd worden als een voortzetting van het onderzoek van de Haas en Bremmer met verbeterde methoden.

Over metingen in andere laboratoria zijn nog de volgende pu-

blicaties te vinden:

1. Mendelssohn en Pontius ⁵²⁾ deden, volgens een methode ongeveer gelijk aan die van Bremmer, metingen aan zuiver lood en aan een lood-bismuth-legering. Het lood werd door een dwarsveld in de overgangstoestand gebracht en vertoonde daar een met de veldsterkte stijgend geleidingsvermogen tussen $0,58.H_c$ en H_c . De legering daarentegen bleek onder dezelfde omstandigheden een verlaging te vertonen, terwijl de overgangskromme een uitgesproken hysterese vertoonde.

2. Door J.K.Hulm ⁵³⁾ werden metingen gedaan aan tantaal, aan tin in spectroscopisch zuivere toestand, en aan tin verontreinigd met bekende hoeveelheden kwik. De resultaten worden gediscussieerd in verband met de theorie van Heisenberg; tot goed begrip willen we eerst een korte bespreking geven van de betreffende uitkomsten van deze theorie.

Zoals we al eerder aangaven treedt volgens Heisenberg bij het sprongpunt een soort kristallisatieverschijnsel in aan het oppervlak van de Fermi-bol, en neemt de betreffende fractie x_s van dit oppervlak sterk toe naarmate de temperatuur beneden het sprongpunt daalt. Wanneer nu verder de invloed van het rooster op de vrije electronen in de normale toestand beschreven kan worden met behulp van een vrije weglengte l , wordt voor het warmtegeleidingsvermogen K_s in de supergeleidende toestand de transportformule

$$K_s = \frac{1}{\rho_s} = \frac{1}{3} l' v c$$

gebruikt. Hierin stelt v de grenssnelheid voor van de Fermiverdeling, c de soortelijke warmte van de electronen, verminderd met dat gedeelte dat nodig is voor het „ontdooien” van supergeleidende tot normale electronen en ten slotte

$$l' = \frac{l}{1 - \frac{x_s}{2}}$$

Door deze laatste formule wordt in rekening gebracht, dat de vrije weglengte vergroot wordt wanneer door het kristallisatieverschijnsel een aantal plaatsen vast bezet raakt.

Heisenberg gebruikt nu voor c en x_s tamelijk ingewikkelde uitdrukkingen, die echter wat de resultaten betreft voor waarden van $\frac{T}{T_c} > 0,5$ weinig verschil geven met de eenvoudige formules

$$c = \gamma \cdot \frac{T^3}{T_c^2} \quad \text{en} \quad x_s = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4$$

zoals ze volgen uit de theorie van Gorter en Casimir ⁵⁴⁾.

In de normale toestand geldt voor het warmtegeleidingsvermogen dezelfde transportformule, nu echter met de vrije weglengte l en de soortelijke warmte $c = \gamma \cdot T$. Uit het quotient $\frac{K_s}{K_n}$ verdwijnt de

onbekende 1, en het resultaat is dan een kromme voor $\frac{K_s}{K_n} = \frac{\rho_n}{\rho_s}$ als functie van $\frac{T}{T_c}$, voorgesteld in fig. II, 2.

Ter vergelijking geven we in de zelfde figuur met een onderbroken lijn de kromme weer die volgt uit de eenvoudige formules van Gorter en Casimir.

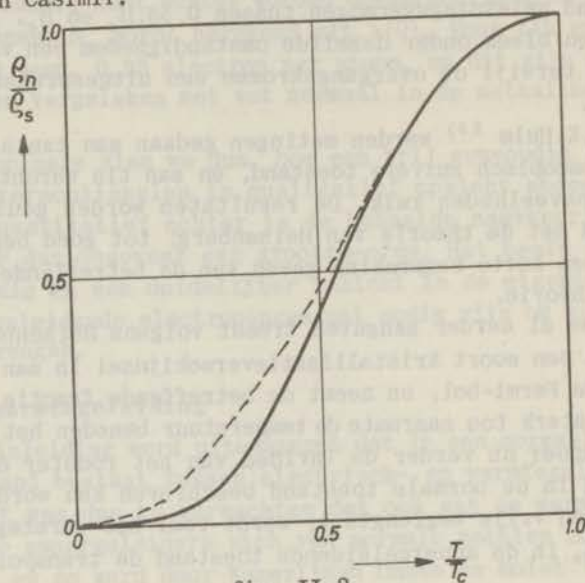


fig. II, 2

Hierbij wordt opgemerkt, dat alleen geldigheid verwacht mag worden, wanneer in de normale toestand een vrije weglengte optreedt die onafhankelijk is van de temperatuur, zodat het warmtegeleidingsvermogen, practisch geheel bepaald door de permanente roosterfouten, evenredig met de temperatuur verloopt.

De resultaten van Hulm blijken in redelijke overeenstemming te zijn met deze kromme, voor zover het het zuiverste tin betreft, en dat met 0,033% kwik. Bij tantaal en tin met hogere percentages verontreiniging treden afwijkingen op, die mogelijk verklaard kunnen worden uit de roostergeleiding. Deze gaat namelijk een grotere rol spelen naarmate het electronengeleidingsvermogen door de bijmengsels verlaagd wordt, en geeft dan aanleiding tot hogere waarden van $\frac{K_s}{K_n}$.

3. Door Mendelssohn en Olsen ⁵⁵⁾ wordt een geheel ander beeld gevonden, dat in sommige opzichten overeenstemt met de resultaten van Bremmer en met die van Mendelssohn en Pontius. Er worden warmtegeleidingskrommen gepubliceerd voor tantaal, columbium, en legeringen lood-tin en lood-bismuth.

Het tantaal en de lood-tin-legering vertonen een normaal gedrag, met waarden $\frac{K_s}{K_n} < 1$.

Bij het columbium treden, afhankelijk van de temperatuur, zowel waarden groter als kleiner dan 1 op, evenals bij een lood-bismuth-legering met 0,1% Bi, terwijl een legering met meer bismuth over het gehele temperatuurgebied waarden $\frac{K_s}{K_n} > 1$ geeft.

Volgens de schrijvers moeten daarom de resultaten van Hulm als „toevallig” beschouwd worden.

Theoretisch gaan zij ook van een geheel ander standpunt uit: de mogelijkheid wordt geopperd van een transportverschijnsel (als in He II), waarbij tegen elkaar in een stroom van s- en een van n-electronen lopen. Aan het warme einde gaan dan s-electronen in de n-toestand over onder opneming van warmte, aan het koude einde vindt het omgekeerde proces plaats. Afhankelijk van de verhoudingen kan dan de warmtegeleiding groter worden bij overgang naar de s-toestand. Voor een zuivere supergeleider treedt echter de moeilijkheid op, dat de stroom van normale electronen binnen in het metaal zou gaan lopen, met als gevolg een magneetveld in strijd met de opvatting $B = 0$. Het verschijnsel zou daarom alleen kunnen optreden bij legeringen met een spons-structuur, waarbinnen $B \neq 0$ kan zijn.

4. Olsen ⁵⁶⁾ beschrijft nog verdere metingen aan lood-bismuth-legeringen. Het anomale effect blijkt geleidelijk te verschijnen met toenemend percentage bismuth. In een uitgebreide kwalitatief-theoretische discussie wordt dan naar een verklaring gezocht, echter zonder duidelijk resultaat. Als voornaamste mogelijkheden oppert Olsen het reeds genoemde circulatieverschijnsel en een bijzonder grote toename van het roostergeleidingsvermogen. Deze laatste mogelijkheid werd het eerst door Hulm genoemd: indien de vrije electronen in de n-toestand een belangrijke strooiende invloed hebben op de roostergolven, en bovendien het roostergeleidingsvermogen een merkbaar gedeelte uitmaakt van het totale, zou de overgang naar de s-toestand gepaard kunnen gaan met een zo grote toename van het roostergeleidingsvermogen, dat deze het wint van de afname in het electronengeleidingsvermogen.

Ten slotte beschrijft Olsen nog metingen van overgangskrommes in longitudinaal en transversaal veld. Voor zuiver lood ($z = 6 \cdot 10^{-4}$ naar schatting) in dwarsveld verloopt bij $3,3^\circ$ K de warmteweerstand in de overgang ongeveer lineair met het veld en de overgang vindt plaats tussen $0,58 H_c$ en H_c .

Bij de legeringen zijn de krommes ingewikkeld, en treedt een sterke hysteresis op.

5. Webber en Spohr ⁵⁷⁾ hebben speciaal de transversale overgang van zuiver lood ($z = 1,5 \cdot 10^{-4}$ naar schatting) nog eens nagegaan. Bij 4° K vinden zij een lineaire afname van de warmteweerstand tussen $0,50 H_c$ en H_c . De overgangskrommes voor lagere temperatu-

ren vertonen echter een ander beeld: na het passeren van $0,50 H_c$ treedt eerst een stijging op van de warmteweerstand, en na het doorlopen van een maximum volgt een afname, tot bij de veldsterkte H_c een lagere dan de uitgangswaarde wordt bereikt.

Met dalende temperatuur wordt het effect steeds duidelijker. Als mogelijke oorzaken worden genoemd de circulatie, een effect in de roostergeleiding, en een strooiing van de electronen aan de grenzen tussen gebiedjes n- en s-materiaal.

6. Detwiler en Fairbank ⁵⁸⁾ ten slotte vinden dergelijke effecten aan tin en indium.

Het hierna te beschrijven onderzoek nu ligt, chronologisch gezien, nogal aan het begin van de geschetste reeks. Aangezien ons onderzoek speciaal gericht was op het gedrag van zuivere metalen, en ook uit de latere artikelen slechts weinig blijkt van vooruitgang in de theorie van dit gebied, zal bij de bespreking van onze experimenten de theoretische achtergrond slechts bescheiden zijn. Het belang van onze metingen moet dus vooral daarin gezien worden, dat opheldering gebracht werd op punten, waar experimenteel nog weinig of niets over bekend was.

H o o f d s t u k I I I

MEETMETHODEN EN TOESTELLEN

We hebben het begrip specifieke warmteweerstand reeds enige malen gehanteerd en de bekendheid ermee als vanzelfsprekend aangenomen. De eenvoudigste definitie ervan wordt gegeven als het quotiënt van temperatuurverval en dichtheid van de warmtestroom. Bij nauwkeuriger beschouwing blijkt deze definitie echter alleen van toepassing op isotrope stoffen, waar de beide grootheden dezelfde richting hebben. In algemenere gevallen zal een tensorieel verband aanwezig zijn en geldt slechts in de drie hoofdrichtingen hiervan dat de warmtestroom loodrecht staat op de vlakken van constante temperatuur.

Toch spreekt men hier wel van een specifieke warmteweerstand in een bepaalde richting en betreft deze dan speciaal op de gebruikelijke meettechnieken: men denkt een dun staafje in de beschouwde richting uit het kristal genomen en een warmtestroom in de lengte door het staafje gestuurd. De specifieke warmteweerstand in die richting is dan het quotient van het temperatuurverval langs het staafje en de dichtheid van de warmtestroom.

We zijn hier op ingegaan, omdat we onder andere metingen deden aan éénkristalstaafjes van tin, dat in het tetragonale stelsel kristalliseert en dat voor de elektrische weerstand een kleine anisotropie vertoont. We vonden daarbij aanwijzingen dat ook in de warmteweerstand een anisotropie aanwezig is. Een systematisch onderzoek in deze richting hebben we echter niet gedaan. Het ging ons voornamelijk om de meting van de warmteweerstand als functie van temperatuur en magneetveld.

De keuze van de meetwijze werd vooral bepaald door het feit dat de objecten supergeleidend zouden zijn. Van de twee methoden die bij de Leidse onderzoekingen behoorlijk betrouwbaar zijn gebleken, te weten de z.g. thermometermethode en die volgens Jaeger en Diesselhorst, vervalt daarom de laatste.

Het principe van de thermometermethode is eenvoudig: door een staafje van het metaal wordt een bekende warmtestroom gestuurd en op twee plaatsen langs het staafje wordt de temperatuur gemeten met speciale, daar bevestigde thermometers.

Indien de nodige voorzorgen in acht worden genomen, (we komen daar nog op terug) vindt men als meetresultaten een serie waarden van de warmtestroom door het staafje en de daarbij behorende temperaturen van beide thermometers. Het quotient van de waarden van temperatuurverschil en warmtestroom noemt men de warmteweerstand van het staafje.

Aangezien nu in het algemeen de specifieke warmte weerstand met de temperatuur varieert, is enige voorzichtigheid geboden wanneer we de eerste willen afleiden uit de gemeten warmte weerstanden. In normale gevallen zal, wanneer $\Delta T < 1/10 \cdot \bar{T}$ wordt gekozen, de fout verwaarloosbaar klein zijn, indien de gemeten warmte weerstand wordt genomen als behorende bij de gemiddelde temperatuur (zie v.d. Leeden l.c., pg. 43, waar ook een eenvoudige grafische correctiemethode voor het geval van grotere temperatuurverschillen wordt afgeleid). Analooq aan het geval van de electriciteitsgeleiding kan dan de specifieke warmte weerstand met behulp van een vormfactor uit de resultaten worden berekend.

De vormfactor hebben wij meestal afgeleid uit een meting van de electricische weerstand van het meetstaafje, b.v. bij 0°C , gebruik makend van de bekende specifieke electricische weerstand van het metaal bij die temperatuur. Deze methode geeft in het algemeen iets betrouwbaarder resultaten dan het uitmeten onder een comparator, omdat de staafjes dikwijls een voor dit uitmeten minder geschikte vorm hebben.

Een punt van groot belang was de keuze van de thermometers. Van de verschillende mogelijkheden willen we de volgende noemen:

a. *Gasthermometers*

De gasthermometer is de primaire standaard, maar vereist als zodanig te veel voorzorgen om practisch bruikbaar te zijn. Goed mogelijk is echter het gebruik als secundaire thermometer, gecalibreerd tegen een secundaire standaard zoals dampdruk of platina-thermometer. Dank zij het practisch lineair verband tussen druk en temperatuur zijn dan slechts weinig calibratiepunten vereist en is de thermometer b.v. bruikbaar in het gebied tussen helium- en waterstoftemperaturen waar het sprongpunt van lood ligt. Een verder voordeel is dat magneetvelden de calibratie niet beïnvloeden.

Een apparaat op deze grondslag heeft voor metingen aan lood uitstekend voldaan bij temperaturen boven 3°K . Bij lagere temperaturen werd de bereikbare nauwkeurigheid onvoldoende. Weliswaar is gasthermometrie mogelijk tot bij 1°K , maar in verband met de lage vuldrukken (die immers beneden de dampspanning moeten blijven) is dan een geheel andere methodiek nodig, die weer grote voorzorgen eist⁵⁹).

b. *Weerstandsthermometers*

In het He-gebied kwam hiervoor ten tijde van ons onderzoek practisch alleen fosforbrons in aanmerking. Dit blijft behoorlijk gevoelig tot de laagste He-temperaturen. Een nadeel is echter de afhankelijkheid van magneetveld en meetstroom. In de laatste tijd is overigens weer het gebruik van koolweerstand als thermometers in opkomst. Vermoedelijk missen deze de bovengenoemde

nadelen. Een apparaat, uitgerust met fosforbronsthermometers, hebben we gebruikt naast het bovengenoemde.

c. De verdere mogelijkheden tot temperatuurbepaling, zoals dampspanning, thermokracht, magnetische susceptibiliteit, kritische veldsterkte van supergeleiders, hebben nog niet geleid tot praktisch goed bruikbare thermometers. De magnetische thermometer lijkt hiervan de meestbelovende. O.a. zal hier weer een zeer eenvoudige calibratiekromme optreden.

Wij hebben ons bepaald tot de beide genoemde methoden van temperatuurmeting. Een nadere beschrijving van de apparaten zal nu volgen en daarna willen we bespreken op welke wijze systematische fouten zo goed mogelijk werden vermeden.

§ 1. Het gasthermometertoestel

Als belangrijkste overwegingen golden bij de constructie de volgende:

a. Het apparaat moest transporteerbaar zijn naar de heliumliquefactor. Om daarbij de vrij omvangrijke toestellen voor de drukmeting te kunnen achterlaten moesten de gasthermometers hiervan losgekoppeld kunnen worden. Dit bracht met zich mede, dat het schadelijke volume door kranen en slijpstukjes naar verhouding groot werd.

b. Vooral de temperatuurverschillen tussen beide thermometers moesten nauwkeurig gemeten kunnen worden. Daarom zijn de thermometers, de loop van de capillairen door de cryostaat en de grootte van de schadelijke volumina zo goed mogelijk aan elkaar gelijk gemaakt. De correcties voor variërende temperatuur van schadelijk volume en capillair waren dan voor beide thermometers praktisch gelijk, en eventuele fouten in deze correcties zouden de resultaten voor de temperatuurverschillen slechts weinig beïnvloeden.

De praktische uitvoering van het toestel werd ten slotte als volgt (zie fig. III, 1):

Binnen de vacuumbus waren de thermometers (ringvormige koperen dozen met volume = $10,7 \text{ cm}^3$) bevestigd aan ca 20 cm lange capillairen ($0,3 \times 0,6 \text{ mm}$) van „contracid”, een Ni-Fe-Cr-legering met zeer laag warmtegeleidingsvermogen. In het deksel van de bus gingen deze over in staalcapillairen ($0,6 \times 1,2 \text{ mm}$) die voor beide thermometers over 65 cm lengte recht uitgespannen naar het deksel van de cryostaat voerden. In dit deksel bevonden zich weer overgangen naar kopercapillairen ($1 \times 2 \text{ mm}$); deze eindigden ten slotte in glazen slijpstukjes met afsluitkranen. De schadelijke volumina bestonden dan uit

$$\begin{aligned} v_1 &= 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 && \text{binnen de bus} \\ v_2 &= 0,184 \text{ cm}^3 && \text{in de cryostaat} \\ v_3 &= 3,2 \text{ cm}^3 && \text{buiten de cryostaat.} \end{aligned}$$

De gecorrigeerde gasthermometerdrukken werden nu berekend alsof alle gas uit de schadelijke volumina bijgeperst was in het thermometervolume.

Voor de correctie geldt dan:

$$\frac{\delta p}{p} = \frac{T_{th}}{V_{th}} \cdot \sum \frac{V_n}{T_n}$$

waarbij V_n en T_n betrekking hebben op de verschillende delen van het schadelijk volume. In de praktijk werd een voorlopige waarde van T_{th} bepaald uit de gemeten druk, en hiermee de correctie berekend. Eventueel kon dan een volgende benadering genomen worden met behulp van de gecorrigeerde temperatuur.

We willen nu nagaan welke nauwkeurigheid in de temperatuurbe-
paling gewenst is: stellen we, dat gemeten wordt met een tempera-
tuurverschil $\Delta T = 1/10 \cdot \bar{T}$ en dat we dit op 1% willen kennen. In-
dien de thermometers geheel onafhankelijk zijn volgt hieruit dat
ieder de temperatuur met een nauwkeurigheid van 1/2 ‰ moet bepa-
len. In de eerste plaats moeten dus de drukken met een dergelijke
nauwkeurigheid gemeten worden, indien geen differentiële methode
wordt gebruikt. Met een goede kathetometer bereikt men dit bij
drukken van 10cm en hoger. Wij pasten meestal vuldrukken toe van
ongeveer 76 cm kwik bij 15° K, konden dan een paar calibratie-
punten nemen in vloeibare waterstof en in vloeibaar helium en wa-
ren verzekerd van voldoende nauwkeurigheid tot ongeveer 3° K.

In de tweede plaats moet de vorm

$$\sum \frac{V_n}{T_n}$$

die de drukcorrectie bepaalt, voldoende nauwkeurig bekend zijn.
Uit de gegeven getalwaarden blijkt dat deze vorm hoogstens van de
orde van $1,5 \cdot 10^{-2}$ zal kunnen zijn. De drukcorrectie bedraagt dan
enige procenten en om de nauwkeurigheid van $5 \cdot 10^{-4}$ in de gecorri-
geerde druk te bereiken moet dus de correctie weer tot op enige
procenten bepaald zijn.

