

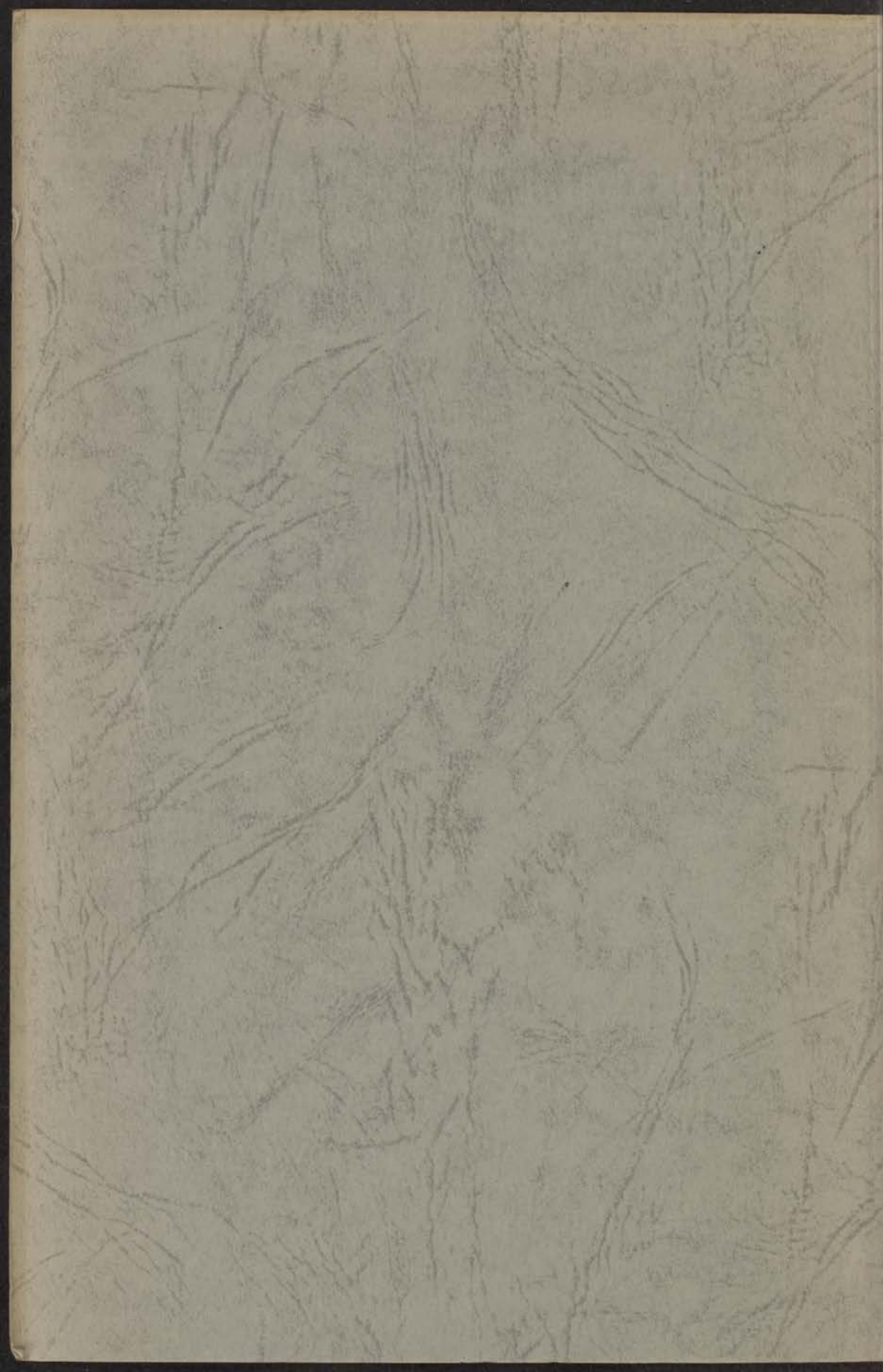
14L
63

A. E. van Arkel

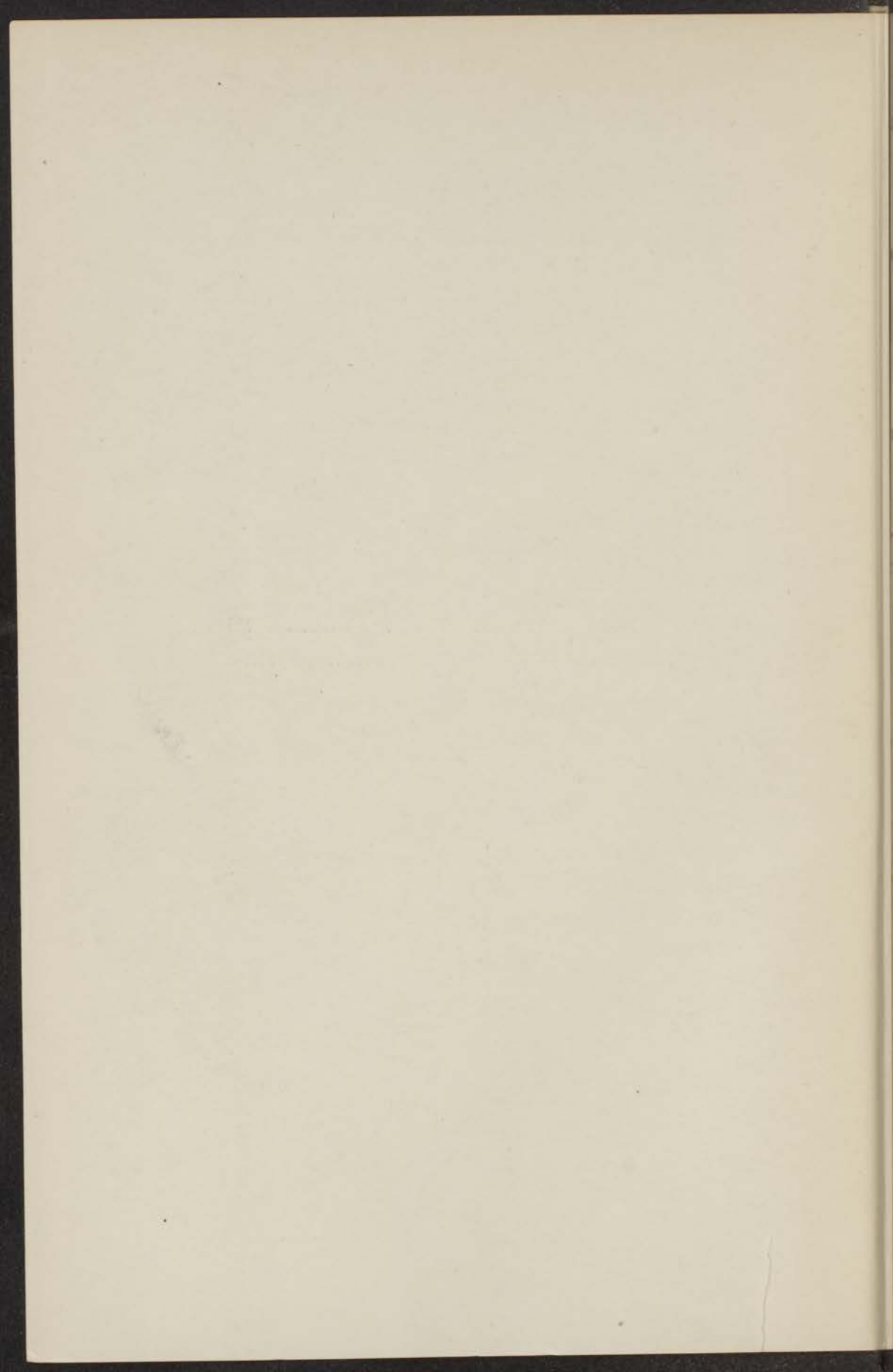
30

**Calorische metingen bij tin in
verband met de thermodynamica
der supergeleiding**

P. H. VAN LAER



CALORISCHE METINGEN BIJ TIN IN VERBAND MET
DE THERMODYNAMICA DER SUPERGELEIDING



CALORISCHE METINGEN BIJ TIN IN
VERBAND MET DE THERMODYNAMICA
DER SUPERGELEIDING

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN
NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVER-
SITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS, Dr J. A. J. BARGE,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
GENEESKUNDE, VOOR DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VER-
DEDIGEN OP MAANDAG 20 JUNI 1938,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

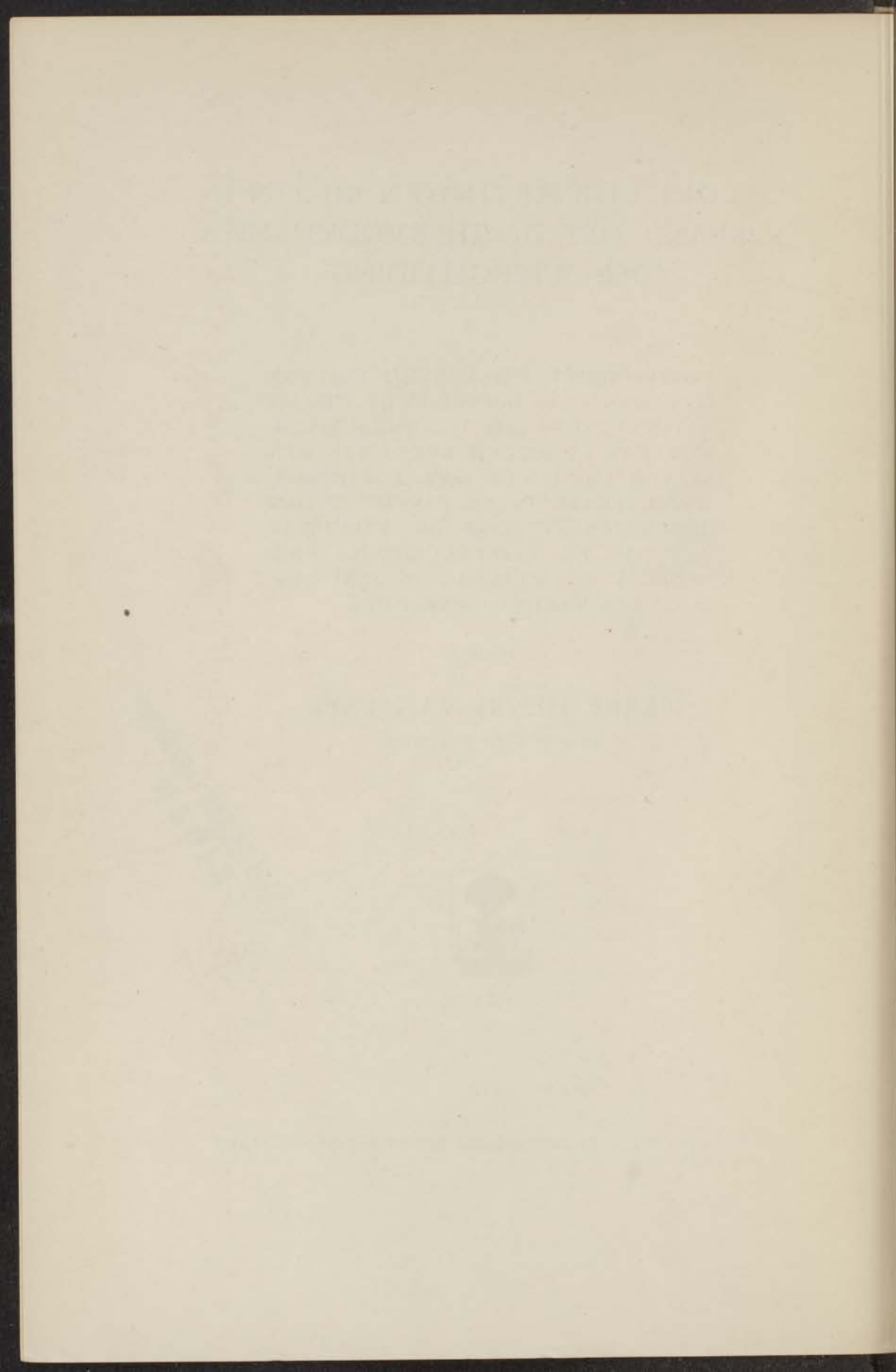
DOOR

PIERRE HENRI VAN LAER,

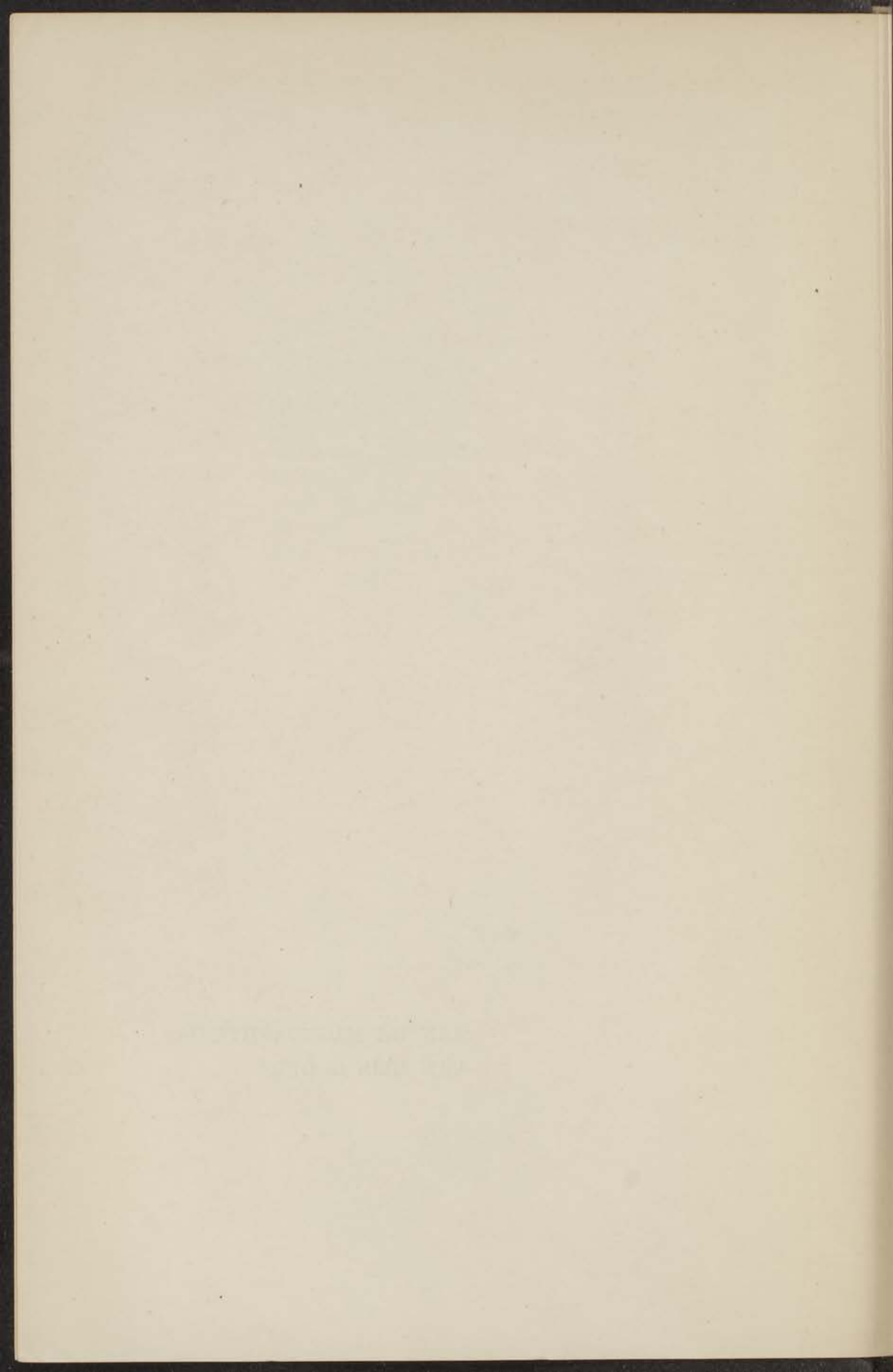
GEBOREN TE SWALMEN.



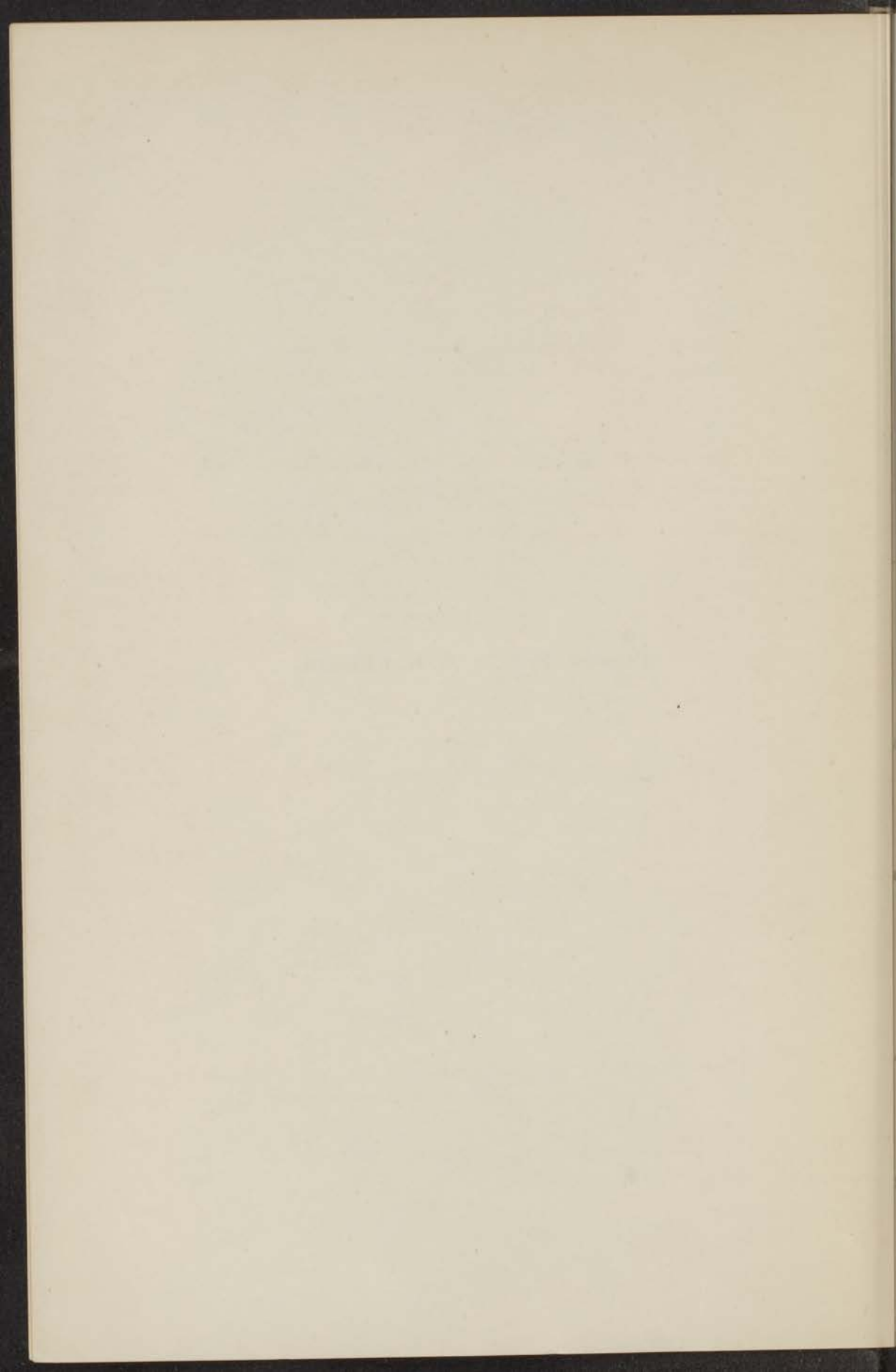
HOOGESCHOOL GENEESKUNDE
LEIDEN.



AAN DE NAGEDACHTENIS
VAN MIJN OUDERS



Promotor: Prof. Dr. W. H. KEESOM



I N H O U D.

HOOFDSTUK I.

Overzicht van vroegere calorimetrische experimenten en van de ontwikkeling der thermodynamica van de supergeleiding.

Doel van nieuwe onderzoekingen.

	Blz.
§ 1. Calorimetrie der supergeleiders	1
§ 2. Thermodynamica der supergeleiding	3

HOOFDSTUK II.

Afleiding van thermodynamische formules voor het geval, dat er een overgangsgebied is.

§ 1. Magnetische beschouwingen aangaande supergeleiders .	9
§ 2. Begrenzing van het overgangsgebied	16
§ 3. Thermodynamische behandeling van den overgang bij constante temperatuur	17
§ 4. Thermodynamische behandeling van den overgang in een constant uitwendig magneetveld.	21

HOOFDSTUK III.

Methode, apparaten, hulpmiddelen en berekeningen.

§ 1. De methode in het algemeen	29
§ 2. Thermometerkern en temperatuurmeting	30
§ 3. Electriche schakelingen	31
§ 4. Berekening van toegevoerde energie en temperatuurstijging en bereikte nauwkeurigheid	34
§ 5. Meten van magneetvelden in het tinblok	35
§ 6. Solenoïde	35
§ 7. Continu regelbare weerstand	37
§ 8. Vorm van het blok en berekening van de magnetische constanten	38

HOOFDSTUK IV.

Latente warmte van tin bij den overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand in een constant magneetveld.

§ 1. Inleiding	41
§ 2. Berekening van temperatuur en temperatuurstijging. .	42

	Blz.
3. Resultaten	43
4. Latente warmte	50
5. Omkeerbaarheid	52
6. Grootte van het overgangsgebied en wijze van overgang	55
7. Het binnendringen van het magneetveld in het overgangsgebied	57

HOOFDSTUK V.

Latente warmte van tin bij den overgang van den supergeleidenen naar den normalen toestand bij constante temperatuur.

1. Inleiding	60
2. Voorloopige proeven	61
3. Definitieve proeven	61
4. Latente warmte	63
5. Omkeerbaarheid	64
6. Grootte van het overgangsgebied en wijze van overgang	68
7. Latente warmte bij overgang van den normalen naar den supergeleidenen toestand	71

HOOFDSTUK VI.

Beschouwingen over het overgangsgebied.

1. Wijze van overgang	75
2. Aard van het overgangsgebied	79
3. Omkeerbaarheid	81

HOOFDSTUK VII.

Atoomwarmte van tin in den supergeleidenen en in den niet-supergeleidenen toestand.

1. Inleiding	85
2. Resultaten	85
3. Vergelijking der resultaten met de thermodynamische theorie der supergeleiding	88
4. Vergelijking der resultaten met de theorie der specifieke warmte	92

HOOFDSTUK VIII.

Thermodynamische functies in den supergeleidenen, normalen en overgangstoestand.

1. Entropie	97
2. Inwendige energie en enthalpie	100
3. Thermische potentiaal	102

HOOFDSTUK IX.

Vertragingsverschijnselen bij de supergeleiding.

	Blz.
§ 1. Inleiding	110
§ 2. Overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand in een constant magneetveld	110
§ 3. Overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand en omgekeerd door verandering van het uit- wendig veld	115
§ 4. Overgang van den normalen naar den supergeleidenden toestand in een constant magneetveld	117
§ 5. Onderzoek naar het wezen der relaxatie	119
§ 6. Andere vertragingsverschijnselen bij de supergeleiding .	125

HOOFDSTUK X.

Weerstandsthermometers voor het temperatuurgebied van
vloeibaar helium.

§ 1. Voorgeschiedenis	130
§ 2. Het maken van phosphorbronsdraden	131
§ 3. Eigenschappen van de phosphorbronsdraden met lood .	132
§ 4. Verklaring van de eigenschappen.	134
a. Weerstandsverandering zonder veld	134
b. Gevoeligheid voor magneetvelden	135
c. Stroomgevoeligheid	136
d. Stroomgevoeligheid in magneetvelden	138
§ 5. Phosphorbronsweerstanddraden voor temperatuurmeting in hooge magneetvelden	139
§ 6. Resultaten van andere onderzoekers	142

HOOFDSTUK XI.

Nabeschouwing	143
-------------------------	-----

AANHANGSEL.

„Super“-geleiding of „supra“-geleiding?	146
Literatuuroverzicht	148
Summary	155

Beteekenis van de gebruikte notaties.

A	arbeid op een systeem verricht.								
B	magnetische inductie.								
C	specifieke warmte per mol.								
H	inwendig magneetveld.								
H_0	uitwendig (= aangebracht) magneetveld.								
H_k	kritisch magneetveld.								
Q	toegevoerde warmte.								
S	entropie per mol.								
U	inwendige energie per mol.								
V	volume van een mol.								
W	enthalpie per mol.								
Z	thermische potentiaal per mol.								
r	latente warmte per mol.								
n	}	als afkorting	}	normaal (niet-supergeleidend).					
s					}	}	en	}	supergeleidend.
ov					}	}	}	als index	}
x	gedeelte, dat in den normalen toestand is.								
μ	magnetische permeabiliteit.								
σ	magnetisatie, magnetisch moment per cm^3 .								
χ	magnetische susceptibiliteit per gram.								

		voor rotatie-ellipsoïde (5:1) in longitudinaal veld	voor bol
ϵ	demagnetisatiefactor	0,704	$4\pi/3$
α	numerieke factor (cf. hoofdstuk II, § 1 a)	1,059	3/2
k	numerieke factor (= $1/\alpha$)	0,944	2/3
$\Delta z = z_s - z_n$,	waarbij z verschillende grootheden kan voorstellen		

Andere notaties worden verklaard op de plaats, waar ze gebruikt worden.

HOOFDSTUK I.

Overzicht van vroegere calorimetriscne experimenten en van de ontwikkeling der thermodynamica van de supergeleiding.

Doel van nieuwe onderzoekingen.

§ 1. *Calorimetrie der supergeleiders.*

a. De onderzoekingen, die de stof voor dit proefschrift geleverd hebben, hadden ten doel de calorische eigenschappen van supergeleiders in het temperatuurgebied, waar deze in den supergeleidenden toestand kunnen voorkomen, nader te bestudeeren. Ze vormen als zoodanig een voortzetting van de onderzoekingen in de vorige jaren op dit gebied in het Kamerlingh Onnes-laboratorium verricht.

Reeds in 1914 bepaalden Kamerlingh Onnes en Holst (78) een gemiddelde waarde voor de specifieke warmte van supergeleidend kwik, waaruit geconcludeerd werd, dat bij het sprongpunt niets bijzonders gebeurt.

In 1928 werd door Keesom en van den Ende (32) de specifieke warmte van lood gemeten. Ook hier werd niets bijzonders ontdekt. Deze metingen waren echter in de buurt van het sprongpunt van lood niet betrouwbaar, daar de constantaanthermometer bij $7,2^{\circ}\text{K}$ een onregelmatigheid in den weerstand vertoonde. Volgens metingen van Mendelsohn en Simon (73) is de sprong in de S. W. bij lood zeker kleiner dan 3 %.

In 1931 werd tin onderzocht en hier vonden Keesom en van den Ende (33) bij het normale sprongpunt een vrij groote verandering in de S. W.. Nauwkeuriger werd deze sprong bij tin gemeten door Keesom en Kok (34). Uit deze metingen kwam vast te staan, dat er een discontinuïteit optreedt en dat de temperatuur, waarbij dit het geval is, precies samenvalt met de overgangstemperatuur, zooals ze bepaald was uit weerstands-

metingen. Ook bij thallium werd bij het normale sprongpunt een discontinuïteit in de S. W. ontdekt (31; 35).

Daarna gingen Keesom en Kok (36; 37) de calorische eigenschappen van thallium onderzoeken, wanneer de overgang plaats had in een constant magneetveld. Uit de anomalie in de S. W., die in de buurt van de overgangstemperaturen gevonden werd, kon men dan een waarde voor de overgangswarmte afleiden. Deze kwam goed overeen met de waarde, die theoretisch kon berekend worden, in de veronderstelling, dat het overgangsproces omkeerbaar is (zie § 2). Toch waren deze experimenten verre van ideaal. Vooral de vorm van de gebruikte metaalblokken was voor metingen in een magneetveld niet geschikt en gaf aanleiding tot veel moeilijkheden bij de interpretatie der resultaten. Bij toekomstige onderzoekingen moest vooral aan dit punt de noodige aandacht worden besteed (cf. Kok, diss. blz. 97)¹⁾.

b. Profiteerend van de ervaringen der vorige onderzoekers werden bij de nieuwe experimenten, die in dit proefschrift zullen worden behandeld, verschillende verbeteringen aangebracht en gedeeltelijk nieuwe methodes gevolgd (cf. hoofdstuk III). Steeds was tin het object van onderzoek.

Daar de overgang van den supergeleiden in den normalen toestand bij temperaturen beneden het normale sprongpunt in het bijzonder op twee manieren kan plaats hebben, n.l. in een constant magneetveld door temperatuurverhooging of bij constante temperatuur door het magneetveld te verhoogen, werd ook voor beide wegen de overgangswarmte bepaald (hoofdstukken IV en V), waarbij steeds werd nagegaan, of de resultaten in overeenstemming waren met de veronderstelling, dat we bij dezen overgang te doen hebben met een omkeerbaar proces. In hoofdstuk II zullen we de formules afleiden, die ons in staat stellen de omkeerbaarheid te toetsen.

Verder werd de specifieke warmte van tin gemeten in beide toestanden om te onderzoeken, of het verschil tusschen de ex-

¹⁾ In de laatste jaren werd nog door Kok en Keesom (46) de specifieke warmte van aluminium gemeten. Ook hier werd bij het normale sprongpunt een discontinuïteit gevonden.

perimenteele waarden voor beide toestanden in overeenstemming is met de theoretische formule (cf. § 2 b) en ook om de S. W. van de vrije electronen in den normalen toestand te bepalen (hoofdstuk VII).