Dit is een vrij hoge eis, maar zoals werd opgemerkt, geldt deze
voor het geval van twee geheel onafhankelijke thermometers. In
ons geval echter, met practisch gelijke thermometers, zal de in-
vloed van een eventuele fout op het temperatuurverschil belangrijk
kleiner zijn. In eerste instantie zal deze een onzekerheid geven
in de ligging van de gemiddelde temperatuur en dit is een fout
van veel minder ernstige aard.

In de correctieformule komen de temperaturen voor van de ver-
schillende delen van het schadelijk volume. Het deel buiten de
cryostaat is op kamertemperatuur en geeft geen moeilijkheden. De
capillairgedeelten in de cryostaat en binnen de bus zijn echter

niet in hun geheel op eenzelfde temperatuur en dienen daarom nauwkeuriger behandeld te worden.

De hoeveelheid gas in een capillair bedraagt, in grammoleculen:

$$n = \frac{p \cdot O}{R} \int_0^l \frac{dl}{T}$$

Noem nu $\int_0^l \frac{dl}{T} = \frac{l}{T_{cap}}$, dan is $n = \frac{p \cdot V_{cap}}{R \cdot T_{cap}}$.

Bij deze definitie van de gemiddelde temperatuur kan dus de gaswet normaal worden toegepast.

De capillair binnen de bus zal een lineair temperatuurverloop vertonen tussen T en T_{bad} . In verband met het kleine volume is de bijdrage tot de correctie klein en is het voldoende nauwkeurig om als capillairtemperatuur het meetkundig gemiddelde van beide temperaturen te nemen.

Over het temperatuurverloop langs het capillairgedeelte in de

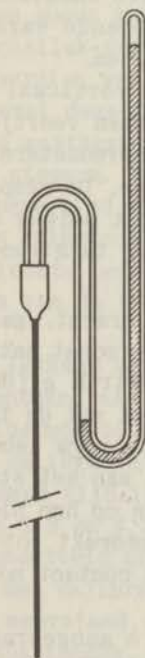


Fig. III,2.
De hulpcapillair

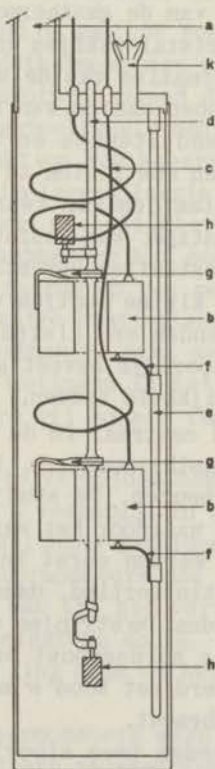


Fig. III,1.
Het toestel met de
gasthermometers.

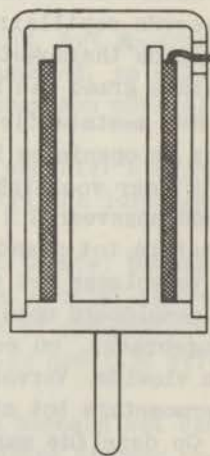


Fig. III,3
Het stooklichaam.

cryostaat ten slotte is weinig bekend, wanneer de spiegel van het koelbad niet geheel bovenaan staat. We hebben hier onze toevlucht genomen tot een z.g. hulpcapillair voor de temperatuurbepaling: een capillair van gelijke afmetingen, onderaan gesloten en gevuld met een bekende hoeveelheid gas, werd op gelijke wijze door de cryostaat gevoerd. Toepassen van de gaswet geeft dan uit de gemeten druk onmiddellijk de waarde van T_{cap} .

In de praktijk zal ook bij de hulpcapillair weer een schadelijk volume optreden en zelfs met een naar verhouding veel grotere invloed. Het toestel krijgt daardoor het karakter van de gasthermometer, beschreven door Mendelssohn⁶⁰⁾, die naar lagere temperaturen steeds gevoeliger wordt. Bij onze constructie (zie fig. III, 2) trad dit effect nog in versterkte mate op, omdat het schadelijk volume bij afnemende druk kleiner werd. Het was goed mogelijk de capillairtemperatuur, die bij heliummetingen meestal tussen 5 en 15° K lag, met een nauwkeurigheid van 0,1° K te bepalen.

We willen nu nog bespreken hoe het inwendige van de bus geconstrueerd was. Het gewicht van de gasthermometers (20 gram) was te groot om vrij aan de éénkristalstaafjes van lood of tin te worden gehangen; ongewenste deformaties van de staafjes zouden dan niet te vermijden zijn. We hebben daarom een constructie aangebracht die de thermometers verend steunde en toch voldoende warmte-isolatie waarborgde om geen meetfouten te introduceren.

Hiertoe werden drie staafjes van kwartsglas *e* verticaal aan de deksel van de bus bevestigd; van fosforbrons werden veertjes *f* gebogen die, aan de kwartsstaafjes bevestigd, de thermometers aan de onderkant steunden via kleine puntjes van caseïne. De gespiraliseerde capillairen oefenden een kleine veerkracht omlaag uit, zodat de thermometers behoorlijk bevestigd waren en toch een geschikte graad van beweeglijkheid hadden.

Het meetstaafje *d* werd centraal in de bus aangebracht, gaande door de openingen in de gasthermometers. De montage moest natuurlijk zeer voorzichtig gebeuren. De stukjes koperstrip *g* (doorsnede ongeveer $2 \times 1 \text{ mm}^2$) waardoor het warmtecontact met de thermometers tot stand kwam, werden eerst in de juiste vorm gebogen en vervolgens met zuiver tin vertind, daar waar ze aan het staafje gesoldeerd moesten worden. De stripjes werden dan op hun plaats aangebracht, en een warme soldeerbout er tegen gedrukt tot het tin vloeyde. Vervolgens werd met Wood's metaal het contact met de thermometers tot stand gebracht.

Op dezelfde manier werden twee stooklichamen *h* aangebracht. Fig. III,3 geeft hiervan een doorsnede. Zij bestonden uit een koperen cylindertje waarop de stookdraad was gewikkeld en vastgeplakt met schellak-verniss. Om te voorkomen dat bij sterke verhitting van de draad warmte door straling verloren zou gaan was een

koperen kapje er overheen gesoldeerd. De toevoerleidingen werden via een platina-glas-las k buiten de bus gevoerd. Om lekkage van warmte via deze leidingen te voorkomen waren er binnen de bus stukjes constantaandraad van ca 6Ω weerstand in opgenomen. Deze hebben een zeer hoge warmteweerstand. Het bovenste van de beide stooklichamen had een dubbele bedoeling. In de eerste plaats was het hiermee mogelijk de beide thermometers op te warmen tot een zelfde temperatuur, gelegen boven die van het bad. Zo konden dus relatieve controles op de calibratiekrommen worden genomen. In de tweede plaats was het mogelijk, door van beide stooklichamen gebruik te maken, om bij temperaturen ver boven die van het bad toch met kleine temperatuurverschillen te meten. Dit was vooral van belang in de omgeving van het sprongpunt van lood.

We komen later nog terug op enige bijzonderheden betreffende dit toestel, maar willen nu eerst een korte bespreking geven van het andere apparaat.

§ 2. Het toestel met de fosforbrons-thermometers

Dit was in principe gelijk aan het reeds beschrevene, met dit verschil, dat nu weerstandsthermometers waren gemonteerd. We gebruikten hiervoor een fosforbronsdraad die ook in magneetvelden nog een goede temperatuurgevoeligheid behield⁶¹⁾. Deze draad werd met schellak-vernissen geplakt op een koperen cilindertje dat te voren voorzien was van een isolerend laagje bakeliëtlak.

Hoewel deze thermometers veel lichter gehouden konden worden dan de gasthermometers, hebben we het ook hier nodig geoordeeld ze te steunen. Ze werden daarom op een gelijksoortige manier verend bevestigd aan een staafje kwartsglas.

Een hulpstooklichaam hebben we niet aangebracht; het apparaat was slechts bedoeld voor metingen in het heliumgebied, en calibreren van de thermometers bij hogere temperaturen zou moeilijk gaan.

Om lekkage van warmte te vermijden hebben we ook hier stukjes constantaandraad van ca 6Ω weerstand in de elektrische leidingen naar thermometers en stooklichaam gesoldeerd.

De calibratie van de thermometers nam bij dit toestel belangrijk meer tijd in beslag dan bij het vorige. Een achttal punten tussen $1,3$ en $4,2^{\circ} \text{K}$ was minstens nodig. Wanneer er ook metingen in magneetveld bij kwamen ging soms de helft van de meettijd verloren met calibreren.

De weerstand van de thermometers werd altijd bepaald met een compensatiebank. De bereikbare nauwkeurigheid bedroeg hiermee ongeveer $10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{K}$. Schommelingen van de badtemperatuur verhinderden ons in het algemeen echter deze boven het λ -punt te benutten, zodat dan in werkelijkheid ongeveer $10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{K}$ gehaald werd.

§ 3. Discussie van de foutenbronnen

We willen nu nagaan, aan de hand van een schematische tekening (fig. III,4), welke systematische fouten bij de thermometermethode kunnen optreden, en hoe er eventueel voor gecorrigeerd kan worden.

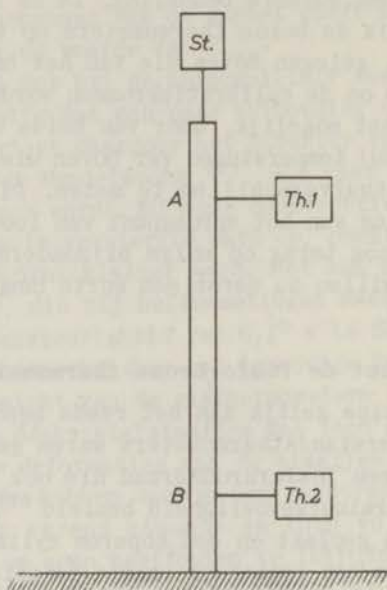


Fig. III,4. Schema van de meetmethode.

We willen de warmteweerstand van het staafje bepalen uit het temperatuurverschil tussen de punten A en B en de warmtestroom die tussen deze punten door het staafje vloeit.

De grootheden, die we meten, zijn het temperatuurverschil tussen Th 1 en Th 2 en de energie die in St ontwikkeld wordt. De mogelijk optredende verschillen tussen gemeten en gezochte waarden willen we nu dus onderzoeken.

1. *Fouten in de warmtestroom* kunnen de volgende oorzaken hebben:
 - a. Straling uit de warme bovenzijde van de cryostaat; om deze tegen te gaan hebben we dicht boven de bus een knik in de pompbuis aangebracht. Over de deugdelijkheid van deze maatregel is weinig met zekerheid te zeggen. Wel kunnen we opmerken dat, in eerste benadering, het effect van eventueel nog doorkomende straling wordt geëlimineerd, doordat ook de calibratie erdoor wordt beïnvloed.
 - b. Warmteontwikkeling in de toevoerdraden naar het stooklichaam en ongewenst afvloeien van warmte langs deze draden. De reeds genoemde stukjes constantaandraad hadden een warmte-

weerstand van ongeveer 10^7 watt⁻¹. Het staafje had een warmteweerstand van maximaal 160 watt⁻¹. We mogen daarom aannemen dat de helft van de warmte, die in de stukjes constantaan werd ontwikkeld, direct naar het bad afvloeide, terwijl de andere helft als correctie bij de stookenergie geteld moest worden. Deze correctie bedroeg hoogstens 2%. Een eventuele kleine fout er in is dus van weinig belang.

- c. Warmteontwikkeling in Th 1 als dit een weerstandsthermometer is en ongewenst afvloeien van warmte door de toevoerleidingen er heen of door de steuninstallatie.

De warmteontwikkeling in de thermometers was minder dan 1‰ van de kleinste gebruikte stookenergie. De warmteweerstand van de thermometers naar het bad via toevoerdraden en steuninstallatie was minstens van de orde van 10^5 watt⁻¹ (We komen hierop nog terug). In totaal betekent dit een fout van hoogstens 1,5‰.

- d. Verlies van warmte door straling en geleiding door gasresten. Bij goed vacuum (10^{-6} mm kwik of lager) is de gasgeleiding praktisch verwaarloosbaar. Straling kan alleen van belang zijn indien de overgangsweerstand van de stookdraad naar het koperen lichaam te groot is. Dan kan bij grote stookenergieën de temperatuur van de stookdraad hoog worden. Door de reeds beschreven constructie van het stooklichaam met een metalen kapje hebben we verhinderd dat in dit geval stralingsverlies optreedt.

Beschouwen we tenslotte de mogelijke willekeurige fout in de stook-energie; deze energie werd bepaald uit twee meter-aflezingen, voor stroom door, resp. spanning over, het stooklichaam, ieder met een nauwkeurigheid van ongeveer 0,1 %.

Samenvattend mogen we dus aannemen, dat de fout in de stookenergie beneden 0,5% gebleven zal zijn.

2. *Fouten in het temperatuurverschil* treden op doordat er warmtestroompjes lopen tussen A en Th 1 en tussen B en Th 2. De overgangsweerstanden veroorzaken hier temperatuurverschillen.

Dergelijke warmtestroompjes ontstaan:

- a. Door warmtelek van de thermometers naar het bad, via toevoerdraden en steuninstallatie, door stralingsverliezen en door parallelgeleiding tussen de thermometers via de steuninstallatie.

- b. Door warmteontwikkeling in de thermometers, wanneer dit weerstandsthermometers zijn.

Om over deze invloeden een oordeel te krijgen, hebben we in fig. III,5 de schematische tekening uitgebreider gegeven, met inbegrip van de aanwezige warmteweerstanden en warmteontwikkelingen.

De stromen w zijn slechts aanwezig bij weerstandsthermometers. De grootte van de aanwezige warmteverstanden bepaalt nu de mogelijke fout.

Beschouwen we eerst het toestel met de gastermometers.

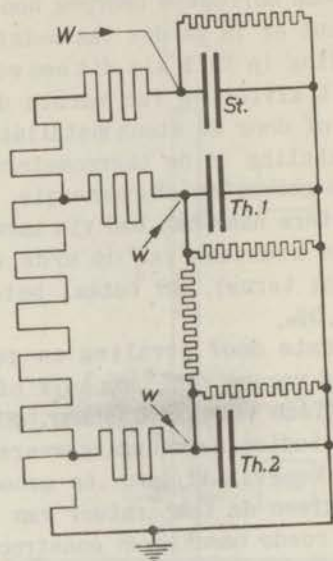


Fig. III, 5. Elektrisch vervangingschema.

De warmteverstand van het staafje was maximaal 160 watt^{-1} . Voor de overgangsverstand van staafje naar thermometers is een redelijke schatting mogelijk. Voeren we deze uit bij 3° K (we mogen aannemen dat bij hogere temperaturen lagere waarden zullen optreden) dan vinden we ongeveer 100 watt^{-1} , samengesteld uit 75 watt^{-1} voor de koperstrip (lengte 3 cm, doorsnede $1 \times 2 \text{ mm}^2$), 20 watt^{-1} voor de laag Wood's metaal tussen strip en thermometer (dikte genomen op 0,1 mm), en 5 watt^{-1} voor de laag tin tussen strip en staafje.

Als specifieke warmteverstanden van de drie materialen nemen we hierbij:

koper $\rho_{\text{spec}} = 0,5 \text{ watt}^{-1} \text{ cm}$, corresponderend met een restverstand $z = 150 \cdot 10^{-4}$

Wood's metaal $\rho_{\text{spec}} = 200 \text{ watt}^{-1} \text{ cm}$

Tin $\rho_{\text{spec}} = 20 \text{ watt}^{-1} \text{ cm}$

De warmteverstanden tussen de thermometers en het bad en die tussen de thermometers onderling waren van de orde van 10^5 watt^{-1} bij waterstoftemperaturen, en vermoedelijk groter bij lagere temperaturen. We hebben deze waarde bepaald door het toestel zonder meet-

staafje te onderzoeken: de temperaturredaling van een thermometer werd hierbij gemeten als functie van de tijd, nadat ze eerst enige graden boven de badtemperatuur was opgewarmd.

De fout in de temperatuurinstelling vinden we nu dus door het verschil in temperatuur tussen thermometer en bad te vermenigvuldigen met 10^{-3} . We vinden dan waarden van hoogstens enige malen 10^{-3} °K. Aangezien beide thermometers de fout in dezelfde richting vertonen menen we dat gerekend kan worden met een fout van hoogstens 10^{-3} °K in het temperatuurverschil.

Experimenteel kan men dikwijls een indruk krijgen van de overgangsweerstanden tussen staafje en thermometers uit de insteltijd van deze laatste. Nemen we schematiserend aan, dat de temperatuurverdeling langs het staafje zich onmiddellijk instelt, dan wordt het temperatuurverloop van de thermometers bepaald door $e^{-\frac{t}{\rho C}}$, waarin ρ de overgangsweerstand is en C de warmtecapaciteit van de thermometer. Bij 3° K levert onze schatting $\rho C = 0,13$ sec, terwijl deze tijd verder ongeveer evenredig met T^2 verloopt ($C = aT^3$, $\rho = \frac{b}{T}$). Een volledige instelling kunnen we verwachten na ongeveer 7 x deze tijd, hetgeen neerkomt op ca 1 sec bij 3° K.

We konden dit echter niet verifiëren, omdat hier de gasstroming door de capillairen bepalend werd voor de instelling. Wel werden in het waterstofgebied langere insteltijden waargenomen, van de orde van enige minuten. Dit is in redelijke overeenstemming met onze schatting en wijst er op dat de resultaten betrouwbaar zullen zijn.

Gaan we nu over naar het toestel met de fosforbronsthermometers. Hier bestond de overgangsweerstand van de thermometerdraad naar het staafje uit twee gedeelten, namelijk die van de draad via de laklaag naar het koperen thermometerlichaam en die van het thermometerlichaam naar het staafje via de koperstrip en de soldeercontacten.

Voor het tweede gedeelte geldt het reeds bij de gasthermometers besprokene; voor het eerste deel is geen betrouwbare schatting mogelijk. Gaan we na wat uit de insteltijden te concluderen valt, dan komt er ook weinig bevredigends.

Het thermometerlichaam woog 1 gram, tegen 20 gram voor de gasthermometers. Dit geeft bij 3° K een waarde $\rho C = 6,5 \cdot 10^{-3}$ sec. Het thermometerlichaam bereikte dus binnen 1/20 sec zijn eindtemperatuur. De waargenomen insteltijd van de draad was nu zo dat de schommelingen van de badtemperatuur zeer duidelijk zichtbaar waren. We concludeerden hieruit tot een insteltijd kleiner dan 1/5 sec, of $\rho C \leq 2,5 \cdot 10^{-2}$ sec. De warmtecapaciteit van de draad was vanzelfsprekend zeer klein, namelijk ongeveer $1,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{watt} \cdot \text{sec}}{\text{graad}}$. Het resultaat is dan $\rho \leq 1,7 \cdot 10^4 \text{ watt}^{-1}$. We zien dus, in tegenstelling met de gebruikelijke opvatting, dat deze korte instel-

tijd geen garantie geeft voor voldoende kleine overgangswaarden.

Er is echter een andere weg om een oordeel te krijgen over de grootte ervan: de warmteontwikkeling in de thermometers door de meetstroom bedroeg ca 10^{-6} watt. Dit zou een temperatuurfout van $1,7 \cdot 10^{-2}$ °K kunnen geven, die ook als verschil zou moeten optreden bij calibratie van de thermometers met en zonder gasvulling in de bus. Een dergelijk verschil hebben we niet gevonden. Een schatting van de warmteoverstand via de gasvulling leverde 10^4 watt $^{-1}$. De gezochte overgangswaarde moest een onderdeel hiervan zijn, stel < 1000 watt $^{-1}$. In dat geval levert de 10^{-6} watt die in de thermometers ontwikkeld werd een temperatuurfout van hoogstens 10^{-3} °K, voor beide thermometers positief. Een negatieve fout krijgen beide thermometers door warmtelek van het staafje via de overgangswaarden naar het bad. We schatten deze weer door het temperatuurverschil tussen thermometers en bad (enige tiende °K) te vermenigvuldigen met de verhouding van de overgangswaarden. We komen dan, evenals bij de gasthermometers, op enige malen 10^{-3} °K. Terwijl we daar echter mochten aannemen, dat de overgangswaarden voor beide thermometers ongeveer gelijk waren, kunnen we daar in het laatste geval niet op rekenen. We moeten hier dus een iets grotere absolute onzekerheid in de temperatuurverschillen openlaten n.l. tot 2 à $3 \cdot 10^{-3}$ °K.

We willen nu tot slot de kwantitatieve resultaten van dit hoofdstuk recapitulieren.

1. *De stookenergie.*

Systematische en willekeurige fouten komen hierin samen niet boven $\frac{1}{2}\%$.

2. *Het temperatuurverschil.*

- a. Bij het gasthermometertoestel werden de systematische fouten geschat op 10^{-3} °K. Willekeurige fouten konden $3 \cdot 10^{-3}$ °K bedragen.

Het kleinste temperatuurverschil dat we gebruikten bedroeg $24 \cdot 10^{-3}$ °K, meestal lag het boven $200 \cdot 10^{-3}$ °K.

De totale fout ligt dus meestal beneden 2%, maar kan gaan tot 17% in het ongunstigste geval.

- b. Bij de fosforbronsthermometers schatten we de systematische fouten op 2 à $3 \cdot 10^{-3}$ °K; de willekeurige fouten waren sterk afhankelijk van de badtemperatuur. Lag deze beneden het λ -punt, dan was $2 \cdot 10^{-4}$ °K bereikbaar, in het andere geval 10^{-3} °K.

Het kleinste temperatuurverschil bedroeg $3,4 \cdot 10^{-3}$ °K; in de meeste gevallen lag het boven $50 \cdot 10^{-3}$ °K. De mogelijke fouten komen dus algemeen beneden 6%, in uitzonderingsgevallen echter gaan ze tot 50%.

H o o f d s t u k I V

DE METINGEN AAN LOOD

Het eerste gedeelte van ons onderzoek betrof het warmtegeleidingsvermogen van lood in de omgeving van het sprongpunt. Door de metingen te verrichten aan zeer zuiver materiaal, liefst in de vorm van éénkristalstaafjes, hoopten we hierbij een zo duidelijk mogelijke indruk van de verschijnselen te krijgen.

Van spectroscopisch zuiver lood „Hilger” werd een aantal staafjes gemaakt met een doorsnede van 2,5 mm, op de volgende manier: Het lood werd onder hoogvacuum gesmolten in een wijde glazen buis. Op de bodem hiervan waren enige dunwandige glazen buisjes geplaatst, dichtgesmolten aan het bovineinde. Deze zakten met het open ondereinde in het gesmolten lood en nadat dit voldoende ontgast was werd een niet actief gas, stikstof of helium, in de wijde buis toegelaten. Het lood werd zodoende opgeperst in de dunne buisjes en nu werd het geheel in langzaam tempo afgekoeld met een zodanige plaatsing van de oven, dat langs de staafjes een temperatuurverval van ongeveer 20 °C bestond.

Het glas werd daarna verwijderd met fluorwaterstof en ten slotte kon door etsen van het oppervlak de kristallisatietoestand beoordeeld worden.

Het gelukte vrij gemakkelijk op deze wijze behoorlijke éénkristalstaafjes te maken. Voor de metingen werd er een uitgekozen, dat slechts enkele kleine fouten vertoonde, die aan het oppervlak een grootte van enige mm² hadden. Toen na afloop van de serie metingen het staafje uit het toestel werd gehaald, hebben we het weer afgeëtst om opnieuw de kristallisatietoestand te onderzoeken. Het aantal fouten bleek sterk toegenomen. De oorspronkelijke monokristallijne structuur was echter nog duidelijk waar te nemen.

In dit verband is het volgende wel interessant: een loodstaafje, op deze manier gemaakt, hebben we ongeveer een half jaar in het omhullende glasbuisje laten liggen. Na verwijderen van het glas en etsen van het staafje bleek dit een volkomen éénkristal te zijn. Dit wijst er op dat het omkristalliseren vooral uitgaat van storingen door deformaties, die niet ontstaan kunnen, zolang het kristal nog zit in de glasbuis waarin het gegroeid is. In ons meetstaafje zouden de deformaties dan ontstaan moeten zijn, òf tijdens het monteren, òf tijdens het herhaalde afkoelen.

Het gekozen staafje, verder aangeduid als Pb I, werd in het toestel met de gasthermometers aangebracht en een eerste serie metingen uitgevoerd in vloeibare waterstof. De bedoeling hiervan

was, een oordeel te krijgen over de betrouwbaarheid van het apparaat. Voor dit temperatuurgebied waren namelijk reeds resultaten aanwezig: speciaal die van van der Leeden ¹⁾, verkregen met twee verschillende methoden, konden hier als betrouwbaar vergelijkingsmateriaal dienen.

De resultaten van onze metingen zijn weergegeven in tabel IV, 1 en fig. IV, 1. In deze figuur zijn tevens opgenomen een aantal punten van v.d. Leeden en de hoogste punten van onze later te bespreken metingen in vloeibaar helium. We zien over het geheel een bevredigende overeenstemming, terwijl ook een goede aansluiting van onze metingen onderling aanwezig is.

Tabel IV, 1

Specifieke warmteweerstand van Pb I in het waterstofgebied

T (°K)	ρ (watt ⁻¹ cm °K)	ΔT (°K)
22,70	1,90	3,16
21,31	1,81	2,85
20,19	1,74	2,82
17,92	1,58	2,48
17,63	1,52	2,44
15,85	1,40	1,00
15,57	1,34	0,81
15,47	1,37	0,98
14,38	1,095	0,70

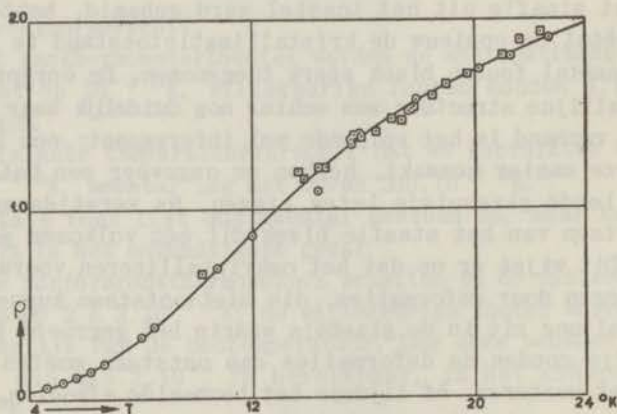


Fig. IV, 1. Specifieke warmteweerstand van lood.
 □ v.d. Leeden; ○ Pb I.

Over de wijze waarop we de specifieke waarden uit de gemeten warmteweerstanden hebben afgeleid dient nog het volgende opgemerkt te worden: door een ongeluk geraakte het staafje sterk gedeformeerd voordat de vormfactor nauwkeurig was bepaald. Een ruwe meting leverde de waarde $\frac{Q}{I} = 1,23 \cdot 10^{-2}$ cm. Met de waarde $1,185 \cdot 10^{-2}$ cm werd daarentegen een goede aansluiting verkregen bij de metingen van v. d. Leeden. We hebben daarom de laatste waarde als de juiste geaccepteerd en met behulp hiervan onze resultaten berekend.

§ 1. De warmteweerstand in de normale en de supergeleidende toestand

Nadat de meting in vloeibare waterstof goed was verlopen, hebben we aan hetzelfde staafje Pb I een aantal metingen gedaan in het heliumgebied en bij temperaturen, om het sprongpunt gelegen. De resultaten van de metingen zonder magneetveld zijn weergegeven in tabel IV,2; tabel IV,3 bevat de resultaten in magneetvelden sterker dan de drempelwaarde bij de verschillende temperaturen. In fig. IV,2 zijn deze uitkomsten samen weergegeven. Het blijkt dat beneden 3 °K de punten een vrij belangrijke spreiding gaan vertonen. De lage dampdruk van het helium bij deze temperaturen maakte het noodzakelijk met lage vuldrukken voor de thermometers te gaan werken. De gemeten temperatuurverschillen corresponderen hier met drukverschillen van ongeveer 1 mm Hg. Het is duidelijk dat we hier aan de grens komen van wat met een kathetometer te bereiken valt.

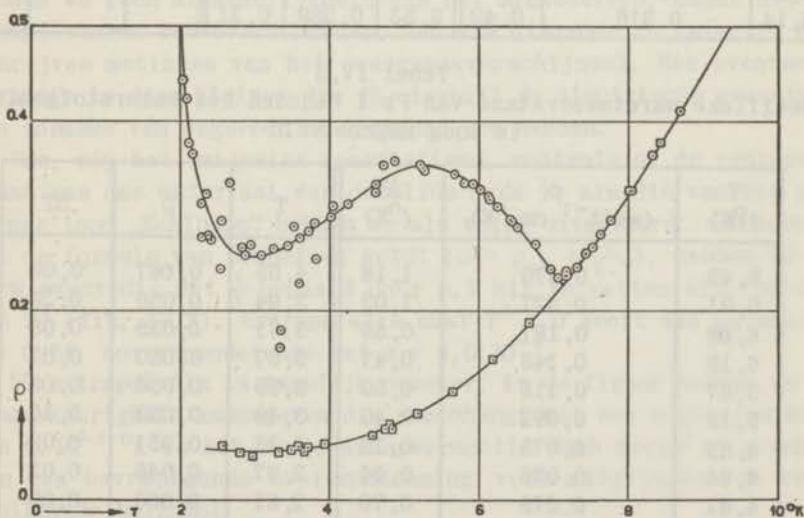


Fig. IV,2. Specifieke warmteweerstand van Pb I.
 ○ zonder magneetveld; □ in hoog magneetveld.

Tabel IV,2
 Specifieke warmteweerstand van Pb I beneden het waterstofgebied,
 zonder magneetveld

T (°K)	ρ (watt ⁻¹ cm °K)	ΔT (°K)	T	ρ	ΔT	T	ρ	ΔT
11,98	0,859	3,3	6,14	0,317	0,95	3,44	0,269	0,34
10,74	0,690	2,1	6,12	0,321	0,50	3,35	0,179	0,07
8,69	0,411	1,2	6,02	0,328	0,51	3,34	0,161	0,06
8,32	0,364	0,56	5,92	0,334	0,51	3,26	0,265	0,26
8,05	0,327	0,50	5,80	0,335	0,79	3,09	0,258	0,19
7,76	0,296	0,46	5,68	0,344	0,52	2,96	0,269	0,15
7,63	0,281	0,43	5,28	0,348	0,54	2,87	0,258	0,37
7,52	0,267	0,41	5,25	0,351	0,54	2,83	0,267	0,10
7,43	0,261	0,40	5,22	0,354	0,55	2,67	0,335	0,06
7,42	0,260	0,40	4,88	0,358	0,35	2,56	0,295	0,22
7,31	0,246	0,38	4,73	0,354	0,25	2,54	0,244	0,27
7,17	0,242	0,38	4,63	0,334	0,58	2,42	0,274	0,23
7,17	0,237	0,37	4,63	0,325	0,18	2,38	0,280	0,20
7,15	0,237	0,37	4,25	0,313	0,35	2,36	0,324	0,12
7,06	0,235	0,36	4,05	0,310	0,48	2,29	0,278	0,08
6,96	0,244	0,38	4,03	0,299	0,22	2,26	0,313	0,16
6,76	0,270	0,42	3,82	0,254	0,27	2,17	0,366	0,13
6,51	0,288	0,45	3,80	0,292	0,35	2,13	0,377	0,11
6,44	0,294	0,45	3,73	0,284	0,49	2,10	0,424	0,10
6,41	0,296	0,46	3,61	0,277	0,42	2,04	0,444	0,08
6,24	0,310	0,48	3,60	0,229	0,17			
6,14	0,316	0,49	3,53	0,289	0,21			

Tabel IV,3
 Specifieke warmteweerstand van Pb I beneden het waterstofgebied,
 in hoog magneetveld

T (°K)	ρ (watt ⁻¹ cm °K)	ΔT (°K)	T	ρ	ΔT
8,43	0,378	1,18	4,55	0,067	0,08
8,01	0,327	1,03	3,94	0,059	0,29
6,68	0,187	0,59	3,71	0,055	0,08
6,19	0,148	0,47	3,67	0,050	0,07
5,67	0,115	0,50	3,59	0,056	0,08
5,19	0,092	0,40	3,49	0,053	0,16
4,85	0,075	0,13	3,33	0,051	0,09
4,84	0,076	0,14	2,97	0,046	0,02
4,81	0,079	0,70	2,81	0,050	0,09
4,75	0,075	0,16	2,58	0,057	0,06
4,60	0,065	0,07			

Boven 3 °K liggen nog enige punten die opmerkelijk veel afwijken. De gasthermometerdrukken lagen hier slechts 2 cm beneden de dampdruk die aan het bad gemeten werd (20 cm Hg). De meest waarschijnlijke verklaring is daarom, dat het bad onderkoeld is geweest, zodat condensatie in de capillairen kon optreden.

We willen nu enige opmerkingen maken over de kromme voor de warmte weerstand in de verstoorde toestand. Ze blijkt een vloeiende voortzetting te zijn van de kromme boven het sprongpunt, en het geheel vertoont het gedrag dat we van een normaal metaal zouden verwachten.

In dit opzicht is er een duidelijke overeenkomst met het gedrag van de elektrische weerstand, zoals dat gevonden is door Meissner ⁶²⁾ en v. d. Berg ⁶³⁾. Deze auteurs maten de elektrische weerstand van looddraden beneden het sprongpunt in velden groter dan H_c . Ook hier bleek de weerstandskromme een vloeiende voortzetting te zijn van die boven het sprongpunt, maar er trad een veldafhankelijkheid op, die het definiëren van een restweerstand moeilijk maakte. Door extrapoleren naar $H = 0$ werd voor lood „Kahlbaum” een waarde $z = 1,26 \cdot 10^{-4}$ afgeleid.

Wij hebben voor de warmte weerstand geen aanduiding gevonden van een dergelijke veldafhankelijkheid. Dit blijkt duidelijk uit fig. IV, 2 voor zover het de punten tussen 7 en 9 °K betreft. In het waterstofgebied werd het punt bij 15,57 °K gemeten met en zonder magneetveld van 810 Oe. De instelling van de gasthermometers verliep hierbij niet merkbaar. Ook beneden het sprongpunt vonden we geen afhankelijkheid van het magneetveld, nadat dit de drempelwaarde had overschreden. Men zie hiervoor de later te beschrijven metingen van het overgangsverschijnsel. Een eventuele variatie is daar kleiner dan 1%, terwijl de elektrische weerstand een toename van ongeveer 5% vertoond zou hebben.

Een, zij het enigszins speculatieve, controle of de restweerstand van ons materiaal van dezelfde orde is als die van het genoemde lood „Kahlbaum” hebben we als volgt uitgevoerd: aannemende dat de formule van Grüneisen geldt ($\rho = \rho_{id} + \frac{\zeta}{L \cdot T}$), hebben we de term evenredig met $\frac{1}{T}$ bepaald door $\rho \cdot T$ uit te zetten als functie van T^3 (fig. IV, 3). Extrapolatie naar $T^3 = 0$ geeft dan de waarde $\frac{\zeta}{L} = 0,08$, corresponderende met $z = 1,0 \cdot 10^{-4}$.

De extrapolatie is tamelijk onzeker; in de figuur hebben we de onnauwkeurigheid aangegeven die samenhangt met een mogelijke fout van $4 \cdot 10^{-3}$ °K in het temperatuurverschil. Toch mogen we spreken van een bevredigende overeenstemming voor materialen van verschillende herkomst.

We kunnen nu ook verder gaan, en ρ_{id} bepalen als functie van T , altijd nog vooropgesteld dat de formule van Grüneisen geldt en

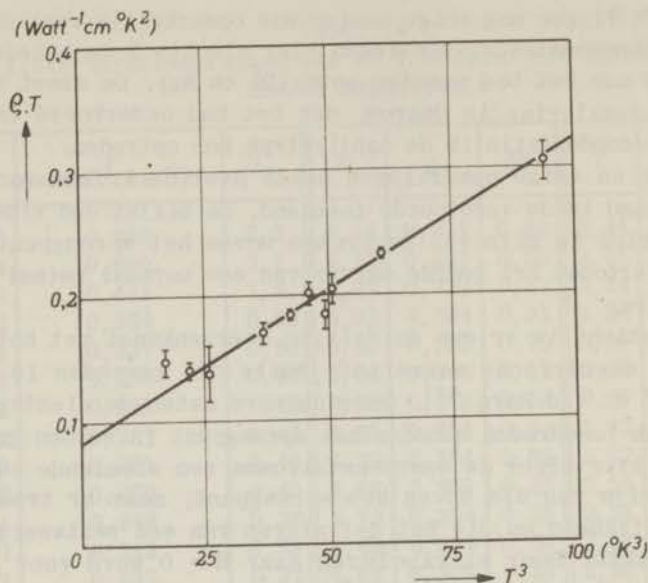


Fig. IV, 3. Bepaling van de restweerstand van Pb I.

dat onze extrapolatie-methode de juiste restweerstandsterm geeft. We vinden dan betrouwbare uitkomsten boven $4^{\circ}K$. De afhankelijkheid van de temperatuur blijkt tussen 4 en $8^{\circ}K$ ongeveer door $T^{3.5}$ te kunnen worden voorgesteld. De theoretische T^2 -wet gaat dus niet op in dit temperatuurgebied. Bij de metingen in het andere apparaat hebben we iets hogere nauwkeurigheid bereikt bij lagere temperaturen. Bij de bespreking van die resultaten komen we nog op deze kwestie terug.

Beschouwen we nu eerst onze uitkomsten voor supergeleidend lood. Het metaal geleidt in deze toestand de warmte slechter dan in de normale en het lijkt waarschijnlijk dat de kromme voor de s-toestand met een discontinuïteit in de afgeleide van de normale kromme afwijkt. Om uit te maken of dit laatste inderdaad het geval is zou dicht om het sprongpunt met veel kleinere temperatuurverschillen gemeten moeten worden. Hiervoor was ons apparaat echter niet geschikt.

Beneden $3^{\circ}K$ wordt de strooiing van de meetpunten groot, maar het is toch aannemelijk, dat de warmteweerstand hier stijgt met een vrij hoge negatieve macht van T . In verband met het volgende is dit van interesse:

Indien bij dalende temperatuur de wisselwerking tussen het electronengas en het rooster steeds meer afneemt moet er een toestand ontstaan waarbij de warmtegeleiding practisch alleen nog door de elastische golven in het ionenrooster wordt gedragen. We

moeten dan dezelfde verschijnselen verwachten als bij niet-geleidende kristallen.

De Haas en Biermasz ⁶⁴⁾ hebben warmtegeleidingsmetingen gedaan aan zulke kristallen en bijzondere verschijnselen gevonden, die ontstonden, doordat de vrije weglengte van de golven van dezelfde orde van grootte werd als de dikte van de meetstaafjes. De warmteweerstand vertoonde dan een minimum bij lage temperatuur en een tamelijk steil stijgende tak daar beneden (tot T^{-3} werd waargenomen). In deze tak was bovendien de specifieke warmteweerstand afhankelijk van de dikte van het kristal.

Het door ons voor supergeleitend lood gevonden verloop scheen hiermee tamelijk goed overeen te stemmen. Het was daarom van belang om deze metingen voort te zetten naar lagere temperaturen en met een hogere nauwkeurigheid. Met het oog hierop gingen we over op het toestel met de fosforbronsthermometers.

Met dit apparaat hebben we metingen gedaan aan twee éénkristalstaafjes, Pb II (dikte 3,8 mm) en Pb III (dikte 4,0 mm). Van beide staafjes werd de warmteweerstand gemeten in de s-toestand, van Pb II ook in de normale. De resultaten zijn verzameld in de tabellen IV,4 (Pb II zonder magneetveld), IV,5 (Pb III zonder veld) en IV,6 (Pb II met magneetveld). In fig. IV,4 vindt men de uitkomsten voor de twee staafjes beneden 4° K samen getekend.