Bij den overgang in een constant magneetveld werd een vertraging ontdekt, terwijl de overgang oogenblikkelijk plaats had, wanneer deze werd veroorzaakt door verhooging van het uitwendig magneetveld. Deze vertraging zal besproken worden in hoofdstuk IX tegelijk met analoge verschijnselen, ontdekt door andere onderzoekers.

§ 2. *Thermodynamica der supergeleiding. Historisch overzicht.*

a. Reeds vrij spoedig na de ontdekking der supergeleiding ging men de mogelijkheid onderzoeken, of de thermodynamica op den overgang tusschen den supergeleidenden en den normalen toestand was toe te passen. Een der eersten, die zich met dit probleem bezig hielden, was Bridgman (2) in 1921, die den overgang, bepaald door H en T , beschouwde als een polymorphe verandering en veronderstelde, dat de magnetische permeabiliteit voor beide toestanden verschillend is. De formule van Clapeyron op den overgang toepassend, kreeg hij het volgend verband tusschen magneetveld en temperatuur van overgang:

$$\frac{dT}{T} = \frac{(k_2 - k_1) H dH}{\lambda} \quad (1.1)$$

Hierin zijn k_1 en k_2 de magnetische susceptibiliteiten in de beide toestanden. Verder leidde hij hieruit een formule af voor de drempelwaardekromme van lood, welke formule evenwel niet juist was.

Op het conseil Solvay in 1924 werd de bruikbaarheid der thermodynamica voor het verschijnsel der supergeleiding weer uitvoerig bediscussieerd, vooral door Bridgman en door Keesom¹⁾. In de veronderstelling, dat het ging om twee toestanden met verschillende magnetische susceptibiliteiten k_1 en k_2 , en aannemend, dat in den supergeleidenden toestand een kleine weerstand blijft, zoo-

¹⁾ Rapp. Disc. 4ième Cons. Solvay 1927, blz. 286 e. v.

dat van geïnduceerde stroomen kan worden afgezien, leidde Keesom voor de latente warmte bij den overgang de formule af:

$$\lambda = (k_2 - k_1) TH \frac{dH}{dT}. \quad (1.2)$$

Deze formule is identiek met de formule, die Bridgman afleidde voor de afhankelijkheid van T en H .

In 1933 leidde Rutgers (87; 88), uitgaande van een verhandeling van Ehrenfest over analoge phase-overgangen, een formule af voor den sprong in de soortelijke warmte bij het normale sprongpunt:

$$\Delta C_{T_0} = \frac{VT_0}{4\pi} \left(\frac{dH_k}{dT} \right)_{T_0}^2. \quad (1.3)$$

Deze formule werd later bij tin en thallium in overeenstemming bevonden met de resultaten der experimenten (31; 35)¹⁾.

In de volgende jaren werd de thermodynamica, in haar toepassing op de supergeleiding, verder uitgewerkt, vooral door Gorter (9; 10; 11) en Casimir (12; 13), Keesom (30) en Rutgers (89).

Het groote probleem, dat reeds op het 4e conseil Solvay ter sprake kwam, was de omkeerbaarheid van het overgangsproces. De moeilijkheid was gelegen in de persisterende stroomen, die in den supergeleider bij verhooging van een uitwendig magneetveld ontstaan. Indien deze bij den overgang naar den normalen toestand hun energie afgeven in den vorm van Joule-warmte, zooals voor de hand scheen te liggen, is onverklaarbaar, hoe het proces omkeerbaar kan zijn. Is de supergeleider een volkomen geleider in den zin

¹⁾ Mendelsohn en Moore (66) hebben de specifieke warmte gemeten van $PbTl_2$ en Schubnikow en Chotkewitsch (91) die van een lood-bismuth-legering. In beide gevallen werd geen bijzondere discontinuïteit ontdekt. Misschien wordt voor legeringen wel aan de formule van Rutgers voldaan, indien men de $\left(\frac{dH_k}{dT} \right)_{T_0}$ berekent voor de drempelwaardekromme, die de magnetische veranderingen bepaalt, de z.g. „penetratiekromme”. Bij een legering van tin met 4% Bi werd door Mendelsohn en Moore (69) een sprong in de S. W. gemeten.

van Maxwell, dan zal, wanneer de overgang naar den supergeleidenden toestand heeft plaats gehad in een veld nul, de magnetische inductie nul zijn ($B=0$) en nul blijven, wanneer een uitwendig veld wordt aangezet, kleiner dan het kritische veld. Wordt deze overgang echter tot stand gebracht in een uitwendig veld, dan zou volgens deze opvatting het aanwezige veld ook in den supergeleidenden toestand achterblijven, en zou B dus niet nul zijn. Deze beschrijving komt overeen met den bekenden regel van Lippman (49), dat het aantal magnetische krachtlijnen in den supergeleider bij het supergeleidend-worden niet verandert.

De eerste verhandeling van Gorter (9) beschouwt dan ook alleen toestanden met $B=0$, hetgeen toen als een speciaal geval werd aangezien.

In 1933 maakten Meissner en Ochsenfeld (57-59; D) hun proeven bekend, waaruit bleek, dat de magnetische inductie in een supergeleider steeds nul is. Deze ontdekking werd naderhand door vele andere onderzoekers bevestigd (de Haas en medewerkers (15; 20; 21; 22); Mendelsohn (60; 63); Rjabinin en Schubnikow (83; 84; E, blz. 234)). Wel bleef bij het supergeleidend-worden meestal een klein gedeelte van het veld achter, maar dat kon steeds aan nevenoorzaken worden toegeschreven. Volgens Rjabinin en Schubnikow (83) is de toestand met $B \neq 0$ instabiel.

De veronderstelling ligt dus voor de hand, dat $B=0$ een karakteristieke eigenschap is van de supergeleiding, en dat het overgangsproces, wat de magnetische inductie betreft, omkeerbaar is¹⁾. Na de ontdekking van het Meissner-effect wordt dan ook steeds aangenomen, dat het magnetisch gedrag van een supergeleider kan worden beschreven door de magnetische toestandsvergelijking (cf. Gorter en Casimir (12), Rutgers (89), e.a.):

$$B = H + 4\pi\sigma_s = 0. \quad (1.4)$$

b. Gorter en Casimir (12) leidden nu, voortbouwend op dezen grondslag, formules af voor de overgangswarmte en voor

¹⁾ Op de omkeerbaarheid komen we nog uitvoerig terug in Hoofdstuk VI, § 3.

het verschil in de specifieke warmte voor den supergeleidenden en normalen toestand. Bij deze afleiding maakten zij gebruik van den kringloop, voor het eerst beschouwd door Gorter (9) (zie fig. 1), waarbij werd aangenomen, dat er bij het punt C een scherpe overgang is, n.l. bij één bepaalde waarde van H en T . Keesom (30) maakte ook gebruik van dezen kringloop, maar ging bij de afleiding anders te werk (cf. K o k, diss. blz. 10 e. v.). De resultaten zijn echter dezelfde.

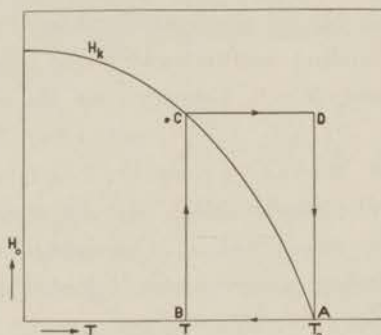


Fig. 1.

Kringloop van Gorter.

Voor de overgangswarmte r vindt men de volgende formules:
Uit de eerste hoofdwet alleen:

$$\text{I} \quad r(T) = \int_T^{T_0} \Delta C dT - \frac{H_k^2 V}{8\pi}. \quad (1.5)$$

Uit de tweede hoofdwet alleen:

$$\text{II} \quad r(T) \leq T \int_T^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT. \quad (1.6)$$

Uit I en II kan men afleiden:

$$\text{III} \quad r(T) \geq - \frac{VTH_k}{4\pi} \frac{dH_k}{dT}. \quad (1.7)$$

De gelijkteekens gelden wanneer het proces omkeerbaar is in thermodynamischen zin, d.w.z. wanneer er bij den overgang geen irreversibele entropietoename is.

Deze formules kunnen experimenteel getoetst worden. Dit werd gedaan door Keesom en Kok (36; 43) bij thallium. De overeenstemming was, gezien den gecompliceerden vorm van het blok, bevredigend, waaruit men concludeerde, dat het overgangsproces als omkeerbaar kan worden beschouwd (cf. § 1). Het was echter wenschelijk overeenkomstige experimenten bij een anderen supergeleider en onder gunstiger voorwaarden te herhalen. Dit werd gedaan bij tin en de resultaten worden in dit proefschrift besproken.

Voor de afleiding van de formule (1.7) heeft men den kringloop van Gorter niet noodig. Ze is identiek met de formule van Clapeyron (cf. Gorter (9) en Rutgers (89)), die voor dit geval luidt:

$$r_{s \rightarrow n} = T \frac{dH_k}{dT} (\sigma_s - \sigma_n). \quad (1.8)$$

Substitueert men hierin $\sigma_n = 0$ en $\sigma_s = -\frac{H_k}{4\pi}$, dan gaat (1.8) over in (1.7). Stelt men σ_s en σ_n gelijk aan $k_1 H_k$ en $k_2 H_k$, dan krijgt (1.8) den vorm van de formule (1.2), die Keesom reeds in 1924 afleidde (29).

Voor het verschil van de waarden der specifieke warmte voor beide toestanden werd afgeleid de formule:

$$\text{IV} \quad \Delta C = \frac{VT}{4\pi} \left[H_k \frac{d^2 H_k}{dT^2} + \left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2 \right]. \quad (1.9)$$

Ook deze formule geldt alleen, als het overgangsproces omkeerbaar is. Voor $H_k = 0$ gaat zij over in de formule van Rutgers (1.3).

Volgens deze formules moet, in overeenstemming met het theorema van Nernst, ΔC naar lagere temperaturen nul en daarna negatief worden. Ook dit werd door de metingen van Keesom en Kok (37; 43) bevestigd. Om de geldigheid der formule (1.9) en dus ook de omkeerbaarheid over een zoo groot mogelijk temperatuurgebied te onderzoeken, werden deze metingen bij tin herhaald. De resultaten worden besproken in hoofdstuk VII.

c. Voor de afleiding van thermodynamische formules, die op het verschijnsel der supergeleiding van toepassing zijn, kan men dikwijls met voordeel uitgaan van den thermischen potentiaal of Z -functie: $Z = U - VH_0\sigma - TS$ (cf. Gorter en Casimir (12)). Deze thermische potentiaal wordt voor beide toestanden voorgesteld door de formules:

$$Z_s = T \int_T^{T_0} \frac{C_s}{T} dT - \int_T^{T_0} C_s dT + \alpha \frac{H_0^2}{8\pi} V + AT + B \quad (1.10)$$

en

$$Z_n = T \int_T^{T_0} \frac{C_n}{T} dT - \int_T^{T_0} C_n dT + AT + B. \quad (1.11)$$

Hierin zijn A en B willekeurige constanten, α wordt bepaald door den vorm van het blok. De verstoring van de supergeleiding zal beginnen bij een veld H_0 , waarvoor $Z_{s, H_0} = Z_n$. In de volgende hoofdstukken zullen we dikwijls van deze Z -functie gebruik maken ¹⁾.

¹⁾ Om verwarring te voorkomen met het symbool H , waarmee we het magneetveld aanduiden, gebruiken we voor den thermischen potentiaal het symbool Z , in afwijking van de notatie (H), voorgesteld door het Institut International du Froid.

HOOFDSTUK II.

Afleiding van thermodynamische formules voor het geval,
dat er een overgangsgebied is.

§ 1. *Magnetische beschouwingen aangaande supergeleiders.*

a. We zullen beginnen met enkele formules af te leiden, die ons in staat stellen den invloed van een magneetveld op een supergeleider te berekenen. In verband met hetgeen in Hoofdstuk I, § 2 behandeld is, zal steeds vooropgesteld worden, dat in een idealen supergeleider $B=0$ is (zoolang het metaal geheel in dien toestand is).

Voor een gemagnetiseerd lichaam bestaan de volgende betrekkingen tusschen de magnetische inductie B , het uitwendig veld H_0 en het inwendig veld H :

$$B = H + 4\pi\sigma, \quad (2.1)$$

$$H = H_0 - \varepsilon\sigma, \quad (2.2)$$

$$\sigma = \chi Hd. \quad (2.3)$$

Hierin is σ het magnetisch moment per volume-eenheid, χ de massa-susceptibiliteit, d de dichtheid en ε de demagnetisatiefactor, die bepaald wordt door den vorm van het blok en voor een ellipsoïde, indien χ constant is, één bepaalde waarde heeft. In een homogene ellipsoïde is het inwendige veld ook homogeen. In Hoofdstuk III, § 8 zullen we de waarde van ε voor de gebruikte blokken berekenen.

Daar in den supergeleidenden toestand de magnetische inductie nul is ($B=0$), kunnen we de magnetische eigenschappen ervan beschrijven door er een schijnbare diamagnetische susceptibiliteit $\chi = -\frac{1}{4\pi d}$ aan toe te kennen, of wat op hetzelfde neer-

komt, een schijnbare magnetische permeabiliteit $\mu = 0$. (Immers $\mu = 1 + 4\pi\chi d$). Dit is echter alleen geoorloofd voor een enkelvoudig samenhangend lichaam (F. en H. L o n d o n (50; 53; 54; 52, blz. 24) ¹⁾). In dit geval kunnen we dus aannemen:

$$\chi_s = -\frac{1}{4\pi d}; \sigma_s = -\frac{H}{4\pi}. \quad (2.4)$$

Toch leidt deze aanname tot een verkeerde conclusie, wat het inwendige veld in den s-toestand betreft. Uit (2.2) en (2.4) volgt n.l.:

$$H = \alpha H_0, \quad (2.5)$$

waarin

$$\alpha = \frac{4\pi}{4\pi - \epsilon} > 1. \quad (2.6)$$

H zou dus in den supergeleidenden toestand van nul verschillend zijn en een waarde hebben, gegeven door (2.5) en (2.6). In werkelijkheid blijkt echter het inwendige veld nul te blijven, zoolang het lichaam geheel in den supergeleidenden toestand is, zooals volgt uit de experimenten van de H a a s en G u i n a u (20; 22) en ook uit de eigen metingen (zie hoofdstuk IV). Aan de oppervlakte van het supergeleidend lichaam moet H dus een sprong vertoonen. Dit kan alleen, als er langs de oppervlakte een stroom loopt. Dit zijn de persisterende stroomen, die door het uitwendig veld worden opgewekt en juist die intensiteit hebben, welke noodig is om het inwendige veld nul te doen zijn (cf. diss. G u i n a u, blz. 45). Voor de berekening van de veldverdeling in de buurt van den supergeleider kunnen we echter van deze stroomen en van de discontinuïteit in H afzien en aannemen, dat (2.4) geldt, waarin de H dan slechts een fictieve waarde heeft. Met de hier besproken restrictie leidt de beschrijving van den supergeleidenden toestand met $\mu = 0$, of met (2.4) voor een enkelvoudig samenhangend lichaam steeds tot juiste resultaten, wat het magnetisch gedrag betreft.

¹⁾ Bij een meervoudig samenhangend lichaam kan men met de aanname $\mu = 0$ niet het experimenteele feit (15; 21; 59; 63 e.a.) verklaren, dat er bij afkoelen in een magneetveld of bij afzetten van een veld, hooger dan het kritische veld, een magnetische flux in een holte achterblijft

b. We beschouwen verder alleen lichamen in den vorm van een gerekte rotatie-ellipsoïde, geplaatst in een longitudinaal veld (d.i. een veld, evenwijdig aan de lange as van de ellipsoïde)¹⁾.

Zijn μ_1 en μ_0 de waarden voor de magnetische permeabiliteit van blok, resp. ruimte, dan gelden voor de normale en tangentiële veldcomponenten de randvoorwaarden:

$$\mu_1 H_{\text{norm}} = \mu_0 H_{0, \text{norm}} \quad (2.7)$$

en
$$H_{\text{tang}} = H_{0, \text{tang}}. \quad (2.8)$$

Daar voor den supergeleidenden toestand $\mu_1 = 0$, volgt, dat de normale component van het uitwendig veld dan steeds nul is, en de veldsterkte voor een punt aan de oppervlakte dus gegeven wordt door den tangentiëlen component van het uitwendig veld en wegens (2.8) ook door den tangentiëlen component van het inwendig veld en dus te berekenen is uit:

$$H_{0, \text{tang}} = H_{\text{tang}} = H \cos \varphi, \quad (2.9)$$

waarin φ de hoek is tusschen de richting der lange as en die raaklijn in dat punt, welke de lange as snijdt. Voor een punt aan den aequator is de veldsterkte het grootst en geldt:

$$H_{\text{aequ}} = H = \alpha H_0. \quad (2.10)$$

c. Met behulp van (2.1) en (2.2) kunnen we afleiden:

$$\sigma = \frac{B - H_0}{4\pi - \varepsilon}, \quad (2.11)$$

of in verband met (2.6)

$$\sigma = \frac{\alpha}{4\pi} (B - H_0). \quad (2.12)$$

In het vervolg zal het eenvoudiger blijken te zijn de omgekeerde waarde van α te gebruiken, die we k zullen noemen (dus $k = \frac{1}{\alpha}$). Voor k geldt dan volgens (2.6)

$$4\pi k = 4\pi - \varepsilon, \quad (2.6a)$$

of
$$\varepsilon = 4\pi(1 - k). \quad (2.6b)$$

¹⁾ Voor een afgeplatte rotatie-ellipsoïde, geplaatst in een magneetveld evenwijdig aan de rotatie-as, gelden dezelfde beschouwingen.

Gebruiken we k , dan gaat (2.12) over in:

$$\sigma = \frac{B - H_0}{4 \pi k}. \quad (2.12a)$$

Met behulp van deze formule is het nu mogelijk de magnetisatie uit te rekenen, als B en H_0 bekend zijn.

1. In het gebied van temperaturen en magneetvelden, waar het geheele blok in den supergeleidenden toestand is, dus waar $B = 0$, hebben we volgens (2.12a):

$$\sigma_s = -\frac{H_0}{4 \pi k}. \quad (2.13)$$

2. In het overgangsgebied, waarvan we de beteekenis en begrenzing in § 2 zullen behandelen, is de verandering van de magnetische inductie bekend door de metingen van de Haas en Guinau (20; 22) aan een bol van tin en van Shoenberg (90) aan een looden bol. De inductie bleek bij constante temperatuur lineair toe te nemen van 0 tot H_k , wanneer het uitwendig veld verhoogd werd van kH_k tot H_k . De magnetische inductie wordt dus in het overgangsgebied voorgesteld door:

$$B_{ov} = \frac{H_0 - kH_k}{1 - k}. \quad (2.14)$$

In verband met (2.12a) en (2.6b) volgt nu voor de magnetisatie:

$$\sigma_{ov}(H_0)_T = -\frac{H_k - H_0}{\varepsilon}. \quad (2.15)$$

Veronderstellen we, dat in het overgangsgebied de magnetische toestand door H_0 en T volledig bepaald wordt, dan zullen (2.14) en (2.15) ook gelden bij andere dan isotherme veranderingen, en kunnen we dus algemeen schrijven:

$$B_{ov}(H_0, T) = \frac{H_0 - kH_k(T)}{1 - k}, \quad (2.14a)$$

en

$$\sigma_{ov}(H_0, T) = -\frac{H_k(T) - H_0}{\varepsilon}. \quad (2.16)$$

Recente metingen in dit laboratorium van de Haas en Mej. Engelkes toonen duidelijk aan, dat ook bij overgang in een constant magneteveld de inductie volgens (2.14a) verandert¹⁾. Het ligt dus voor de hand deze formule als algemeen geldig te beschouwen, met eenige restrictie voor het begin van het overgangsgebied (cf. hoofdstuk VI, § 1 b)²⁾.

We kunnen op goede gronden aannemen, dat de veranderingen van inductie en magnetisatie bij een ellipsoïde op dezelfde wijze zullen plaats hebben als bij een bol, en dat dus de formules (2.14a)

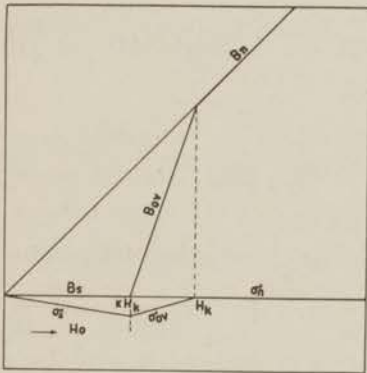


Fig. 2.

Verandering van inductie en magnetisatie bij constante temperatuur.

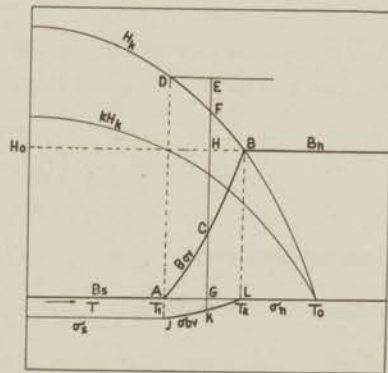


Fig. 3.

Verandering van inductie en magnetisatie in een constant magneteveld.

en (2.16) ook op ons geval van toepassing zijn, zooals later ook uit de verificatie der gevolgtrekkingen zal bevestigd worden.

3. In den normalen toestand is de magnetisatie zóó klein (de susceptibiliteit is daar van de orde 10^{-6}), dat we kunnen aannemen:

$$\sigma_n = 0. \quad (2.17)$$

In overeenstemming met de formules (2.14) en (2.15) hebben we in fig. 2 het verloop van de magnetische inductie en van de

¹⁾ Gaarne dank ik prof. de Haas voor de mededeeling van deze nog niet gepubliceerde resultaten.

²⁾ Wanneer de overgang plaats heeft van den normalen naar den supergeleiden toestand kunnen ook hysteresis-effecten eenige afwijking geven (cf. hoofdstuk IX).

magnetisatie bij een isothermen overgang (H_k is constant) voorgesteld voor een bol ($k = \frac{2}{3}$).

Voor den overgang in een constant magneetveld H_0 kunnen we het verloop van beide het best bepalen met behulp van de drempelwaardekromme in een H_0, T -diagram (fig. 3). Voor de inductie geldt weer $B_s = 0$ en $B_n = 0$ en voor het overgangsgebied de formule (2.14a). Deze kan geschreven worden in den vorm:

$$B_{ov} = \frac{k}{1-k} \left(\frac{H_0}{k} - H_k(T) \right). \quad (2.14b)$$

H_0/k is constant en in de figuur gelijk aan de lengte AD . (2.14b) kan dus geschreven worden als:

$$B_{ov} = \frac{k}{1-k} (DA - FG) = \frac{k}{1-k} EF.$$

Construeeren we de kromme ACB zóó, dat voor iedere temperatuur voldaan is aan $CG = \frac{k}{1-k} EF$, dan stelt ze het inductieverloop in het overgangsgebied voor. In fig. 3 is de inductieverandering geteekend voor een bol, waarbij $\frac{k}{1-k} = 2$.

In dezelfde figuur is ook het verloop van de magnetisatie voorgesteld overeenkomstig de formules (2.13), (2.16) en (2.17). Volgens (2.16) moet in fig. 3 gelden:

$$\sigma_{ov}(H_0, T) = -\frac{FH}{\varepsilon}.$$

Wordt de kromme JKL zóó geconstrueerd, dat voor iedere temperatuur $GK = FH/\varepsilon$, dan stelt ze dus de verandering van de magnetisatie in het overgangsgebied voor (voor een bol is $\varepsilon = \frac{4\pi}{3}$).

Het verloop der magnetisatie in het overgangsgebied wordt op een factor na ook onmiddellijk gegeven door het stuk DFB der drempelwaardekromme, indien men de lijn $H_0 = \text{constant}$ als T -as beschouwt. Immers $-\varepsilon \sigma = H_k(T) - H_0 = FH$.

d. De arbeid door een magneetveld van sterkte H_0 op een magnetiseerbaar lichaam verricht wordt gegeven door de formule:

$$dA = H_0 d\sigma, \quad (2.18)$$

wanneer σ het magnetisch moment per volume-eenheid voorstelt in de richting van het uitwendig veld.

e. Het zal dikwijls gemakkelijk zijn, gebruik te maken van den thermischen potentiaal of Z -functie (cf. Hoofdstuk I, § 2 c):

$$Z = U - TS - VH_0\sigma. \quad (2.19)$$

Voor de verandering van Z geldt:

$$dZ = -SdT - V\sigma dH_0. \quad (2.20)$$

Hierin hebben de thermodynamische grootheden Z , U en S betrekking op een mol, terwijl V het volume van een mol voorstelt.

Beschouwen we een supergeleider van zulk een vorm, dat er een scherpe overgang is bij een bepaald veld H_k . Dit is het geval bij een oneindig langen cylinder in een longitudinaal veld. Bij dit veld zal dan $Z_{s, H_k} = Z_n$ zijn. Het verschil van de thermische potentialen in den supergeleidenden toestand zonder veld en in den normalen toestand bij dezelfde temperatuur wordt dan volgens (2.20) gegeven door:

$$\Delta Z = Z_{s, H_0=0} - Z_n = V \int_0^{H_k} \sigma_s dH_0,$$

of in verband met (2.4) door:

$$\Delta Z = -\frac{H_k^2}{8\pi} V. \quad (2.21)$$

Nu kan de thermische potentiaal in den supergeleidenden toestand in veld nul en in den normalen toestand niet afhankelijk zijn van den vorm van het blok, daar deze alleen van invloed is op het magnetisch gedrag. In het eerste geval is er echter geen veld en in het tweede geval is de invloed van het veld te verwaarloozen, daar $\sigma_n = 0$ kan gesteld worden. De formule (2.21) is dus algemeen geldig, onafhankelijk van den vorm van het blok.

§ 2. *Begrenzing van het overgangsgebied.*

De in hoofdstuk I besproken formules (I—IV) gelden krachtens haar afleiding alleen voor lichamen van zulk een vorm, dat zij in den supergeleidenden toestand de veldverdeling niet storen, zoodat de overgang naar den normalen toestand bij één bepaalde waarde van H_0 en T kan plaats hebben. In de praktijk zal men echter steeds te maken hebben met lichamen, die aan deze voorwaarden niet voldoen (b.v. blokken in den vorm van een cylinder, bol of ellipsoïde). Bij de metingen aan tin maakten we steeds gebruik van blokken in den vorm van een langgerekte rotatie-ellipsoïde, die geplaatst werden in een longitudinaal veld.

Is zulk een ellipsoïdaal blok in den supergeleidenden toestand, dan is de sterkte van het magneetveld aan den aequator van het blok het grootste en kan voorgesteld worden door de formule (2.10):

$$H_{\text{aequ}} = \alpha H_0,$$

waarbij α bepaald wordt door de assenverhouding van de ellipsoïde en volgens (2.6) samenhangt met den demagnetisatiefactor. (In hoofdstuk III, § 8 worden de waarden van α en ε voor de gebruikte blokken berekend). De supergeleiding zal dan aan den aequator van het blok het eerst verstoord worden en wel wanneer het veld daar ter plaatse de kritische waarde heeft bereikt¹⁾, dus wanneer

$$\alpha H_0 = H_k(T) \text{ of } H_0 = k H_k(T), \left(k = \frac{1}{\alpha} \right). \quad (2.22)$$

Naarmate het uitwendig veld of de temperatuur hooger wordt, zal de verstoring verder voortschrijden en het blok zal geheel in den normalen toestand zijn overgegaan, wanneer het uitwendig veld gelijk is aan het kritische veld, of in een constant veld H_0 bij die temperatuur, waarvoor $H_k(T) = H_0$ is. We krijgen dus een interval van magneetvelden of een interval van temperaturen, waar-

¹⁾ Deze veronderstelling werd het eerst uitgesproken door von Laue (48) en later door inductiemetingen (20, 94, e. a.) en calorische experimenten (zie hoofdstukken IV en V) steeds bevestigd. Het terugkomen van den weerstand valt echter niet altijd met deze waarde samen. We komen later hier nog op terug.

bij het blok in een soort overgangstoestand is. We zullen in het vervolg steeds spreken van het *overgangsgebied*. Dit gebied ligt steeds tusschen de veldwaarden $kH_k(T)$ en $H_k(T)$. We kunnen het grafisch voorstellen (fig. 4) als het gebied van waarden van H_0

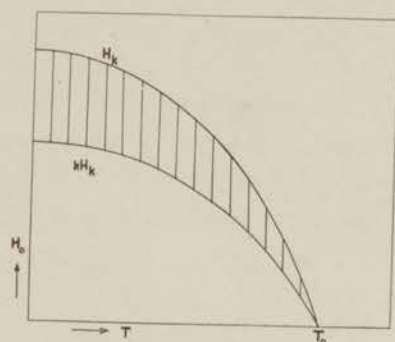


Fig. 4.

Grafische voorstelling van het overgangsgebied.

en T , die liggen tusschen de H_k, T -kromme (dit is de gewone drempelwaardekromme) en de kH_k, T -kromme.