Tabel IV,4
Specifieke weerstand van Pb II in de s-toestand

T (°K)	ρ (watt ⁻¹ cm °K)	ΔT (°K)	T	ρ	ΔT	T	ρ	ΔT
1,40	3,30	0,05	1,80	1,21	0,19	2,81	0,320	0,42
1,42	2,94	0,04	1,89	1,01	0,22	2,93	0,315	0,33
1,44	2,83	0,06	1,90	0,954	0,21	2,96	0,306	0,50
1,47	2,84	0,09	2,10	0,620	0,25	3,22	0,306	0,60
1,49	2,68	0,09	2,12	0,595	0,24	3,29	0,302	0,49
1,54	2,34	0,11	2,24	0,470	0,27	3,40	0,306	0,72
1,58	2,24	0,14	2,27	0,463	0,27	3,59	0,315	0,66
1,60	2,06	0,13	2,37	0,407	0,11	3,74	0,319	0,74
1,68	1,72	0,18	2,44	0,383	0,30	3,75	0,319	0,93
1,70	1,56	0,16	2,58	0,342	0,35	3,84	0,323	0,80
1,79	1,34	0,21	2,61	0,338	0,19			

Tabel IV,5
Specifieke warmte weerstand van Pb III in de s-toestand

T (°K)	ρ (watt ⁻¹ cm °K)	ΔT (°K)	T	ρ	ΔT
1,41	1,81	0,03	1,96	0,412	0,12
1,52	1,17	0,05	2,03	0,394	0,14
1,67	0,753	0,08	2,12	0,355	0,15
1,81	0,569	0,11	2,27	0,278	0,16
			2,46	0,283	0,12

Tabel IV,6
Specifieke warmte weerstand van Pb II in de n-toestand

T (°K)	ρ (watt ⁻¹ cm °)	ΔT (°K)	T	ρ	ΔT	T	ρ	ΔT
1,37	0,13	0,004	1,93	0,069	0,04	2,58	0,062	0,05
1,40	0,11	0,007	2,06	0,065	0,06	3,09	0,064	0,12
1,45	0,093	0,01	2,21	0,064	0,07	3,41	0,068	0,16
1,55	0,091	0,02	2,35	0,061	0,08	3,47	0,068	0,19
1,66	0,079	0,03	2,39	0,063	0,03	3,52	0,069	0,27
1,67	0,082	0,03	2,56	0,060	0,10	3,88	0,074	0,36
1,79	0,073	0,04						

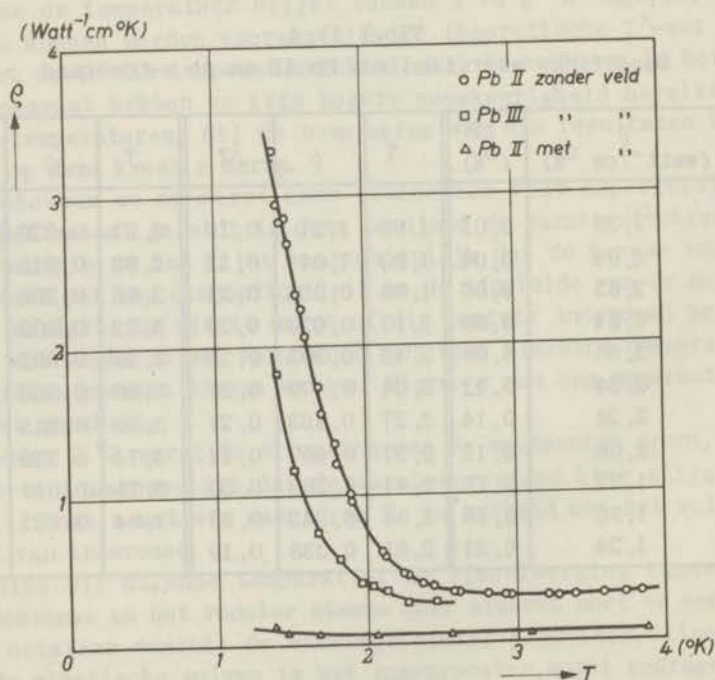


Fig. IV,4. Specifieke warmte weerstand van Pb II en Pb III.

Beschouwen we eerst de kromme voor Pb II in de n-toestand: deze wijst op iets meer verontreiniging dan bij Pb I het geval was. Op eenzelfde manier als bij dit laatste hebben we hier een waarde voor de restweerstand afgeleid. De extrapolatie levert nu $\frac{\zeta}{L} = 0,106$, corresponderende met $z = 1,3 \cdot 10^{-4}$ (zie fig. IV,5, waar als mogelijke fout in het temperatuurverschil is genomen $3 \cdot 10^{-3}$ °K).

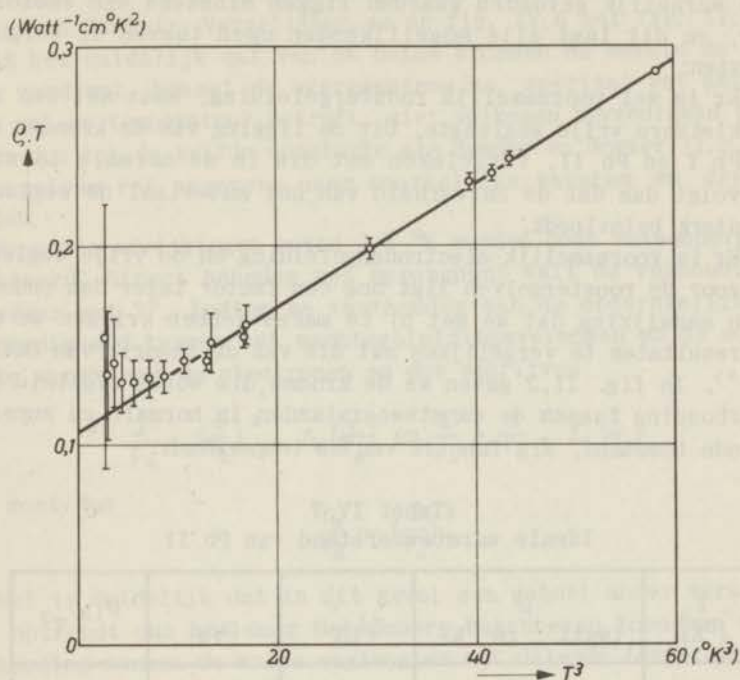


Fig. IV,5. Bepaling van de restweerstand van Pb II.

Berekenen we hier weer ρ_{id} , dan krijgen we waarden, die tussen 2 en 4 °K goed zijn weer te geven door $\rho_{id} = 0,0031 \cdot T^2$ (zie tabel IV,7). Afgezien van de experimentele onzekerheid beneden 2 °K vinden we hier dus een bevestiging van de theoretische verwachting beneden 4 °K. Uit de resultaten aan Pb I moeten we dan besluiten dat juist deze temperatuur van 4 °K ($\sim \frac{1}{20} \theta$) beschouwd moet worden als de grens waar beneden de theorie betrouwbaar wordt. Dat we overigens aan deze resultaten niet te veel waarde mogen toekennen volgt uit het feit, dat de extrapolaties voor Pb I en Pb II onder verschillende helling geschieden, hetgeen zou wijzen op verschillende coëfficiënten van de T^2 -wet voor beide staafjes.

De krommen voor de supergeleidende toestand vertonen een verdere stijging naar lage temperaturen, die ongeveer weergegeven kan worden door T^{-4} .

Indien we te maken hebben met roostergeleiding en met een toe-

stand waarbij de elastische golven slechts aan het oppervlak van het staafje verstrooid worden, zouden we T^{-3} verwacht hebben. Een formule, afgeleid door Casimir ⁶⁵⁾ maakt het mogelijk in dit geval een schatting te maken van de optredende warmteweerstand. Voor een loodstaafje met 4 mm diameter berekenen wij bij 1,5 °K een waarde $\rho = 0,14 \text{ watt}^{-1} \text{ cm}$.

De werkelijk gevonden waarden liggen minstens een factor 10 hoger, en dit laat alle mogelijkheden open tussen de volgende uitersten:

a) Er is wel voornamelijk roostergeleiding, maar met een veel kleinere vrije weglengte. Uit de ligging van de krommes voor Pb I en Pb II, vergeleken met die in de normale toestand volgt dan dat de zuiverheid van het materiaal de weglengte sterk beïnvloedt.

b) Er is voornamelijk electronengeleiding en de vrije weglengte voor de roostergolven ligt nog een factor lager dan onder a).

Een aanwijzing dat we met b) te maken hebben krijgen we door onze resultaten te vergelijken met die van de theorie van Heisenberg ⁶⁾. In fig. II,2 gaven we de kromme, die wordt afgeleid voor de verhouding tussen de warmteweerstanden in normale en supergeleidende toestand, als functie van de temperatuur.

Tabel IV, 7
Ideale warmteweerstand van Pb II

T (°K)	ρ ($\text{watt}^{-1} \text{ cm } ^\circ\text{K}$)	ζ/LT	ρ_{id}	ρ_{id}/T^2
2,06	0,065	0,051 ⁵	0,013 ⁵	0,0032
2,21	0,064	0,048	0,016	0,0033
2,35	0,061	0,045	0,016	0,0029
2,39	0,063	0,044 ⁵	0,018 ⁵	0,0032 ⁵
2,56	0,060	0,041 ⁵	0,018 ⁵	0,0028
2,58	0,062	0,041	0,019	0,0028 ⁵
3,09	0,064	0,034	0,030	0,0031 ⁵
3,41	0,068	0,031	0,037	0,0032
3,47	0,068	0,030 ⁵	0,037 ⁵	0,0031
3,52	0,069	0,030	0,039	0,0031 ⁵
3,88	0,074	0,027	0,047	0,0031

In fig. IV,6 geven we nu een vergelijking van onze resultaten aan Pb I en Pb II met deze kromme. Er blijken grote afwijkingen te bestaan boven $T/T_c = 0,35$ of $T = 2,5 \text{ } ^\circ\text{K}$. Beneden deze temperatuur zijn de afwijkingen naar verhouding klein. Nu is de theoretische kromme afgeleid onder de voorwaarde, dat de electronengol-

ven alleen verstrooid worden door permanente roosterfouten. Dit wil zeggen, dat ze alleen zou gelden bij die temperaturen, waar de warmte weerstand in de normale toestand volgens $\frac{1}{T}$ verloopt. Opmerkelijk is nu, dat juist beneden 2,5 °K in ons geval de restweerstandsterm gaat overheersen.

In fig. II, 2 gaven we naast de kromme volgens Heisenberg ook de kromme die we afleidden uit de eenvoudige formules volgens Gorter en Casimir. Vergelijken we nu fig. IV, 6 met fig. II, 2 dan wordt het duidelijk dat van de beide krommen de eerste de voorkeur verdient, hoewel de overeenstemming, speciaal wat het verloop met de temperatuur betreft, niet volkomen bevredigend is. We komen dus tot de zelfde conclusie als Bender en Gorter (l.c.) bij hun analyse van gegevens over soortelijke warmten en drempelvelden.

De grote afwijkingen boven 2,5 °K worden door Heisenberg niet verklaard. Direct beneden het sprongpunt valt de verhouding $\frac{\rho_n}{\rho_s}$ ongeveer met T^5 . Indien we vasthouden aan de onderstelling van evenredigheid tussen het warmtegeleidingsvermogen en de soortelijke warmte van de electronen en dus schrijven

$$\frac{1}{\rho_s} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \cdot f_s\left(\frac{T}{T_c}\right) \text{ en } \frac{1}{\rho_n} = \frac{T}{T_c} \cdot f_n\left(\frac{T}{T_c}\right)$$

dan moet dus

$$\frac{f_s}{f_n} \sim \left(\frac{T}{T_c}\right)^3$$

Het is duidelijk dat in dit geval een geheel ander verschijnsel optreedt dan het door Heisenberg beschreven toenemen van de verhouding tussen de vrije weglengtes met dalende temperatuur: we zoeken hier juist een afname.

§ 2, De warmte weerstand in de overgangstoestand

In het eerste hoofdstuk hebben we het bestaan van de overgangstoestand genoemd en enige van de belangrijkste eigenschappen ervan behandeld. Zoals we opmerkten geeft de transversale verstoring van een cylinder voor de elektrische weerstand een enigszins gecompliceerd beeld, met in de overgangstoestand een weerstand die afhankelijk is van de stroombelasting.

Volgens een suggestie van Shoenberg ⁷⁾ zou men zich de cylinder in de overgangstoestand opgebouwd moeten denken uit afwisselend dunne schijfjes normaal en supergeleidend materiaal, loodrecht op de as, zodanig dat de totale dikte normaal materiaal lineair verloopt van 0 tot 100% als het veld van $\frac{1}{2}H_c$ tot H_c stijgt. Op theoretische gronden moet dan echter aangenomen worden dat de schijfjes zich dicht bij de wand vertakken en wel zodanig dat aan het oppervlak practisch een homogene mengfase ontstaat.

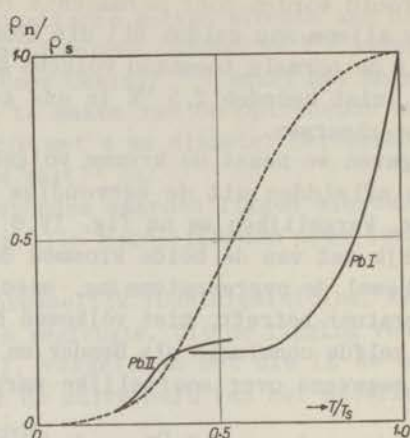


Fig. IV, 6. Vergelijking van de resultaten met de theorie van Heisenberg

In deze oppervlaktelaag zou nu kortsluiting mogelijk zijn tussen de supergeleidende schijfjes, maar afhankelijk van de stroombelasting, in verband met de zeer kleine afmetingen van de kortsluitende gedeelten.

Het was nu interessant deze kwestie ook te onderzoeken op het gebied van de warmtegeleiding, omdat hier de mogelijkheid van kortsluiting niet aanwezig is. We hebben daartoe als eerste experiment een transversale overgangskromme van het staafje Pb I opgenomen bij een constante temperatuur van 4,85 °K.

De resultaten zijn weergegeven in tabel IV,8 en fig. IV,7.

Tabel IV, 8
Overgang in dwarsveld bij $T = 4,85$ °K voor Pb I

H (Oe)	ρ (watt ⁻¹ cm °K)	H	ρ	H	ρ
0	0,358	400	0,149	472	0,074
100	0,356	448	0,079	410	0,102
150	0,354	472	0,075	360	0,122
200	0,354	508	0,075	340	0,172
220	0,353	530	0,073	300	0,230
250	0,337	550	0,073	260	0,280
290	0,283	575	0,075	230	0,302
330	0,232	626	0,075	200	0,318
340	0,212	529	0,075	100	0,335
				0	0,339

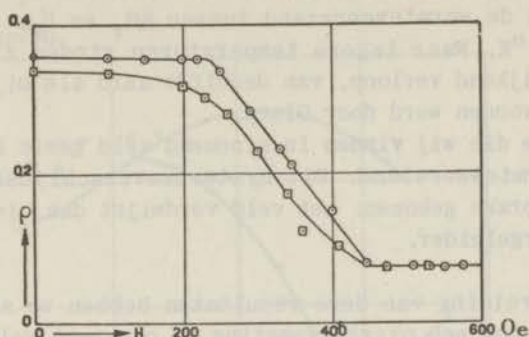


Fig. IV,7. Transversale overgangsfiguur voor Pb I bij constante temperatuur ($T = 4,85 \text{ } ^\circ\text{K}$)
 ○ stijgend veld; □ afnemend veld.

De electromagneet die ons voor deze proeven ter beschikking stond voldeed niet aan de hoogste eisen. Het homogene deel van het veld was niet uitgebreid genoeg om het gehele meetstaafje te bevatten, zodat de veldsterkte aan de einden van het staafje ongeveer 5% lager lag dan in het midden. De opgegeven veldsterkten zullen betrekking hebben op het centrale deel van het veld. Deze inhomogeniteit en het temperatuurverschil waarmee gemeten werd, zijn redenen waarom de uiteinden van de overgangskromme enigszins afgerond te voorschijn zullen komen. Bij de gebruikte temperatuurverschillen traden drempelwaardeverschillen tot ongeveer 15 Oe. op en de inhomogeniteit van het veld liep tot ongeveer 25 Oe.

Geen van de beide punten hoeft echter twijfel te wekken aan het lineaire verloop van de overgangslijn in fig. IV,7. Begin en einde van de overgang vinden plaats bij 230 resp. 460 Oe. De drempelwaarde bij deze temperatuur ligt volgens metingen van Daunt en Mendelssohn ²⁷⁾ bij 450 Oe. Gezien de onzekerheid die aan de definitie van onze veldwaarden kleeft, mogen we spreken van een goede overeenstemming. Het gedrag van de warmte weerstand vertoont dus, in tegenstelling met dat van de elektrische weerstand, in het overgangsgebied een duidelijke analogie met het magnetisch gedrag, zoals b.v. door Guinau voor bollen wordt beschreven.

In dit opzicht zijn onze metingen in strijd met die van Mendelssohn en Pontius ⁵²⁾. Deze auteurs geven een overgangskromme voor de warmtegeleiding die niet correspondeert met een rechte lijn voor de warmte weerstand, terwijl tevens volgens hun metingen de verstoring bij $0,58 H_c$ zou beginnen. Later vindt Olsen ⁵⁶⁾ wel een lineair verloop voor de warmte weerstand, echter weer beginnend bij $0,58 H_c$. Betere overeenstemming is er met de metingen van Webber en Spohr ⁵⁷⁾ aan lood van bijna dezelfde zuiverheid

als door ons gebruikt werd. Deze auteurs vinden wel een lineair verloop van de warmteweerstand tussen $\frac{1}{2}H_c$ en H_c , echter alleen voor $T > 4$ °K. Naar lagere temperaturen vinden zij een steeds sterker afwijkend verloop, van dezelfde aard als bij verdunde legeringen gevonden werd door Olsen.

De kromme die wij vinden in afnemend veld geeft lagere waarden voor de warmteweerstand. Dit hystereseverschijnsel is vroeger reeds ter sprake gekomen: het veld verdwijnt dan niet geheel weer uit de supergeleider.

Als uitbreiding van deze resultaten hebben we aan een vierde loodstaafje nog een overgangsmeting in constant veld uitgevoerd: Bij een temperatuur van ongeveer 3 °K werd een dwarsveld aangebracht van 275 Oe., d.i. lager dan de halve drempelwaarde bij die temperatuur. Vervolgens werd de warmteweerstand van het staafje gemeten bij toenemende waarden van de hulpstookenergie, zodat we meetpunten verkregen bij geleidelijk stijgende temperaturen tot ca 6,4 °K. Daarna werd de temperatuur weer geleidelijk verlaagd en nog een paar punten gemeten om te controleren of er veel hysteresis was.

Tabel IV,9
Overgang in constant dwarsveld ($H = 275$ Oe.) voor Pb IV

T (°K)	ρ (watt ⁻¹ cm °K)	T	ρ	T	ρ
3,32	0,313	4,78	0,306	5,97	0,135
3,57	0,311	5,34	0,230	6,08	0,140
3,76	0,332	5,49	0,199	6,41	0,166
4,17	0,336	5,61	0,175	5,80	0,125
4,38	0,338	5,74	0,147	5,36	0,202
4,60	0,332	5,85	0,134		

De resultaten zijn weergegeven in tabel IV,9 en fig. IV,8. We hebben van dit staafje geen volledige krommen in normale en supergeleidende toestand bepaald. In de figuur zijn ter vergelijking de krommen voor Pb I getekend, met de overgangskromme die we voor Pb I zouden verwachten volgens het reeds bekende gedrag bij constante temperatuur.

We merken dan het volgende op: de punten in de verstoorde toestand kloppen zeer goed met de kromme voor Pb I. In de supergeleidende toestand is de overeenstemming minder goed. Wij zijn geneigd dit te wijten aan een klein verschil in zuiverheid, dat in de s-toestand sterker tot uiting komt dan in de normale.