§ 3. *Thermodynamische behandeling van den overgang bij constante temperatuur.*

a. Men kan op eenvoudige wijze inzien, dat de formules III en IV ((1.7) en (1.9)) voor dit geval onveranderd blijven gelden. Men kan n.l. de overgangswarmte r bij constante temperatuur en het verschil in de specifieke warmten van beide toestanden bij dezelfde temperatuur uitdrukken met behulp van het verschil in de thermische potentialen $\Delta Z (\equiv Z_n \mu_0=0 - Z_n)$ voor beide toestanden bij dezelfde temperatuur. Immers volgens (2.20) is:

$$S = - \frac{\partial Z}{\partial T}.$$

Nu is $r_T = T(S_n - S_s) = -T\Delta S^1$, dus:

¹⁾ In den supergeleidenden en in den normalen toestand heeft er bij isotherme verandering geen entropietoename plaats, zooals experimenteel is gebleken en ook thermodynamisch kan worden afgeleid (cf. § 3 c).

$$r_T = T \frac{d(\Delta Z)}{dT}, \quad (2.23)$$

en $\Delta C = C_s - C_n = T \frac{d}{dT} (\Delta S)$, dus:

$$\Delta C = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} (\Delta Z). \quad (2.24)$$

Nu wordt volgens § 1, e het verschil in de thermische potentialen van den supergeleidenden toestand zonder magneetveld en van den normalen toestand steeds gegeven door de formule (2.21), onafhankelijk van den vorm van het blok. Uit (2.23) en (2.24) volgt dan:

$$\text{III} \quad r_T = -\frac{VTH_k}{4\pi} \frac{dH_k}{dT} \text{ en}$$

$$\text{IV} \quad \Delta C = \frac{VT}{4\pi} \left[H_k \frac{d^2 H_k}{dT^2} + \left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2 \right].$$

Wanneer de overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand dus plaats heeft bij constante temperatuur, is de overgangswarmte en ΔC onafhankelijk van den vorm van het blok.

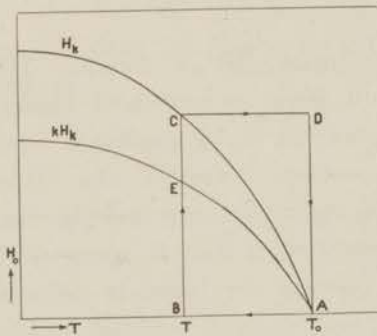


Fig. 5.

Kringloop van Gorter voor een isothermen overgang.

b. Men kan ook voor dit geval natuurlijk gebruik maken van den kringloop van Gorter, die dan de gedaante heeft van fig. 5.

We passen de eerste hoofdwet der thermodynamica op den kringloop toe: Toegevoegde warmte + op het systeem verrichte arbeid is nul ($Q + A = 0$). Voor de warmtehoeveelheden langs de verschillende wegen krijgen we dezelfde waarden als bij den eenvoudigen kringloop (blz. 6) n.l.:

$$Q = \int_{T_0}^T C_s dT + r_T + \int_T^{T_0} C_n dT. \quad (2.25)$$

De arbeid, dien het magneetveld verricht langs den weg BC , moet ook dezelfde waarde hebben als vroeger n.l. $\frac{H_k^2 V}{8\pi}$, daar de magnetische energie in de punten B en C niet door den vorm van het blok bepaald wordt (zie onder a). Wanneer we den arbeid voor den weg BC nauwkeuriger beschouwen, gebruik makend van (2.18), vinden we voor den weg BE volgens (2.13):

$$A_{B \rightarrow E}: \quad V \int_0^{kH_k} H_0 d\sigma_s = -kV \frac{H_k^2}{8\pi}$$

en voor den weg EC volgens (2.16):

$$A_{E \rightarrow C}: \quad V \int_{kH_k}^{H_k} H_0 d\sigma_{ov} = V \frac{H_k^2 (1-k^2)}{2\varepsilon}.$$

In verband met (2.6b) krijgen we dan:

$$A_{B \rightarrow C}: \quad \frac{H_k^2}{8\pi} V. \quad (2.26)$$

Dit is ook de totale arbeid van het magneetveld, daar langs de rest van den kringloop geen arbeid wordt verricht.

De eerste hoofdwet op den kringloop toegepast geeft dus:

$$r_T - \int_i^{T_0} \Delta C dT + \frac{H_k^2}{8\pi} V = 0 \quad \text{of}$$

$$\text{I} \quad r_T = \int_i^{T_0} \Delta C dT - \frac{H_k^2}{8\pi} V.$$

Nemen we aan, dat de kringloop thermodynamisch omkeerbaar is, dan vinden we door toepassing van de tweede hoofdwet

($\oint \frac{dQ}{dT} = 0$):

$$\int_{T_0}^T \frac{C_v}{T} dT + \frac{r_T}{T} + \int_i^{T_0} \frac{C_u}{T} dT = 0 \quad \text{of}$$

$$\text{II} \quad r_T = T \int_i^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT.$$

Uit I en II kunnen we weer III en IV afleiden.

We krijgen dus voor deze wijze van overgang (bij constante temperatuur) precies dezelfde formules als voor het ideale geval.

c. De formule III kan voor dit geval ook nog op andere wijze afgeleid worden, n.l. door gebruik te maken van de betrekking:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T = V \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{H_0}, \quad (2.27)$$

welke onmiddellijk volgt uit (2.20) en dus ook de omkeerbaarheid van het overgangsproces veronderstelt. $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{H_0}$ is volgens (2.13) en (2.17) nul voor het supergeleidende en voor het normale gebied, en in het overgangsgebied volgens (2.16) gelijk aan:

$$\left(\frac{\partial \sigma_{ov}}{\partial T}\right)_{H_0} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{dH_k(T)}{dT}. \quad (2.28)$$

Uit (2.27) en (2.28) volgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T = -\frac{1}{\varepsilon} V \frac{dH_k}{dT}. \quad (2.29)$$

Daar $\frac{dH_k}{dT}$ dezelfde waarde behoudt, zoolang de temperatuur constant blijft, zal ook $\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T$ dan constant zijn en dus zal bij isothermen overgang de entropie lineair met het uitwendig veld toenemen. We komen in hoofdstuk V hierop nader terug.

Voor de latente warmte vinden we nu:

$$r_T = T(S_n - S_s) = T \int_{kH_k}^{H_k} \left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T dH_0 = -\frac{1-k}{\varepsilon} VTH_k \frac{dH_k}{dT}.$$

In verband met (2.6b) wordt dit weer:

$$\text{III} \quad r_T = -\frac{VTH_k}{4\pi} \frac{dH_k}{dT}.$$

Hier hebben we dus opnieuw deze formule afgeleid door uit te gaan van de gegevens der inductiemetingen in het overgangsgebied, die aan de betrekking (2.28) ten grondslag liggen.

§ 4. *Thermodynamische behandeling van den overgang in een constant uitwendig magneetveld.*

a. In een constant uitwendig magneetveld heeft de overgang van den supergeleiden naar den normalen toestand plaats in een zeker temperatuurgebied ($T_1 \rightarrow T_2$, CE in fig. 6). T_1 en T_2 zijn die temperaturen, waarvoor voldaan is aan:

$$H_0 = kH_k(T_1) = H_k(T_2). \quad (2.30)$$

Voor de afleiding der formules maken we weer gebruik van den kringloop van Gorter, die voor dit geval wordt voorgesteld door $ABCD$ in fig. 6.

We passen weer de eerste hoofdwet op den kringloop toe ($Q + A = 0$). Voor de toegevoerde warmtehoeveelheden krijgen we:

$$Q = \int_{T_0}^{T_1} C_s dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{ov} dT + \int_{T_2}^{T_0} C_n dT, \quad (2.31)$$

en voor den arbeid van het uitwendig magneetveld, gebruik makend van (2.18), (2.13) en (2.16):

$$A_{B \rightarrow C}: \quad V \int_0^{H_0} H_0 d\sigma_s = -\frac{VH_0^2}{8\pi k},$$

$$A_{C \rightarrow E}: \quad V \int_C^E H_0 d\sigma_{ov} = VH_0 (\sigma_E - \sigma_C) = \frac{VH_0^2}{4\pi k}.$$

Langs de overige wegen is de arbeid van het magneetveld nul of te verwaarloozen. De totale arbeid is dus gelijk aan:

$$A = \frac{VH_0^2}{8\pi k}. \quad (2.32)$$

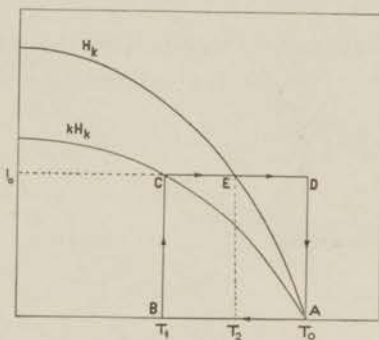


Fig. 6.

Kringloop van Gorter voor den overgang in een constant magneetveld.

De eerste hoofdwet op den kringloop toegepast geeft dus:

$$\int_{T_1}^{T_2} (C_{ov} - C_s) dT = \int_{T_2}^{T_0} \Delta C dT - \frac{VH_0^2}{8\pi k}. \quad (2.33)$$

De tweede hoofdwet op den kringloop toepassend, in de veronderstelling, dat het overgangsproces thermodynamisch omkeerbaar is ($\oint \frac{dQ}{T} = 0$), vinden we:

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{C_s}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{ov}}{T} dT + \int_{T_2}^{T_0} \frac{C_n}{T} dT = 0 \quad \text{of}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{ov} - C_s}{T} dT = \int_{T_2}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT. \quad (2.34)$$

Heeft de overgang dus plaats in een constant uitwendig magneetveld, dan kunnen we de formules I—III (hoofdstuk I, § 2 b) niet meer gebruiken. In geval van omkeerbaarheid moet nu aan (2.34) voldaan zijn.

b. Het is met behulp van dezen kringloop niet mogelijk een formule af te leiden voor de overgangswarmte bij de betreffende temperaturen. Wel kan men uit de grafieken voor de warmtecapaciteit in het overgangsgebied met behulp van bepaalde veronderstellingen een waarde voor de latente warmte berekenen (diss. K o k, blz. 81). Men veronderstelt dan, dat de schijnbare S. W. in het overgangsgebied (C_{ov}) is opgebouwd uit verschillende stukken, n.l.

$$C_{ov} dT = (1-x) C_s dT + x C_n dT + r dx. \quad (2.35)$$

Hierin is x het gedeelte, dat van den supergeleidenden in den normalen toestand is overgegaan en $1-x$ het gedeelte, dat nog in den supergeleidenden toestand is. r is de latente warmte, die bij den overgang wordt opgenomen. Neemt men verder aan, dat in het geheele overgangsgebied r en ΔC constant zijn, dan kan men voor de latente warmte de formule afleiden:

$$r = e^{\frac{\Delta}{r_1} t} \int_0^{t'} \gamma e^{-\frac{\Delta}{r_1} t} dt + e^{\frac{\Delta}{r_1} t'} \int_{t'}^{t_2} \gamma' e^{-\frac{\Delta}{r_1} t} dt. \quad (2.36)$$

De beteekenis der verschillende letters is duidelijk uit fig. 7.

De grootheden in het tweede lid zijn uit de grafieken van de warmtecapaciteit af te leiden. r_1 is een eerste benadering, hiervoor kan men het oppervlak van de piek nemen:

$$\int_0^{t'} \gamma dt + \int_{t'}^{t_2} \gamma' dt.$$

Met behulp van de formule wordt dan een nauwkeuriger waarde

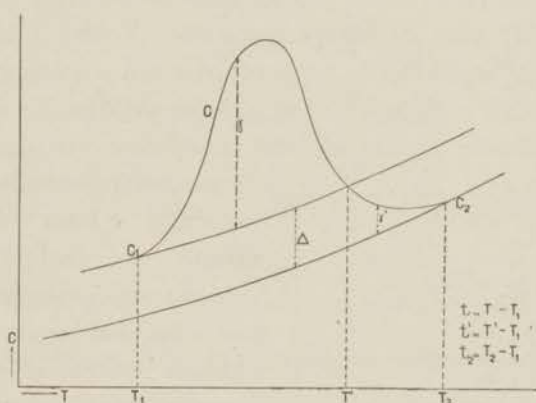


Fig. 7.

van r berekend, en zoo noodig kan de benadering nog voortgezet worden.

Verder is het met deze veronderstellingen mogelijk het gedeelte x te berekenen, dat bij een bepaalde temperatuur in het overgangsgedebied reeds tot den normalen toestand is overgegaan, n.l.

$$x = \frac{1}{r} e^{\frac{\Delta}{r} t} \int_0^t \gamma e^{-\frac{\Delta}{r} t} dt. \quad (2.37)$$

Toch hebben we tegen deze wijze van afleiding en berekening eenige bezwaren. De veronderstelling, waarop de geheele afleiding steunt, is deze, dat de gemeten warmtecapaciteit in het overgangs-

gebied mag worden voorgesteld door de formule (2.35). Dit is echter allerminst vanzelfsprekend. Wel is het waarschijnlijk volgens theoretische beschouwingen van F. London (51; 52; 53), Landau (47) e. a., dat in het overgangsgedebied supergeleidende en normale gebiedjes naast elkaar bestaan (cf. hoofdstuk VI, § 2), maar deze hebben dan geringe zijdelingsche afmetingen, zoodat de dikte der oppervlaktelaag (10^{-5} à 10^{-6} cm) ten opzichte van de dikte der laagjes wellicht niet meer is te verwaarloozen. Als dit zoo is, kan men niet meer zeggen, dat zuiver supergeleidende en zuiver normale gebiedjes naast elkaar bestaan en dat hun gezamenlijke inhoud gelijk is aan het volume van het blok. Maar dan is ook de formule (2.35) niet precies waar en evenmin de afgeleide formule (2.36) voor de overgangswarmte. Verder kunnen ook r en ΔC voor de verschillende temperaturen van een overgangsgedebied nog aanmerkelijk verschillen. Dit alles maakt, dat de met (2.36) berekende waarden slechts als een benadering van de werkelijke

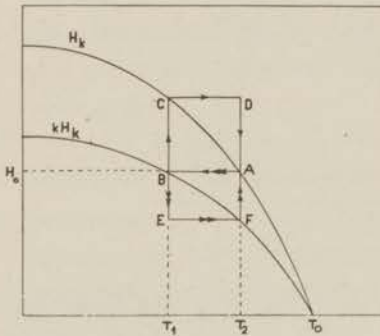


Fig. 8.

overgangswarmte kunnen worden beschouwd. Daar de latente warmte een functie is van de temperatuur, verkrijgt men op deze wijze ook hoogstens een gemiddelde waarde over het temperatuurgebied, waarin de overgang plaats heeft.

c. Om voor deze wijze van overgang formules voor de overgangswarmte te vinden, kunnen

we uitgaan van den kringloop $ABCD$ (fig. 8), door er achtereenvolgens de beide wetten der thermodynamica op toe te passen.

Langs den kringloop wordt aan warmte toegevoerd:

$$\int_{T_2}^{T_1} C_{ov} dT + r_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_n dT.$$

Dus:

$$Q = r_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} (C_{ov} - C_n) dT. \quad (2.38)$$

Door het magneetveld wordt alleen arbeid verricht langs de wegen AB en BC , te berekenen met de formules (2.18), (2.13) en (2.16). We krijgen dan:

$$A_{A \rightarrow B}: \quad VH_0 (\sigma_B - \sigma_A) = -\frac{VH_0^2}{4\pi k},$$

$$A_{B \rightarrow C}: \quad V \int_{H_0}^{\frac{H_0}{k}} H_0 d\sigma_{ov} = \frac{VH_0^2}{2\varepsilon} \left(\frac{1}{k^2} - 1 \right).$$

Voor den totalen arbeid vinden we in verband met (2.6b):

$$A = \frac{1-k}{8\pi k^2} VH_0^2. \quad (2.39)$$

Uit de eerste hoofdwet ($A + Q = 0$) volgt nu:

$$r_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} (C_{ov} - C_n) dT - \frac{1-k}{8\pi k^2} VH_0^2. \quad (2.40)$$

Uit de toepassing van de tweede hoofdwet op den kringloop volgt, in de veronderstelling van omkeerbaarheid ($\oint \frac{dQ}{T} = 0$):

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{C_{ov}}{T} dT + \frac{r_{T_1}}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_n}{T} dT = 0,$$

of

$$r_{T_1} = T_1 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{ov} - C_n}{T} dT. \quad (2.41)$$

Met behulp van (2.40) en (2.41) kunnen we dus uit de grafieken der specifieke warmte een waarde voor de latente warmte berekenen voor de temperatuur, waarbij de overgang begint.

Verder volgt uit de beide formules de betrekking:

$$\int_{T_1}^{T_2} (C_{ov} - C_n) dT - \frac{1-k}{8\pi k^2} VH_0^2 = T_1 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{ov} - C_n}{T} dT, \quad (2.42)$$

welke ons in staat stelt de omkeerbaarheid van het overgangsproces te controleeren.

d. Analoge beschouwingen kunnen we toepassen op den kringloop *ABEF* (fig. 8). We krijgen dan formules voor de overgangswarmte bij de temperatuur T_2 , n.l. uit de eerste hoofdwet:

$$r_{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} (C_{ov} - C_s) dT + \frac{1-k}{8\pi k} V H_0^2, \quad (2.43)$$

en met behulp van de tweede hoofdwet:

$$r_{T_2} = T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{ov} - C_s}{T} dT \quad (2.44)$$

Uit (2.43) en (2.44) volgt weer:

$$\int_{T_1}^{T_2} (C_{ov} - C_s) dT + \frac{1-k}{8\pi k} V H_0^2 = T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{ov} - C_s}{T} dT. \quad (2.45)$$

Deze laatste betrekking maakt het weer mogelijk de veronderstelling der omkeerbaarheid aan de experimenten te toetsen. In de praktijk blijkt de temperatuur T_2 , waarbij het overgangsgebied eindigt, niet scherp bepaald te zijn. Hierdoor is het twijfelachtig, welke waarden men in de bovenstaande vergelijkingen moet substitueeren.

e. Om de omkeerbaarheid van het overgangsproces te controleeren, kan men tenslotte nog de waarden van r , berekend met één der formules (2.40), (2.41), (2.43) of (2.44), vergelijken met de waarde, die men met formule III uit de drempelwaardekromme kan afleiden.

Hier zij nog eens ten overvloede vermeld, dat we met omkeerbaar steeds bedoelen „thermodynamisch omkeerbaar”, in dien zin, dat bij den overgang de entropie niet op irreversibele wijze toeneemt, m.a.w. voor de kringloopen geldt: $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ (cf. hoofdstuk VI, § 3).

f. Met behulp van de gegeven formules is het ook mogelijk het

verloop der soortelijke warmte in het overgangsgedebied te berekenen. Immers volgens (2.29) hebben we (zie fig. 9):

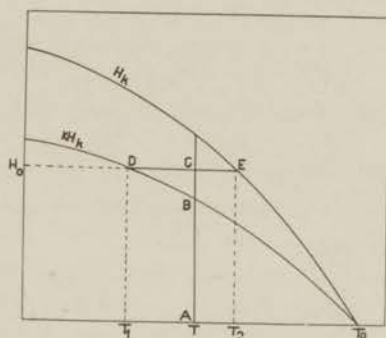


Fig. 9.

$$S_C - S_B = (S_{ov}(H_0) - S_{ov}(kH_k))_T = \int_{kH_k}^{H_0} \left(\frac{\partial S_{ov}}{\partial H_0} \right)_T dH_0 = - \\ - \frac{V}{\varepsilon} \frac{dH_k}{dT} (H_0 - kH_k),$$

en daar $S_{ov}(kH_k) = S_s$,

$$(S_{ov}(H_0) - S_s)_T = - \frac{V}{\varepsilon} \frac{dH_k}{dT} (H_0 - kH_k). \quad (2.46)$$

Hieruit volgt:

$$(C_{ov, H_0} - C_s)_T = \frac{VT}{\varepsilon} \left[k \left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2 - \frac{d^2 H_k}{dT^2} (H_0 - kH_k) \right]. \quad (2.47)$$

Wordt de overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand tot stand gebracht in een constant magneetveld H_0 (langs DE in fig. 9), dan wordt het verloop der specifieke warmte in het overgangsgedebied steeds door (2.47) voorgesteld. Bij het begin van den overgang, waar $H_0 = kH_k(T_1)$, moet er een discontinuïteit zijn ter grootte:

$$\| C \|_b = (C_{ov} - C_s)_{T_1} = \frac{VT_1}{\varepsilon} k \left(\frac{dH_k}{dT} \right)_{T_1}^2. \quad (2.48)$$

Bij het einde van het overgangsgedebied, waar $H_0 = H_k(T_2)$, vinden we:

$$(C_{ov} - C_s)_{T_2} = \frac{VT_2}{\varepsilon} \left[k \left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2 - (1-k) H_k \frac{d^2H_k}{dT^2} \right]_{T_2}. \quad (2.49)$$

Verder geldt steeds formule IV (cf. § 3), dus:

$$(C_s - C_n)_{T_2} = \frac{VT_2}{4\pi} \left[\left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2 + H_k \frac{d^2H_k}{dT^2} \right]_{T_2}. \quad (2.50)$$

Uit (2.49) en (2.50), in verband met (2.6a) en (2.6b) volgt nu, dat er aan het einde van het overgangsgedebied een discontinuïteit optreedt, die wordt voorgesteld door:

$$\| C \|_e = - (C_{ov} - C_n)_{T_2} = - \frac{VT_2}{\varepsilon} \left(\frac{dH_k}{dT} \right)_{T_2}^2. \quad (2.51)$$

Deze formules voor de soortelijke warmte in het overgangsgedebied kunnen ook nog op andere wijze afgeleid worden, b.v. door uit te gaan van den thermischen potentiaal met behulp van de betrekking

$$C_{H_0} = - T \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \quad (\text{cf. hoofdstuk VIII}).$$

HOOFDSTUK III.

Methode, apparaten, hulpmiddelen en berekeningen.

§ 1. De methode in het algemeen.

Bij de uitvoering van de calorimetrische experimenten, die in dit proefschrift worden besproken, werd in hoofdzaak dezelfde methode gebruikt als bij vroegere metingen (8, blz. 16; 32; 33; 43, blz. 24). Het metaalblok, dat naar zijn calorische eigenschappen moet worden onderzocht, is opgehangen in een metalen mantel, die tijdens de metingen zoo goed mogelijk wordt vacuüm gepompt. Het geheel bevindt zich dan in een vat met vloeibaar helium. Voor den energietoevoer werd steeds een draad gebruikt van constantaan, voor de meting van temperatuur en temperatuurstijging een phosphorbronsdraad ¹⁾.

Bij een gedeelte der proeven (cf. hoofdstukken IV en IX) waren deze evenals vroeger opgesloten in een koperen kern, nu echter in twee afzonderlijke kernen, een stookkern C_1 en een thermometerkern C_2 , die aan de beide uiteinden in het tinblok konden worden geschroefd (fig. 10).

De holte H tussehen de beide kernen staat door een kanaaltje K in verbinding met de ruimte van den calorimetermantel en wordt dus bij de metingen tegelijk met deze vacuüm gepompt, zoodat warmtegeleiding van de stookkern naar de thermometerkern uitsluitend door het metaal kan plaats hebben. Hierdoor kon de hinderlijke oververhitting van den thermometerdraad, die bij vroegere experimenten, waarbij thermometer- en stookdraad in één kern waren ondergebracht, optrad, voorkomen worden. Toch had de instelling van den thermometerweerstand

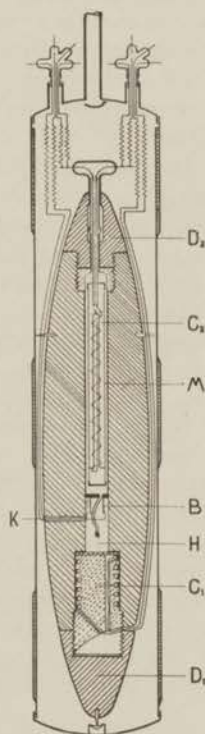


Fig. 10.

Calorimeter voor tin.

¹⁾ Voor de phosphorbronsweerstandsdraaden, zie hoofdstuk X.

bij het stoken vrijwel zonder vertraging plaats (cf. hoofdstuk IX). Bij deze proeven bestond het tinblok uit drie deelen: het hoofdlichaam, waarin de kernen geschroefd werden, en twee koppen D_1 en D_2 , die weer over de kernen werden aangebracht om den ellipsoïdalen vorm¹⁾ zoo goed mogelijk te verwezenlijken. De bovenste kop D_2 bestaat uit twee helften, die nauw aansluiten om het glazen buisje van de thermometerkern.

§ 4. *Thermometerkern en temperatuurmeting.*

Daar de phosphorbronsdraden, die we steeds voor de temperatuurmeting gebruikten, gevoelig zijn voor magneetvelden, werd geprobeerd het hieraan verbonden bezwaar te voorkomen door het aanbrengen van een loodmantel om den draad²⁾. Daar de sprongtemperatuur van lood hooger ligt dan de temperatuur van vloeibaar helium, is zulk een mantel in het heliumgebied steeds supergeleidend en zal hij dus het indringen van een niet te hoog uitwendig veld beletten.

De phosphorbronsdraad, die in den vorm van een spiraaltje gewikkeld was, werd op een langwerpige micaplaatje bevestigd, dat weer in een glazen buisje (M fig. 10) werd geschoven. Over dit glazen buisje werd nu een loodmanteltje (dikte 0,07 mm) aangebracht. Het geheel bevindt zich in de kern in een atmosfeer van helium, waarvan de druk bij kamertemperatuur ongeveer 5 cm bedroeg. Deze druk is zoo gekozen, dat bij de laagste temperatuur waarbij gemeten zou worden, het helium nog steeds gasvormig zou zijn.

Bij de voorbereidende proeven voldeed de loodmantel goed. Een uitwendig veld van 400 gauss werd volledig afgeschermd. Bij de latere calorische proeven bleek het veld echter in te dringen, waarschijnlijk omdat de naden van den loodmantel waren losgegaan³⁾. Het was nu noodig het magneetveld in de buurt van den thermometerdraad te meten (zie § 5) om dan met behulp van de bekende veldgevoeligheid van den phosphorbronsdraad uit den gemeten weerstand den weerstand zonder veld en hieruit de temperatuur te bepalen.

De temperatuurafhankelijkheid van de thermometerdraden werd

¹⁾ Wat den uitwendigen vorm betreft, zie § 8.

²⁾ Deze oplossing werd reeds aangegeven door K o k (43, blz. 98).

³⁾ Later werden afzonderlijke experimenten gedaan met loodmantels van verschillende dikte (0,05—0,2 mm) en op verschillende manieren afgesloten. Een cilindervormig loodmanteltje van 0,1 mm dikte aan de uiteinden afgesloten, en waarvan alle naden gesoldeerd waren met tinsoldeer of Wood's metaal bleek ieder veld af te scherpen, dat niet te dicht de magnetische drempelwaarde van lood naderde.

steeds vóór de proeven gemeten of gecontrôleerd met behulp van de dampspanningen van het heliumbad, waarin het blok zich bevond. In de calorimeterruimte werd dan voldoende heliumgas toegelaten om een goed warmtecontact van blok met heliumbad te verzekeren.

Uit de gemeten waarde R van den phosphorbronsweerstand bij verschillende temperaturen werd dan een R, T -grafiek opgemaakt en hieruit weer een $dT/dR, T$ -grafiek afgeleid. Met behulp van deze grafieken kon dan bij de calorische proeven uit den gemeten weerstand de bijbehorende temperatuur en uit de gemeten weerstandsverandering ΔR de temperatuursverandering ΔT berekend worden. De R, T -kromme van de gebruikte phosphorbronsdraden was voldoende lineair om bij kleine opwarmingen (0,01—0,02 graad) uit de $dT/dR, T$ -grafiek de temperatuurstijging ΔT voldoende nauwkeurig te bepalen.

§ 3. *Electrische schakelingen.*

a. Voor het meten van den weerstand van de thermometerdraden werd volkomen dezelfde methode gebruikt als bij vroegere Leidsche metingen. In den meetkring was een normaalweerstand opgenomen, zoodat beide door denzelfden meetstroom doorlopen werden. Het was nu voldoende de spanningsverschillen aan de uiteinden van den thermometer- en van den normaalweerstand met elkaar te vergelijken, hetgeen gebeurde met een compensatieapparaat volgens Diesselhorst. Voor de schakeling verwijzen we naar de dissertatie van Kok (43, blz. 27). Als galvanometer werd bijna steeds gebruikt een Zernike-galvanometer (systeem Zc), vervaardigd door Kipp.

b. De electrische schakeling voor het sluiten en verbreken van den stroom en voor het meten van den energietoever werd aanmerkelijk gewijzigd, waardoor de bediening zeer vereenvoudigd werd (fig. 11).

Het bovenste gedeelte van de figuur stelt den stroomdraad voor met regelweerstand en meters voor het bepalen van stroom en spanning aan de uiteinden van den stroomdraad. Tijdens de metingen staat de schakelaar S_1 in den geteekenden stand. Wordt nu de stroom door middel van het apparaat III gesloten, dan doorloopt deze den stroomdraad. Wordt S_1 in den gestippelden stand gebracht, dan gaat de stroom door den weerstand R_2 , die zoo ingesteld is, dat zijn weerstand ongeveer gelijk is aan dien van den stroomdraad. Met behulp van dezen parallelweerstand R_2 is het nu mogelijk tussehen de metingen naar behoefte een anderen stroom in te stellen (door den regelweerstand R_1 te veranderen), zonder dat hiervoor de stroomdraad zelf hoeft gebruikt te worden.

Hierdoor wordt onnodig opwarmen van het metaalblok voorkomen.