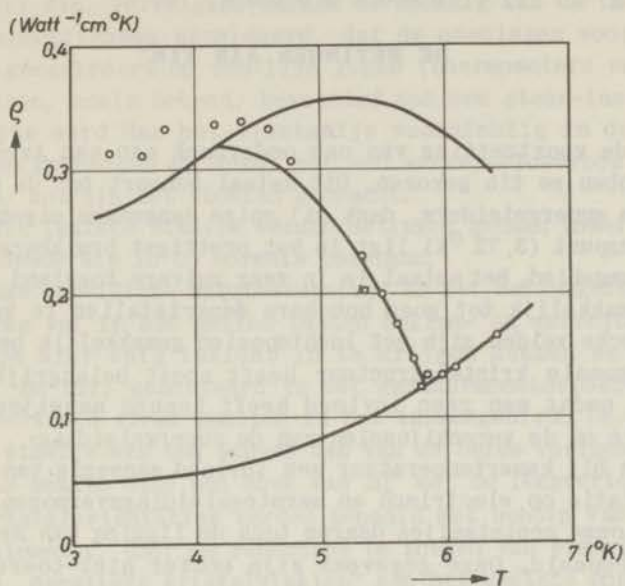


Fig. IV.8. Transversale overgangsfiguur voor Pb IV bij constante veldsterkte ($H = 275$ Oe.).
 ○ stijgende temperatuur; □ dalende temperatuur.

Het algemene beeld van de kromme stemt verder goed overeen met de verwachting. We mogen deze uitkomsten dus beschouwen als een bevestiging van wat we voor de overgang bij constante temperatuur gevonden hebben.

H o o f d s t u k V

DE METINGEN AAN TIN

Voor de voortzetting van ons onderzoek aan een tweede materiaal hebben we tin gekozen. Dit metaal behoort tot de meest onderzochte supergeleiders, dank zij enige aangename eigenschappen: het sprongpunt ($3,72^{\circ}\text{K}$) ligt in het prettigst bruikbare deel van het heliumgebied, het metaal is in zeer zuivere toestand verkrijgbaar, gemakkelijk tot goed houdbare éénkristallen te vormen, en de kritische velden zijn met luchtspoelen gemakkelijk bereikbaar. De tetragonale kristalstructuur heeft nooit belangrijke zorgen gebaard, omdat men geen invloed heeft kunnen aanwijzen van de oriëntatie op de verschijnselen van de supergeleiding.

Wel is bij kamertemperatuur een invloed aanwezig van de kristaloriëntatie op electrisch en warmtegeleidingsvermogen. We hebben voor onze meetstaafjes daarom toch de ligging van de tetragonale as bepaald. Onze gegevens zijn echter niet toereikend om over een dergelijke invloed bij lage temperaturen met zekerheid te kunnen oordelen, vooral omdat kleine verschillen in zuiverheid hier een veel belangrijker rol spelen dan bij kamertemperatuur. We komen hierop aan het slot van dit hoofdstuk nog terug.

Aangezien de metingen voornamelijk in het gebied beneden $3,72^{\circ}\text{K}$ moesten gebeuren gebruikten we het toestel met de weerstandsthermometers.

Als materiaal voor de meetstaafjes stond ons een hoeveelheid Chempur-tin (99,992% volgens opgave) ter beschikking, die in de loop van enige jaren verder gezuiverd was door vele malen omkristalliseren gevolgd door etsen van het oppervlak.

Op dezelfde wijze als beschreven voor het lood maakten we hiervan éénkristalstaafjes, en een eerste exemplaar, Sn I, met een doorsnede van 2,3 mm, werd in het toestel gemonteerd. In tegenstelling met de verwachting (gegrond op de resultaten van Bremmer en v.d.Leeden) vertoonde dit staafje in het heliumgebied zeer lage warmte weerstanden. De meetnauwkeurigheid was daardoor niet erg groot; om deze reden hebben we aan dit staafje geen metingen in magneetveld gedaan, maar gingen we over op een tweede exemplaar, Sn II, met veel kleinere diameter (0,8 mm). Ook dit staafje was monokristallijn en het vertoonde de zelfde kristaloriëntatie als Sn I; bij beiden maakte de tetragonale as een hoek van 85° met de lengterichting van het staafje.

Het monteren van het zeer dunne kristal Sn II moest uiterst voorzichtig gebeuren. De volgende methode gaf een goed resultaat:

De contactstrippen werden in de juiste vorm gebogen en vertind met zuiver tin. Vervolgens werden ze zodanig aan de thermometers en het stooklichaam gesoldeerd, dat de openingen voor het tinstaafje gecentreerd op één lijn lagen (thermometers en stooklichaam waren, zoals bekend, bevestigd aan een steun-installatie). Ten slotte werd dan het tinstaafje voorzichtig in de bedoelde openingen geschoven en werd, met een warme soldeerbout tegen de strippen, het tin tot vloeien gebracht.

Aan dit laatste staafje werden metingen gedaan zowel in de supergeleidende als in de normale toestand.

De lage specifieke warmteweerstand in het heliumgebied wees op een sterke val in het gebied tussen helium- en waterstoftemperaturen. Om hier enig inzicht in te krijgen hebben we een derde staafje, Sn III, gemonteerd in het gasthermometertoestel, en de warmteweerstand ervan gemeten in het tussengebied. De oriëntatie van dit staafje was een andere dan van de beide vorigen: de tetragonale as maakte hier een hoek van 30° met de lengterichting.

De kristaloriëntaties werden bepaald met behulp van een tweevlaksgoniometer, door de reflecties te zoeken van evenwijdig licht tegen de „negatieve kristalvlakjes” aan het geëtste oppervlak van het staafje. De lengte-assen van de staafjes bleken als volgt te liggen:

voor Sn I en Sn II ongeveer midden tussen (1,0,0) en (1,1,0)

voor Sn III vrij nauwkeurig volgens (1,1,1).

De vormfactor, nodig voor het berekenen van de specifieke warmteweerstand, hebben we voor deze staafjes weer bepaald uit een meting van de elektrische weerstand bij 0°C . Er moest daarbij rekening worden gehouden met de richtingsafhankelijkheid van de specifieke elektrische weerstand ($R_{\parallel} = 13,2 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$, $R_{\perp} = 9,1 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$).

Voor de staafjes I en II gebruikten we de waarde $R = 9,1 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$, voor het staafje III de waarde $R = 12,2 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$. Een controlemeting met de comparator hebben we nog uitgevoerd bij Sn I. De gevonden waarden van de vormfactor verschillen 1,2%. We mogen dus vermoedelijk aan de elektrische meting een nauwkeurigheid binnen 1% toeschrijven.

De resultaten van de warmtegeleidingsmetingen zijn weergegeven in de tabellen V,1 t/m V,4, achtereenvolgens voor Sn I in de s-toestand, Sn II in de s-toestand, Sn II in de n-toestand en Sn III voor temperaturen tussen 4 en 12°K .

Figuur V,1 geeft de resultaten voor Sn I en Sn II in de s-toestand weer. Om verwarring door te veel meetpunten te voorkomen zijn de krommen gereproduceerd in fig. V,2, samen met de resultaten voor Sn II in de n-toestand.

Tabel V, 1
Specifieke warmteweerstand van Sn I zonder magneetveld

T (°K)	ρ (Watt ⁻¹ cm °K)	ΔT (°K)	T	ρ	ΔT	T	ρ	ΔT
1,41	0,080	0,0034	2,22	0,0226	0,030	3,05	0,0151	0,056
1,46	0,078	0,0064	2,36	0,0215	0,037	3,17	0,0143	0,060
1,56	0,069	0,012	2,41	0,0183	0,026	3,29	0,0143	0,068
1,66	0,056	0,016	2,49	0,0206	0,043	3,42	0,0132	0,072
1,73	0,041	0,016	2,50	0,0170	0,036	3,45	0,0135	0,076
1,74	0,049	0,019	2,53	0,0190	0,032	3,56	0,0132	0,081
1,86	0,037	0,021	2,58	0,0210	0,050	3,69	0,0126	0,088
1,91	0,038	0,025	2,65	0,0174	0,037	3,83	0,0126	0,097
1,96	0,034	0,025	2,67	0,0168	0,037	3,83	0,0128	0,099
1,99	0,027	0,009	2,73	0,0163	0,039	3,96	0,0128	0,110
2,02	0,029	0,025	2,77	0,0162	0,049	4,07	0,0131	0,121
2,05	0,025	0,023	2,81	0,0160	0,044	4,12	0,0133	0,128
2,19	0,0225	0,017	2,91	0,0157	0,048			

Tabel V, 2
Specifieke warmteweerstand van Sn II zonder magneetveld

T (°K)	ρ (watt ⁻¹ cm °K)	ΔT (°K)	T	ρ	ΔT
1,32	0,074	0,077	2,48	0,0168	0,282
1,43	0,062	0,145	2,66	0,0156	0,410
1,55	0,0514	0,214	3,14	0,0145	0,060
1,80	0,0359	0,337	3,33	0,0131	0,218
2,05	0,0244	0,420	3,55	0,0124	0,389
2,09	0,0237	0,025	3,62	0,0123	0,457
2,18	0,0196	0,082			

Tabel V, 3
Specifieke warmteweerstand van Sn II in magneetveld (H = 510 Oe)

T (°K)	ρ (watt ⁻¹ cm °K)	ΔT (°K)
1,45	0,0235	0,099
1,95	0,0191	0,324
2,63	0,0149	0,394
3,57	0,0142	0,449
3,66	0,0142	0,530

Tabel V, 4
 Specifieke warmteweerstand van Sn III tussen 5 en 12 °K

T (°K)	ρ (watt ⁻¹ cm °K)	ΔT (°K)
5,71	0,0286	0,081
6,91	0,0419	0,235
7,82	0,0585	0,465
8,82	0,0829	0,87
10,13	0,122	1,61
11,50	0,170	2,60

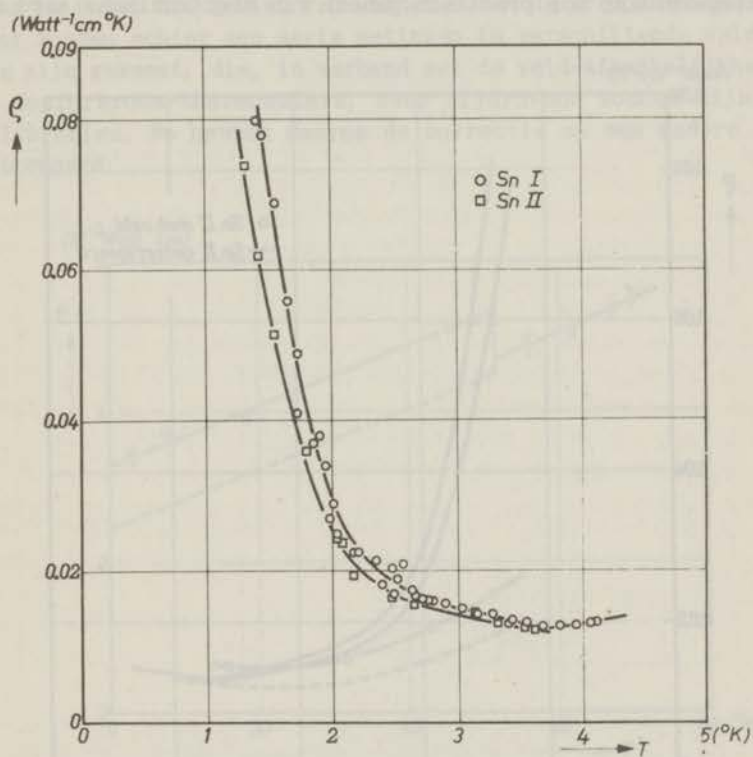


Fig. V, 1. Specifieke warmteweerstand van tin in de s-toestand.

Beschouwen we eerst fig. V, 1:

Ondanks het vrij grote verschil in meetnauwkeurigheid voor beide staafjes is de overeenkomst tussen de krommen duidelijk. Qualitatief is het gedrag gelijk aan dat wat voor lood werd gevonden, maar opmerkelijk is de veel kleinere verandering in helling van de kromme bij het sprongpunt.

Naar lagere temperaturen stijgt de warmteweerstand ongeveer volgens T^{-3} . De mogelijkheid dat we daar met roostergeleiding te maken hebben wordt hierdoor weer gesuggereerd. De volkomen afwezigheid van een vormeffect (het dunste staafje vertoont de kleinste specifieke warmteweerstand) maakt dat echter twijfelachtig, en een schatting van de hoogst mogelijke waarde van het roostergeleidingsvermogen wijst nog verder in deze richting. De schatting (weer met behulp van de formule van Casimir) levert bij $1,5^{\circ}\text{K}$ voor de geleidingsvermogens van Sn I en Sn II resp. 1,5 en $0,5 \text{ watt cm}^{-1}$; de werkelijk optredende waarden zijn 14 resp. 18 watt cm^{-1} . Terwijl dus bij het lood deze berekening niet tot duidelijke resultaten voerde, mogen we in dit geval concluderen dat de warmtegeleiding nog praktisch geheel van electronische aard is.

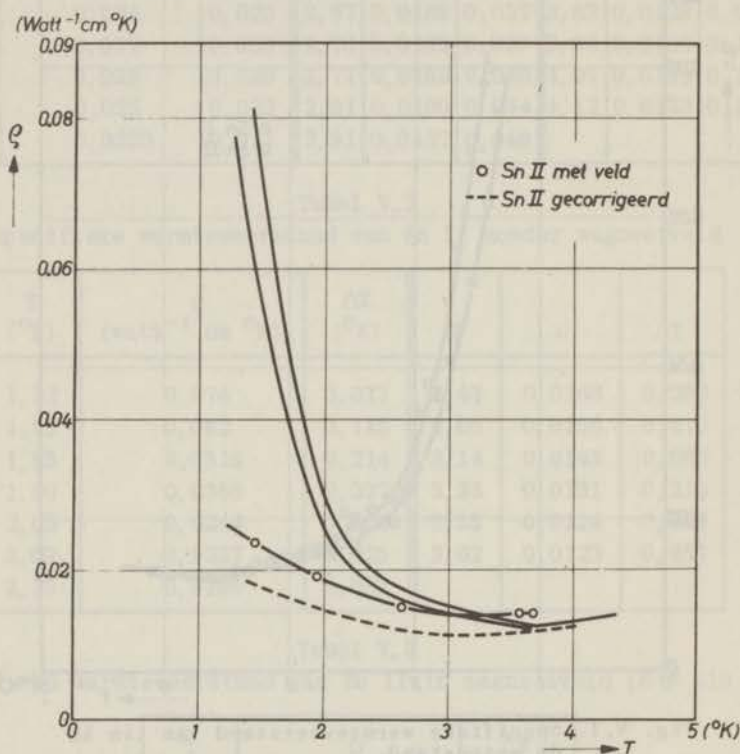


Fig. V.2. Specifieke warmteweerstand van tin in de s- en de n-toestand.

Fig. V.2, waar de kromme voor Sn II in de n-toestand (verkregen in longitudinaal veld van 510 Oe.) is bijgetekend, vertoont de eigenaardigheid, dat de krommen voor s- en n-toestand niet in het sprongpunt samenkomen, maar elkaar bij een lagere temperatuur snijden. Blijkbaar gaan hier twee effecten samen: het magnetveld

nodig om de supergeleiding te verstoren, heeft reeds een duidelijk merkbare invloed op de warmteweerstand in de normale toestand, met als resultaat, dat de kromme in de verstoorde toestand hoger ligt dan de extrapolatie van de normale kromme zonder veld, die boven het sprongpunt gemeten is. Er is in dit opzicht dus duidelijk verschil met het gedrag van de warmteweerstand van lood. Interessant zou het nog zijn, de invloed te kennen van magneetvelden boven de drempelwaarde op de elektrische weerstand van tin. Er zijn ons echter op dit gebied niet voldoende gegevens bekend.

Evenals men dat gedaan heeft bij de elektrische weerstand van lood, zouden we hier voor de warmteweerstand van tin de secundaire invloed van het magneetveld kunnen bepalen door extrapolatie naar $H=0$ uit het gebied van velden boven de drempelwaarde. Daarvoor zouden echter een serie metingen in verschillende velden nodig zijn geweest, die, in verband met de veld-afhankelijkheid van de fosforbrons-thermometers, zeer tijdrovend zouden zijn in de calibraties. We hebben daarom de correctie op een andere manier uitgevoerd:

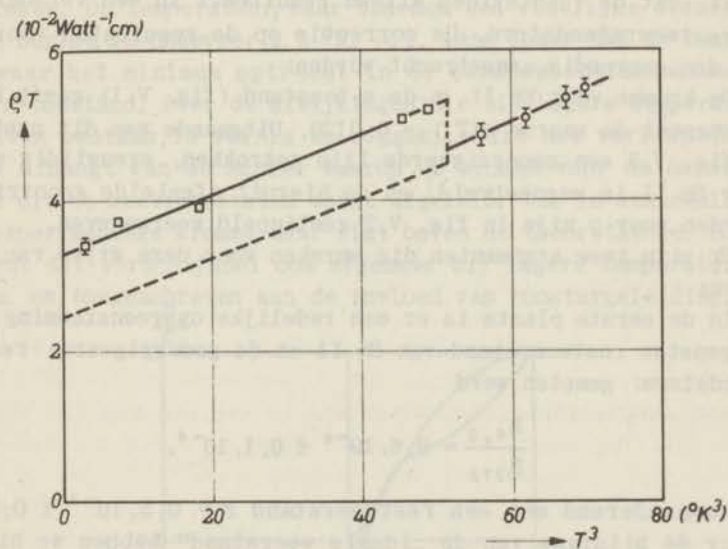


Fig. V.3. Afleiding van de gecorrigeerde kromme voor Sn II in de n-toestand.

Fig. V.3 is weer een grafiek van ρT tegen T^3 , waarin we rechte lijnen mogen verwachten, wanneer de warmteweerstand verloopt volgens $\rho = aT^2 + \frac{\zeta}{LT}$.

Zowel de vier meetpunten aan Sn I boven het sprongpunt, als die voor Sn II in magneetveld geven een redelijk lineair verloop, voor te stellen door:

$$\text{Sn I, } T > T_c, \rho = 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{T}$$

$$\text{Sn II, } T < T_c, H = 510 \text{ Oe., } \rho = 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + \frac{3,3 \cdot 10^{-2}}{T}$$

We dienen hier echter wel te bedenken, dat een „ongeveer“ lineair verloop in deze grafiek geen bewijs is voor een „ongeveer“ gelden van de T^2 -wet. Dit blijkt het duidelijkst wanneer b.v. ρT tegen T^4 wordt uitgezet. De afwijkingen t.o.v. rechte lijnen zijn dan nauwelijks groter, maar het beeld verandert in zoverre, dat nu de lijn voor Sn II een grotere helling vertoont dan die voor Sn I. Het lijkt ons daarom niet gerechtvaardigd, betekenis toe te kennen aan het verschil tussen de coëfficiënten van T^2 in de gegeven formules. De nauwkeurigheidsgrenzen voor de metingen aan Sn I liggen trouwens zodanig, dat het verschil geheel door systematische fouten veroorzaakt zou kunnen zijn.

Onmiskenbaar echter, en zeker door het magneetveld veroorzaakt, is het verschil tussen de restweerstandstermen. In verband met bovengenoemde onzekerheden hebben we nu de eenvoudige aanname gemaakt, dat de veldinvloed alleen resulteert in een verhoging van de restweerstandsterm. De correctie op de resultaten voor Sn II kan dan eenvoudig aangebracht worden:

De kromme voor Sn II in de s-toestand (fig. V,1) geeft bij het sprongpunt de waarde $\rho(T_c) = 0,0120$. Uitgaande van dit punt is nu in fig. V,3 een gecorrigeerde lijn getrokken, evenwijdig aan die voor Sn II in magneetveld, en de hieruit afgeleide gecorrigeerde waarden voor ρ zijn in fig. V,2 gestippeld weergegeven.