De weerstand R_2 dient als voorschakelweerstand voor de Volt-

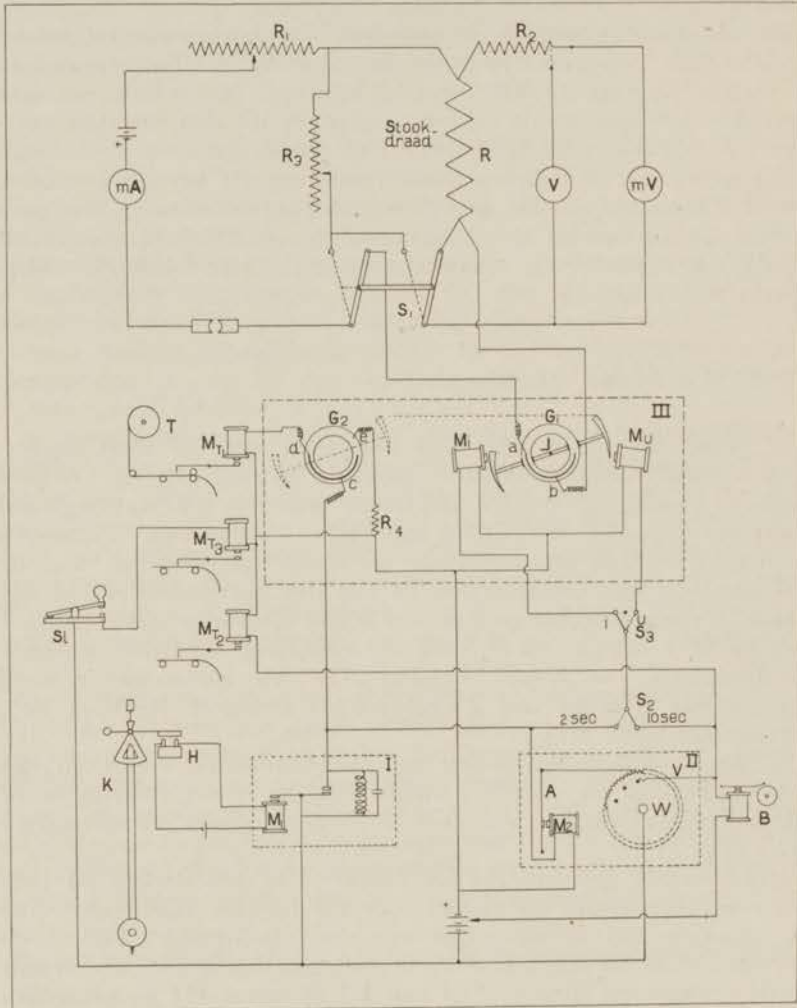


Fig. 11.

Schakelschema voor den stookstroom.

meters, waardoor deze voor verschillende meetbereiken gebruikt kunnen worden. De mV-meter had een weerstand van 1725 Ohm. De weerstand R_2 kon nu uitgeschakeld worden of ingesteld op een

waarde van 3450 of 15525 Ohm. Het meetbereik werd zóó verdrievoudigd of vertienvoudigd. De voltmeter werd bij de metingen, in dit proefschrift vermeld, nooit gebruikt.

De stroom wordt gesloten en verbroken door het apparaat III, dat weer bediend wordt door de toestellen, die in het onderste gedeelte der figuur zijn voorgesteld. Een klok met secondeslinger K is voorzien van een Hohwü-registreerapparaat H . Bij het passeeren van den evenwichtsstand wordt een stroom gesloten of verbroken. Er loopt dus telkens gedurende één seconde stroom en gedurende de volgende seconde geen stroom. Deze stroom doorloopt het magneetspoeltje in relais I, zoodat het anker elke twee seconden wordt aangetrokken en gedurende één seconde vastgehouden. Dit anker sluit nu een nieuwen stroom, die naar het magneetspoeltje M_2 van relais II gevoerd wordt. Het anker A wordt aangetrokken en drukt tegen de tanden van het tandwiel W , dat dus elke twee seconden over één tand wordt opgeschoven. Na elke vijfde opschuiving, dus elke tiende seconde brengt de veer V weer een nieuw contact tot stand en loopt er een stroom door de één-slag-bel B . Deze geeft dus elke tien seconden een tik, waardoor het regelmatig aflezen van den galvanometer, hetgeen tijdens de metingen om de tien seconden geschiedt, zeer vergemakkelijkt wordt. Staat de schakelaar S_2 in den geteekenden stand en wordt S_3 tijdens een periode van tien seconden in den stand i gebracht, dan loopt er bij den volgende tik van de bel tegelijk een stroom door het magneetspoeltje M_1 en het juk J komt in den geteekenden stand. Dit juk draagt twee ringvormige glazen buisjes G_1 en G_2 , die voor de helft met kwik gevuld zijn en met het juk meebewegen. In deze glasbuisjes zijn op verschillende plaatsen draadjes ingesmolten. De draad b in G_1 en c in G_2 staat steeds in verbinding met het kwik. Wordt het juk in den geteekenden stand gebracht, dan komt in G_1 ook het draaduiteinde a in contact met het kwik en wordt de stroom gesloten. Zet men tijdens een andere periode van tien seconden den schakelaar S_3 in den stand u , dan gaat bij den daaropvolgenden tik van de bel de stroom door het spoeltje M_u . Het juk slaat om en de stroom wordt verbroken. Door deze inrichting is het dus mogelijk den stroom op veelvouden van tien seconden af te passen en wel preeies, want het eigenlijke sluiten en openen van den stroom gebeurt door de klok. Daar deze momenten ook door de bel worden aangegeven, kan er ook preeies bij het begin en einde van den stroomtijd een aflezing gedaan worden van den galvanometer, waardoor het temperatuurverloop tijdens een opwarming nauwkeurig bekend is.

Staat de sleutel S_2 in den gestippelden stand, dan kan men elke twee seconden den stroom sluiten of verbreken, naar gelang S_3 tusschen twee tikken van de klok in den stand i of u wordt gezet. Bij sommige proeven, beschreven in hoofdstuk V, was dit noodig.

De duur van den stooktijd wordt steeds automatisch geregistreerd door het telegraaf toestel T , want als het juk J in den „stookstand” staat, maakt G_2 verbinding tussehen c en d en gaat er dus elke twee seconden gedurende een seconde stroom door het kloosje M_{T_1} , en wordt er op de papierstrook een streep getrokken. Het aantal strepen, met twee vermenigvuldigd, geeft dus het aantal seconden, dat gestookt werd. Wordt er niet gestookt, dan is er contact tussehen c en e en gaat de stroom door R_4 , die denzelfden weerstand heeft als het magneetspoeltje M_{T_1} , zoodat er in den telegraafkring steeds dezelfde stroom loopt. Dit was noodig om in de verschillende kringen steeds dezelfde stroomverdeeling te krijgen.

Naderhand werden aan het telegraafapparaat nog twee magneetspoeltjes M_{T_2} en M_{T_3} aangebracht, die met het eerste zoodanig zijn opgesteld, dat hun schrijfstiften precies naast elkaar op dezelfde papierstrook neerkomen. Het spoeltje M_{T_2} wordt elke tiende seconde door het relais II bekrachtigd en geeft dus periodes van tien seconden aan, terwijl M_{T_3} naar behoefte bediend kan worden met den sleutel Sl om het tijdstip van een of ander belangrijk moment tijdens de experimenten vast te leggen.

De schakelaar S_3 is met een drie-aderig snoer verbonden met de stookinrichting en wordt bediend door den waarnemer van het galvanometerverloop. Deze kan immers het beste de geschikte oogenblikken bepalen voor het in- en uitschakelen van den stookstroom.

§ 4. Berekening van toegevoerde energie en temperatuurstijging en bereikte nauwkeurigheid.

a. De energietoevoer bij het stoken wordt berekend met de formule $E = 0,239 iVt$, waarbij de werkelijke stookstroom i uit den door den mA-meter aangewezen stroom i_A , in verband met het schakelschema, moet worden berekend met de formule

$$i = \frac{R_{mV} + R_2}{R_{mV} + R_2 + R} i_A. \quad (\text{zie fig. 11}).$$

De weerstand van de toeleidingsdraden kan verwaarloosd worden.

b. De temperatuurstijging bij een opwarming wordt bepaald uit de grafieken, die het galvanometerverloop in voor- en naperiode en tijdens de opwarmingen voorstellen. In de meeste gevallen kon dit geschieden volgens de extrapolatiemethode¹⁾. Een enkele maal moest de planimetermethode gebruikt worden²⁾.

¹⁾ J. A. Kok, Dissertatie Leiden 1935, blz. 37.

²⁾ id. blz. 30; W. H. Keesom en J. A. Kok, Comm. N^o. 219c, 1932; Proc. kon. Akad. Amsterdam 35, 294, 1932.

c. Daar bij de in dit proefschrift besproken experimenten dezelfde meetinstrumenten gebruikt werden als bij vroegere metingen, verwijzen we voor beschouwingen over de meetnauwkeurigheid naar het proefschrift van K o k (blz. 28). Bijzondere moeilijkheden deden zich voor in het overgangsgebied bij de metingen in een constant uitwendig veld. Deze zullen in het betreffende hoofdstuk besproken worden.

§ 5. *Metten van magneetvelden in het tinblok.*

Daar de loodmantel in de thermometerkern niet meer afschermd, was het noodig het magneetveld in het inwendige van het tinblok te kennen (cf. § 2). Hiertoe werd in de holte *H* tusschen de kernen (fig. 10) een bismuthdraadje aangebracht en de toeleidingsdraden door het kanaaltje *K* naar buiten gevoerd. Bismuth is bij lage temperaturen zeer veldgevoelig en kan dus goed voor het meten van magneetvelden gebruikt worden (cf. 14, blz. 10; 15; 20). Het bismuthdraadje moest nu vóór de proeven naar zijn veldgevoeligheid geealibreerd worden. Bij temperaturen onder het sprongpunt van tin ($3,71^{\circ}\text{K}$) kon in velden, lager dan de magnetische drempelwaarde van tin, van calibratie natuurlijk geen sprake zijn, daar het supergeleidende tin de inwendige holte dan volkomen voor veldinvloeden afschermd. Daarom werd de weerstand van het draadje in verschillende magneetvelden bepaald bij 4,2, 4,0 en $3,8^{\circ}\text{K}$. Bij deze temperaturen bleek de veldafhankelijkheid hetzelfde verloop te hebben. Daar de temperatuurcoëfficiënt van bismuth in het heliumgebied ongeveer nul is, achtten we extrapolatie van de calibratiegegevens naar lagere temperaturen voldoende betrouwbaar. Dit vertrouwen werd gesteund door het feit, dat b.v. bij 3°K de weerstand van den draad in een veld, hooger dan de drempelwaarde van tin, klopte met de geëxtrapoleerde waarde voor hetzelfde veld.

§ 6. *Solenóide.*

Bij de meeste metingen, die in dit proefschrift besproken worden, bevond het metaalblok zich in een uitwendig magneetveld. Om de verschijnselen zoo eenvoudig mogelijk te doen zijn en voor een gemakkelijke interpretatie der resultaten, was het noodig dit veld zoo goed mogelijk homogeen te maken. Werde het tinblok in het midden der bestaande solenóide opgesteld, dan was de veldsterkte aan de toppen van het blok reeds $2\frac{1}{2}\%$ lager dan de veldsterkte in het midden der ellipsoïde. Het was dus gewenscht aan de solenóide zoodanige veranderingen aan te brengen, dat de afname van de veldsterkte voor punten op de as over een lengte minstens gelijk aan die van het gebruikte tinblok (i. e. 17,5 cm) zoo klein mogelijk zou zijn.

In de literatuur vindt men uitgewerkte methodes om het veld van een solenoïde homogeen te maken¹⁾. Men tracht dit te bereiken met hulpspoelen, die op verschillende wijzen aan den bestaanden klos kunnen worden aangebracht. In ons geval was echter geen van deze methodes te gebruiken, daar de plaatsruimte bij den cryostaat niet toeliet den diameter of de lengte van de solenoïde veel grooter te maken. We gingen daarom de mogelijkheid onderzoeken om met behulp van één laag windingen, op de juiste plaats aangebracht, het veld goed homogeen te maken. Als eisch werd gesteld, dat de afwijkingen van het magneetveld op de as der solenoïde over een lengte van twintig cm niet grooter zouden zijn dan 0,1 %.

We beschouwen twee klossen van één laag windingen, met gemeenschappelijke as. Hun lengte zij l , en hun straal r (gelijk aan den uitwendigen straal van de groote solenoïde). Door beide loopt eenzelfde stroom i amp. in dezelfde richting. Dan wordt de veldsterkte in een punt P op de as, dat van de buitenste uiteinden van beide klossen een afstand heeft van resp. s_1 en s_2 gevonden met behulp van de formule:

$$H_p = 0,2 \pi n i \left[\frac{s_1}{\sqrt{r^2 + s_1^2}} + \frac{s_2}{\sqrt{r^2 + s_2^2}} - \frac{s_1 - l}{\sqrt{r^2 + (s_1 - l)^2}} - \frac{s_2 - l}{\sqrt{r^2 + (s_2 - l)^2}} \right].$$

Met deze formule werd nu voor verschillende lengten en afstanden der hulpspoelen de veldsterkte berekend voor punten op de as, gelegen op 3, 5 en 9 cm uit het midden, en in grafieken uitgezet. Met behulp van deze grafieken was het nu vrij gemakkelijk de lengte en de onderlinge afstand der hulpspoelen zóó te bepalen, dat de veldsterkte van hoofdklos plus hulpspoelen in de genoemde punten precies gelijk was aan die in het midden der as. De afwijkingen zouden dan in de andere punten van dit gebied zeker zeer klein zijn, zooals de latere calibratie ook inderdaad aantoonde. Aan de gestelde eischen werd het beste voldaan door een laag windingen aan weerszijden op de klos gewikkeld op een afstand van 4,4 cm van de uiteinden en ter lengte van 8 cm, hetgeen neerkwam op twintig windingen van hetzelfde draad, waarmee de solenoïde gewikkeld was. (De lengte van deze was 46 cm, bij een uitwendigen diameter van 18 cm. Ze was in vier lagen bewikkeld.) Fig. 12 geeft schematisch de doorsnede van de solenoïde na het aanbrenge van der hulpwindingen.

In fig. 13 wordt de veldsterkte aangegeven op punten van de as, als functie van den afstand uit het midden. I geeft de calibratie-kromme van de oorspronkelijke solenoïde. Het maximale veld in het midden der solenoïde is hierbij als 100 genomen. II geeft in dezelfde schaal het berekende veld van de hulpspoelen en III het

¹⁾ A. Bestelmeyer, *Physik. Zs.*, 12, 1107, 1911.

A. Bühl und F. Coeterier, *Physik. Zs.*, 33, 773, 1932; 33, 904, 1932.

berekende totale veld. De calibratie van het magneetveld na de verandering toonde aan, dat de afwijkingen over een afstand van ongeveer twintig cm niet grootter waren dan 0,1 %, zoodat aan den gestelden eisch goed was voldaan.

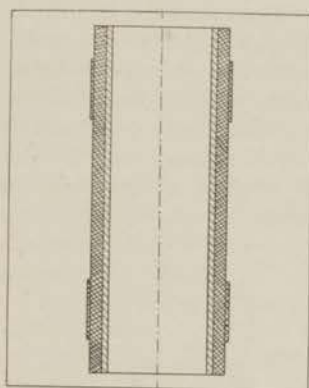


Fig. 12.

Solenöide met hulpwindingen.

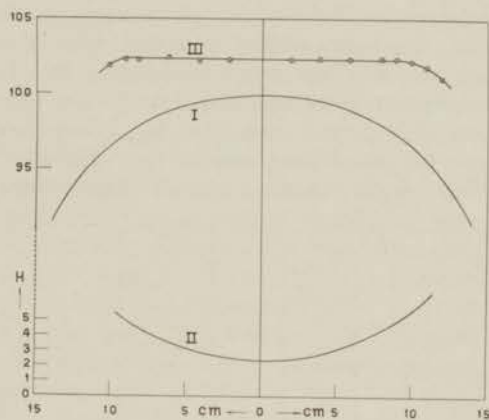


Fig. 13.

- I veld van de oorspronkelijke solenöide.
 II veld van de hulpwindingen.
 III veld van solenöide met hulpwindingen.
 ○ calibratiepunten.

§ 7. Continu regelbare weerstand.

Voor de experimenten, die in hoofdstuk V zullen besproken worden, was het noodig den magneetstroom continu op te voeren. In principe kon dit gebeuren door een glijcontact te verschuiven over een band van weerstandsmateriaal. Een totale weerstand van ruim 1 ohm bij een stroomsterkte van 10 à 15 ampères was voor ons doel voldoende. Wegens den kleinen temperatuurcoëfficiënt viel de keuze op constantaanband. Dit werd uitgewalst tot een dikte van 0,3 mm en in strooken geknipt van 5 mm breedte. 4 m van dit band waren noodig voor een weerstand van 1,2 ohm. De moeilijkheid, om een band van deze lengte in een bruikbaar apparaat onder te brengen, werd opgelost door acht strooken te nemen van 50 cm lengte en deze twee aan twee met elkaar en door middel van glijcontacten te verbinden, zooals in fig. 14 schematisch is aangegeven. Door deze glijcontacten (1—4) nu tegelijk ten opzichte van de banden te bewegen kan de weerstand van nul tot den totalen weerstand gevarieerd worden.

De technische uitvoering geschiedde als volgt: Vier vierkante staven *S* (fig. 15) werden aan twee zijden van gleuven voorzien, waarin de constantaanbanden pasten, en in een grond- en boven-

plaat vastgezet. Daar emailleren van de staven geen betrouwbare isolatie gaf, werd in de groeven een onderlaag van fiber *F* gelegd. De weerstandsbanden *C* werden aan één uiteinde vastgeschroefd en aan het bovineinde door middel van een schroef in de bovenplaat gespannen. De borstels *B* van phosphorbrons werden op een isoleerende fiberlaag en deze weer op de vierkante moer *M* bevestigd, die door middel van een schroef zonder eind *A* op en neer kan worden bewogen. Op deze schroef werd aan den bovenkant een in tien deelen verdeelde koperen plaat gemonteerd, welke voorzien is van een nok, die bij iedere omwenteling een tandwieletje over één tand doet opschuiven. Dit tandwieletje draagt een tweede schijf, die het aantal omwentelingen van de schroef aangeeft. Het

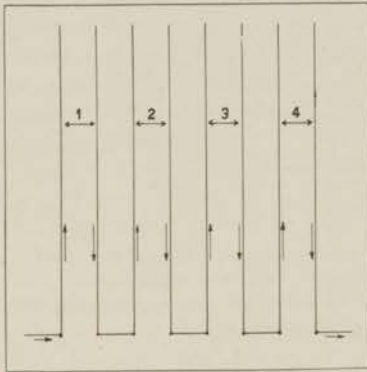


Fig. 14.

Principe-schema van den weerstand.

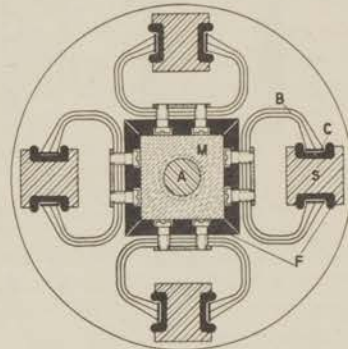


Fig. 15.

Doorsnede van den weerstand.

geheel is in een bak met olie geplaatst. In het deksel werd een opening uitgespaard, waardoor men den stand der beide schijven (aantal omwentelingen en tiende deelen van een omwenteling) kan aflezen. Het is wenschelijk de aansluitingen en onderlinge verbindingen der constantaanstrooken zóó te maken, dat het deel van den weerstand onder de glijcontacten „instaat”. De olie wordt dan van onder verwarmd en stijgt vanzelf omhoog, waardoor de koeling intensiever wordt. Ook is het mogelijk de olie extra te koelen door er een buis met stroomend water doorheen te leiden. Naderhand werd volgens hetzelfde principe een weerstand geconstrueerd met extra-waterkoeling, welke voor veel hogere stroomsterkten geschikt is.

§ 8. *Vorm van het blok en berekening van de magnetische constanten.*

Bij de vroegere calorische metingen aan supergeleiders werd steeds een blok gebruikt van cylindrischen vorm. Bij zulk een blok

is het vrijwel ondoenlijk bij een gegeven uitwendig veld een berekening te maken over de veldsterkten aan de oppervlakte van het blok, wanneer dit in den supergeleidenden toestand is. Bij verhooging van het uitwendig veld zal aan de uiteinden van den cylinder veel eerder de kritische waarde bereikt worden dan bij de rest van het blok. De verstoring zal dus plaats hebben in een vrij groot veldinterval, of over een groot temperatuurgebied.

Om dit verstoringinterval zoo klein mogelijk te maken en om in staat te zijn nauwkeurig de sterkte van het uitwendig magneetveld aan de oppervlakte van het blok te berekenen, werd besloten voor de nieuwe metingen het metaal te brengen in den vorm van een rotatie-ellipsoïde. In verband met de gewenschte hoeveelheid metaal en de beschikbare ruimte in den cryostaat werd een verhouding van de assen gekozen van 5:1. De lange as werd 17,5 cm, de korte as 3,5 cm.

Voor de berekening van de magnetische eigenschappen van dit blok zullen we eerst het algemeene geval beschouwen. We denken ons een ellipsoïde met een permeabiliteit μ_1 geplaatst in een ruimte met permeabiliteit μ_0 , waarin vóór die plaatsing een homogeen magneetveld aanwezig was met sterkte H_0 . Het veld in de ellipsoïde noemen we H . Dan geldt voor de veldcomponenten in de x -richting de volgende vergelijking:

$$H_x = H_{0x} \frac{1}{1 + \frac{\mu_1 - \mu_0}{2\pi\mu_0} A} \quad (3.1)$$

waarbij
$$A = \pi \int_0^{\infty} \frac{ds}{(a^2 + s) D(s)} \quad (3.2)$$

en
$$D(s) = \sqrt{\left(1 + \frac{s}{a^2}\right) \left(1 + \frac{s}{b^2}\right) \left(1 + \frac{s}{c^2}\right)}. \quad (3.3)$$

Voor de y - en z -componenten vinden we analoge vergelijkingen. Valt de richting van de lange as samen met de richting van het uitwendig magneetveld, m.a.w. is de ellipsoïde geplaatst in een longitudinaal magneetveld, dan zijn de y - en z -componenten nul, en geldt $H_x = H$.

Een supergeleidend lichaam kunnen we, zolang het in dien toestand is, volgens hoofdstuk II § 1 beschouwen als een diamagnetisch lichaam met een permeabiliteit $\mu_1 = 0$. Daar in de lucht $\mu_0 = 1$, wordt formule (3.1) voor ons geval:

$$H = \alpha H_0, \quad (3.4)$$

waarin
$$\alpha = \frac{2\pi}{2\pi - A}. \quad (3.5)$$

¹⁾ Cf. Riemann-Webers Differentialgleichungen der Physik II, Braunschweig 1927, blz. 357.

Hebben we te doen met een rotatie-ellipsoïde (lange as $2a$, en $b = c$), dan wordt (3.2):

$$A = -\frac{2\pi b^2}{a^2 - b^2} + \frac{\pi a b^2}{(a^2 - b^2)^{\frac{3}{2}}} \ln \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{a - \sqrt{a^2 - b^2}}. \quad (3.6)$$

Deze formule geldt alleen als $a > b$. Noemen we de verhouding van de lange tot de korte as p (dus $\frac{a}{b} = p$), dan gaat (3.6) over in:

$$A = -\frac{2\pi}{p^2 - 1} + \frac{\pi p}{(p^2 - 1)^{\frac{3}{2}}} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}}. \quad (3.7)$$

Voor $p = 5$ vinden we nu $A = 0,352$ en dus volgens (3.5):

$$\alpha = 1,059 \quad \text{en} \quad k = \frac{1}{\alpha} = 0,944. \quad (3.8)$$

We kunnen nu ook onmiddellijk den demagnetisatiefactor ε bepalen. Vergelijken we n.l. (3.5) met (2.6), dan zien we, dat

$$\varepsilon = 2A = 0,704^1). \quad (3.9)$$

Uit (3.8) in verband met (2.10) volgt, dat in den supergeleidenden toestand het veld aan den aequator van het blok 1,059 maal zoo sterk is als het aangelegde veld.

Er zijn punten aan de oppervlakte van een supergeleidende ellipsoïde in een longitudinaal veld, waar de veldsterkte gelijk is aan die van het aangelegde veld, n.l. in die punten, waar, zooals uit (2.9) en (3.4) volgt, $\alpha \cos \varphi = 1$, of voor ons geval, waar

$$\cos \varphi = \frac{1}{1,059}. \quad (3.10)$$

Deze punten zijn gelegen op twee cirkels in vlakken loodrecht op de as, dicht bij de toppen der ellipsoïde. We hebben deze plaats gekozen voor het aanbrengen van den thermometerdraad bij het massieve blok, zooals in hoofdstuk V wordt beschreven.

¹⁾ Voor een bol geldt: $\alpha = 1,5$ en $\varepsilon = \frac{4\pi}{3}$.

HOOFDSTUK IV.

Latente warmte van tin bij den overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand in een constant magneetveld ¹⁾.

§ 1. Inleiding.

a. Zooals reeds in het eerste hoofdstuk werd gezegd, was tot voor enkele jaren alleen van thallium de overgangswarmte gemeten (36; 37), en dan nog, terwijl de experimenteele voorwaarden verre van ideaal waren. Het was dus gewenscht soortgelijke metingen te verrichten bij een anderen supergeleider. Voor dit onderzoek viel de keuze op tin, wegens zijn gunstig gelegen sprongpunt en omdat men op theoretische gronden kon verwachten, dat bij tin de overgangswarmte, zoowel in absolute waarde als ten opzichte van de specifieke warmte grooter zou zijn dan bij thallium en dus nauwkeuriger te meten.

Voor de uitvoering der proeven werden verschillende verbeteringen beraamd. Wat dientengevolge aan methode, vorm van het blok en hulpmiddelen werd gewijzigd, is in hoofdstuk III behandeld, waarnaar we dus kunnen verwijzen. Voor deze proeven in constant uitwendig veld werd het ellipsoïdaal blok gebruikt met de twee kernen (hoofdstuk III, § 1) en voorzien van een bismuthdraadje om het magneetveld in het inwendige van het blok te meten. Het blok was in vacuum gesmolten uit tin „Kahlbaum“, „zur Analyse“. Het gewicht was 744,47 gram, hetgeen neerkomt op 6,272 mol. De assenverhouding was 5:1 (lange as 17,5 cm, korte as 3,5 cm), zoodat in den supergeleidenden toestand het veld aan den aequator 1,059 maal zoo hoog was als het aangelegde magneetveld (hoofdstuk III, § 8). Men kan dus verwachten, dat bij temperatuurverhooging in een magneetveld H_0 de omzetting zal beginnen bij die temperatuur T_1 , waarbij een kritisch magneetveld behoort, dat 1,059 H_0 bedraagt en zal afgelopen zijn bij die temperatuur T_2 , waarvoor $H_k(T_2) = H_0$. In § 6 zullen we zien, dat de resultaten heel goed met de verwachtingen kloppen.

b. Daar bij zulk een blok de overgang ($s \rightarrow n$) _{H_0} niet bij één

¹⁾ De belangrijkste resultaten van deze metingen werden reeds vroeger gepubliceerd (39).

bepaalde temperatuur plaats heeft, maar in een zeker temperatuurgebied ($T_1 \rightarrow T_2$), zal de overgangswarmte ook over het geheele gebied geleidelijk worden opgenomen. Voeren we bij deze temperaturen energie toe, dan dient een gedeelte van deze energie om den overgang te bewerken en de rest voor temperatuurverhoging van het blok. Het is dus, of de warmtecapaciteit van het blok plotseling veel grooter is dan te voren, m.a.w. er is een anomalie in de specifieke warmte. Zet men de S. W. van het metaal, gemeten in een constant uitwendig magneetveld, in een grafiek uit als functie van de temperatuur, dan krijgt men in het temperatuurgebied van overgang een piek. De oppervlakte van deze piek is een maat voor de overgangswarmte (zie § 4 en hoofdstuk II, § 4).

c. Voor de eerste experimenten in een constant magneetveld, die hier verder niet besproken worden, maakten we gebruik van een solenoïde, waarvan het veld over de lengte van het blok niet homogeen was. De afwijking aan de toppen van het blok bedroeg ongeveer $2\frac{1}{2}\%$ van het totale veld. Hierdoor kon de verstoring van de supergeleiding aan de toppen eerst bij hogere temperatuur beginnen, zoodat het overgangsgebied breder werd. Door hulpwindingen aan te brengen (cf. hoofdstuk III, § 6) werd de solenoïde nu zóó verbeterd, dat de afwijkingen van de homogeniteit over een afstand van 20 cm niet grooter waren dan 0,1%. Met deze klos werden verder alle metingen uitgevoerd. Het overgangsgebied bleek nu inderdaad kleiner te zijn dan bij de vroegere metingen.

d. Bij de experimenten werd gezorgd, dat temperatuur en uitwendig veld zóó veranderd werden, als noodig was, om den theoretischen kringloop van Gorter (zie hoofdstukken I en II) zoo goed mogelijk te verwezenlijken. Steeds werd het blok afgekoeld tot een temperatuur onder het normale sprongpunt, dan de calorimeter vacuumpompt en vervolgens een magneetveld aangezet, lager dan de drempelwaarde bij die temperatuur. In dit constant magneetveld werden dan bij opwarming de calorische metingen verricht.

§ 2. Berekening van temperatuur en temperatuurstijging.

Voor de inrichting der thermometerkern en de methode der temperatuurmeting verwijzen we naar hoofdstuk III, § 2. Vóór iedere serie metingen werd de thermometer gecalibreerd in dezelfde omstandigheden, als tijdens de experimenten zouden aanwezig zijn. In het temperatuurgebied, waar het heele blok in den s- of in den n-toestand was, gaf deze calibratie geen moeilijkheid, wel echter in het overgangsgebied. Zoodra de verstoring van de supergeleiding was begonnen, begon ook het magneetveld in het tinblok binnen te dringen, zooals bleek uit de weerstandstoename van het bismuth-

draadje in de holte van het blok. Dit binnendringen bleef tijdens den duur van een calibratie aanhouden, zoodat voor den weerstand van den phosphorbronsdraad slechts een grof gemiddelde kon bepaald worden. In de tweede helft van het overgangsgebied was het veld in de holte nagenoeg gelijk aan het uitwendig veld en bleef dan vrijwel constant. We komen hierop in § 7 nader terug.

Het binnendringen van het magneetveld bleek afhankelijk te zijn van de wijze van opwarming. Daar deze tijdens de calorische experimenten geheel anders was dan bij de calibraties, waren deze voor het overgangsgebied van geen waarde en moesten de temperaturen en de temperatuurstijging op andere wijze bepaald worden. Tijdens de calorische metingen werden nu om de tien seconden tegelijk de weerstanden van den phosphorbronsdraad en van den bismuthdraad in de holte gemeten, waarbij werd aangenomen, dat het magneetveld in de thermometerkern gelijk zou zijn aan het veld ter plaatse van het bismuthdraadje. Deze aanname was ten volle verantwoord op grond van de gegevens van bovengenoemde calibraties.

Voor het berekenen van de temperatuurstijging werden de galvanometeraflezingen, zooals gewoonlijk, naar het midden van den stooktijd geëxtrapoleerd (extrapolatie-methode, hoofdstuk III, § 4 b) en de overeenkomstige weerstanden berekend. Eveneens werden de afgelezen waarden van den bismuthdraad naar het midden van den stooktijd geëxtrapoleerd en hieruit de corresponderende magneetvelden berekend. Daar de veldafhankelijkheid van den phosphorbronsdraad uit afzonderlijke metingen bekend was, konden de berekende weerstanden voor veld nul gecorrigeerd worden. Deze gecorrigeerde waarden van den thermometerweerstand werden dan op de gewone wijze gebruikt voor de berekening van de temperatuur en de temperatuurstijging.

§ 3. Resultaten.

a. De tabellen I—III en de figuren 16—18 geven de waarden voor de warmtecapaciteit van het heele blok, met inbegrip van de kernen. Daar het de bedoeling was alleen de overgangswarmte te bepalen, was het niet noodig de warmtecapaciteit van de kernen afzonderlijk te kennen. Voor het overgangsgebied worden de gemeten waarden in de figuren voorgesteld als streepjes, die zich uitstrekken over een temperatuurinterval, gelijk aan de gemeten temperatuurstijging. De oppervlakte van de zoo gevormde rechthoekjes ($C \times \Delta T$) stelt dus precies de warmtehoeveelheid voor, die bij de experimenten werd toegevoerd.

b. Serie I. Metingen in een magneetveld van 49,5 gauss.

De resultaten zijn ondergebracht in tabel I en de metingen in de buurt van het overgangsgebied zijn voorgesteld in fig. 16. Het begin van den overgang was bij deze serie metingen niet door een experiment bekend, wel uit een andere serie in hetzelfde magneetveld, waarvan enkele metingen zijn toegevoegd (aangegeven als \times). De vorm van de kromme in het overgangsgebied is hier niet nauwkeurig bekend wegens het kleine aantal metingen.

TABEL I.

Warmtecapaciteit van het tinblok in een magneetveld van 49,5 gauss.
26 November 1935.

No.	Temperatuur °K	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur- stijging graad	Totale warmte- capaciteit cal/graad
1	3,113	0,0005548	0,01748	0,03174
2	3,160	3686	1125	3276
3	3,176	3343	0994	3363
4	3,246	3603	1014	3553
5	3,270	5665	1556	3641
6	3,280	5665	1562	3626
7	3,346	3772	0418	9024
8	3,348	6687	0390	0,1715
9	3,357	6687	0392	1706
10	3,365	10604	0539	1993
11	3,371	6806	0536	1268
12	3,386	2268	0691	0,03283
13	3,411	3686	1258	2930
14	3,437	3691	1259	2931
15	3,465	3687	1240	2973
16	3,602	5756	1772	3249
17	3,694	5756	1609	3578

c. Serie II. Metingen in een magneetveld van 99,0 gauss.
(Tabel II, fig. 17).

De opwarmingskromme, die behoorde bij het experiment, waarin

TABEL II.

Warmtecapaciteit van het tinblok in een magneetveld van 99,0 gauss.
18 October 1935.

No.	Tempe- ratuur °K	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur- stijging graad	Totale warmte- capaciteit cal/graad
1	2,822	0,0003831	0,01614	0,02374
2	2,849	3711	1543	2405
3	2,905	3841	1429	2601
4	2,924	3841	1460	2631
5	2,950	3701	0802	4615
6	2,960	3716	0355	0,1047
7	2,964	3716	0335	1109
8	2,971	6552	0496	1321
9	2,976	6542	0453	1444
10	2,982	16981	0765	2220
11	2,990	16985	0939	1809
12	3,001	16977	1081	1570
13	3,022	11321	3352	0,03377
14	3,042	3734	1609	2321
15	3,058	3724	1631	2283
16	3,073	3724	1583	2352
17	3,094	3716	1625	2287
18	3,108	3717	1614	2303
19	3,122	3717	1585	2345
20	3,154	3717	1528	2433
21	3,177	3717	1543	2409
22	3,205	3717	1536	2420
23	3,223	3720	1414	2631
24	3,441	3725	1188	3136

de overgang begon, vertoonde een scherpen knik. Dit wijst er op, dat de verstoring zeer abrupt begint en dat er een discontinuïteit is in de specifieke warmte (cf. sub *e*). We berekenden de schijnbare warmtecapaciteit voor de twee deelen van de stookperiode afzonderlijk. De eerste waarde bleek precies op de C_s -kromme te liggen. Hetzelfde werd gedaan voor het experiment, waarin de

overgang beëindigd werd. Hiervoor werden, naar den vorm van de opwarmingskromme, vier verschillende waarden van de warmtecapaciteit berekend (zie fig. 17). Het verloop van de kromme kon zoo nauwkeuriger worden bepaald.

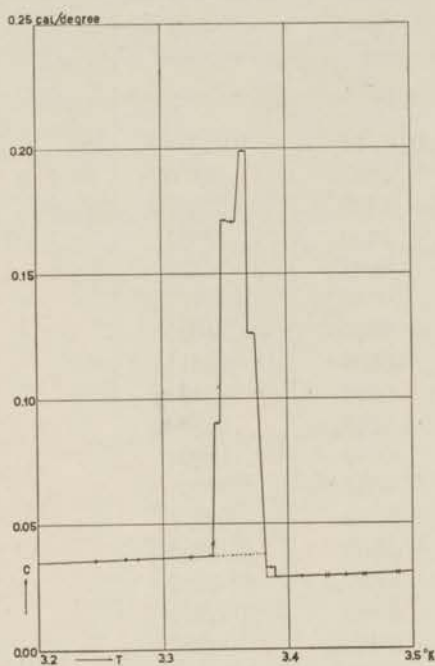


Fig. 16.

Warmtecapaciteit van het tinblok
in een magneetveld van 49,5 gauss.

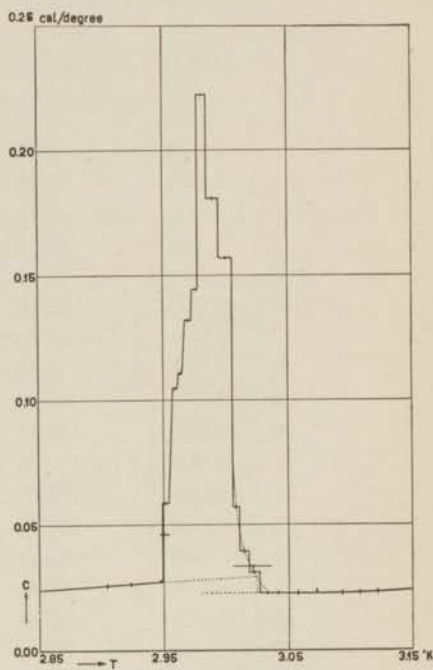


Fig. 17.

Warmtecapaciteit van het tinblok
in een magneetveld van 99,0 gauss.

d. Serie III. Metingen in een magneetveld van 138,6 gauss.
(Tabel III, fig. 18).

Het begin van de overgangskromme is ook hier weer nader bepaald, door uit het experiment, waarin de verstoring begon, twee waarden van de warmtecapaciteit te berekenen. Daar de meeste temperatuurintervallen, waarover de metingen zich uitstrekten, elkaar gedeeltelijk bedekken, was het niet mogelijk voor het maken van de C_{ov} , T -grafiek dezelfde methode als bij de vorige series te gebruiken. Daarom werd voor deze serie door de gemeten punten

TABEL III.

Warmtecapaciteit van het tinblok in een magneetveld van 138,6 gauss.
19 November 1935.

No.	Temperatuur °K	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur- stijging graad	Totale warmte- capaciteit cal/graad
1	2,203	0,0003699	0,02863	0,01292
2	2,299	3515	2476	1420
3	2,302	4270	2982	1432
4	2,355	3558	2406	1479
5	2,515	3511	1965	1787
6	2,572	3703	1896	1953
7	2,596	3708	1796	2065
8	2,606	3708	1556	2378
9	2,617	3697	1005	3678
10	2,623	3697	0604	6121
11	2,627	3697	0538	6872
12	2,631	3530	0435	8115
13	2,632	3530	0390	9051
14	2,636	3658	0441	8294
15	2,639	5457	0539	0,1012
16	2,642	3638	0341	1067
17	2,648	10533	0881	1196
18	2,650	3511	0341	1030
19	2,656	3713	0258	1439
20	2,659	6658	0562	1185
21	2,663	6574	0521	1262
22	2,667	6765	0548	1235
23	2,671	6765	0532	1272
24	2,674	6547	0504	1299
25	2,678	6845	0613	1117
26	2,682	6848	0546	1254
27	2,684	6852	0531	1290
28	2,685	14284	1131	1263
29	2,694	11904	1270	0,09373
30	2,703	3568	1008	3540
31	2,713	3700	1588	2330
32	2,731	3471	1800	1928
33	2,751	3525	1939	1818
34	2,775	3701	2044	1811
35	2,797	3703	2032	1822
36	2,827	3543	1921	1844
37	2,991	5423	2612	2076

een gladde kromme getrokken. Dit heeft daarenboven het voordeel, dat we nu een gemiddelde krijgen van de gemeten waarden, wat in dit geval te meer wenschelijk is, omdat de meetnauwkeurigheid, vooral in het eerste gedeelte van het overgangsgebied, door de verwickelingen met den phosphorbronsthermometer (zie § 2) niet erg groot was.

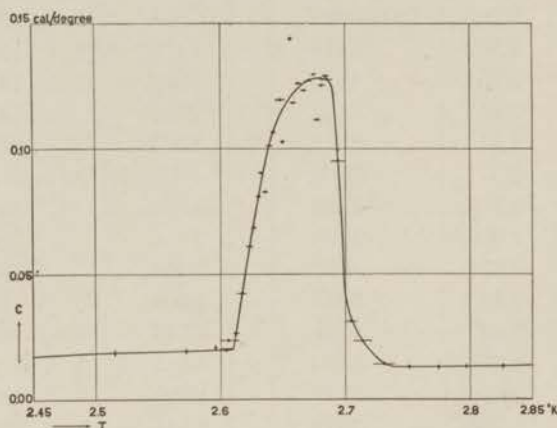


Fig. 18.

Warmtecapaciteit van het tinblok in een magneetveld van 138,6 gauss.

e. In fig. 19 zijn de metingen van de drie series nog eens volledig voorgesteld, benevens enkele meetpunten, afkomstig van een aantal proeven met hetzelfde blok zonder magneetveld, welke hier verder niet besproken worden.

Het blijkt, dat de gemeten waarden voor de warmtecapaciteit in den supergeleidenden toestand nauwkeurig op dezelfde kromme liggen. Voor de metingen in het temperatuurgebied, waarbij het blok, na het passeeren van het gebied van overgang, in den normalen toestand is, geldt waarschijnlijk hetzelfde, ofschoon uit de metingen een klein verschil voor de verschillende magneetvelden te zien is. Het is echter niet zeker, of deze afwijkingen reëel zijn. Iets dergelijks werd gevonden bij de metingen aan thallium door Keesom en Kok (36). Na het passeeren van het overgangsgebied was de warmtecapaciteit iets lager dan overeenkwam met den normalen toestand. Zij meenden de verklaring te moeten

zoeken in het vrijkomen der energie van het laatste restje der persisterende stroomen. Uit andere metingen (cf. hoofdstuk VII, § 4 f) weten we, dat de specifieke warmte in den n-toestand onafhankelijk is van het magneetveld.

In fig. 19 geeft de gestreepte kromme het verloop aan, zoals het zou moeten zijn volgens de theoretische beschouwingen van

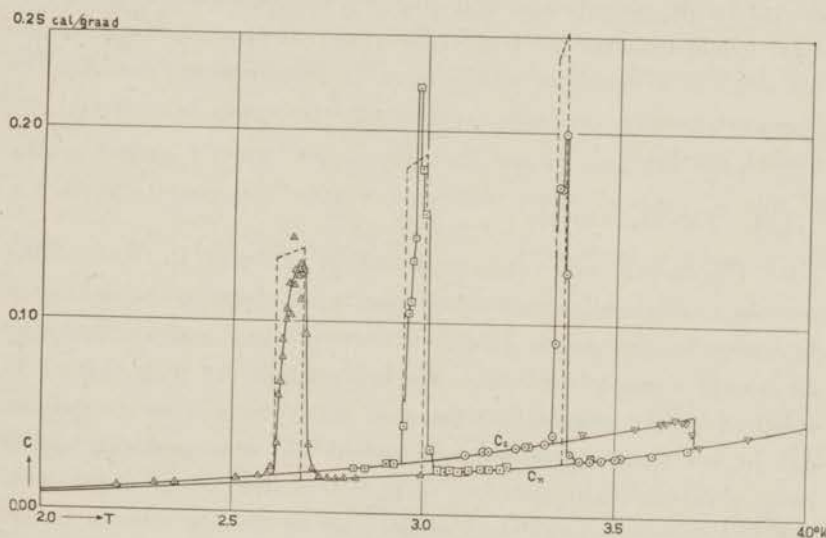


Fig. 19.

Warmtecapaciteit van het tinblok in verschillende magneetvelden.

- | | | | |
|---|---------------------------|---|----------------------------|
| ▽ | 0 gauss, 5 Apr. 1935. | □ | 99,0 gauss, 18 Oct. 1936. |
| ○ | 49,5 gauss, 26 Nov. 1935. | △ | 138,6 gauss, 19 Nov. 1936. |

----- Waarde van C_{ov} berekend volgens formule (2.47).

hoofdstuk II, § 4 f. Ofschoon de experimenten niet geheel met de resultaten der theorie kloppen, kan er toch van een globale overeenstemming gesproken worden. Zoo komen de oppervlakten der corresponderende pieken goed met elkaar overeen. Bij het begin en einde van de resp. overgangsgebieden zijn er echter belangrijke afwijkingen. Wel werd er bij het begin der versterking een sprong in de warmtecapaciteit ontdekt (cf. sub c), maar veel kleiner dan de berekende waarde. Daarna neemt de warmtecapaciteit snel met de temperatuur toe tot een waarde, die met de berekende goed overeenkomt. Dat in het begin van het over-

gangsgebied de overeenstemming slecht is, kan niet verwonderen, als men bedenkt, dat de formule (2.14a), die voor de berekening van C_{ov} als uitgangspunt genomen werd, juist hier niet geldt (ef. hoofdstuk VI, § 1 b). Ook voor het einde van het overgangsgebied moeten we verschil krijgen, daar de gemeten eindtemperatuur steeds hooger ligt dan de berekende (ef. § 6). Hierdoor zal de val in de warmtecapaciteit niet bij één bepaalde temperatuur, maar geleidelijk over een temperatuurinterval plaats hebben. Nemen we deze te verwachten afwijkingen in aanmerking, dan kan de overeenstemming tusschen experiment en theorie bevredigend genoemd worden.

§ 4. *Latente warmte.*

a. Uit de gegevens van deze metingen kan men, in tegenstelling met de proeven bij constante temperatuur, alleen langs indirecten weg, met behulp van de grafieken der soortelijke warmte, iets over de latente warmte berekenen. We hebben hiervoor in hoofdstuk II enkele formules afgeleid. Gaat men uit van de veronderstelling, dat in het overgangsgebied supergeleidende en normale gebiedjes naast elkaar bestaan, dan kan men met (2.36) uit de oppervlakte der pieken een gemiddelde waarde voor de latente warmte in het betreffende overgangsgebied berekenen (r_m).

Zonder van deze veronderstelling gebruik te maken kan men te werk gaan volgens de formules (2.40) en (2.41), waaruit men de latente warmte vindt, behorend bij de begintemperatuur (r_{T_1}) en volgens (2.43) en (2.44), waaruit de omzettingwarmte voor de eindtemperatuur van het overgangsgebied kan bepaald worden (r_{T_2}). Daar de eindtemperatuur voor deze metingen niet goed gedefinieerd is (zie § 6), zullen we de laatste berekeningen achterwege laten. Wjl het gemeten overgangsgebied zich verder uitstrekt dan het theoretische (zie § 6), is het ook niet zeker, of de formules (2.40) en (2.41) wel precies geldig zijn.

b. Om uit de oppervlakte der pieken de juiste waarde te vinden, moeten deze nog gecorrigeerd worden vanwege de inwendige holte van het blok, die behalve de moeilijkheden met de temperatuur-bepaling, ook hier complicaties veroorzaakt. Noemen we V_1 het

volume van het tin en V_2 het volume van de inwendige holte. (Voor het gebruikte blok geldt: $V_1 = 100,35 \text{ cm}^3$ en $V_2 = 11,54 \text{ cm}^3$). De arbeid, door het uitwendige veld op het blok verricht, is onafhankelijk van de inwendige holte en vertegenwoordigt een energie

$$\frac{H_0^2 (V_1 + V_2)}{8 \pi k} \quad (\text{cf. hoofdstuk II, § 4 a}), \text{ die tijdens den over-}$$

gang naar den normalen toestand aan het blok wordt afgestaan.

Dit is $\frac{H_0^2 V_2}{8 \pi k}$ meer dan met het volume tin overeenkomt. De

warmtehoeveelheid, die bij den overgang is toegevoerd, is dus eenzelfde bedrag kleiner. De toegevoerde warmte-energie, zooals deze uit de grafieken der warmtecapaciteit wordt bepaald, is dus te klein en moet met het bedrag $\frac{H_0^2 V_2}{8 \pi k}$ vermeerderd worden om de juiste warmtehoeveelheid te krijgen, die met de gewichtshoeveelheid tin overeenkomt. Deze correcties werden steeds aangebracht.

c. In tabel IV zijn de waarden voor de latente warmte, die volgens de onder *a* genoemde methodes berekend zijn, samengebracht. De waarden zijn opgegeven voor een mol.

TABEL IV.

Latente warmte per mol bij den overgang in een constant magneetveld H_0 .

Serie	H_0 gauss	T_1 °K	T_m °K	r_m volgens (2.36) cal	r_{T_1} volgens (2.40) cal	r_{T_1} volgens (2.41) cal
I	49,5	3,34	3,36	$6,97 \cdot 10^{-4}$	$7,32 \cdot 10^{-4}$	$7,30 \cdot 10^{-4}$
II	99,0	2,95	2,98	11,38	11,72	11,75
III	138,6	2,61	2,66	12,34	12,32	12,23

De onderlinge overeenstemming is goed, ook tusschen de waarden van r_m en r_{T_1} . Dit wijst erop, dat de veronderstelling, dat in het overgangsg gebied supergeleidende en normale gebiedjes naast elkaar bestaan, niet in strijd is met de resultaten der experimenten.

d. Ten slotte zullen we nog de betrekking (2.33), die de uitdrukking is van de eerste hoofdwet, controleeren. Deze luidt voor ons geval (zie onder b):

$$\int_{T_1}^{T_2} (C_{ov} - C_s) dT + \frac{H_0^2}{8\pi k} (V_1 + V_2) = \int_{T_2}^{T_0} \Delta C dT. \quad (4.1)$$

De waarden van C hebben hier betrekking op het heele blok. De integralen werden met behulp van een planimeter uit de grafieken der warmtecapaciteit (fig. 16—18) berekend. De gegevens zijn te vinden in tabel V.

TABEL V.

Serie	H_0 gauss	$\int_{T_1}^{T_2} (C_{ov} - C_s) dT$ cal	$\frac{H_0^2}{8\pi k} (V_1 + V_2)$ cal	1e lid van (4.1) cal	$\int_{T_2}^{T_0} \Delta C dT$ cal
I	49,5	$41,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$44,5 \cdot 10^{-4}$	$46,3 \cdot 10^{-4}$
II	99,0	67,7	11,0	78,7	76,6
III	138,6	71,4	21,6	93,0	92,4

Uit de laatste twee kolommen is te zien, dat aan de betrekking (4.1) goed is voldaan.

§ 5. Omkeerbaarheid.

a. Als we zeggen, dat het overgangsproces omkeerbaar is, wordt bedoeld, dat er bij den overgang van den eenen in den anderen toestand geen irreversibele entropietoename optreedt (zie verder hoofdstuk VI, § 3).

Om voor deze wijze van overgang de omkeerbaarheid te controleeren, kunnen we te werk gaan volgens de verschillende methodes, die in hoofdstuk II, § 4 zijn uiteengezet. Deze contrôle bestaat dan in het toetsen van formules, welke alleen geldig zijn voor een omkeerbaar proces, b.v. (2.34) en (2.42).

b. Contrôle der omkeerbaarheid volgens de formule (2.34), die luidt:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{ov} - C_s}{T} dT = \int_{T_2}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT. \quad (4.2)$$

De gegevens van de verschillende metingen zijn samengebracht in tabel VI. De waarden hebben betrekking op het geheele tinblok.

TABEL VI.

Contrôle der omkeerbaarheid volgens (4.2).

Serie	$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{ov} - C_s}{T} dT$ cal/graad	$\int_{T_2}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT$ cal/graad	Vershil in %
I	0,00125	0,00139	- 10
II	228	226	+ 1,0
III	267	276	- 3,3

Nemen we in aanmerking, dat het verloop der C_{ov} -kromme voor de eerste serie door het kleine aantal meetpunten niet nauwkeurig bepaald is (cf. § 3 b), dan kunnen we uit de vergelijking van de tweede en derde kolom besluiten, dat de veronderstelling der omkeerbaarheid niet in strijd is met de feiten.

Houden we hier rekening met het feit, dat wegens de holte in het blok de toegevoerde warmte met een bedrag $\Delta Q = \frac{H_0^2 V_2}{8 \pi k}$ moet vermeerderd worden (cf. § 4 b), dan moet de eerste integraal vermeerderd worden met een bedrag $\frac{\Delta Q}{T_m}$, waarbij we voor T_m de gemiddelde temperatuur van het beschouwde overgangsgebied zullen nemen. We krijgen dan de waarde, die we voor een massief blok van hetzelfde volume zouden gevonden hebben. De uitdrukking van de tweede hoofdwet wordt dan:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{ov} - C_s}{T} dT + \frac{\Delta Q}{T_m} \leq \int_{T_2}^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT. \quad (4.3)$$

In het geval van omkeerbaarheid moet het gelijktteken gelden. De berekende waarden van de verschillende termen staan in tabel VII.

TABEL VII.
Contrôle der betrekking (4.3).

Serie	T_m °K	H_0 gauss	$\frac{H_0 V_2}{8\pi k} = \Delta Q$ cal	$\frac{\Delta Q}{T_m}$ cal/graad	1e lid van (4.3) cal/graad	2e lid van (4.3) cal/graad	Vershil in %
I	3,36	49,5	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$0,83 \cdot 10^{-5}$	$126 \cdot 10^{-5}$	$139 \cdot 10^{-5}$	- 9,3
II	2,98	99,0	11,4	3,83	232	226	+ 2,6
III	2,66	138,6	22,3	8,37	275	276	- 0,04

De waarden zijn weer opgegeven voor het geheele tinblok. De overeenstemming is nu nog beter en er is dus geen bepaalde aanwijzing, dat het overgangsproces onomkeerbaar zou zijn.

c. Contrôle der omkeerbaarheid volgens de formule (2.42), die voor ons geval luidt:

$$\int_{T_1}^{T_2} (C_{ov} - C_n) dT - \frac{1-k}{8\pi k} (V_1 + V_2) = T_1 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{ov} - C_n}{T} dT. \quad (4.4)$$

Vullen we de berekende waarden in, dan blijkt de overeenstemming voortreffelijk te zijn. In deze verificatie zit echter weinig bewijskracht, daar de tweede term der betrekking zeer klein is ten opzichte der andere en deze wegens het kleine temperatuurinterval slechts weinig kunnen verschillen. Daarom laten we de opgave in een tabel achterwege.

d. Ten slotte kan men volgens hoofdstuk II, § 4 e de omkeerbaarheid controleeren door de berekende waarden voor de latente warmte te vergelijken met de waarden, die men kan afleiden uit de drempelwaarde-krommen met de formule III, n.l.

$$r_T = - \frac{VTH_k}{4\pi} \frac{dH_k}{dT}$$

We zullen deze theoretische waarden aanduiden als $r(\text{th})$. Deze zijn met de waarden, die uit de experimenten berekend zijn en welke aan de tabel IV zijn ontleend, samengebracht in tabel VIII.

TABEL VIII.

Serie	T_m °K	r_{T_m} cal	$r_{T_m}(\text{th})$ cal	T_1 °K	$r_{T_1}(2.40)$ cal	$r_{T_1}(2.41)$ cal	$r_{J_1}(\text{th})$ cal
I	3,36	$6,97 \cdot 10^{-4}$	$7,15 \cdot 10^{-4}$	3,34	$7,32 \cdot 10^{-4}$	$7,30 \cdot 10^{-4}$	$7,50 \cdot 10^{-4}$
II	2,98	11,38	11,75	2,95	11,72	11,75	12,08
III	2,66	12,34	13,39	2,61	12,32	12,23	13,48

Vergelijkt men de corresponderende waarden, dan blijkt, dat ook nu de overeenstemming bevredigend is, vooral als men in aanmerking neemt, dat de berekening van r niet geheel zeker is (zie § 4 a).

e. We kunnen dus besluiten, dat de resultaten der experimenten goed te vereenigen zijn met de hypothese der omkeerbaarheid. De gevolgtrekkingen uit deze hypothese worden door de metingen met voldoende graad van nauwkeurigheid bevestigd. In hoofdstuk VI, § 3 komen we op de omkeerbaarheid nog nader terug.

§ 6. *Grootte van het overgangsgebied en wijze van overgang.*

a. Volgens het behandelde in hoofdstuk II, § 2 kunnen we verwachten, dat in een uitwendig veld H_0 de verstoring van de supergeleiding zal beginnen bij die temperatuur T_1 , waarvoor $H_k(T_1) = \alpha H_0$ en eindigen bij een temperatuur T_2 , waarvoor $H_k(T_2) = H_0$. Bij het gebruikte blok is $\alpha = 1,059$ (ef. hoofdstuk III, § 8). De temperaturen T_1 en T_2 werden berekend met behulp van de drempelwaardekromme, zooals ze uit recente metingen in het Leidsehe laboratorium werd bepaald (18). Tabel IX geeft deze berekende temperaturen, benevens die, welke uit de metingen voor begin en einde van het overgangsgebied werden gevonden. De

overeenstemming is voor de begintemperaturen voortreffelijk ¹⁾. Het begin van de verstoring is altijd zeer abrupt (cf. § 3 c) en dus tamelijk scherp te bepalen. Het einde is minder scherp begrensd.

TABEL IX.

Overgangsgebied van tin.

Serie	Uitwendig veld gauss	Temperaturen °K				Overgangsgebied graad	
		gemeten		berekend		gemeten	berekend
		T_1	T_2	T_1	T_2		
I	49,5	3,34	3,38	3,345	3,37	0,04	0,025
II	99,0	2,95	3,02	2,95	3,00	0,07	0,05
III	138,6	2,61	2,71	2,61	2,685	0,10	0,075

b. Het temperatuurgebied, waarin de overgang plaats had, is voor iedere serie metingen ongeveer 0,02 graad grooter dan de berekende waarde. In fig. 20 hebben we als functie van de temperatuur uitgezet het breukdeel x van het blok, dat in den normalen toestand is overgegaan in een veld van 99,0 gauss. Dit breukdeel werd berekend met de formule (2.37).

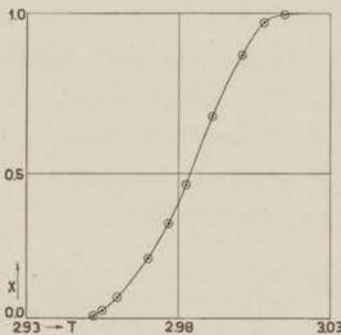


Fig. 20.

Overgang van den supergeleiden naar den normalen toestand met stijgende temperatuur.

Uit fig. 20 is af te leiden, dat na passeeren van het overgangsgebied reeds 86 % van het blok naar den n-toestand is overgegaan. De overgang van het resteerende klein gedeelte is vertraagd.

Voor een mogelijke verklaring hiervan verwijzen we naar hoofdstuk VI, § 1 c en § 2.

¹⁾ In fig. 24 van hoofdstuk V zijn voor ieder van deze series metingen de waargenomen begintemperatuur en de hieruit berekende eindtemperatuur als \square aangegeven. De punten liggen precies op de beide krommen.

c. Vergelijkt men de wijze van overgang van dit tinblok met de resultaten van de metingen van Keesom en Kok (37; 43, blz. 87) bij een cylindrisch thalliumblok, dan blijkt, dat het overgangsgebied nu aanmerkelijk kleiner is en dat de omzetting in het begin nu veel vlugger gaat. Zoo was bij thallium in het midden van het temperatuurgebied van overgang nauwelijks meer dan $\frac{1}{8}$ deel van het blok omgezet. De verwachtingen, die we op dit punt hadden van een ellipsoïdaal blok (ef. hoofdstuk III, § 8) werden dus door de experimenten ten volle vervuld.