Er zijn twee argumenten die spreken voor deze wijze van corrigeren:

In de eerste plaats is er een redelijke overeenstemming tussen de gemeten restweerstand van Sn II en de gecorrigeerde restweerstandsterm: gemeten werd

$$\frac{R_{4,2}}{R_{273}} = 0,6 \cdot 10^{-4} \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$$

corresponderend met een restweerstand $z = 0,5 \cdot 10^{-4} \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$ (voor de bijdrage van de „ideale weerstand“ hebben we hier, in overeenstemming met G. J. v. d. Berg, diss. pg 128, genomen $0,1 \cdot 10^{-4}$). De gecorrigeerde lijn in fig. V,3 geeft $\frac{\rho}{L} = 0,024^5$, corresponderend met een waarde $z = 0,66 \cdot 10^{-4}$.

In de tweede plaats komt Hulm⁵³⁾ langs geheel andere weg tot vrijwel het zelfde resultaat. Hij heeft de zelfde kwestie behandeld op de volgende wijze: Bij een temperatuur van $4,29 \text{ }^\circ\text{K}$ werd de kromme opgenomen van warmtegeleidingsvermogen tegen magneetveld, tot een veldsterkte van 1500 Oe. (Zijn toestel met gasthermometers

maakte dit gemakkelijk mogelijk). Tot een veldsterkte van 400 Oe. bleek deze kromme goed voor te stellen door een formule met twee parameters, zoals die theoretisch werd afgeleid door Sondheimer en Wilson ⁶⁶⁾. Met behulp van deze formule werd vervolgens bij de lagere temperaturen de extrapolatie naar veld = 0 uitgevoerd. Voor een tinstaaftje met iets meer verontreiniging dan het onze werd zo gevonden:

$$\text{Sn 2 (Hulm), } \rho = 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + \frac{4,8 \cdot 10^{-2}}{T}$$

Hier treedt dus juist de coëfficiënt van T^2 op die wij bij Sn II in magneetveld vonden. We nemen nu dus aan, dat in onze gecorrigeerde kromme de secundaire veldinvloed is uitgeschakeld en gaan dan een stap verder door weer de theorie van Heisenberg te toetsen aan de zo verkregen resultaten. De kromme voor $\frac{\rho_n}{\rho_s}$ tegen $\frac{T}{T_c}$ voor het staaftje Sn II is weergegeven in fig. V, 4, weer samen met de kromme die afgeleid werd door Heisenberg. We zien afwijkingen van dezelfde aard als voor lood gevonden werd, alleen iets minder uitgesproken. De temperatuur, waar beneden een redelijke overeenstemming begint, is ongeveer 2,3 °K, d. i. iets lager dan de temperatuur waar het minimum optreedt in de warmteweerstandskromme voor de n-toestand. Over de afwijkingen, die bij lagere temperaturen blijven bestaan, is weinig te zeggen, omdat het verloop daar te sterk afhangt van de manier waarop de kromme voor de normale toestand uit de meetresultaten wordt afgeleid. Wel is aannemelijk, dat de experimentele kromme daar ligt boven de theoretische. Door Hulm wordt dit verschijnsel ook algemeen bij lagere temperaturen gevonden, en toegeschreven aan de invloed van roostergeleiding.

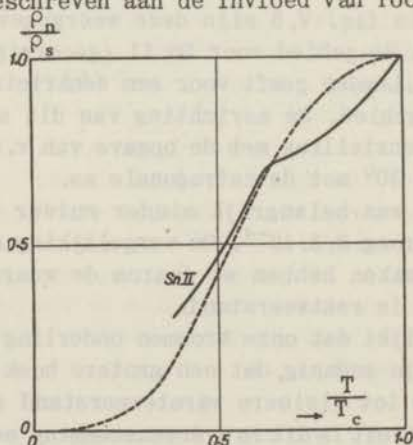


Fig. V, 4. Vergelijking van de resultaten aan Sn II met de theorie van Heisenberg

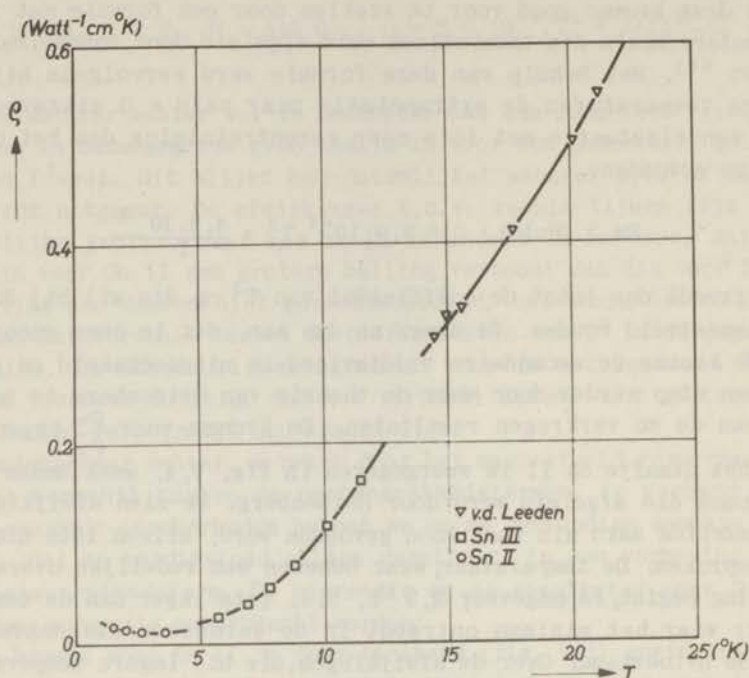


Fig. V.5. De specifieke warmteweerstand van drie tinstaaftjes bij lage temperaturen.

Ten slotte rest ons de bespreking van de metingen die met het gasthermometertoestel werden gedaan in het temperatuurgebied tussen 4 en 12 °K. In fig. V.5 zijn deze weergegeven, samen met de uitkomsten in het He-gebied voor Sn II (gecorrigeerde kromme) en de kromme die v.d.Leeden geeft voor een éénkristalstaaftje van tin in het waterstofgebied. De asrichting van dit staaftje lag waarschijnlijk (in tegenstelling met de opgave van v.d.Leeden) evenals voor Sn III onder 30° met de tetragonale as.

Het materiaal was belangrijk minder zuiver dan het onze: de restweerstand bedroeg $8,3 \cdot 10^{-4}$. Om vergelijking met onze resultaten mogelijk te maken hebben we daarom de waarden gecorrigeerd voor het verschil in restweerstand.

Uit fig. V.5 blijkt dat onze krommen onderling niet aansluiten; de verschillen zijn zodanig, dat een grotere hoek tussen lengte-as en tetragonale as tot kleinere warmteweerstand aanleiding geeft. Wat de richting betreft is dit in overeenstemming met het gedrag bij kamertemperatuur, en we beschouwen dit als een aanwijzing dat de anisotropie ook bij lage temperaturen merkbaar is. Zekerheid zou echter pas te verkrijgen zijn door staaftjes van gegarandeerd ge-

lijke zuiverheid en verschillende oriëntatie in eenzelfde temperatuurgebied te onderzoeken.

Beschouwen we de gemeten warmteweerstand van Sn III nader als functie van de temperatuur, dan blijkt het niet mogelijk deze voor te stellen door een som van termen evenredig met T^2 en $\frac{1}{T}$. Een betere benadering wordt verkregen door de som te nemen van termen evenredig met T^3 en $\frac{1}{T}$. Evenals bij het lood schijnt het dus juist het heliumgebied te zijn waar de T^2 -wet gaat optreden.

H o o f d s t u k VI

DE THERMOKRACHT TUSSEN TIN EN SUPERGELEIDEND LOOD

§ 1. Inleiding

Naast de warmtegeleidingsmetingen, in de vorige hoofdstukken beschreven, hebben we nog een kort onderzoek gedaan op het gebied van de thermoëlectriciteit bij supergeleiders. De meetmethode was nauw verwant aan die voor de warmtegeleidingsmetingen, en was er op berekend, een behoorlijke verhoging van de nauwkeurigheid te geven vergeleken bij vroegere onderzoekingen. Om het belang van een dergelijke verbetering te doen uitkomen geven we eerst een overzicht van vroegere resultaten op dit gebied, experimenteel en theoretisch. Hoewel dit gedeelte logischerwijze in het eerste hoofdstuk thuishoorde, hebben we het daar niet opgenomen. Een eerste reden hiervoor was, dat voor normale metalen de thermo-electrische verschijnselen een nogal gecompliceerd beeld opleveren, waarvan nog geen volledige theoretische interpretatie is gegeven. In de tweede plaats konden we zodoende dit toch enigszins op zichzelf staande hoofdstuk meer tot een afgerond geheel maken.

Verschillende onderzoekers ⁶⁷⁾ hebben de thermokracht tussen twee supergeleiders tot onderwerp gekozen en gevonden, dat deze niet van nul is te onderscheiden. Door gebruik te maken van een geheel supergeleidende keten kon de gevoeligheid zeer hoog worden opgevoerd: als bovenste grens voor eventueel aanwezige thermokrachten konden waarden van ca 10^{-14} V/graad worden opgegeven.

Ook de ontwikkeling van Thomsonwarmte bleek in een supergeleider niet aan te tonen ⁶⁸⁾. De bereikte gevoeligheid was bij deze metingen echter lager: als bovenste grens voor de Thomson-coëfficiënt werd opgegeven $4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Joule}}{\text{coul. graad}}$.

Tot zover zijn de verschijnselen dus eenvoudig. Het wordt ingewikkelder wanneer de supergeleiding van een van de metalen uit de keten verstoord wordt, door temperatuurverhoging of door aanleggen van een magneetveld.

Keesom en Matthijs ⁶⁹⁾ hebben dit onderzocht aan het koppel indium-lood. Hun voornaamste conclusies waren:

- a. Wanneer bij stijgende temperatuur het sprongpunt wordt gepasseerd, verschijnt de thermokracht niet sprongsgewijs, maar stijgt continu en vrij snel in een klein temperatuurgebied er boven, om daarna langzaam verder te stijgen.
- b. in dit zelfde temperatuurgebied is de thermokracht sterk afhankelijk van magneetvelden.
- c. de afgeleide van de thermokracht naar de temperatuur vertoont wel een discontinuïteit bij het sprongpunt.

Volgens deze resultaten (en ook die aan het koppel lood-tin in de omgeving van het sprongpunt van lood) zou er dus een klein temperatuurgebied zijn, direct boven het sprongpunt gelegen, waar in de thermokracht reeds een aankondiging van de komende supergeleiding te zien zou zijn. Iets dergelijks was (en is) nog niet bij experimenten over andere eigenschappen van supergeleiders gevonden. Het is echter bekend uit de ervaringen met normale metalen dat de thermokracht veel sterker dan b.v. de elektrische of warmtegeleiding reageert op kleine structuurveranderingen; het hoeft dus op zichzelf geen verwondering te wekken, dat deze „aankondiging” zich juist bij de thermokracht zou voordoen.

Een ander punt is echter, dat de conclusies van Matthijs werden getrokken na één resp. twee maal differentiëren van de gemeten kromme voor de thermo-E.M.K. tegen de temperatuur. Dit stelt hoge eisen aan de nauwkeurigheid van de meetresultaten, en naar onze mening was daaraan bij de genoemde metingen niet voldaan.

Ten slotte noemen we de metingen van de thermo-E.M.K. in een keten, bestaande uit slechts één supergeleider, die voor een gedeelte door een magneetveld in de normale toestand is gebracht. Dergelijke metingen zijn gedaan door Matthijs ⁷⁰⁾ aan Sn en In, door Steele ⁷¹⁾ aan Pb, Hg, Sn, In en Tl. De resultaten worden gegeven in de vorm van de thermo-E.M.K. die optreedt in een keten met als contacttemperaturen het normale sprongpunt T_c en het overgangspunt T_H in het aangelegde magneetveld. De overeenstemming tussen de resultaten van beide onderzoekers is zeer slecht: bij 2°K bijvoorbeeld vindt Matthijs voor Sn en In de waarden $0,35 \cdot 10^{-8}$ V resp. $2,9 \cdot 10^{-8}$ V, terwijl Steele komt op $3,9 \cdot 10^{-8}$ V resp. $6,8 \cdot 10^{-8}$ V. Aangezien de meetmethodes verschilden, hebben Webber en Steele ⁷²⁾ ter controle de metingen van Matthijs aan Sn herhaald, en volledige overeenstemming met de resultaten van Steele gevonden. Volgens deze laatste geldt voor alle onderzochte metalen het zelfde verloop van de E.M.K. met T_H , namelijk

$$E = E_0 \left[1 - \left(\frac{T_H}{T_c} \right)^2 \right],$$

hetgeen in strijd is met de hypothese van Kok ⁷³⁾ over deze verschijnselen.

Voor de metaaltheorie zijn de thermo-electrische verschijnselen nog moeilijker te behandelen dan de geleiding van warmte en electriciteit. Een overzicht van de voornaamste resultaten laten we hier volgen.

Sinds lang zijn bekend de z.g. vergelijkingen van Thomson, die verband leggen tussen de waarden van:

- a. de thermokracht e_{12} , ofwel de thermo-E.M.K. per graad temperatuurverschil; e_{12} wordt positief gerekend wanneer de thermostroom in het metaal 1 van warm naar koud loopt.
- b. de Peltiercoëfficiënt π_{12} ; deze wordt gedefinieerd als de hoeveelheid warmte, die per tijdseenheid aan een contactplaats wordt ontwikkeld, wanneer daar de eenheid van stroomsterkte loopt van metaal 1 naar metaal 2.
- c. de Thomsoncoëfficiënten σ_1 en σ_2 van de beide metalen; de reversibele warmteontwikkeling per tijdseenheid en per volumeëenheid blijkt evenredig te zijn met de stroomdichtheid en met het temperatuurverval in de richting van de stroom. De evenredigheidsfactor is de Thomsoncoëfficiënt. Een positieve σ betekent dus, dat warmte vrijkomt wanneer de stroom loopt van warm naar koud.

De vergelijkingen van Thomson luiden nu:

$$e_{12} = \frac{\pi_{12}}{T} \quad (1)$$

$$\frac{d}{dT} (e_{12}) = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} \quad (2)$$

Oorspronkelijk werden deze vergelijkingen afgeleid onder verwaarlozing van irreversibel warmtetransport. Het is later gebleken dat deze afleiding niet gerechtvaardigd kon worden. Een algemeen bewijs voor de geldigheid wordt echter gegeven in de thermodynamica der irreversibele processen ⁷⁴⁾ terwijl ook de metaaltheorie algemeen tot deze vergelijkingen leidt.

Uit (2) volgt door integratie (aangenomen dat de integralen bestaan en dat $\lim_{T \rightarrow 0} e_{12} = 0$, waarover later):

$$e_{12}(T) = \int_0^T \frac{\sigma_1}{T} dT - \int_0^T \frac{\sigma_2}{T} dT \quad (3)$$

De thermokracht treedt dus op als het verschil van twee termen, ieder bepaald door de eigenschappen van één metaal afzonderlijk. Men noemt daarom

$$e_i(T) = \int_0^T \frac{\sigma_i}{T} dT$$

de absolute thermokracht van het metaal i bij de temperatuur T .

De metaaltheorie geeft als resultaat voor het gebied van de lage temperaturen:

$$e_i(T) = \alpha_i \cdot T.$$

Hierin wordt α_i gedeeltelijk bepaald door de wijze waarop de vrije weglengte van de electronen van hun energie afhangt; de waarde van α hangt daarom af van de verontreiniging van het metaal. De samenhang is echter te ingewikkeld om een eenvoudig verband met de grootte van de restweerstand te kunnen aangeven.

In overeenstemming met de vergelijkingen van Thomson geldt dan verder:

$$\sigma_i(T) = \alpha_i \cdot T$$

$$e_{12}(T) = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot T$$

$$\pi_{12}(T) = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot T^2$$

Gedurende lange tijd heeft men deze uitkomsten beschouwd als in strijd met het theorema van Nernst: als consequenties van dit laatste, samen met de vergelijkingen van Thomson, beschouwde men de vergelijkingen

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\pi_{12}}{T} = 0 \quad \text{en} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\sigma_i}{T} = 0 \quad \text{ofwel}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} e_{12} = 0 \quad \text{en} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{de_{12}}{dT} = 0$$

waarbij aan de tweede niet voldaan werd. Een recente verhandeling van Kohler ⁷⁵⁾ heeft echter laten zien, dat voor de hier beschouwde gevallen van normale of supergeleidende metalen de tweede voorwaarde vervangen moet worden door

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_0^T \frac{\sigma_i}{T} dT = \lim_{T \rightarrow 0} e_i(T) = 0$$

Hieraan wordt wel voldaan door boven beschreven resultaten, en tevens wordt hiermee de afleiding van verg. (3) gerechtvaardigd.

De experimentele controle op deze theoretische resultaten levert het volgende op:

Verificatie van de vergelijkingen van Thomson bij normale metalen is moeilijk, maar binnen enige procenten wordt wel een bevestiging gevonden. In het geval van twee supergeleiders is de gelijktijdige afwezigheid van thermokracht en Thomsonwarmte in overeenstemming met de tweede vergelijking van Thomson.

Het nadere resultaat van de metaaltheorie, de evenredigheid van absolute thermokracht en Thomsoncoëfficiënt met de temperatuur wordt bevestigd door de resultaten van Steele. Immers, hieruit volgt (afgezien van het teken)

$$e_{n \cdot s} = \frac{2 E_o}{T_c^2} \cdot T$$

Uit $\sigma_s = 0$, dus $\alpha_s = 0$, volgt dan verder

$$\alpha_n = \frac{2 E_o}{T_c^2}$$

Zowel voor tin als voor indium zijn er nu dus drie stel experimenten die waarden voor α_n kunnen leveren, namelijk:

- a. de metingen door Matthijs van de thermo-E.M.K. tegen supergeleidend lood,

- b. idem in een kring, geheel uit tin bestaande, en
 c. de metingen van Steele en van Webber en Steele.

De resultaten zijn, in $\frac{10^{-8}V}{(^{\circ}K)^2}$:

	a	b	c
Sn	0,32	0,07	0,80
In	1,9	0,76	1,80

Slechts de uitkomsten onder a en c voor indium stemmen behoorlijk overeen. Op die voor tin komen we nog terug na de bespreking van de eigen experimenten.

Beschouwen we tenslotte nog eens een keten uit twee supergeleiders, waarbij diegene met het laagste sprongpunt gedeeltelijk normaal is gemaakt door één contactplaats tot boven dat sprongpunt te verwarmen (zie fig. VI,1).

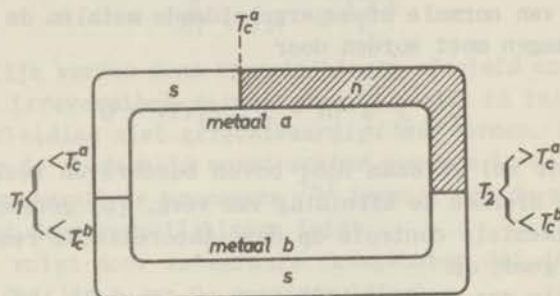


Fig. VI,1. Schematische voorstelling van de door ons onderzochte thermoketen.

We kunnen dan een „eenvoudigste theoretische verwachting” opstellen voor het verloop van de thermo-E.M.K. met T_2 . Aangezien beide supergeleidende metalen zich thermo-electrisch gelijk gedragen, moeten we de keten beschouwen als „metaal a in normale toestand” tegen „supergeleider” met als contact-temperaturen T_c^a en T_2 . Nemen we nu als het meest voor de hand liggend aan, dat de absolute thermokracht van een supergeleider bij $T = T_c$ springt van de waarde 0 tot het theoretisch verloop $\alpha \cdot T$, dan komt er voor de thermo-E.M.K.

$$E = \int_{T_c^a}^{T_2} \alpha \cdot T \cdot dT = \frac{\alpha}{2} (T_2^2 - T_c^{a2})$$

In fig. VI,2 is het verschil tussen deze uitkomsten en die van Matthijs nog eens geïllustreerd: de experimenten wijzen op een continue daling van $e_n(T)$ in een gebiedje van ongeveer $0,8^{\circ}K$ boven T_c .