§ 7. *Het binnendringen van het magneetveld in het overgangsgebied.*

Reeds in § 2 maakten we melding van de moeilijkheden, die we ondervonden bij de calibratie van den phosphorbrons-thermometer

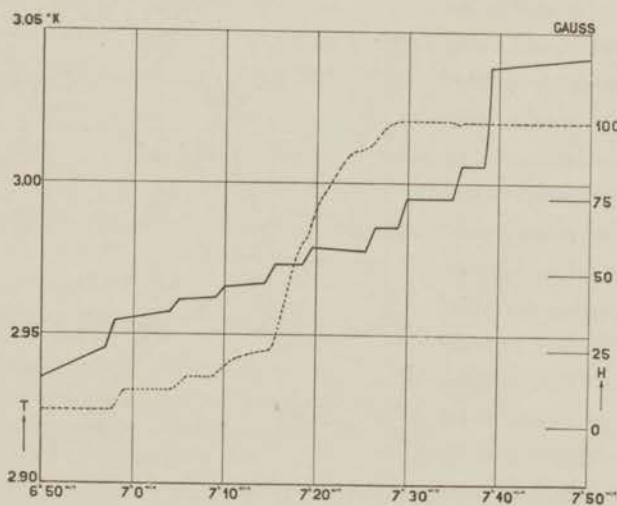


Fig. 21.

Binnendringen van het magneetveld in het tinblok bij verhooging der temperatuur.

————— temperatuur.

----- magneetveld.

in het overgangsgebied, ten gevolge van het geleidelijk binnendringen van het magneetveld in de holte van het blok.

Tijdens de calorische metingen werd gelijktijdig met het temperatuurverloop ook de verandering van het magneetveld in de holte

waargenomen met behulp van een bismuthdraadje (cf. hoofdstuk III, § 5). Daar de holte in het blok den vorm heeft van een lang kanaaltje in de richting van het uitwendig veld, wordt op deze wijze werkelijk het inwendig veld gemeten. Fig. 21 geeft een illustratie van het gelijktijdig verloop van temperatuur en magneetveld, zooals dit werd waargenomen in de tweede serie metingen. De steile gedeelten in de temperatuurkromme geven de opwarmingen gedurende een stooktijd. De temperatuurveranderingen tusschen twee stookperiodes zijn te danken aan verschil in temperatuur tusschen tinblok en heliumbad.

Het verloop van het inwendig magneetveld vertoont de volgende eigenaardigheden. Zoo-

lang het blok in zijn geheel supergeleidend is, is er in de holte geen spoor van een veld te ontdekken. Dit blijft zoo, totdat een klein gedeelte van het blok is omgezet. Dan begint het magneetveld geleidelijk binnen te dringen, gewoonlijk eerst in de tweede helft van een stookperiode of erna. In het begin meet men in de holte slechts een klein deel van het uit-

wendig veld, dat dan tusschen twee stookperiodes nagenoeg constant blijft. Daarna blijft het veld ook toenemen in den tijd tusschen twee stookperiodes, ofschoon aan het einde van een stooktijd dit proces gewoonlijk versneld wordt. Wanneer ongeveer de helft van het blok is omgezet, wordt in de holte van het blok het totale uitwendige magneetveld gemeten, zelfs een hogere waarde. Een nauwkeurige beschouwing leerde, dat in de tweede helft van

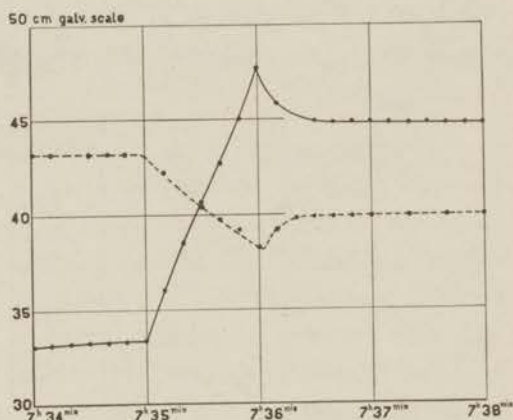


Fig. 22.

Verandering van het inwendig magneetveld tijdens een calorisch experiment in de tweede helft van het overgangsgebied.

— temperatuur. - - - - - magneetveld.

het overgangsgebied het inwendig veld steeds gelijk was aan het kritische veld, behoorend bij de momentane temperatuur. Na iedere stookperiode werd het dus iets lager, zooals ook te zien is in fig. 22, waar zulk een experiment in de tweede helft van het overgangsgebied is voorgesteld. Tijdens het stoken werd het veld in de holte dan steeds lager, daar het aanwezige veld door de nieuwe omzetting meer ruimte krijgt. Deze afname wordt slechts langzaam van buiten af gecompenseerd, totdat weer de waarde van het kritische veld bereikt is, die bij de nieuwe temperatuur past.

Het resultaat van deze proeven is volledig in overeenstemming met de metingen van de Haas en Guinau (14, blz. 51; 20; 22), waarbij het magneetveld werd gemeten in een kanaaltje, evenwijdig aan het uitwendig veld.

Uit deze proeven blijkt duidelijk, dat in den s-toestand het blok als geheel voor het uitwendig veld wordt afgeschermd door één stroom aan de oppervlakte (cf. de Haas en Guinau (20; 22)). Wanneer een klein gedeelte van het blok is omgezet, blijkt deze beschermende mantel verbroken te worden. Het blok is dan waarschijnlijk verdeeld in supergeleidende en normale gebiedjes. Het magneetveld moet nu tussehen de afzonderlijke s-gebiedjes binnendringen, misschien door ze ter zijde te duwen door den druk der krachtlijnen ($\frac{H^2}{8\pi}$ dyne per cm^2). Dit binnendringen blijkt nu in het begin zeer langzaam te gaan en pas sneller te worden, wanneer de verstoring verder is gevorderd. In de Hoofdstukken VI en IX zullen we hierop nader terugkomen.

Bij de uitvoering van de in dit hoofdstuk besproken experimenten heb ik veel hulp ondervonden van Mej. A. P. Keesom en Dr. J. A. Kok, aan wie ik hier gaarne dank zeg.

HOOFDSTUK V.

Latente warmte van tin bij den overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand bij constante temperatuur.¹⁾

§ 1. *Inleiding.*

a. De overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand kan tot stand gebracht worden door in een uitwendig veld de temperatuur te verhoogen, of door het uitwendig veld te verhoogen. Volgens de eerste methode werden eenige series experimenten uitgevoerd, waaruit gegevens over de latente warmte konden worden afgeleid (zie hoofdstuk IV). Hierbij deden zich verschillende experimenteele en theoretische bezwaren voor. De latente warmte kan volgens die methode niet direct gemeten worden, maar openbaart zich in een anomalie van de specifieke warmte over het temperatuurgebied van overgang. Uit de grafieken van de warmtecapaciteit is dan met behulp van enkele formules een waarde voor de latente warmte af te leiden.

Om een nauwkeurig verloop van de schijnbare soortelijke warmte in het overgangsg gebied te verkrijgen, zijn talrijke experimenten noodig, hetgeen zeer tijdroovend is. Het is meermalen gebeurd, dat de duur van een heliumvulling niet voldoende was om een heele serie te voltooiën, zoodat weer alles moest herhaald worden. Verder zijn de berekeningen zeer omslachtig. Ook is het niet zeker, dat de gebruikte formules voor de latente warmte op de beschouwde experimenten precies van toepassing zijn (cf. hoofdstuk IV, § 4 a).

b. Aan al deze bezwaren ontkomt men, als de verstoring tot stand wordt gebracht bij constante temperatuur. Alleen voor dit geval zijn de formules I—III van hoofdstuk I zonder meer geldig (cf. hoofdstuk II, § 3). Daar de waarde van de latente warmte volgens formule III alleen afhankelijk is van de kritische veldsterkte en de temperatuur, en deze beide bij den overgang ($s \rightarrow n$)_T constant blijven, kan men hier met recht verwachten de juiste waarde te vinden. Het eenig vereischte is te zorgen, dat tijdens den overgang de temperatuur goed constant blijft. Hoe dit bereikt werd, zal blijken uit de volgende paragrafen.

¹⁾ De belangrijkste gegevens van deze metingen werden reeds eerder gepubliceerd in *Commun. No. 248c* (40).

§ 2. Voorloopige proeven.

Tegelijk met de proeven in een constant magneetveld werd met hetzelfde tinblok reeds een poging gedaan om metingen volgens de tweede methode te verrichten (39, § 9).

Ook voor dit geval werd zoo nauwkeurig mogelijk de kringloop van Gorter verwezenlijkt. Uitgaande van een temperatuur onder het normale sprongpunt werd de calorimetermantel vacuumgepompt en een magneetveld aangezet, iets lager dan de waarde

kH_k ($= \frac{H_k}{1,059}$, waarin H_k het kritische veld is, cf. hoofdstuk II,

§ 2 en 3). Dan werd het magneetveld voorzichtig verhoogd, totdat de eerste afkoeling werd bemerkt. Op dit oogenblik werd een constante stookstroom aangezet, die de afkoeling moest compenseren. Bij deze proeven werd nu het magneetveld telkens constant gehouden, totdat door het stoken de begintemperatuur was gepasseerd, dan met een klein stapje verhoogd, zoodat een afkoeling volgde en vervolgens weer constant gehouden, etc.. De temperatuur bleef dus wel in de buurt van de begintemperatuur, maar was niet heelemaal constant. Op een plotselinge afkoeling, tengevolge van de verandering van het uitwendig veld, volgde telkens een langzame temperatuurstijging door de toegevoerde energie. Hiertegen kan men dus al bedenkingen maken. Daar komt nog bij, dat door de plotselinge veranderingen van het magneetveld, in het gedeelte van het blok, dat reeds tot den normalen toestand is overgegaan, noodzakelijk Foucault-stroomen moeten ontstaan, met als gevolg een extra-warmteontwikkeling.

Het was dus niet te verwonderen, dat de latente warmte, die uit de toegevoerde energie werd berekend, aanmerkelijk lager was dan moest verwacht worden. Bij 3°K vonden we op deze wijze voor de latente warmte resp. 0,00646 en 0,0063 cal voor het blok, terwijl de berekende waarde in de buurt van 0,0070 moest liggen.

De wijze, waarop deze proeven waren uitgevoerd, was dus verre van ideaal en bij een eventueele herhaling moesten derhalve op verschillende punten verbeteringen worden aangebracht.

§ 3. Definitieve proeven ¹⁾.

In hoofdzaak werd dezelfde methode gebruikt als bij de voorloopige proeven, echter met die verbeteringen, die noodzakelijk waren gebleken. Vooreerst moest het magneetveld langzaam en

¹⁾ Bij deze metingen werd ik bijgestaan door Dr. J. A. Kok en J. P. Steller, phil. nat. cand.. Voor hun uitstekende hulp is een woord van dank wel op zijn plaats.

continu veranderd kunnen worden en verder moest degene, die het verloop van de temperatuur waarnam, ook zelf het magneetveld kunnen bijregelen, om zoo de temperatuur zoo goed mogelijk constant te houden. Voor het regelen van den magneetstroom lieten we, volgens eigen ontwerp, een continu-regelbaren weerstand construeeren, zooals in hoofdstuk III, § 7 beschreven is. Deze kon tijdens de proeven door den temperatuurwaarnemer bediend worden. Voor het magneetveld werd evenals vroeger de solenoïde met hulpwindingen gebruikt. Verder werd een nieuw tinblok gemaakt van Chempur-tin (99,992 %, volgens opgave van de firma), van denzelfden uitwendigen vorm als vroeger, maar nu massief. Het gewicht van het blok was 830,05 gram, hetgeen overeenkomt met 6,993 mol.

De stook- en thermometerdraden werden om het blok gewikkeld. Met het oog op de relaxatieproeven (cf. hoofdstuk IX) werden twee stookdraden aangebracht, de eene aan den aequator, de andere aan het eene uiteinde van het blok. Voor de proeven, die we hier bespreken, werd alleen de eerste gebruikt. De thermometerdraad bevond zich aan het andere uiteinde. De draden werden alle bifilair gewikkeld. De bedoeling was den thermometerdraad aan te brengen op die plaats, waar in den s-toestand het magneetveld aan de oppervlakte precies gelijk zou zijn aan het uitwendig veld. Dit bleek te zijn bij den top, op ongeveer $\frac{1}{9}$ van de halve lengte van het blok (hoofdstuk III, § 8). Aangezien echter op die plaats de kromming van het blok zeer sterk is, en het daardoor moeilijk was daar de draden te bevestigen, en ook omdat meerdere windingen naast elkaar moesten komen, kon niet precies aan den gestelden eisch voldaan worden. De berekende gemiddelde veldsterkte was op de plaats van den draad 1,033 maal het uitwendige veld, hetgeen door calibratie bevestigd werd. Op deze wijze kon, in tegenstelling met de vroegere methode, waarbij een thermometerkern gebruikt werd, verkregen worden, dat het magneetveld ter plaatse van den thermometerdraad tijdens de experimenten slechts weinig veranderde ($\frac{1,033}{1,059} H_k \rightarrow H_k$) en in elk geval precies bekend was. Werd bij de proeven de galvanometeraflezing constant gehouden, dan waren de temperatuurveranderingen tijdens den overgang niet grooter dan een paar duizendste graad, hetgeen voor de nauwkeurigheid meer dan voldoende was. Vóór de proeven werd steeds bij de temperaturen, waarbij gemeten zou worden, de thermometer geijkt in de benodigde velden. De proeven zelf werden op de gewone wijze uitgevoerd, zooals in § 2 is beschreven. Zoodra door verhooging van het uitwendig magneetveld de eerste afkoeling optrad, werd een stookstroom aangezet, die tijdens den overgang constant bleef. Door het veld nu met den nieuwen weerstand continu op te voeren, kon het overgangsproces onder warmteabsorptie continu

voortgaan en was het mogelijk de temperatuur zeer goed constant te houden. De stookstroom werd afgezet, zoodra verhooging van het magneetveld geen afkoeling meer tengevolge had. Tijdens de metingen werden elke tien seconden de stand van den galvanometer en de magneetstroom genoteerd.

De schakelaar S_2 van de stookinrichting (hoofdstuk III, § 3) stond bij deze proeven in den gestippelden stand, zoodat de stooktijd op een veelvoud van twee seconden kon worden afgepast. Met behulp van het Morse-toestel was het mogelijk het begin en einde van den stooktijd nauwkeurig vast te leggen.

§ 4. Latente warmte.

Gedurende den overgang ($s \rightarrow n$)_T loopt er een constante stookstroom vanaf het oogenblik, dat verhooging van het uitwendig veld de eerste afkoeling teweegbrengt, tot het oogenblik, dat de verwarming door den stroom niet meer door opvoeren van het veld kan gecompenseerd worden. De toegevoerde energie geeft dus onmiddellijk de hoeveelheid warmte, die bij den overgang wordt geabsorbeerd, m.a.w. de latente warmte r . De gegevens van deze metingen zijn samengevat in tabel X. De temperaturen zijn gecorrigeerd volgens de recente metingen van Schmidt en Keesom¹⁾.

TABEL X.

Latente warmte van tin per mol, gemeten bij constante temperatuur.

No.	Temperatuur °K	Stook- tijd sec	Toegevoer- de warmte cal	Latente warmte per mol (r) cal	r_1 cal
1	2,978	460	$78,7^6 \cdot 10^{-4}$	$11,2^6 \cdot 10^{-4}$	$11,4^4 \cdot 10^{-4}$
2	2,665	458	$90,7^9$	$12,9^8$	$12,9^4$
3	2,304	522	$89,3^8$	$12,7^8$	$13,0^4$
4	1,856	772	$74,2^8$	$10,6^2$	$10,8^3$
5	1,253	696	$40,1^1$	$5,73^6$	$6,09^4$

¹⁾ G. Schmidt and W. H. Keesom, Commun. N°. 250b; Physica, 's-Grav. 4, 963, 1937.

Bij de eerste drie experimenten was de stroom tamelijk groot, zoodat het vrij moeilijk was het magneetveld zoo te regelen, dat de temperatuur goed constant bleef. Abrupte veldveranderingen kunnen, zooals reeds gezegd, aanleiding gegeven hebben tot een warmteontwikkeling, als gevolg van Foucault-stroomen, opgewekt in de niet-supergeleidende deelen van het blok. De juiste waarde van de latente warmte zal voor deze proeven dus waarschijnlijk iets grooter zijn dan de gemeten waarde.

In de laatste kolom van tabel X hebben we de waarde van r bijgevoegd, zooals ze berekend werd met behulp van de formule I:

$$r_I = \int_T^{T_0} \Delta C dT - \frac{H_k^2}{8\pi} V,$$

welke de uitdrukking is van de eerste hoofdwet (cf. hoofdstuk II, § 3). Voor de berekening van de integraal maakten we gebruik van de metingen der specifieke warmte, die in hoofdstuk VII zullen worden besproken.

§ 5. Omkeerbaarheid.

a. Zooals in hoofdstuk II, § 3 is uiteengezet, moet, indien het omzettingsproces omkeerbaar is, voldaan zijn aan de formules II en III:

$$r_{II} = T \int_T^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT = T(S_n - S_s),$$

$$r_{III} = - \frac{VTH_k}{4\pi} \frac{dH_k}{dT}.$$

De waarden van $S_n - S_s$ werden ontleend aan de metingen van de specifieke warmte (cf. hoofdstuk VIII, § 1), die van H_k en $\frac{dH_k}{dT}$ aan de gewone drempelwaardekromme (18). De zoo berekende waarden zijn ter vergelijking met de gemeten waarden van de omzettingwarmte opgenomen in tabel XI.

TABEL XI.

Verificatie der omkeerbaarheid.

No.	Omzettingwarmte per mol		
	gemeten cal	r_{II} cal	r_{III} cal
1	$11,2^9 \cdot 10^{-4}$	$11,4^5 \cdot 10^{-4}$	$11,8^4 \cdot 10^{-4}$
2	$12,9^8$	$13,0^0$	$13,3^4$
3	$12,7^8$	$13,5^5$	$13,3^8$
4	$10,6^2$	$10,9^5$	$11,3^0$
5	$5,73^6$	$5,6^7$	$6,5^2$

De overeenstemming tusschen de verschillende waarden is goed, zoodat de veronderstelling der omkeerbaarheid ook hier weer door de experimenten bevestigd wordt.

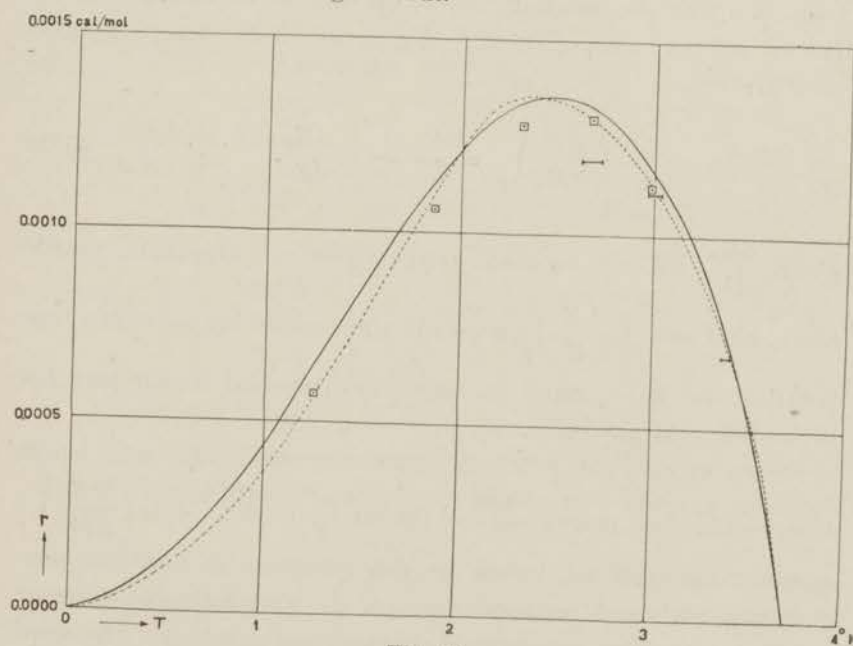


Fig. 23.

Omzettingwarmte van tin.

- volgens formule II. □ bij constante temperatuur.
 - - - - - volgens formule III. |—| in constant uitwendig veld.

In fig. 23 is de omzettingwarmte per mol, berekend volgens de bovenstaande formules, uitgezet als functie van de temperatuur. Ook hier blijkt weer de goede aansluiting van de gemeten waarden. In dezelfde figuur zijn voorgesteld de waarden der omzettingwarmte, gemeten in een constant uitwendig veld (hoofdstuk IV). Ze zijn voorgesteld als streepjes, die zich uitstrekken over het temperatuurgebied van overgang.

b. Een tweede verificatie van de hypothese der omkeerbaarheid is te vinden in de contrôle der formule (2.27):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T = V \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{H_0}, \quad (5.1)$$

want ook deze is in het overgangsgebied alleen geldig, indien de overgang thermodynamisch omkeerbaar is (hoofdstuk II, § 3 c). Gaan we voor de bepaling van σ uit van de metingen van de Haas en Guinau (20; 22), dan geldt (2.28) en (5.1) gaat over in:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T = -\frac{1}{\varepsilon} V \frac{dH_k}{dT}. \quad (5.2)$$

Daar $\frac{dH_k}{dT}$ bij een bepaalde temperatuur een constante waarde heeft, moet ook $\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T$ constant zijn, m.a.w. bij constante temperatuur zal de entropie in het overgangsgebied lineair met het uitwendig veld toenemen.

Nemen we aan, dat de latente warmte op omkeerbare wijze wordt toegevoerd, dan mogen we schrijven: $\frac{dr}{T} = dS$. Wil $\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T$ constant zijn, dan zal, indien we den overgang bij constante temperatuur tot stand brengen, dus ook de warmteabsorptie lineair met het uitwendig magneetveld moeten plaats hebben. Dit werd inderdaad bij de proeven gevonden (zie § 7) en hierin hebben we opnieuw een argument voor de omkeerbaarheid van het overgangsproces.

c. Ook kunnen we de formule (5.2) quantitatief contrôleeren.

Daar $\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T$ constant is, mogen we schrijven:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T = \frac{S_n - S_s}{H_k - H_b} = \frac{r}{T(H_k - H_b)}$$

Er moet dus voldaan zijn aan:

$$\frac{r}{H_k - H_b} \frac{W}{V} = - \frac{T}{\varepsilon} \frac{dH_k}{dT}, \quad (5.3)$$

waarin W het mechanisch warmteaequivalent is en V het atoomvolume ($= 16,0 \text{ cm}^3$). De waarden voor r ontleenen we aan tabel X, die van $H_k - H_b$ aan tabel XIII (§ 6), terwijl de waarden van $\frac{dH_k}{dT}$ weer uit de drempelwaardekromme worden afgeleid. $\varepsilon = 0,704$ (3.9).

TABEL XII.

Verificatie der formule (5.3).

No.	Temperatuur °K	$-\frac{dH_k}{dT}$ gauss/graad	$\frac{r}{H_k - H_0} \frac{W}{V}$	$-\frac{T dH_k}{\varepsilon dT}$
1	2,978	124,7	509	527
2	2,665	115,0	437	435
3	2,304	107,2	332	351
4	1,856	87,2	221	230
5	1,253	55,6	99,6	98,9

De overeenstemming tusschen de laatste twee kolommen is weer goed.

d. Uit het behandelde in deze paragraaf blijkt weer, dat alle gevolgtrekkingen uit de hypothese der omkeerbaarheid met voldoende graad van nauwkeurigheid door de experimenten bevestigd worden, zoodat we wel mogen besluiten, dat bij den overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand geen irreversibele entropietoename optreedt (zie verder hoofdstuk VI, § 3).

§ 6. *Grootte van het overgangsgebied en wijze van overgang.*

a. Als het gebruikte tinblok in den s-toestand is, is de sterkte van het magneetveld aan den aequator van het blok $1,059 H_0$ (H_0 beteekent steeds het aangelegde veld) (cf. hoofdstuk III, § 8). De verstoring zal bij een bepaalde temperatuur dus beginnen bij een uitwendig magneetveld H_b , waarvoor $H_b = kH_k$ (hoofdstuk II, § 2), waarin $k = \frac{1}{1,059}$. Het beginveld H_b was uit de experimenten vrij nauwkeurig te bepalen. Werd hieruit met behulp van deze

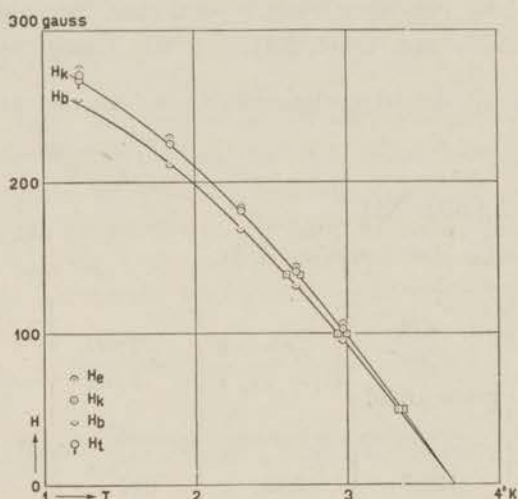


Fig. 24.

Overgangsgebied van het tinblok.

- ⊙ metingen bij constante temperatuur.
- ⊠ metingen in een constant uitwendig veld¹⁾.

formule het veld H_k berekend, dan bleken de zoo berekende waarden voortreffelijk te kloppen met de velden H_0 , die voor dezelfde temperatuur aan de drempelwaardekromme ontleend werden, zooals blijkt uit fig. 24 en tabel XIII. Alleen bij No. 5 is de overeenstemming minder goed.

Wanneer het uitwendig veld de waarde H_k had bereikt, was in alle gevallen ongeveer 95% van het blok tot den normalen toestand overgegaan, maar pas bij een waarde H_0 ($> H_k$) was de omzetting afgelopen (zie fig. 24 en tabel XIII). Ging men, nadat het blok geheel in den n-toestand was, het uitwendig veld weer verlagen, dan werd de eerste opwarming waargenomen bij een veld H_t , dat kleiner was dan H_0 en ongeveer gelijk aan het kri-

¹⁾ Deze punten behoren bij de metingen, die in hoofdstuk IV besproken zijn.

TABEL XIII.

Magnetische drempelwaarden voor het tinblok.

No.	Tempe- ratuur °K	H_b gauss	H_e gauss	H_t gauss	H_k gauss	H_d gauss
1	2,978	98,0	106,6	101,9	103,8	103,0
3	2,665	132,8	143,4	140,4	140,6	140,0
3	2,304	170,5	182,9	180,8	180,6	179,9
4	1,856	213,2	229,1	226,3	225,8	224,9
5	1,253	255,6	274,9	268,2	270,7	267,0

tische veld H_k . Dit was ook bij No. 5 het geval. Al deze waarden van het uitwendig veld zijn opgenomen in tabel XIII.

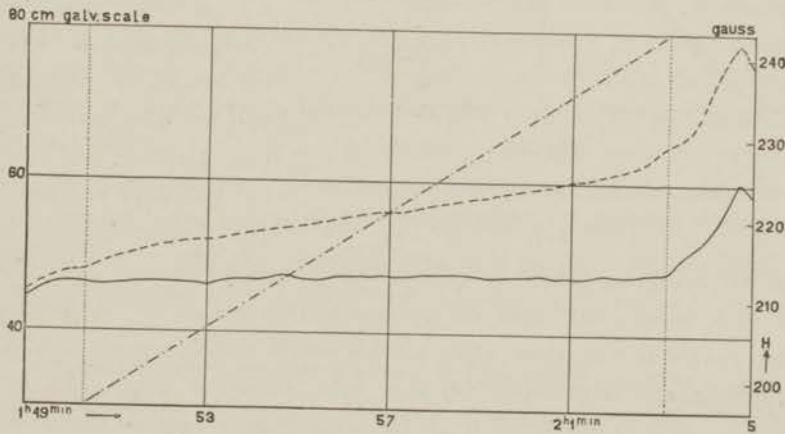


Fig. 25.

Verloop van een meting van de latente warmte bij constante temperatuur.

- galvanometeraflezing.
- - - - uitwendig veld.
- · - · - toegevoerde energie.

Uit deze experimenten volgt duidelijk, dat hetzelfde kritische magneetveld, dat karakteristiek is voor den electrischen weerstand

en de magnetische eigenschappen (H_d), ook de calorische verschijnselen bepaalt.

b. In fig. 25 wordt het verloop van een experiment bij constante temperatuur voorgesteld als functie van den tijd.

In de veronderstelling, dat de toegevoerde energie evenredig is met het gedeelte x van het blok, dat uit den s- in den n-toestand is overgegaan, konden we deze fractie x als functie van het uitwendig veld berekenen (cf. hoofdstuk VI, § 2 c). In fig. 26 werd

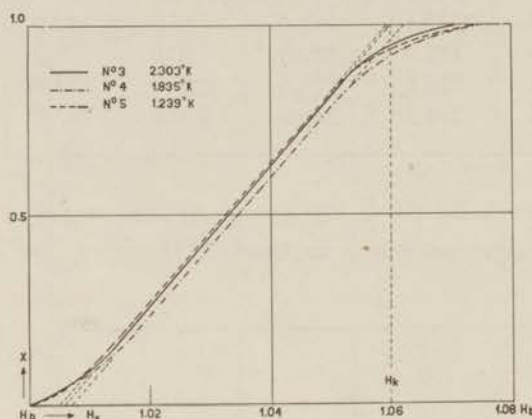


Fig. 26.

Overgang van den supergeleiden naar den normalen toestand bij constante temperatuur.

voor drie experimenten x uitgezet als functie van H_o/H_b .

Uit deze figuren blijkt, dat in alle experimenten de overgang op volmaakt dezelfde wijze plaats had. In het begin van het overgangsgebied gaat bij eenzelfde toename van het uitwendig veld een kleiner deel van het blok over dan later. Nadat ongeveer 15 %

van het overgangsgebied is gepasseerd of nadat ongeveer 8 % van het blok is omgezet, gaat de overgang lineair met het uitwendig veld, en als het op deze wijze tot het einde zou doorgaan, zou de omzetting zijn afgelopen bij een veld, ongeveer gelijk aan het kritische veld ($1,059 H_b = H_k$). In werkelijkheid gaat de omzetting op het einde langzamer. Wanneer het uitwendig veld de waarde H_k heeft bereikt, moet nog een klein gedeelte (ongeveer 5 %) van het blok overgaan en de omzetting is pas afgelopen bij een waarde van het uitwendig veld, die ongeveer $1,08 H_b$ bedraagt. We hebben hier weer te doen met een vertraging, analoog aan die, welke bij de experimenten in een constant uitwendig veld optrad (cf. hoofdstuk IV, § 6). In het volgende hoofdstuk (§ 1 c en § 2 d) komen

we hierop nog terug, wanneer we de eigenschappen van het overgangsgedrag nader bespreken.

c. Wordt de supergeleiding verstoord door verhooging van het uitwendig veld, zooals bij de hier besproken proeven het geval was, dan blijkt de overgang zeer geleidelijk voort te gaan. De warmte-absorptie heeft zeer continu plaats. Het was soms mogelijk, door het uitwendig veld regelmatig te verhoogen, den galvanometer gedurende eenigen tijd precies op denzelfden streep van de schaal te houden. Er was geen spoor van eenige vertraging, zooals bij den overgang in constant uitwendig veld was gevonden. In hoofdstuk IX zullen we hierop nader terugkomen.

§ 7. *Latente warmte bij overgang van den normalen naar den supergeleidenden toestand.*

Tot nu toe werd steeds de latente warmte gemeten in verband met den overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand. Het was wenschelijk zulke metingen ook te doen bij den tegenovergestelden overgang, om zoo ook voor deze wijze de omkeerbaarheid te onderzoeken. Misschien zou dit (isotherm) mogelijk zijn met behulp van een verdampingscalorimeter, maar de experimentele moeilijkheden lijken ons niet gering. Daarom zochten we de oplossing langs een anderen weg. Zonder rechtstreeks de omzettingwarmte voor den overgang van den n- naar den s-toestand te meten, hebben we nagegaan, of deze bij isothermen overgang voor beide richtingen even groot is.

We maakten hiervoor gebruik van het volgende apparaat. Twee gelijke tinblokjes (I en II), beide in den vorm van een rotatie-ellipsoïde (met assenverhouding 5:1, gewicht ongeveer 60 gram)¹⁾, werden verbonden door een koperen staaf (fig. 27). De uiteinden van deze staaf zijn tot kommetjes gedraaid, waarin de tinblokjes precies passen. Deze kommetjes werden van binnen vertind. Door nu de koperen staaf te verhitten tot even boven het smeltpunt

¹⁾ Deze blokjes werden in vacuum gesmolten uit tin, geleverd door Williams, Harvey & Co., met een zuiverheid van 99,998 %, volgens opgave van de firma.

van tin was het mogelijk de tinblokjes aan de koperen staaf te bevestigen zonder gebruik te maken van soldeer. Voor het meten van de temperatuur werd een thermometer (Th) gebruikt van phosphorbronsdraad, dat bifilair om de koperstaaf was gewikkeld

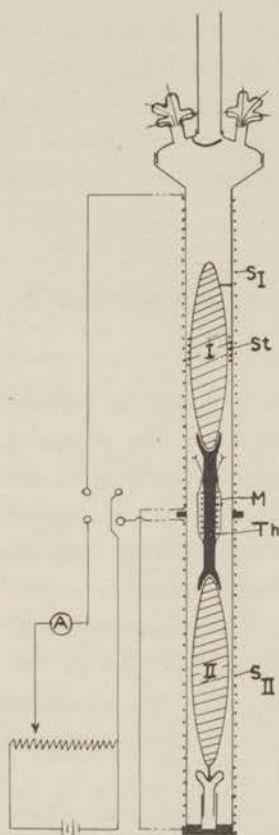


Fig. 27.

Toestel voor het onderzoek der omkeerbaarheid.

en omgeven was door een loodmantel voor het afschermen van het uitwendig veld (cf. hoofdstuk III, § 2). Verder is om het blokje I nog een stookdraad (St) aangebracht, die bij deze proeven echter niet gebruikt werd. Om den calorimetermantel zijn de wikkelingen aangebracht van twee solenoïdes (S_I en S_{II}), die een gelijk aantal windingen per cm hebben.

Voor de hier besproken proeven werden beide solenoïdes door denzelfden stroom doorlopen, maar in tegengestelde richting, zooals in de figuur te zien is. Het geheel staat in het veld van een solenoïde, die buiten den cryostaat is geplaatst en die over de totale lengte van het tinsysteem (20 cm) een homogeen veld (H_0) geeft (cf. hoofdstuk III, § 6). Ieder der tinblokjes bevindt zich dus in een magneetveld (H_I, H_{II}), dat gelijk is aan het veld H_0 , vermeerderd of vermindert met het veld der kleine spoeltjes. Bij het begin der proeven werd het uitwendig veld zóó ingesteld, dat de waarde ervan overeenkwam met het midden van het overgangsgebied, en H_I en H_{II} zóó, dat het eene blokje in den supergeleiden-

den, het andere in den normalen toestand was. Wanneer in den calorimetermantel een goed vacuum was verkregen, werd de stroom in de kleine spoelen door middel van een potentiometerschakeling verlaagd tot nul, dan gecommuteerd en weer verhoogd. Op deze wijze werd de supergeleiding van het eene blokje verstoord en in

het andere hersteld. In fig. 28 is de verandering van deze velden voor een experiment weergegeven (bij een temperatuur van $2,62^\circ\text{K}$), benevens de aflezings van den galvanometer, die het verloop van de temperatuur geeft.

Daar volgens § 6 de overgang bij constante temperatuur lineair met het uitwendig veld gaat, kan men verwachten, dat bij deze experimenten de latente warmte, die bij het eene blokje vrijkomt, juist door het andere wordt geabsorbeerd, zoodat de temperatuur van het geheel constant zal blijven en de eindtemperatuur gelijk zal zijn aan de begintemperatuur. Bij de proeven bleek de tempe-

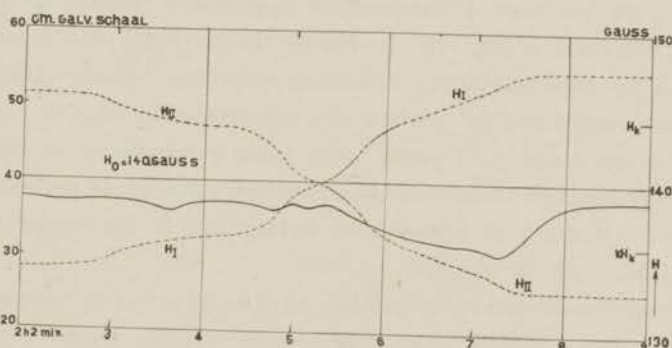


Fig. 28.

Verloop van een experiment.

- galvanometeraflezing (6 cm = 0,01 graad).
 - - - - - magneetveld.

ratuur inderdaad nagenoeg constant te blijven, totdat ruim de helft van het overgangsgebied was gepasseerd. Daarna trad er steeds een langzame afkoeling op (van ongeveer $0,01$ graad), gevolgd door een temperatuurstijging, zoodat de eindtemperatuur weer ten naaste bij gelijk was aan de begintemperatuur. Afgezien van de afwijkingen in het tweede deel van het overgangsproces kan men dus al besluiten, dat de latente warmte voor beide richtingen dezelfde waarde moet hebben, zoodat dus ook bij den overgang $(n \rightarrow s)_T$ geen irreversibele entropietoename optreedt.

Voor de genoemde afwijkingen kunnen we verder een bevredigende verklaring geven. Uit vroegere metingen, die in hoofdstuk IX zullen besproken worden, was gebleken, dat bij verstoring

van de supergeleiding door een magneetveld de afkoeling onmiddellijk volgde, maar bij verlaging van het veld de opwarming dikwijls met een aanmerkelijke vertraging, in samenhang met het langzaam afnemen van het inwendig veld. Nu hebben de veranderingen van het inwendig veld vrij snel plaats, wanneer een blok voor meer dan de helft in den normalen toestand is, maar zeer langzaam, wanneer het bijna in zijn geheel supergeleidend is (cf. hoofdstuk IV, § 7). Passen we dit toe op onze proeven, dan zal in de eerste helft van het overgangsproces, wanneer het eene blok (i.e. II) voor meer dan de helft normaal is, dit de latente warmte vrij snel afstaan, die nu door I kan worden opgenomen, zoodat de temperatuur constant blijft. In de tweede helft echter zal de latente warmte bij II slechts met vertraging vrijkomen, zoodat het totale effect een afkoeling is, zolang de supergeleiding van I nog niet geheel is verstoord¹⁾. Daarna volgt weer een opwarming (met dezelfde vertraging) tot een eindtemperatuur, die bij de verschillende proeven in het geheel niet of zeer weinig van de begintemperatuur verschilde.

De hier beschreven experimenten werden bij dezelfde temperatuur eenige malen herhaald, waarbij de blokjes telkens van rol verwisselden. De resultaten waren steeds nagenoeg gelijk.

De beteekenis van deze proeven voor de thermodynamische omkeerbaarheid van het overgangsproces zal in hoofdstuk VI, § 3 b nader worden besproken.

¹⁾ Daar de temperatuur door de afkoeling iets lager geworden is, moet het magneetveld bij I nu iets hooger opgevoerd worden dan de kritische waarde, behoorend bij de begintemperatuur.

HOOFDSTUK VI.

Beschouwingen over het overgangsgebied.

§ 1. *Wijze van overgang.*

a. Als we in het kort samenvatten, wat in hoofdstuk IV, § 6 en hoofdstuk V, § 6 gezegd is over de wijze van overgang, in zover deze met warmteabsorptie gepaard gaat, dan komen we tot het volgende resultaat:

1. De overgang begint precies bij die waarde van het uitwendig magneetveld of bij die temperatuur, waarbij de waarde van het magneetveld aan den aequator van het blok de kritische is.

2. De overgang gaat in het begin van het overgangsgebied langzamer dan in het verdere gedeelte (cf. sub *b*).

3. Na passeeren van het theoretische overgangsgebied is de overgang nog niet geheel afgelopen (cf. sub *c*).

4. In het tusschengebied gaat de verstoring regelmatig, maar is zij afhankelijk van de wijze, waarop de overgang wordt tot stand gebracht. Gebeurt dit, terwijl de temperatuur constant wordt gehouden, dan verloopt de omzetting lineair met het uitwendig veld, zooals men theoretisch kan verwachten (cf. § 2 *c* en hoofdstuk V, § 6). Ook voor den overgang in een constant uitwendig veld kan men het theoretisch verloop afleiden. We zullen in § 2 *c* zien, in hoever dit klopt met de experimenteele resultaten.

b. Zooals in hoofdstuk V, § 6 gezegd is, begint bij constante temperatuur het lineaire verloop van de omzetting eerst, nadat ongeveer 15 % van het overgangsgebied ($kH_k \rightarrow H_k$) is gepasseerd. Bij den overgang in een constant magneetveld (hoofdstuk IV) is het moeilijker dit percentage te bepalen, daar de verandering in het verloop van de omzetting zich hier in de omzettingskromme

(cf. fig. 20) niet zoo scherp afteekent als bij het andere geval. Bij deze wijze van overgang vonden we in het begin van het overgangsgebied een belangrijk verschil tusschen de gemeten en de berekende waarden van de warmtecapaciteit (hoofdstuk IV, § 3 e).

Ook de magnetische eigenschappen bleken volgens de metingen van de Haas, Guinau en Mej. Engelkes (14; 19; 20; 21) in het begin anders te veranderen dan voor de rest van het overgangsgebied. Zoo begon bij constante temperatuur het inwendig veld pas binnen te dringen, nadat ongeveer 16 % van het overgangsgebied (dat bij een bol $\frac{2}{3} H_k \rightarrow H_k$ bedraagt) was gepasseerd, terwijl ook dan eerst de lineaire toename van de inductie begon volgens formule (2.14).

Iets dergelijks blijkt ook te gelden bij de verstoring van een supergeleidenden cylinder in een transversaal veld. Volgens de theorie van von Laue (48) zou deze moeten beginnen bij een waarde van het magneetveld H_0 gelijk aan de helft van het kritische veld. De elektrische weerstand begint volgens experimenten van de Haas, Voogd en Mej. Jonker (26) echter pas terug te keeren, wanneer $H_0 = 0,58 H_k$. Hetzelfde verhoudingsgetal werd gevonden door Burton en Mann (4) in proeven over het uitsterven van persisterende stroomen in cilindrische tindraden bij verhooging van het uitwendig magneetveld. Mendelssohn en Pontius (72) bepaalden de warmtegeleiding van een loodstaaf in een transversaal veld en vonden eveneens, dat de eerste verandering van de warmtegeleiding intrad, wanneer aan het warmste uiteinde van den staaf $H_0 = 0,58 H_k$ was geworden. Uit al deze proeven blijkt, dat bij een cylinder in een transverhaal veld de eigenschappen eerst grondig beginnen te veranderen, wanneer $H_0 = 0,58 H_k$, dus als 16 % van het overgangsgebied ($\frac{1}{2} H_k \rightarrow H_k$) is gepasseerd.

Uit calorische, magnetische en weerstandsmetingen zoowel als uit experimenten over warmtegeleiding blijkt derhalve, dat lichamen van verschillenden vorm (ellipsoïde, bol, cylinder) eerst nadat ongeveer 15 % van het resp. isothermisch overgangsgebied is gepasseerd, in een soort tusschentoestand komen met geheel andere eigenschappen. Uit de calorische metingen (hoofdstuk V, § 6)

blijkt, dat bij de gebruikte ellipsoïde dan ongeveer 8 % van het blok is omgezet. Het lijkt ons moeilijk aan te nemen, dat deze overeenstemming bij zoo uiteenlopende experimenten louter toevallig zou zijn. Toch wordt de reële beteekenis, die we hier toekennen aan den factor 0,58, aanmerkelijk verzwakt door de experimenten van Mann en Wilhelm (56), waaruit blijkt, dat deze verhoudingsfactor tussehen de waarde van het transversale veld, waarbij in een cilindervormige draad de eerste weerstand gevonden wordt en de waarde van het kritische veld een functie is van de temperatuur. Hij is 0,5 bij het normale sprongpunt en neemt toe naar lagere temperaturen. De waarde 0,58 behoort dan bij een temperatuur van $3,22^{\circ}\text{K}$. Wat de eigenlijke determineerende factor hierbij mag zijn, is ons niet duidelijk.

Heeft de overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand plaats in een constant magneetveld, dan wordt de grens gevonden bij die temperatuur T , waarbij H_0 de waarde kH_k met 15% van het isotherme overgangsinterval overtreft (diss. Guinau, blz. 80). Dit gedrag is te verwachten, als men aanneemt, dat H_0 en T den overgangstoestand volkomen bepalen.

c. Wanneer bij constante temperatuur het uitwendig magneetveld gelijk geworden is aan het kritische veld of wanneer in een constant magneetveld die temperatuur bereikt is, waarbij het kritische veld gelijk is aan het aangelegde veld, zijn de magnetische eigenschappen (inductie, inwendig magneetveld en veldverdeling buiten het lichaam) gelijk geworden aan die van den normalen toestand, zooals blijkt uit de metingen van de Haas, Mej. Engelkes en Guinau (19; 20), Mendelsohn (60), Rjabinin en Schubnikow (83; 84) en Shoenberg (95). Anders is het gesteld met de calorische eigenschappen. Wanneer het kritische veld of de kritische temperatuur is bereikt, is de warmteabsorptie nog niet geheel afgelopen (cf. hoofdstuk IV, § 6 en hoofdstuk V, § 6). De overgang van een klein gedeelte (ongeveer 5 %) is vertraagd. Ook bij de metingen van de warmtegeleiding van een cilindrische loodstaaf door Mendelsohn en Pontius (72) bleek, dat na passeeren van het overgangs-

gebied nog niet alle verandering was afgeloopen. Hetzelfde werd ook bij weerstandsmetingen herhaaldelijk waargenomen.

Misschien is dit verschijnsel te wijten aan bijkomstige factoren en moet de oorzaak gezocht worden in mechanische spanningen of onzuiverheden of in de veelkristallige structuur der gebruikte blokken. Uit de literatuur blijkt n.l. dat al deze oorzaken een verhooging van het kritische veld of van de overgangstemperatuur (105) en een verbreding van het overgangsgebied tengevolge hebben (60; 93; 95; 97). Het is echter ook mogelijk, dat we hier te doen hebben met iets, dat wezenlijk met den aard van den overgangstoestand verbonden is (cf. § 2).

d. Tusschen de omzetting, in zooverre deze met warmteabsorptie gepaard gaat, en de verandering van de andere eigenschappen schijnt geen noodzakelijk verband te bestaan in dien zin, dat deze tegelijk met de calorische omzetting zouden veranderen. In het begin van het overgangsgebied immers heeft er volgens *b* wel opname van warmte plaats, maar de elektrische en magnetische eigenschappen in het inwendige blijven onveranderd.

Ook in den intermediairen toestand schijnt volgens onze experimenten (hoofdstuk IV, § 7) de calorische omzetting steeds vooraf te gaan aan de verandering van magnetische inductie en inwendig magneetveld. De eerste volgt onmiddellijk (afgezien van de in hoofdstuk IX te bespreken relaxatie) op de verandering van de temperatuur of van het magneetveld, terwijl de magnetische eigenschappen zich dikwijls eerst na vrij langen tijd instellen, maar de eindwaarde is steeds bepaald door de waarde van temperatuur en uitwendig magneetveld, die ook de calorische eigenschappen bepalen.

Er is dus wel een wezenlijk verband in dien zin, dat bij een bepaalden calorischen toestand van het blok ook zeer bepaalde magnetische toestandsgrootheden behooren en op grond hiervan heeft het zin naar een verband te zoeken tusschen de thermodynamische en de magnetische functies in den overgangstoestand en dit vast te leggen in formules, zooals we in hoofdstuk II gedaan hebben. Deze theoretische beschouwingen werden dan ook achteraf steeds door de experimenteele resultaten bevestigd.

§ 2. *Aard van het overgangsgebied.*

a. Men kan zich eenigszins rekenschap geven van de in § 1 genoemde verschijnselen, voor wat het begin van den overgang betreft, wanneer men aanneemt, dat in het begin de omzetting laagsgewijze plaats heeft, waarbij de persisterende stroomen nog aan de oppervlakte blijven loopen, zoodat het geheel als één gesloten supergeleider is te beschouwen. Nadat een gedeelte van het blok is omgezet (ongeveer 8 % bij onze proeven) of nadat een gedeelte van het overgangsgebied is gepasseerd, zou dan het blok in een soort overgangstoestand komen, waarbij de verschijnselen een eenvoudiger karakter krijgen. Hiermee is natuurlijk niet verklaard, waarom in het begin minder warmte wordt geabsorbeerd, hoogstens aannemelijk gemaakt, dat de warmteabsorptie op andere wijze gebeurt.

b. Over den aard van het overgangsgebied zijn de laatste jaren velerlei theoretische beschouwingen verschenen, waarvan we er slechts enkele zullen noemen. Gorter en Casimir (12) stelden zich voor, dat in den tusschentoestand supergeleidende en normale gebiedjes naast elkaar bestaan. F. London (51; 52; 53) was, uitgaande van dezelfde opvatting in staat, de verandering van de magnetische inductie te berekenen, in overeenstemming met de experimenten. Landau (47) toonde aan, dat de overgangstoestand alleen stabiel kan zijn, wanneer deze bestaat uit supergeleidende en normale gebiedjes en slaagde erin vorm en aantal van de s-gebiedjes te berekenen in afhankelijkheid van het uitwendig veld¹⁾. Ook Peierls (79) gaf een belangrijke beschouwing over het overgangsgebied, waarbij hij ook verband wist te leggen tussehen magnetische en calorische eigenschappen (we komen in hoofdstuk VIII nader hierop terug). Dat een lichaam in den overgangstoestand niet isotroop is, maar moet bestaan uit s- en n-gebiedjes gericht volgens het aangelegde magneetveld, blijkt o.i. duidelijk uit de experimenten van Schubnikow en Nakhutin

¹⁾ In een recent artikel (Nature, London 141, 688, 1938) heeft Landau deze beschouwingen voortgezet en eenigszins gewijzigd.

(94). Ook de proeven van Shoenberg (98) wijzen op zulk een anisotropie.

c. Volgens deze meeningen zijn de supergeleidende gebiedjes omgeven door normale gebieden, waarin het magneetveld steeds gelijk is aan het kritische veld, behorend bij de temperatuur van het blok. Dat het inwendig veld in den overgangstoestand gelijk is aan het kritische veld, is aangetoond door de Haas en Guinau (20) en ook door eigen metingen (hoofdstuk IV, § 7). Ook volgt het uit de inductiemetingen (uit formule (2.2) in verband met (2.15)).

Noemen we x het gedeelte, dat in den normalen toestand is overgegaan, dan zal in het overgangsgebied gelden:

$$B_{ov} = xB_n + (1-x)B_s. \quad (6.1)$$

Nu is $B_s = 0$ en volgens het voorgaande $B_n = H_k$. Dus geldt:

$$x = \frac{B_{ov}}{H_k(T)}. \quad (6.2)$$

Deze formule stelt ons in staat om het gedeelte x te berekenen. Uit (6.2) in verband met (2.14a) volgt nog:

$$x = \frac{H_0 - kH_k(T)}{(1-k)H_k(T)}. \quad (6.3)$$

Bij een isothermen overgang, waarbij $H_k(T)$ constant is, zal de omzetting dus lineair met het uitwendig veld plaats hebben, zooals ook experimenteel gevonden werd (cf. hoofdstuk V, § 6).

Bij overgang in een constant uitwendig veld is de omzetting-kromme gemakkelijk af te leiden met behulp van fig. 29, waarin het experimenteel inductieverloop (ACB) is voorgesteld, overeenkomstig de formule (2.14a) (cf. hoofdstuk II, fig. 3). Nu wordt de kromme ADB

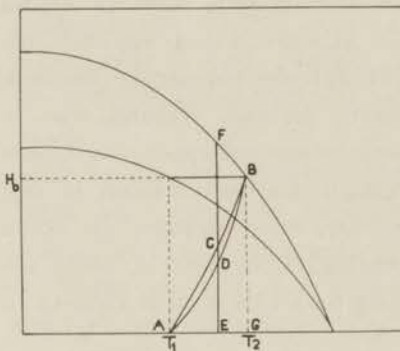


Fig. 29.

nu wordt de kromme ADB

volgens (6.2) zóó geconstrueerd, dat $DE = \frac{CE}{EF} BG$. Nemen we de lengte BG als de eenheid, dan stelt de lengte DE voor iedere temperatuur het gedeelte x voor.

Voor de door ons gebruikte ellipsoïde, waarbij het temperatuurgebied van overgang klein is, verschilt ADB weinig van een rechte lijn. De experimenteel gevonden omzettingskromme (fig. 20, blz. 56) verliep eenigszins anders. Dit is echter niet te verwonderen, in verband met de in § 1 genoemde afwijkingen van het ideale verloop.

d. Naarmate de omzetting vordert zullen de supergeleidende gebiedjes kleiner in omvang worden. Ten slotte zullen de zijdelingsche afmetingen van dezelfde orde zijn als de dikte der oppervlaktelaag. Zulke naaldvormige gebiedjes kunnen volgens de theoretische beschouwingen van Gorter (11) en F. London (52, blz. 47) supergeleidend blijven in een veld hooger dan het kritische of, wat op hetzelfde neerkomt, bij temperaturen hooger dan de kritische. Ze zullen de magnetische veldverdeling in hun omgeving nauwelijks meer verstoren, zoodat bij magnetische metingen niets van hun aanwezigheid blijkt. Wel zullen ze nog van invloed zijn op den elektrischen weerstand en op de warmtegeleiding, terwijl de omzetting nog met een calorisch effect gepaard kan gaan. Hiermee is de onder § 1 c genoemde vertraging in den overgang op het einde van het overgangsgebied aannemelijk gemaakt.

§ 3. Omkeerbaarheid.

a. Op grond van de metingen der latente warmte bij overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand werd in hoofdstuk IV, § 5 en hoofdstuk V, § 5 besloten, dat deze overgang omkeerbaar is. Hetzelfde werd vroeger door Keesom en Kok (36; 37; 43) uit de metingen bij thallium geconcludeerd. Het lijkt ons nuttig de draagkracht van deze conclusie nader te preciezeren.

Men kan o.i. in de thermodynamica den term „omkeerbaar” gebruiken in engeren en ruimeren zin.

In engeren zin kan men een proces omkeerbaar noemen, wanneer men de opeenvolgende toestanden van het beschouwde systeem met zijn omgeving, zooals ze bij het proces doorloopen worden, in om-

gekeerde volgorde weer kan terugkrijgen, wanneer men langs denzelfden weg teruggaat.

Men kan een verandering omkeerbaar noemen in ruimeren zin, wanneer het mogelijk is, op de een of andere wijze tot den begin-toestand terug te keeren, zonder dat er in de omgeving iets is veranderd. Hier wordt dus niet gelet op het verloop van het proces, maar alleen op den begin- en eindtoestand¹⁾.

b. We zullen nu nagaan, welke conclusie we op grond van de experimenten omtrent de omkeerbaarheid van het overgangsproces mogen trekken.

Voor de afleiding der formules voor de latente warmte met behulp van de kringloopen (hoofdstuk II) is alleen noodig aan te nemen, dat er bij den overgang in één richting (b.v. van den s - naar den n -toestand) geen irreversibele entropietoename optreedt²⁾. Daar nu de latente warmte alleen in de hier genoemde richting rechtstreeks gemeten is, mag uit de gevonden resultaten ook slechts besloten worden, dat bij den overgang van den s - naar den n -toestand de entropie niet op onomkeerbare wijze toeneemt en dat dus de overgang in deze richting minstens omkeerbaar is in de tweede beteekenis. Immers, neemt tijdens den overgang ($s \rightarrow n$) de entropie niet op irreversibele wijze toe, dan is het steeds mogelijk van den eindtoestand via het normale gebied, het normale sprongpunt in veld nul en het supergeleidende gebied tot den begintoeestand terug te keeren, zonder dat er in andere lichamen eenige verandering is overgebleven.

De resultaten van de experimenten, die in hoofdstuk V, § 7 zijn beschreven, laten o.i. een meer omvattende conclusie toe. Op de eerste plaats werd hier gevonden, dat de omzettingswarmte bij den overgang $(s \rightarrow n)_T$ gelijk is aan die voor den overgang $(n \rightarrow s)_T$, zoodat ook voor deze wijze van overgang de omkeerbaarheid in den

¹⁾ cf. Max Planck, Thermodynamik, Leipzig, 1913, blz. 82 e.v..

²⁾ Bij deze afleiding werd steeds verondersteld, wat trouwens wel zeker is, dat in het normale en in het supergeleidende gebied de veranderingen omkeerbaar zijn in de enge beteekenis. Voor het normale gebied worden deze veranderingen oneindig langzaam verondersteld, zoodat er geen Foucault-stroomen kunnen optreden.

ruimeren zin geldt. Maar verder werd ook de omkeerbaarheid in den engen zin als het ware direct gecontroleerd. Op grond van dit experiment lijkt het ons niet vermetel toe te besluiten, dat het overgangsproces thermodynamisch omkeerbaar is in den strieten zin van het woord, althans voor zeer zuivere metalen. Voor een onzuiver metaal geldt deze conclusie zeker niet, wat uit het volgende zal blijken (cf. sub *e*).

c. We zijn op deze kwestie zoo uitvoerig ingegaan, omdat op grond van magnetische experimenten het overgangsproces dikwijls onomkeerbaar wordt genoemd, waardoor er aanleiding zou kunnen ontstaan tot misverstand.

Het blijkt n.l. dikwijls niet mogelijk te zijn, wanneer de overgang ($s \rightarrow n$) op de een of andere wijze is tot stand gekomen, op den terugweg door het overgangsgebied (langs dezelfde waarden van H_0 en T) precies dezelfde magnetische toestanden terug te krijgen. Zou dit niet aan bijkomstige oorzaken te wijten zijn, maar wezenlijk met het overgangsproces samenhangen, dan zou de overgang ook niet thermodynamisch omkeerbaar zijn in de enge beteekenis. Want wegens het innig verband tusschen inductie en entropie zou men dan ook nooit, langs denzelfden weg teruggaande, op het punt van uitgang met dezelfde waarde van de entropie kunnen terugkomen.

Intusschen zijn de uitspraken van de waarnemers, wat de magnetische metingen betreft, niet eensluidend. Door sommigen wordt het overgangsproces eenvoudig onomkeerbaar genoemd. Anderen laten de mogelijkheid open, dat deze gevonden onomkeerbaarheid veroorzaakt wordt door bijkomstige factoren, b.v. chemische of mechanische onzuiverheden. Volgens *Shoenberg* (97) is bij blokken van ellipsoïdalen vorm de verandering van de magnetische grootheden volkomen omkeerbaar. Voor een beslissing omtrent de magnetische omkeerbaarheid is van belang een meer volledige kennis van de hystereseververschijnselen (cf. hoofdstuk IX).

d. Totdat het tegendeel overtuigend is aangetoond, mag men dus wel aannemen, dat het overgangsproces, wat de magnetische eigenschappen betreft, althans bij blokken van ellipsoïdalen vorm, volkomen omkeerbaar is. En dan is het, in verband met het voor-

gaande, ook geoorloofd het overgangsproces te beschouwen als thermodynamisch omkeerbaar in de enge beteekenis.