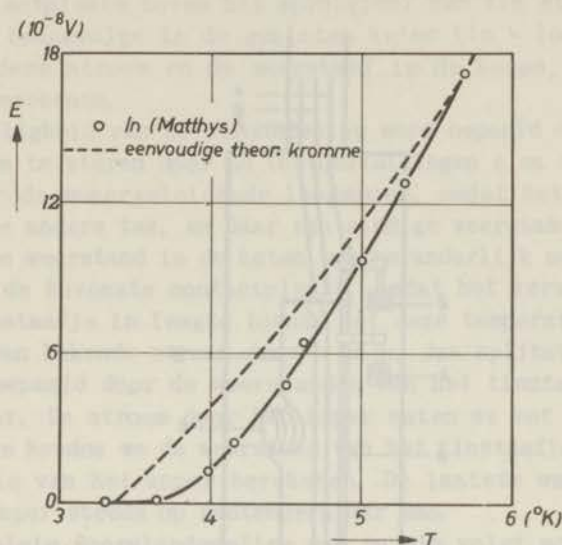


Fig. VI,2. Afwijking tussen experiment en eenvoudige theoretische hypothese, zoals door Matthijs gevonden aan het koppel indium-lood.

Een nader onderzoek met verhoogde meetnauwkeurigheid leek ons op dit punt gewenst en het bleek mogelijk dit op de hierna te beschrijven wijze uit te voeren.

§ 2. De meetmethode

Het toestel was ingericht voor de meting van de thermo-E.M.K. tussen lood en tin, in de omgeving van het sprongpunt van tin, zonder uitwendig magneetveld. In principe werd één contactplaats gehouden op een temperatuur beneden $3,72^{\circ}\text{K}$, van de andere werd de temperatuur geleidelijk opgevoerd tot ongeveer $4,2^{\circ}\text{K}$ en het ontstane potentiaalverschil gemeten als functie van deze temperatuur. De hoge gevoeligheid werd bereikt door een thermostroom te laten ontstaan in een vrijwel geheel supergeleidende kring. Deze bevatte o.a. een spoeltje van looddraad, en het magneetveld, hierdoor gevormd, werd buiten de cryostaat gemeten met een astatische magnetometer. Fig. VI,3 geeft een schematisch beeld van het toestel. Een éénkristalstaafje (a) van tin, met een diameter van 2 mm, was loodrecht op de bodem van een messing bus gemonteerd. Aan boven- en beneden-einde was er een looddraad (b) van 0,2 mm diameter aan gesoldeerd. Deze looddraad was gedeeltelijk tot een spoeltje (c) gewonden en werd verder onderbroken door een stukje koper (d). De elektrische weerstand hiervan was voor de werking van het toestel van groot belang. Om de gewenste weerstand te krijgen moest het

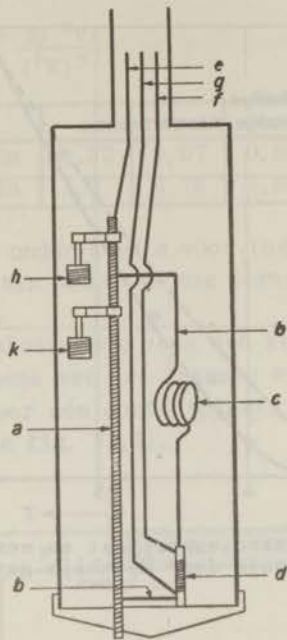


Fig. VI, 3. Schematische tekening van ons toestel

een diameter hebben van enige mm. Hierdoor zouden echter hinderlijke uitbreidingsweerstand bij het contact met de dunne looddraad ontstaan. Daarom hebben we het tussen twee stukjes tin van dezelfde dikte op de bodem van de bus gesoldeerd, en de looddraden aan het tin aangebracht. Het geheel nam zodoende de badtemperatuur aan, dus storende thermokrachten konden hier niet optreden. Drie toevoerleidingen van koperdraad, e, f, g, waren aangebracht. Deze liepen door de pompbuis tot buiten de cryostaat. Aan de top van het staafje was een fosforbronsthermometer (h) aangebracht, tussen de beide contactplaatsen een stooklichaam (k). Pompten we de bus nu vacuum en stuurden we door dit laatste een stroom, dan vloeide practisch alle warmte langs het tinstaaftje naar het bad (de verhouding van de warmteweerstanden van looddraad en staafje was ca $4 \cdot 10^4$). Het deel van het staafje, dat boven het stooklichaam lag, steeg dus uniform in temperatuur. Deze werd gemeten met de fosforbronsthermometer en was de temperatuur van de bovenste contactplaats.

Ook van de onderste contactplaats steeg de temperatuur boven die van het bad. Een directe meting was hier niet mogelijk. De bedoeling was echter, te zorgen, dat deze steeds beneden het sprongpunt van tin, en dus van geen belang, zou blijven.

De thermo-E.M.K., die ontstond zodra de temperatuur van de bovenste contactplaats boven het sprongpunt van tin steeg, had nu een stroom tengevolge in de gesloten keten tin - lood - koper. Konden we deze stroom en de weerstand in de keten, dan was de E.M.K. te berekenen.

De gevoeligheid van de stroommeting werd bepaald door een bekende stroom te sturen door de toevoerleidingen e en f. Deze ging geheel door de supergeleidende loodspoel, omdat het koper zich bevond in de andere tak, en daar een eindige weerstand gaf.

De totale weerstand in de keten was veranderlijk met de temperatuur van de bovenste contactplaats, omdat het verstoorde deel van het tinstaaftje in lengte toenam met deze temperatuur. Stuurden we nu een bekende stroom door e en g, dan splitste deze zich in delen, bepaald door de weerstanden van het tinstaaftje en het stukje koper. De stroom door het koper maten we met de magnetometer en dus konden we de weerstand van het tinstaaftje in verhouding tot die van het koper berekenen. De laatste was constant, omdat het koper steeds op badtemperatuur was.

Een absolute weerstandsmeting was nu als volgt mogelijk: bij het verbreken of sluiten van de stroom door e en f bleef de magnetische energie, aanwezig in het spoeltje, in eerste instantie behouden door het optreden van een geïnduceerde stroom van gelijke grootte in de meetkring. Was de keten geheel supergeleidend, dan zou de ontstane stroom persisterend zijn. In ons geval was een eindige weerstand aanwezig en de stroom stierf uit volgens

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{R}{L} \cdot t}$$

waarin R de totale weerstand en L de zelfinductie van de keten voorstelt. (Het spreekt vanzelf, dat de insteltijd bij de thermokrachtmetingen ook bepaald werd door dit quotient $\frac{R}{L}$). De zelfinductie van het loodspoeltje werd uit de afmetingen berekend. Van de verdere kring was de zelfinductie verwaarloosbaar klein gemaakt, door de leidingen te vertwijnen en langs elkaar te leggen. Dit was ook nodig om geen storende magneetvelden bij de metingen te doen ontstaan. Als controle kan gelden, dat een stroom door e en g geen waarneembare uitslag gaf, wanneer het tinstaaftje geheel supergeleidend was. (Ook de stromen door thermometer en stooklichaam hadden geen merkbare invloed. Het laatste was bifilair gewikkeld).

De weerstand van het tinstaaftje zou bij het sprongpunt ca $10^{-6} \Omega$ worden. Boven het stooklichaam bevond zich ongeveer 1/5 deel van het staaftje, dus de tin-weerstand zou bij de metingen variëren van $2 \cdot 10^{-7}$ tot $10^{-6} \Omega$. Het stukje koper moest een weerstand van dezelfde grootte-orde hebben. We gebruikten een staaftje koper (af-

komstig van het Bureau of Standards), lang 10 mm, doorsnede 2,4 mm. De meting gaf een weerstand van $1,5 \cdot 10^{-7} \Omega$.

Het spoeltje bestond uit 19 windingen, met straal 12,5 mm, gewikkeld over een lengte van 10 mm. Berekening gaf $L = 1,0 \cdot 10^{-5}$ Henry. Bij een stroom van 1 mA gaf dit spoeltje een veld van $5 \cdot 10^{-5}$ Oe ter plaatse van de magnetometer. De stroommeting bleek nauwkeurig tot op 0,1 mA, overeenkomend met 10^{-10} V in de E.M.K.

De gebruikte materialen waren zeer zuiver: de restweerstand van tin en lood bedroegen resp. $2 \cdot 10^{-4}$ en $4 \cdot 10^{-4}$.

Het toestel voldeed in de praktijk goed. Een bezwaar was echter, dat een directe controle op de temperatuur van de onderste contactplaats ontbrak. Het bleek namelijk tijdens de metingen, dat de warmteweerstand tussen deze onderste contactplaats en het bad belangrijk hoger was uitgevallen dan we verwacht hadden, hoewel het staafje door de bodem van de bus tot in het bad stak. Het gevolg was, dat het onderste contact reeds bij een betrekkelijk kleine temperatuurverhoging van de bovenste contactplaats boven het sprongpunt steeg, tenzij we de badtemperatuur extra laag namen en veel hogere stookenergieën toepasten. Deze laatste mogelijkheid had weer het bezwaar van verkorting van de voor de metingen beschikbare tijd, zodat we liever het onderste contact boven het sprongpunt lieten komen en een correctie toepasten. Dit was mogelijk op de volgende wijze: uit de metingen van de elektrische weerstand van het tinstaaftje konden we het moment afleiden, waarop de temperatuur van het onderste contact juist het sprongpunt passeerde; bij hogere stookenergieën bleef dan namelijk de weerstand verder constant. Op dit moment wisten we dus de temperaturen van het koelbad, het onderste en het bovenste contact en hieruit de onderlinge verhouding van de warmteweerstanden. Deze zelfde verhouding gebruikten we nu verder voor het berekenen van de temperaturen van het onderste contact. Voor het tin van de door ons gebruikte zuiverheid lag namelijk het minimum van de warmteweerstandskromme juist in het onderhavige temperatuurgebied. Experimenteel bleek ook, dat de totale warmteweerstand, bepaald uit het temperatuurverschil tussen de thermometer en het koelbad, behoorlijk constant was. Slechts bij de laagste stookenergieën trad een vermeerdering op, die we toeschreven aan de overgangsweerstand van het metaal naar de koelvloeistof. Ten slotte werden de gemeten E.M.K.'s dan vermeerderd met de bedragen, behorende bij de temperaturen van de onderste contactplaats. Deze bedragen konden worden afgelezen uit de voorlopige grafiek van de metingen, die geen correctie behoeften.

§ 3. De resultaten

Uit het voorgaande blijkt, dat de uitkomsten via een vrij ingewikkeld rekenproces verkregen werden. Een analyse van de daardoor geïntroduceerde onzekerheden is daarom noodzakelijk.

Het belangrijkste punt is hier de bepaling van de temperatuur van de onderste contactplaats; de juistheid van deze bepaling wordt beheerst door:

1. de kwestie in hoeverre de verhouding van de warmteweerstanden tussen thermometer, onderste contactplaats en koelbad constant is en
2. door de nauwkeurigheid waarmee het moment bepaald kan worden, dat de onderste contactplaats het sprongpunt bereikt.

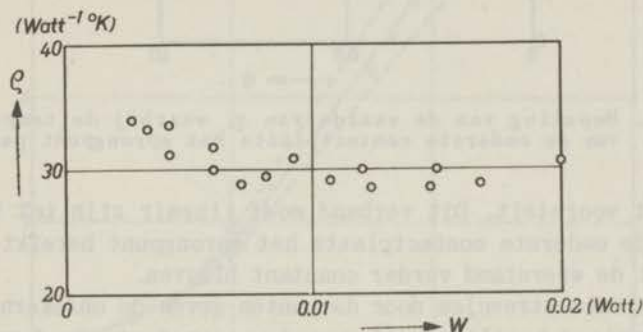


Fig. VI,4. De warmteweerstand tussen thermometer en koelbad, in afhankelijkheid van de stookenergie.

Wat het eerste punt betreft, geven we in fig. VI,4 het verloop van de totale warmteweerstand tussen thermometer en koelbad, als functie van de stookenergie. De reeds gesignaleerde toename bij de lagere stookenergieën is hier duidelijk, evenals de constantheid over het grootste deel van het meetgebied. Hoewel het ons waarschijnlijk lijkt, dat de toename zetelt in de overgangsweerstand naar het koelbad, hebben we verder gerekend met een constante verhouding van de warmteweerstanden (rekening houden met de afwijking zou overigens slechts een onbelangrijke correctie bij één meetpunt met zich meebrengen).

Fig. VI,5 illustreert de bepaling van de genoemde verhouding tussen de warmteweerstanden uit de metingen van de elektrische weerstand van het tin in de thermoketen. We hebben deze weerstand (in relatieve maat) uitgezet tegen de grootheid

$$q = \frac{T_B - T_c}{T_B - T_{bad}}$$

waarin T_B de temperatuur van de bovenste contactplaats, T_c het

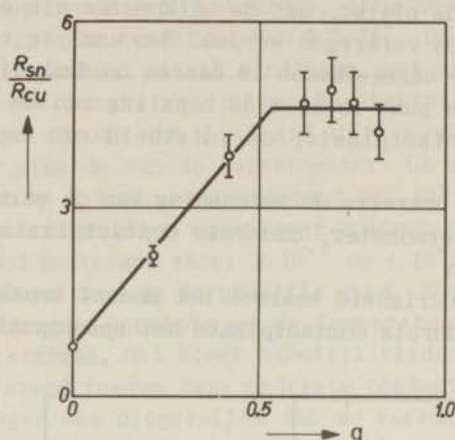


Fig. VI,5. Bepaling van de waarde van q , waarbij de temperatuur van de onderste contactplaats het sprongpunt passeert.

sprongpunt voorstelt. Dit verband moet lineair zijn tot het moment dat de onderste contactplaats het sprongpunt bereikt, daarboven moet de weerstand verder constant blijven.

De verticale streepjes door de punten geven de onzekerheid aan in de weerstandsbepaling, gebaseerd op een fout van 1 mm in de uitslagen van de magnetometer (dit was ongeveer de spreiding, die in waarnemingsreeksen optrad door schommelingen van de magnetometer). Uit fig. VI,5 hebben we voor het overgangspunt geconcludeerd tot $q = 0,54 \pm 0,07$.

Het blijkt nu bij de verdere uitwerking van deze resultaten, dat de onzekerheid in q een vrij grote invloed heeft op de einduitkomsten.

Fig. VI,6 en tabel VI,1 geven deze uitkomsten, waarbij de gestreepte krommen in de figuur zijn bepaald met behulp van de uiterste waarden voor q . De onzekerheid in de grootte van de berekende thermo-E.M.K.'s blijkt ruim 10% te zijn; het karakter van de kromme wordt echter betrekkelijk weinig beïnvloed.

Men zou nog als bezwaar tegen onze werkwijze kunnen aanvoeren dat de kromme wordt afgeleid, uitgaande van slechts twee niet erg nauwkeurig bepaalde punten met $T_0 < T_c$. De invloed hiervan is echter gering: het is ook mogelijk de kromme af te leiden zonder deze punten te gebruiken. In de tabel is daartoe de laatste kolom opgenomen. Uit de laatste drie getallen blijkt hier, dat boven $3,90^\circ\text{K}$ de helling practisch constant is. We kunnen dus ook uitgaan van een lineair stuk over dit temperatuurgebied, de kromme naar beneden voortzetten en tenslotte extrapoleren naar $3,72^\circ\text{K}$.

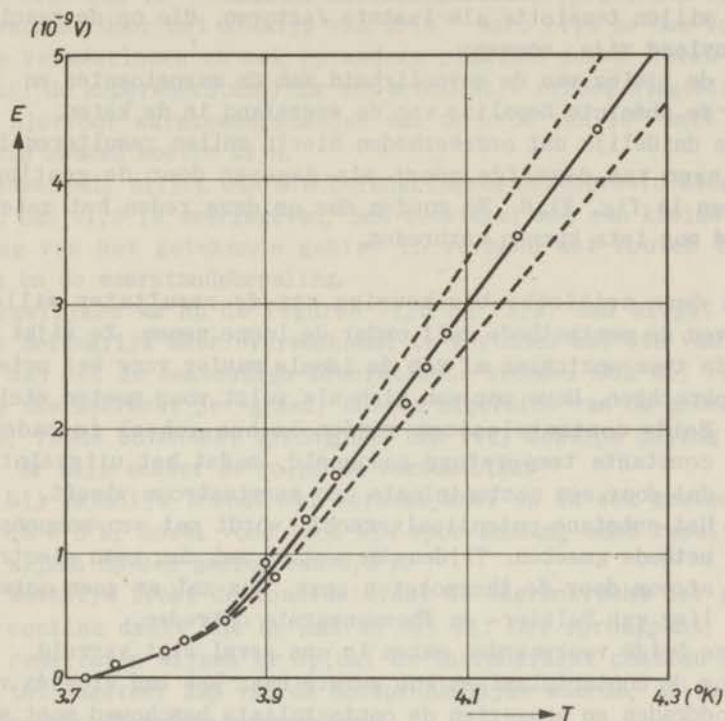


Fig. VI,6. De thermo-E.M.K. in het koppel tin-lood. De gestreepte krommen volgen uit de uiterste waarden van q .

Tabel VI,1
Thermo-E.M.K.'s tussen tin en lood

Temp. v.h. bovenste contact	Temp. v.h. onderste contact	Gemeten E.M.K. (10^{-9} V)	Correctie (10^{-9} V)	Thermo-E.M.K. (10^{-9} V)	Gemeten E.M.K. / ΔT (10^{-9} V/ $^{\circ}$ K)
3,72	-	0,0	-	0,0	-
3,75	3,67	0,11	-	0,11	3,7
3,80	3,70	0,22	-	0,22	2,7
3,82	3,77	0,17	0,13	0,30	3,4
3,86	3,79	0,28	0,18	0,46	4,0
3,90	3,74	0,86	0,06	0,92	5,4
3,91	3,81	0,56	0,25	0,81	5,6
3,94	3,83	0,95	0,32	1,27	8,6
3,97	3,78	1,47	0,15	1,62	7,7
3,97	3,84	1,25	0,36	1,61	8,3
4,04	3,87	1,67	0,53	2,20	9,8
4,06	3,82	2,21	0,28	2,49	9,2
4,08	3,82	2,48	0,28	2,76	9,6
4,08	3,89	2,06	0,70	2,76	10,8
4,15	3,92	2,50	1,04	3,54	10,8
4,23	3,90	3,59	0,81	4,40	10,9

Het resultaat is dan practisch dezelfde kromme, die op 2% na dezelfde waarde voor E bij 4,23⁰K levert.

We willen tenslotte als laatste factoren, die op de resultaten van invloed zijn, noemen:

- a. de ijking van de gevoeligheid van de magnetometer en
- b. de absolute bepaling van de weerstand in de keten.

Het is duidelijk dat onzekerheden hierin zullen resulteren in afwijkingen van dezelfde soort als gegeven door de gestippelde krommen in fig. VI,6. We zouden dus om deze reden het getekende gebied nog iets kunnen verbreden.

Na deze critische beschouwing van de resultaten willen we nog even de meetmethode zelf onder de loupe nemen. Ze wijkt namelijk in twee opzichten af van de ideale manier voor het meten van thermokrachten. Deze zou men zich als volgt voor moeten stellen:

- a. Beide contactplaatsen worden in hun geheel in baden van constante temperatuur gedompeld, zodat het uitgesloten is dat door een contactplaats een warmtestroom vloeit.
- b. Het ontstane potentiaalverschil wordt met een compensatiemethode gemeten. Tijdens de meting zal dan geen elektrische stroom door de thermoketen gaan, dus zal er geen ontwikkeling van Peltier- en Thomsonwarmte optreden.

Deze beide voorwaarden waren in ons geval niet vervuld.

a. Door de contactplaatsen kon warmte naar het bad vloeien via de looddraden en aangezien de contactplaats beschouwd moet worden als een continue overgang van zuiver tin naar zuiver lood, zal het potentiaalverschil dus gedeeltelijk bepaald worden door het temperatuurverval in deze overgang en door de thermo-electrische eigenschappen van de tussenliggende legeringen. Een schatting van de fouten die hierdoor op kunnen treden is niet mogelijk. Wel kunnen we verwachten, dat de onderste contactplaats de meeste invloed had omdat het warmtelek hier naar schatting 25 maal zo groot was als bij de bovenste (max. $5 \cdot 10^{-5}$ watt). Beschouwen we nu de punten met $T_B = 3,97^{\circ}\text{K}$ en $T_B = 4,08^{\circ}\text{K}$. In beide gevallen zijn twee metingen gedaan met zelfde T_B en verschillende T_0 , resulterende in waarden voor E die minder dan 1% van elkaar verschillen. Het ziet er dus naar uit, dat we hier geen belangrijke systematische fouten hebben geïntroduceerd.

b. Het potentiaalverschil werd bepaald uit de stroom, die het in de thermoketen tweewegbracht, en deze stroom kon aanleiding geven tot verschillende soorten ongewenste warmte-ontwikkeling. De temperatuur-instelling op verschillende punten in de keten zou hierdoor op oncontroleerbare wijze beïnvloed kunnen worden.

Een schatting van de betreffende warmtehoeveelheden maakt het echter waarschijnlijk, dat deze invloed zeer klein geweest is.

Alle warmte-effecten (Joule, Peltier en Thomson) zijn namelijk van de orde van 10^{-10} watt of kleiner geweest; vergeleken bij de warmtestroom door het staafje van $2 \cdot 10^{-2}$ watt zijn ze dus volkomen te verwaarlozen en ook op andere plaatsen in de keten (met name bij de koperweerstand) is een schadelijk effect uitgesloten, omdat hiervoor warmteweerstanden van de orde van 10^8 watt $^{-1}$. $^{\circ}$ K aanwezig zouden moeten zijn.

Resumerende blijft dus als belangrijkste onzekerheid diegene, die in fig. VI,6 is weergegeven, met eventueel nog een kleine verbreding van het getekende gebied in verband met fouten in de ijking en de weerstandsbepaling.

Vergelijken we nu de figuren VI,6 en VI,2, dan blijkt onze kromme belangrijk meer overeenkomst te vertonen met die van Matthijs dan met de eenvoudige theoretische kromme. Ook wij vinden dat de thermokracht per graad, dus de afgeleide van de getekende kromme, reeds boven het sprongpunt een vrij scherpe daling vertoont. Er zijn echter de volgende verschillen:

- a. Bij Matthijs treedt het verschijnsel op in een gebied van ca $0,8^{\circ}$ K, zowel voor lood als voor indium; onze resultaten wijzen op een gebied van $0,2^{\circ}$ K.
- b. Matthijs trekt de conclusie, dat de thermokracht per graad continu daalt tot de waarde nul bij het sprongpunt; onze resultaten wijzen er op, dat de thermokracht continu daalt tot ongeveer 25% van de oorspronkelijke waarde, en dat het restant discontinu verdwijnt.

Het door ons gebruikte tin was zeer waarschijnlijk zuiverder dan de door Matthijs gebruikte materialen. Beide verschilpunten kan men daarom opvatten als een aanduiding, dat in het ideale geval het abnormale verschijnsel zal verdwijnen. Voorlopige metingen van Pullan ⁷⁶⁾ schijnen eveneens in deze richting te wijzen, maar een definitieve conclusie is hier nog niet mogelijk.

De absolute waarde van de thermokracht per graad bedraagt bij ons in het lineaire stuk $e = 1,1 \cdot 10^{-8} \frac{V}{^{\circ}K}$, in goede overeenstemming met de waarde $e = 1,2 \cdot 10^{-8} \frac{V}{^{\circ}K}$ die door Matthijs werd gevonden. Ten slotte vindt ook Pullan ongeveer deze grootte, zodat we reden hebben, dit getal als zeer betrouwbaar te beschouwen.

Dit betekent tevens, dat we van de op pg. 74 gegeven waarden voor α_n in het geval van tin de voorkeur geven aan de onder a genoemde. Het totale beeld wordt nu echter ingewikkeld: de kolommen a en c gaven voor indium wel kloppende resultaten, voor tin niet, en onze metingen bevestigen het niet kloppen voor het tin.

Een verklaring voor dit grote verschil ligt niet voor de hand. Een invloed van het magneetveld is niet uitgesloten, omdat de Amerikaanse metingen zijn gedaan in sterk verschillende velden. Een invloed van de zuiverheid van het materiaal is natuurlijk mo-

gelijk, maar de kleine onderlinge verschillen tussen de andere uitkomsten maken dit niet waarschijnlijk.

Ten slotte zou het kunnen zijn, dat de extrapolatie over het sprongpunt heen niet geoorloofd is. Een reden daarvoor is echter momenteel niet bekend. We moeten deze kwestie dus nog als onopgehelderd beschouwen en hopen dat verdere ontwikkelingen klaarheid zullen brengen.

S U M M A R Y

This thesis deals with the thermal resistance and the thermo-electric properties of superconductors.

In Chapter I a short survey is given of the behaviour of normal metals at low temperatures. Special attention is paid to the electrical resistance, the thermal resistance and the specific heat.

Chapter II reviews those properties of metals in the superconducting state where the difference with normal metals is marked. Attention is chiefly given to the behaviour of pure metals and the following topics are discussed: electrical resistance, magnetic disturbance and Meissner-effect, specific heat and thermodynamical theories, penetration-depth and thermal conductivity.

In chapter III we give a description of the apparatus used for measuring the thermal resistances, and a calculation of the accuracy which could be obtained with it.

The results of the measurements on pure lead and tin, carried out with this apparatus, are given in chapters IV and V. The discussion of these results leads to the following conclusions:

a. Only at temperatures below 4 °K can the thermal resistance of both lead and tin in the normal state be represented reasonably by the sum of terms proportional with T^2 and T^{-1} .

b. The metals in the superconducting state show higher values of the thermal resistance. The theory of Heisenberg appears to give a satisfactory description of the experimental facts in that temperature-region where the theory is assumed to be valid.

Finally, Chapter VI deals with measurements on the thermo-E.M.F. between tin and lead at temperatures near the transition-point of tin. After a survey of earlier results we give a description of a very sensitive method for measuring the thermo-E.M.F. and of the results obtained with an apparatus based on this principle.

Our results give rise to a conclusion in accordance with that of Matthijs, namely that the thermo-electric properties of tin show a definite change in a small temperature-region above the normal transition-point. Also our value for the thermo-electric force agrees well with that found by Matthijs. Comparison of our results with those of other authors reveals a serious discrepancy which cannot be explained.

L I T T E R A T U U R

1. P. v. d. Leeden, Diss. Leiden, 1940.
2. D. K. C. Mac Donald en K. Mendelssohn. Proc. Roy. Soc. A 202, 103, 1950.
3. G. J. v. d. Berg, Diss. Leiden, 1938.
D. K. C. Mac Donald en K. Mendelssohn. Proc. Roy. Soc. A 202, 523, 1950.
4. E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. A 203, 75, 1950.
5. W. H. Keesom en B. Kurrelmeyer, Physica 's-Grav. 6, 633, 1939.
Comm. Leiden no 257a.
6. W. Heisenberg, Zs. F. Naturf. 3^a, 65, 1948.
7. D. Shoenberg, Superconductivity. Cambr. Un. Press.
8. F. London, Une conception nouvelle de la supraconductibilité.
Paris, 1937.
9. P. Grassmann, Phys. Zs. 37, 569, 1936 en Phys. Zs. 38, 429, 1937.
10. Zie J. Voogd, Diss. Leiden, 1931.
11. G. J. Sizoo, Diss. Leiden 1926.
Lasarew en Galkin, J. Phys. U. S. S. R. 8, 376, 1944.
12. E. Laurmann en D. Shoenberg, Proc. Roy. Soc. A 198, 560, 1949.
13. H. Kamerlingh Onnes en W. Tuyn, Comm. Leiden no 160 b.
E. Justi, Phys. Zs. 42, 325, 1941.
14. C. A. Reynolds e. a. Phys. Rev. 84, 691, 1951.
B. Serin e. a. Phys. Rev. 86, 162, 1952.
E. Maxwell, Phys. Rev. 86, 235, 1952.
W. D. Allen e. a. Nature 166, 1071, 1950.
M. Olsen, Nature 168, 245, 1951.
J. M. Lock e. a. Proc. Cambr. Phil. Soc. 47, 811, 1951.
15. H. Fröhlich, Phys. Rev. 79, 845, 1950.
J. Bardeen, Phys. Rev. 80, 567, 1950.
16. M. v. Laue, Phys. Zs. 33, 793, 1932.
17. zie O. A. Guinau, Diss. Leiden, 1937.
18. M. Désirant en D. Shoenberg, Proc. Roy. Soc. A 194, 63, 1948.
19. E. R. Andrew, Proc. Roy. Soc. A 194, 80, 1948.
20. E. R. Andrew en J. M. Lock, Proc. Phys. Soc. A 63, 13, 1950.
21. F. London, Physica 's-Grav. 3, 450, 1936.
R. Peierls, Proc. Roy. Soc. A 155, 613, 1936.
22. L. Landau, Phys. Zs. Sowj. Un. 11, 129, 1937.
J. Phys. U. S. S. R. 7, 99, 1943.
23. C. J. Gorter en H. B. G. Casimir, Physica 's-Grav. 1, 306, 1934.
24. E. R. Andrew, Proc. Roy. Soc. A 194, 98, 1948.
25. A. Shalnikow, J. Phys. U. S. S. R. 9, 202, 1945;
A. Meshkovsky en A. Shalnikow, J. Phys. U. S. S. R. 11, 101, 1947.
26. W. J. de Haas en A. D. Engelkes, Physica 's-Grav. 4, 325, 1937;
Comm. Leiden no 247d.

27. J.G. Daunt en K. Mendelssohn, Proc. Roy. Soc. A 160, 127, 1937.
J.G. Daunt, A. Horseman en K. Mendelssohn, Phil. Mag. (7) 27, 754
1939.
W. J. de Haas en A. D. Engelkes, l. c.
D. Shoenberg, Proc. Cambr. Phil. Soc. 36, 84, 1940.
A. D. Misener, Proc. Roy. Soc A 174, 262, 1940.
28. W. Meissner en R. Ochsenfeld, Naturwiss. 21, 787, 1933.
29. W. J. de Haas, J. Voogd en J. M. Jonker, Physica 's-Grav. 1, 281,
1933-34; Comm. Leiden no 229 c.
30. D. Shoenberg, Proc. Cambr. Phil. Soc. 36, 84, 1940;
Proc. Roy. Soc. A 155, 712, 1936.
- zie ook:
T. C. Keeley en K. Mendelssohn, Proc. Roy. Soc. A 154, 378, 1936.
G. N. Rjabinin en L. W. Shubnikow, Nature 135, 109, 1935.
31. K. Mendelssohn en J. D. Babbitt, Proc. Roy. Soc. A 151, 316, 1935.
K. Mendelssohn, Proc. Roy. Soc. A 155, 558, 1936.
32. A. Rutgers, Physica 1, 1055, 1934.
33. zie P. H. v. Laer, Diss. Leiden, 1938.
34. J. A. Kok, Physica 's-Grav. 1, 1103, 1934; Comm. Leiden Suppl.
no 77 a.
35. C. J. Gorter en H. B. G. Casimir, Phys. Zs. 35, 963, 1934.
36. J. G. Daunt, Phys. Rev. 80, 911, 1950.
37. I. K. Kikoin en S. W. Goobar, J. Phys. U. S. S. R. 3, 33, 1940.
38. R. Becker, G. Heller en F. Sauter, Zs. f. Phys. 85, 772, 1933.
39. G. L. de Haas-Lorentz, Physica 5, 385, 1925.
40. F. en H. London, Proc. Roy. Soc. A 149, 71, 1935.
41. M. von Laue, Theorie der Supraleitung 1947, Springer-Verlag.
42. D. Shoenberg, Proc. Roy. Soc. A 175, 49, 1940.
43. J. G. Daunt e. a. Phys. Rev. 74, 842, 1948.
44. E. T. S. Appleyard e. a. Proc. Roy. Soc. A 172, 540, 1939.
45. J. M. Lock, Proc. Roy. Soc. A 208, 391, 1951.
46. M. Désirant en D. Shoenberg, Proc. Phys. Soc. 60, 413, 1948.
47. H. B. G. Casimir, Physica 7, 887, 1940.
48. H. London, Proc. Roy. Soc. A 176, 522, 1940.
49. A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. A 191, 370, 1947.
50. H. Kamerlingh Onnes en G. Holst, Comm. Leiden no 142 c.
51. H. Bremmer, Diss. Leiden, 1934.
52. K. Mendelssohn en R. B. Pontius, Phil. Mag. (7) 24, 777, 1937.
53. J. K. Hulm, Proc. Roy. Soc. A 204, 98, 1950; Proc. Phys. Soc.
B 64, 207, 1951.
54. P. L. Bender en C. J. Gorter, Physica 's-Grav. 18, 597, 1952.
55. K. Mendelssohn en J. L. Olsen, Proc. Phys. Soc. A 63, 2, 1950.
56. J. L. Olsen, Proc. Phys. Soc. A 65, 518, 1952.
57. R. T. Webber en D. A. Spohr, Phys. Rev. 84, 384, 1951.
58. D. P. Detwiler en H. A. Fairbank, Phys. Rev. 86, 574, 1952.

59. Zie by. G.Schmidt en W.H.Keesom, *Physica 's-Grav.* 4, 963, en 971, 1937; *Comm. Leiden* no 250 b en c.
60. K.Mendelssohn, *Zs.f.Phys.* 73, 482, 1931.
61. P.H.v.Laer en W.H.Keesom, *Comm. Leiden* no 252 f; *Physica 's-Grav.* 5, 541, 1938.
62. W.Meissner, *Ann.Physik* (5) 13, 641, 1932.
63. G.J.v.d.Berg, *Comm. Leiden* no 274; *Physica 's-Grav.* 14, 111, 1948.
64. Zie Th.Biermasz, *Diss. Leiden*, 1938.
65. H.B.G.Casimir, *Comm. Leiden, Suppl.* no 85 b; *Physica 's-Grav.* 5, 495, 1938.
66. E.H.Sondheimer en A.H.Wilson, *Proc.Roy.Soc. A* 190, 435, 1947.
67. W.Meissner, *Z. Ges.Kälte-ind.* 34, 197, 1927.
E.F.Burton, F.G.A.Tarr en J.O.Wilhelm, *Nature, London*, 136, 141, 1935.
K.Steiner en P.Grassmann, *Phys.Z.* 36, 537, 1935.
68. J.G.Daunt en K.Mendelssohn, *Nature, London*, 141, 116, 1938; *Proc.Roy.Soc. A* 185, 225, 1946.
69. W.H.Keesom en C.J.Matthijs, *Comm. Leiden* no 250 d; *Physica 's-Grav.* 5, 1, 1938.
70. W.H.Keesom en C.J.Matthijs, *Comm. Leiden* no 252 e; *Physica 's-Grav.* 5, 437, 1938.
71. M.C.Steele, *Phys.Rev.* 81, 262, 1951;
Phys.Rev. 85, 329, 1951.
72. R.T.Webber en M.C.Steele, *Phys.Rev.* 79, 1028, 1950.
73. J.A.Kok, *Comm. Leiden, suppl.* no 84 a; *Physica 's-Grav.* 4, 276, 1937.
74. S.R.de Groot, *Thermodynamics of irreversible processes.*
1951 North-Holland publ. comp. Amsterdam, pg 141 e.v.
75. M.Kohler, *Abh. d. Braunsch. Wiss. Ges.* III, 49, 1951.
76. G.T.Pullan, *Proc. of the Int. Conf. on Low Temp. Physics,*
Oxford, 1951, pg 133.

STELLINGEN

1. In hoofdstuk VI van dit proefschrift wordt gewezen op de verschillen tussen de resultaten van Steele en die van andere onderzoekers op het gebied van de thermokrachten bij supergeleiders. Het is mogelijk, dat deze verschillen ontstaan, doordat Steele over het hoofd ziet, dat de absolute thermokracht in de normale toestand van het magneetveld kan afhangen.
2. Leighton merkt op, dat er in de soortelijke warmte van Ag en KCl zekere anomalieën voorkomen, die theoretisch niet verklaard kunnen worden. Het is echter zeer wel mogelijk, dat deze slechts door een experimentele onnauwkeurigheid te voorschijn zijn gekomen.
R.B.Leighton, Rev.Mod.Phys. 20, 165, 1948.
3. De bijzondere invloed van een magneetveld op de elektrische weerstand van goud, gevonden door Giaque, Stout en Clark, is vrij zeker te wijten aan een verontreiniging met een overgangsmetaal, bijv. ijzer.
W.F.Giaque, J.W.Stout en C.W.Clark, Phys.Rev. 51, 1108, 1937.
4. Wanneer een zeker gedeelte van een kromme experimenteel bepaald moet worden met behulp van een beperkt aantal „calibratiepunten”, is het voordelig, de abcissen van deze punten niet gelijkmatig verdeeld te nemen, maar enige ervan dicht bij elkaar te leggen aan de uiteinden van het calibratiegebied.
5. Voor het schatten van tiende schaaldelen bij het aflezen van precisie meters met een spiegelschaal, hebben meters, waarvan de wijzer voorzien is van een gespannen dun draadje, voordelen boven meters met een meswijzer.
6. Tegen de methode van v.d.Bold, ter bepaling van de emissieverdeling in een vlam met niet radiaal-symmetrische doorsnede, kunnen wiskundige bezwaren worden aangevoerd.
H.J.v.d.Bold, diss. Utrecht 1945.
7. De bewegingsvergelijking van een gespannen ideaal membraan leidt tot de conclusie, dat ondersteunen van het membraan in een willekeurig aantal punten de eigenfrequenties niet verandert. Deze conclusie is echter niet van toepassing op in de praktijk voorkomende gevallen.

8. Bitter leidt af, hoe men een hoeveelheid magnetiseerbare stof zou moeten magnetiseren, om in een bepaald punt een maximale veldsterkte in een bepaalde richting te verkrijgen. Met behulp van een reciprociteitstheorema is gemakkelijk in te zien, dat de magnetisatie dan juist moet verlopen volgens de krachtlijnen van een dipoolveld om het gegeven punt, met de gegeven richting als as.
F. Bitter, Rev.Sc.Instr. 7, 479, 1936.
9. De opvatting, dat scherpe hoeken en discontinuïteiten in een magnetisch circuit aanleiding geven tot overmatige strooing, is in haar algemeenheid onjuist.
Hdb.d.Phys. XVI, pg 755.
10. De opmerking van Axon, als zou de gevoeligheid van een magnetofon-weergeefkop voor lage frequenties met de spleetwijdte toenemen, berust op een ongeoorloofde toepassing van de formule, die geldt voor sommige optische systemen van geluidsweergave.
P.E.Axon, B.B.C. Quarterly V, 46, 1950.
11. Benjamin Britten geeft in zijn Serenade voor tenor, hoorn, en strijkorkest voor een hoornsolo het voorschrift „to be played in natural harmonics”. Het is echter niet waarschijnlijk, dat hier werkelijk harmonisch liggende tonen zullen klinken, tenzij de hoornist zich deze ligging zeer goed in het gehoor heeft geprent.
J.G.Woodward, J.A.S.A. 13, 156, 1942.
J.C.Webster, J.A.S.A. 19, 902, 1947.
12. Het optellen van effectieve lengtes, zoals Long doet in zijn theorie over de werking van de trompet, is in het algemeen niet toegestaan. Het blijkt bijvoorbeeld, dat de effectieve lengte van een stukje conische pijp afhangt van de acoustische impedanties aan de uiteinden.
T.H.Long, J.A.S.A. 19, 892, 1947.
13. Er bestaat een zekere analogie tussen de verhouding van de in Amerika gebruikelijke „circular inch” tot de vierkante inch, en de factor 4π in de electromagnetische eenhedensystemen.
14. In het verkeer is meestal het verband tussen de beginsnelheid en de remweg minder belangrijk dan het verband tussen de beginsnelheid en de eindsnelheid, die bereikt wordt nadat een vaste afstand met de volle remvertraging is doorlopen.