Maar wat ook het eindoordeel over de magnetische eigenschappen moge zijn, onze conclusie omtrent de thermodynamische omkeerbaarheid in de ruimere beteekenis en wat betreft den overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand kan voor zuivere metalen onverzwakt gehandhaafd blijven.

e. Voor onzuivere metalen en legeringen kan er van thermodynamische omkeerbaarheid in den engeren zin geen sprake zijn, wanneer de overgang in een magneetveld plaats vindt. Bij den teruggang van den *n*- naar den *s*-toestand blijft het magneetveld grootendeels achter en dus zal ook de entropie op den terugweg anders zijn dan op den heenweg. Dit is ook af te leiden uit de metingen van de specifieke warmte van tin met 4% bismuth door Mendelsohn en Moore (69; B, blz. 39). Voor deze beschouwingen zullen ook calorische metingen bij tantalium interessante gegevens kunnen leveren, omdat dit zich in magnetisch opzicht als een legering schijnt te gedragen.

Maar zelfs bij onzuivere metalen zou men o.i. bij den overgang (*s* → *n*) dezelfde waarde voor de latente warmte vinden als bij zuivere metalen en zou men dus den overgang in deze richting omkeerbaar kunnen noemen in de tweede beteekenis. Voor den tegengestelden overgang is dit zeker niet het geval.

HOOFDSTUK VII.

Atoomwarmte van tin in den supergeleidenden en in den niet-supergeleidenden toestand.¹⁾

§ 1. *Inleiding.*

a. Deze metingen van de atoomwarmte van tin in het temperatuurgebied van vloeibaar helium zijn een voortzetting en aanvulling van vroegere metingen bij tin, zooals reeds in hoofdstuk I is besproken. Voor het eerst werden nu ook experimenten verricht in een magneetveld van zoodanige intensiteit, dat het tinblok over het heele temperatuurgebied in den niet-supergeleidenden toestand was.

b. Voor de methode en hulpmiddelen verwijzen we naar hoofdstuk III. We gebruikten het tinblok, dat gediend had voor het bepalen der omzettingwarmte bij constante temperatuur en dat beschreven is in hoofdstuk V, § 3. (Chempur-tin, 99,992 %; 6,993 mol).

§ 2. *Resultaten.*

a. De resultaten, die we voor beide toestanden verkregen, zijn neergelegd in de tabellen XIV—XVI en voorgesteld in fig. 30. De warmtecapaciteiten van den normalen toestand zijn gemeten in een magneetveld van 299,0 gauss (tabel XV). Dit veld was hoog genoeg om de supergeleiding te verstoren tot de laagste temperatuur, waarbij gemeten werd. Ook hebben we in tabel XVI nog eenige waarden toegevoegd, die bij een vroegere gelegenheid gemeten waren in een magneetveld van 138,6 gauss, na passeeren van het temperatuurgebied van overgang, behoorend bij dat

¹⁾ Een mededeeling van de hier besproken resultaten verscheen in Commun. N°. 252b (42).

TABEL XIV.

Atoomwarmte van tin in een magneetveld nul.

21 December 1937.

No.	Temperatuur °K	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur- stijging graad	Totale warmte- capaciteit cal/graad	Atoom- warmte cal/graad	Θ_D °K
1	1,143	0,0000441 ⁵	0,02440	0,001809	0,00025 ⁸	139,0
2	1,145	441 ⁵	2582	1710	24 ⁵	141,8
3	1,335	659 ⁵	2261	2917	41 ⁷	138,4
4	1,541	664 ⁶	1367	4861	69 ⁵	134,7
5	1,544	664 ⁴	1485	4474	64 ⁰	138,8
6	1,753	892 ⁵	1309	6816	97 ⁶	136,9
7	1,920	0,0001335	1451	9197	0,00132	135,7
8	1,927	1134	1245	9114	130	136,6
9	2,015	1700	1587	0,010713	153	135,4
10	2,027	1385	1309	10585	151	136,7
11	2,111	1385	1183	11705	167	137,7
12	2,125	1666	1368	12185	174	136,8
13	2,215	1913	1407	13591	194	137,4
14	2,273	1913	1311	14587	209	137,7
15	2,456	2267	1213	18688	267	137,1
16	2,474	1789	0995 ¹	17974	257	139,9
17	2,484	2395	1343	17846	255	140,8
18	2,550	2426	1221	19869	284	139,4
19	2,562	2320	1105	20987	300	137,1
20	2,717	2931	1298	22587	323	142,4
21	2,730	2833	1197	23673	339	140,8
22	2,837	3400	1300	26147	374	141,6
23	2,881	2922	1073	27233	389	141,8
24	3,215	3566	0984 ⁷	36212	518	143,9
25	3,270	7425	1984	37429	535	144,8
26	3,600	7425	1389	53446	764	141,5
27	3,633	6784	1254	54827	784	141,6
28	3,775	4246	1019	41647	596	161,3
29	3,794	4286	1020	42008	601	161,6

TABEL XV.

Atoomwarmte van tin in een magneetveld van 299,0 gauss.
15 December 1937.

No.	Tempe- ratuur °K	Toegevoerde warmte cal	Tempera- tuurstijging graad	Totale warmte- capaciteit cal/graad	Atoom- warmte cal/graad	Θ_D °K
1	1,537	0,0001680	0,02739	0,006133	0,000877	124,3
2	1,548	1317	2101	6268	896	124,3
3	1,068	1225	3007	4074	583	99,0
4	1,067	1225	2997	4087	584	98,8
5	1,273	1228	2556	4804	687	111,7
6	1,280	1638	3183	5146	736	108,8
7	1,305	1671	3540	4720	675	115,2
8	1,307	1229	2584	4756	680	115,1
9	1,425	1221	2210	5525	790	119,3
10	1,430	1221	2245	5439	778	119,5
11	1,524	2260	3285	6880	984	115,1
12	1,528	1685	2640	6382	913	121,9
13	1,810	1688	1999	8444	0,001208	131,6
14	1,811	1701	2050	8298	1187	132,5
15	1,985	1694	1584	0,010694	1529	133,4
16	1,998	1694	1732	09781	1399	138,3
17	2,077	1693	1592	10634	1521	139,9
18	2,094	1693	1574	10756	1538	140,5
19	2,230	2546	2122	11998	1716	144,3
20	2,238	2546	2122	11998	1716	144,8

21 December 1937.

1	2,521	0,0002292	0,01452	0,01578	0,00226	148,7
2	2,525	2288	1482	1544	221	150,3
3	2,760	2288	1216	1882	269	153,7
4	2,780	2288	1215	1883	269	154,8
5	2,794	2455	1318	1863	266	156,1
6	3,076	3504	1626	2155	308	163,7
7	3,108	3504	1454	2410	345	159,4
8	3,363	3504	1190	2944	421	161,3
9	3,383	3504	1116	3139	449	158,8
10	3,595	4499	1267	3551	508	162,0
11	3,635	3374	0896	3765	538	160,6
12	3,768	4518	1066	4238	606	160,1

TABEL XVI.

Atoomwarmte van tin in een magneetveld van 138,6 gauss.
17 Februari 1937.

No.	Temperatuur °K	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur- stijging graad	Totale warmte- capaciteit cal/graad	Atoom- warmte cal/graad	Θ_D °K
21	2,781	0,0003184	0,01718	0,01853	0,00265	155,6
22	2,904	4246	2156	1969	282	159,2
23	2,951	3562	1722	2069	296	159,2
24	3,382	4751	1567	3032	434	160,6
25	3,402	4245	1409	3013	431	161,9
26	3,628	6424	1761	3648	522	162,0
27	3,691	7187	1881	3821	546	162,3
28	3,747	7178	1777	4039	578	161,7
29	3,784	7209	1710	4216	603	161,0
30	3,848	7182	1635	4393	628	161,5
31	3,940	7130	1532	4660	666	162,2

magneetveld. De temperaturen zijn berekend volgens de recente metingen van de dampspanning van vloeibaar helium door Schmidt en Keesom ¹⁾.

b. In tabel XVII zijn opgenomen de waarden van de atoomwarmte van tin voor beide toestanden (C_s en C_n) en van de verschillen ($C_s - C_n$), zooals ze uit de krommen van fig. 30 voor de verschillende temperaturen werden afgeleid, benevens de bijbehorende waarden van Θ_D .

§ 3. *Vergelijking der resultaten met de thermodynamische theorie der supergeleiding.*

a. In hoofdstuk I, § 2 is besproken, hoe men, in de veronderstelling, dat het overgangsproces omkeerbaar is, een formule kan afleiden voor het verschil van de waarden der specifieke warmte voor den supergeleidenden en den normalen toestand, n.l.:

¹⁾ G. Schmidt and W. H. Keesom, Commun. N°. 250b; Physica, 's-Grav. 4, 963, 1937.

$$\Delta C = C_s - C_n = \frac{VT}{4\pi} \left[\left(\frac{dH_k}{dT} \right)^2 + H_k \frac{d^2 H_k}{dT^2} \right]. \quad (7.1)$$

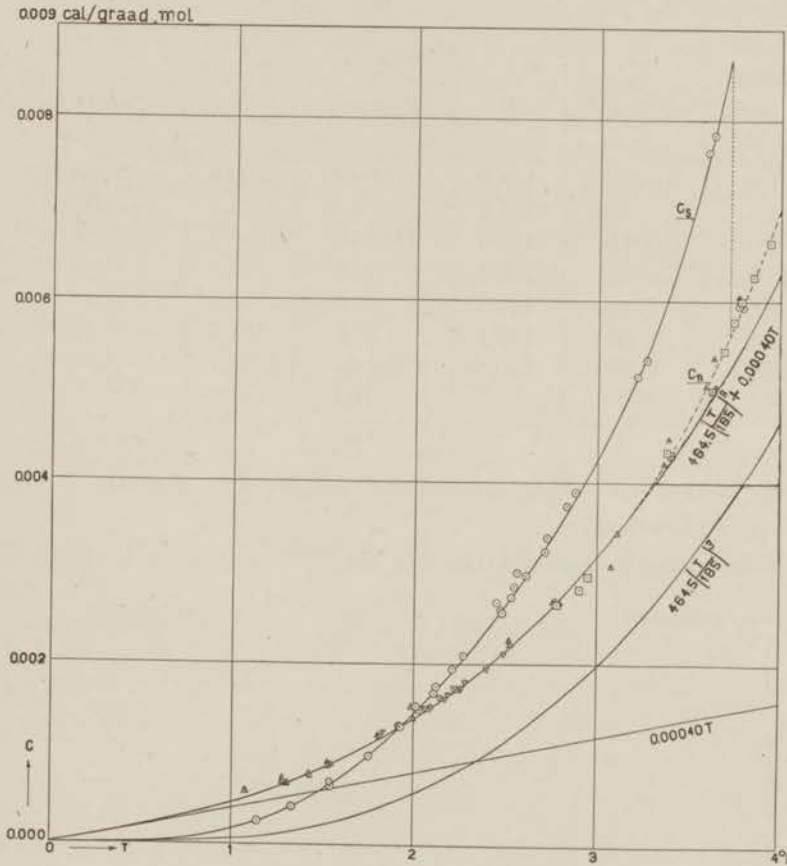


Fig. 30.

Atoomwarmte van tin in den supergeleidenden en in den niet-supergeleidenden toestand.

- in magneetveld nul, 21 December 1937.
- △ in een magneetveld van 299,0 gauss, 15 en 21 December 1937.
- in een magneetveld van 138,6 gauss, 17 Februari 1937.

In fig. 31 zijn de volgens (7.1) berekende waarden voorgesteld benevens die, welke werden afgeleid uit de experimenten. H_k , $\frac{dH_k}{dT}$ en $\frac{d^2 H_k}{dT^2}$ werden ontleend aan de drempelwaardekromme (18).

TABEL XVII.

Vereffende waarden van de atoomwarmte van tin.

Temp. °K	C_s cal/graad	$\Theta_{D,s}$ °K	C_n cal/graad	$\Theta_{D,n}$ °K	$C_s - C_n$ cal/graad
1,0	0,000175	138,5	0,000456	100,6	- 0,000281
1,5	607	137,2	848	122,7	- 0,000241
2,0	0,00146	136,6	0,00140	138,6	+ 0,00006
2,5	264	140,1	214	150,3	+ 0,00050
3,0	426	143,3	319	158,5	+ 0,00107
3,5	680	143,1	471	161,7	+ 0,00209
3,72	852	140,8	562	162,1	+ 0,00290
4,0			705	161,6	

Wel werden correcties aangebracht in verband met de nieuwe temperatuurschaal.

Neemt men in aanmerking, dat het heel moeilijk is grafisch de

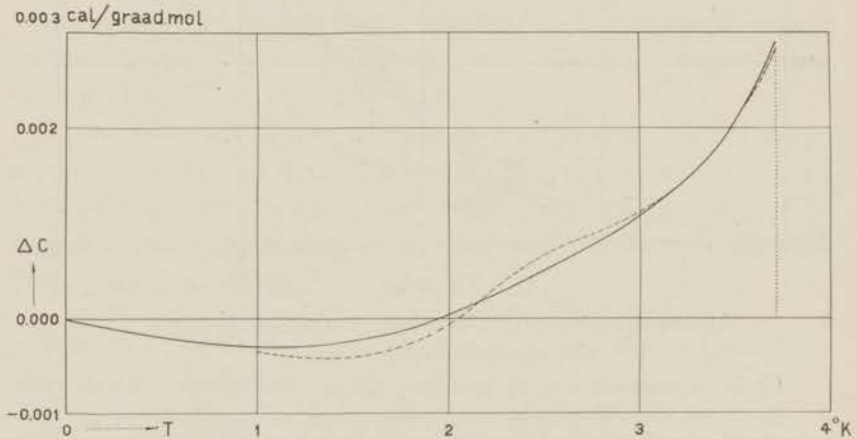


Fig. 31.

- ΔC afgeleid uit de experimenten.
 - - - ΔC berekend volgens formule (7.1).

eerste en vooral de tweede afgeleide nauwkeurig te bepalen en dat de tweede term in (7.1) naar lagere temperaturen steeds be-

langrijker wordt, dan is de overeenstemming tussehen de experimenteele en berekende waarden bevredigend. Hierin kunnen we weer een bevestiging zien van de hypothese, dat het omzetting-proces thermodynamisch omkeerbaar is, althans in ruimeren zin (cf. hoofdstuk VI, § 3).

b. Uit de experimenten blijkt, dat ΔC bij ongeveer 2°K nul is en vervolgens van teeken verandert. Dit is in overeenstemming met het theorema van Nernst, dat eischt (als dit tenminste hier van toepassing is), dat bij 0°K bij het passeeren der drempel-

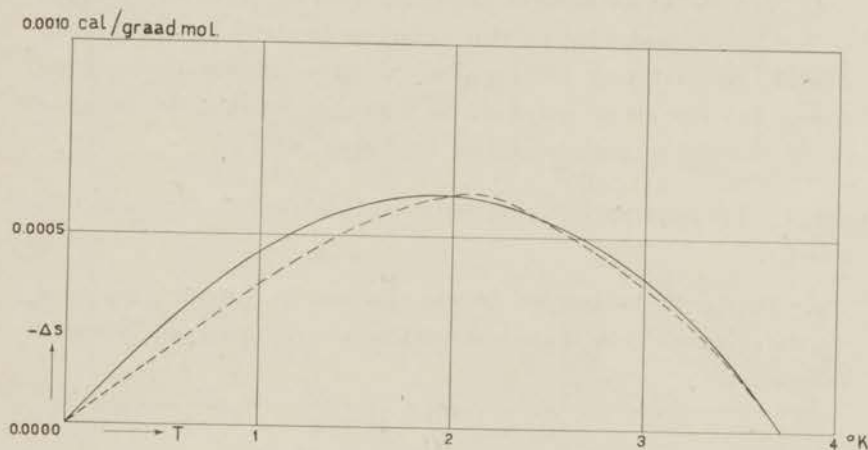


Fig. 32.

— ΔS afgeleid uit de metingen der specifieke warmte.
 - - - ΔS berekend volgens formule (7.3).

waardekromme de entropieverandering nul is. Daar deze ook nul is bij het normale sprongpunt, moet $\int_0^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT = 0$ zijn en dus moet ΔC bij een tusschengelegen temperatuur van teeken veranderen. De temperatuur, waarbij dit gebeurt, verschilt minder dan $0,1$ graad van de volgens (7.1) berekende.

c. Uit de experimenten hebben we ook de entropieverschillen tussehen beide toestanden berekend volgens de formule:

$$\Delta S = S_s - S_n = - \int_T^{T_0} \frac{\Delta C}{T} dT. \quad (7.2)$$

De zoo verkregen waarden werden vergeleken (fig. 32) met de waarden berekend volgens:

$$\Delta S = - \frac{r_T}{T} = \frac{V H_k}{4 \pi} \frac{dH_k}{dT}, \quad (7.3)$$

welke geldt onder dezelfde voorwaarden als (7.1) (cf. hoofdstuk I). Behalve voor de lage temperaturen, waar noch de drempelwaardekromme, noch de soortelijke warmte met nauwkeurigheid bekend zijn, is er weer een behoorlijke overeenstemming.

d. Van de experimenteele waarden van de specifieke warmte in den supergeleidenden en den normalen toestand hebben we nog gebruik gemaakt voor het bepalen van verschillende thermodynamische functies als de entropie, de inwendige energie, de enthalpie en de thermische potentiaal (zie hoofdstuk VIII).

§ 4. *Vergelijking der resultaten met de theorie der specifieke warmte.*

a. In fig. 33 hebben we de waarden van Θ_D uitgezet, zooals ze uit de experimenteele waarden der atoomwarmte werden berekend volgens:

$$\Theta_D = \left(\frac{464,5}{C} \right)^{\frac{1}{3}} T. \quad (7.4)$$

Het blijkt, dat de waarden van Θ_D voor den s-toestand ongeveer constant zijn, zooals ook gevonden was bij thallium door Keesom en Kok (35). De atoomwarmte van tin in den s-toestand is dus bij benadering voor te stellen door de formule:

$$C_s = \alpha T^3, \quad (7.5)$$

waarbij $\alpha = 464,5/\Theta_{D,s}^3$. Dit gedrag was reeds door Kok (44, 45) afgeleid uit de metingen van Keesom en van den Ende (33). Aan (7.5) wordt bij temperaturen onder 2°K goed voldaan met $\Theta_{D,s} = 138$.

b. In den normalen toestand nemen de berekende waarden van Θ_D eerst toe met de temperatuur en gaan door een maximum bij ongeveer 4°K. Daarna nemen ze weer af.

Uitgaande van de veronderstelling, dat er in den normalen

toestand behalve de warmtecapaciteit van het atoomrooster (waarvoor we de geldigheid van de wet van Debye aannemen) nog een supplementaire warmtecapaciteit is vanwege het gas der vrije electronen, dat aan de Fermi-Dirac-statistiek voldoet, hebben we geprobeerd een zoodanig stel waarden van Θ_{Dr} ¹⁾ en γ te vinden,

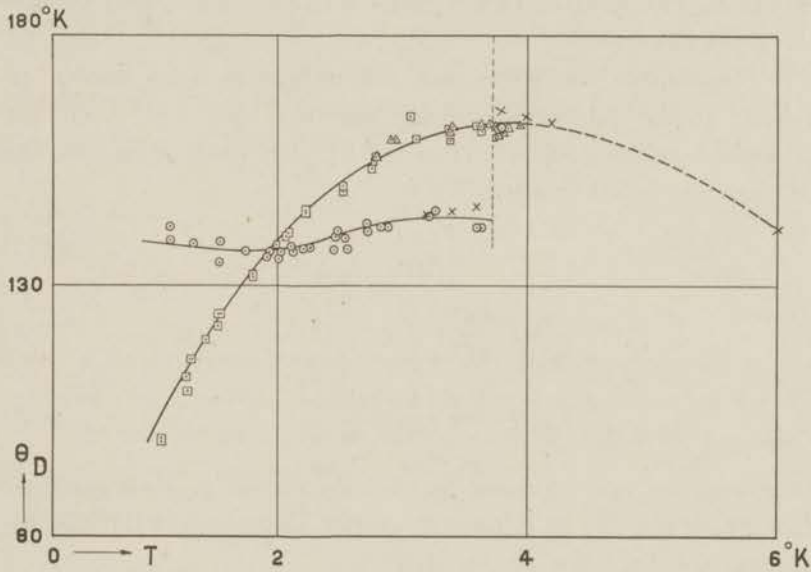


Fig. 33.

Waarden van Θ_D voor tin.

- in magneetveld nul.
- in een magneetveld van 299,0 gauss.
- △ in een magneetveld van 138,6 gauss.
- × Keesom en van den Ende.

dat voor een zoo groot mogelijk temperatuurgebied voldaan is aan de betrekking:

$$C_n = 464,5 \left(\frac{T}{\Theta_{Dr}} \right)^3 + \gamma T. \quad (7.6)$$

Tot 3,2°K verkregen we een uitmuntende overeenstemming bij substitutie van $\Theta_{Dr} = 185$ en $\gamma_1 = 0,00040$. Hier moet echter opgemerkt

¹⁾ We voeren hier in het symbool Θ_{Dr} als karakteristiek voor de specifieke warmte van het atoomrooster, ter onderscheiding van Θ_D , die volgens (7.4) uit de experimenteele gegevens werd afgeleid.

worden, dat met een iets lagere of iets hogere waarde van γ en een corresponderende waarde van Θ_{Dr} ook nog een behoorlijke overeenstemming was te verkrijgen. Het bleek echter onmogelijk zulke waarden van Θ_{Dr} en γ te kiezen, dat nog aan de betrekking (7.6) voldaan werd bij temperaturen, hooger dan de minimum-temperatuur $\Theta_{Dr}/50$, waarbeneden, volgens Blackman¹⁾ de T^3 -wet in elk geval moet gelden.

c. De waarde van γ kan ook nog op andere wijze worden afgeleid. Indien n.l. de specifieke warmten voor den s- en den n-toestand voldoen aan (7.5) en (7.6), dan moet γ voldoen aan de volgende betrekkingen:

$$\gamma = - \left(\frac{d(\Delta C)}{dT} \right)_{0 \text{ } ^\circ\text{K}}, \quad (7.7)$$

$$\gamma = \left(\frac{dS_n}{dT} \right)_{0 \text{ } ^\circ\text{K}}, \quad (7.8)$$

en
$$\gamma = - \left(\frac{d(\Delta S)}{dT} \right)_{0 \text{ } ^\circ\text{K}}. \quad (7.9)$$

Deze waarden van γ kunnen met behulp van de gegeven grafieken (fig. 31 en fig. 32) en van de S_n -grafiek (hoofdstuk VIII, fig. 34) bepaald worden. We vinden dan:

$$\gamma_2 \text{ (7.7)} = 0,00040,$$

$$\gamma_3 \text{ (7.8)} = 0,00046,$$

$$\gamma_4 \text{ (7.9)} = 0,00052 \text{ of } \gamma_5 \text{ (7.9)} = 0,00038^2),$$

naar gelang we in fig. 32 de getrokken of de gestreepte kromme voor de afleiding gebruiken. Aan de beide laatste waarden moet niet teveel gewicht gehecht worden, daar deze in belangrijke mate beïnvloed worden door de onnauwkeurigheid, waarmee de entropie en de drempelwaardekromme bij de laagste temperaturen bekend zijn.

De overeenstemming tusschen γ_1 en γ_2 wijst er op, dat er in C_s

¹⁾ M. Blackman, Proc. roy. Soc. London A 148, 365 en 384, 1934; 149, 117 en 126, 1935.

²⁾ Daunt en Mendelsohn (7; 61) berekenden op deze wijze $\gamma = 0,00035$.

geen lineaire term in T voorkomt, of hoogstens een met een zeer kleinen coëfficiënt.

d. Indien (7.5) en (7.6) de juiste voorstelling geven van de specifieke warmten voor beide toestanden, dan geldt ook:

$$\Delta C = (\alpha - \beta)T^3 - \gamma T, \quad (7.10)$$

waarin $\beta = 464,5/\Theta_{D,r}^3$. Wil de drempelwaardekromme een parabool ($H_k = -aT^2 + b$) zijn, dan moet in (7.10) en dus ook in (7.5) de term met T^2 noodzakelijk ontbreken (ef. Rutgers (89)). Verder geldt dan volgens Kok (44; 45):

$$\alpha - \beta = \frac{3 a^2 V}{2 \pi} \quad (7.11)$$

en
$$\gamma = \frac{abV}{2 \pi}. \quad (7.12)$$

Ofschoon nu de drempelwaardekromme van tin niet precies den vorm heeft van een parabool, voldoet ze bij temperaturen onder $2,5^\circ\text{K}$ toch goed aan de parabolische formule met $a = 23,4$ en $b = 304$. Dit geeft voor γ de waarde:

$$\gamma_6 \text{ (7.12)} = 0,00043. {}^1)$$

Uit (7.11) volgt dan voor $\Theta_{D,s}$ de waarde 138,9. Dit is in goede overeenstemming met de waarde, die voor dit temperatuurgebied berekend was uit de experimenten (ef. fig. 33 en tabel XVII).

e. Ten slotte kunnen we nog uitgaan van de formule, die Sommerfeld ²⁾ voor den coëfficiënt γ afleidde, en die kan geschreven worden in den vorm:

$$\gamma = 3,261 \cdot 10^{-5} V^{\frac{2}{3}} n^{\frac{1}{3}}. \quad (7.13)$$

Nemen we aan, dat n gelijk is aan het aantal valentie-electronen (twee $5s$ - en twee $5p$ -electronen), dan vinden we:

$$\gamma_7 \text{ (7.13)} = 0,000329.$$

¹⁾ Kok berekende $\gamma = 0,000347$, maar hij ging uit van de parabolische formule $H_k = -20,35 T^2 + 280,7$, zooals ze door Tuyn en Kamerlingh Onnes (107; 108) bepaald was.

²⁾ A. Sommerfeld, Z. Phys. 47, 1, 1928.

De waarden van γ berekend uit de experimenteële gegevens zijn dus alle hooger dan die, welke uit (7.13) wordt afgeleid met $n=4$. Volgens een recente publicatie van Sommerfeld¹⁾, waarin hij zijn theorie verder uitwerkt, moet de soortelijke warmte van de „vrije” electronen in elk geval lineair met de temperatuur verlopen, maar de waarde van den evenredigheidsfactor zal niet steeds voldoen aan (7.13), indien men voor n het aantal valentie-electronen neemt. De waarde $\gamma=0,00040$ zou volgens de formule (7.13) correspondeeren met een aantal „vrije electronen per atoom” gelijk aan 7,2.

f. Uit fig. 30 en fig. 33 blijkt nog, dat de waarden van de atoomwarmte in den n -toestand, die in verschillende magneetvelden werden gemeten (en boven het sprongpunt in veld nul), binnen de meetnauwkeurigheid op dezelfde kromme liggen. We mogen dus aannemen, dat de atoomwarmte in den n -toestand onafhankelijk is van het uitwendig magneetveld. Hetzelfde geldt voor den s -toestand, zooals we vroeger gezien hebben (hoofdstuk IV, § 3 e).

Dit experimenteële resultaat is van belang, daar bij de thermodynamische behandeling van de supergeleiding (ef. hoofdstukken I en II) steeds werd aangenomen, dat de waarde van de atoomwarmte niet afhangt van het uitwendig magneetveld. Wel was dit gedrag waarschijnlijk, want, indien H_0 en T den toestand bepalen, moet de betrekking gelden:

$$\left(\frac{\partial C_{H_0}}{\partial H_0}\right)_T = VT \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_{H_0}. \quad (7.14)$$

Nu is $\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_{H_0}$ volgens hoofdstuk II, § 1 in den s -toestand nul en in den n -toestand te verwaarloozen.

Gaarne dank ik hier Dr. M. Désirant en J. P. Steller, phil. nat. cand., voor hun gewaardeerde hulp bij het uitvoeren van deze experimenten en het berekenen van de resultaten.

¹⁾ A. Sommerfeld, Am. Physik, 28, 1, 1937.

HOOFDSTUK VIII.

Thermodynamische functies in den supergeleidenden, normalen en overgangstoestand.

§ 1. Entropie.

a. Uit de metingen der atoomwarmte in den supergeleidenden en den normalen toestand (hoofdstuk VII) kunnen we door inte-

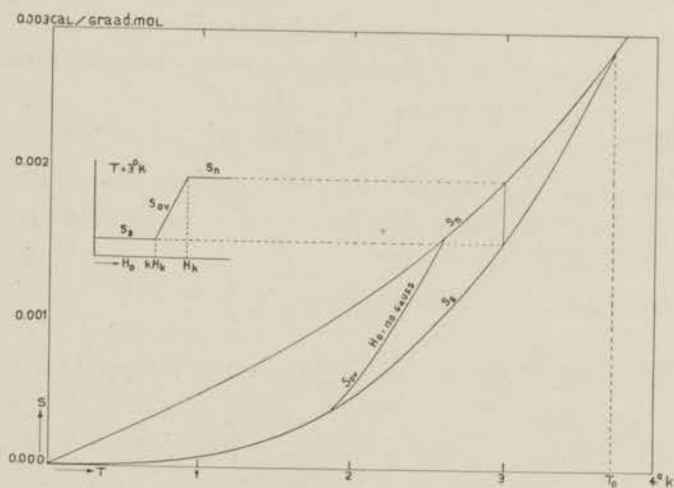


Fig. 34.

Entropie van tin in supergeleidenden en normalen toestand.

gratie de waarde van de entropie als functie van de temperatuur afleiden ¹⁾. Nemen we aan, dat de entropie bij het absolute nulpunt voor beide toestanden nul is, dan geldt:

$$S = \int_0^T \frac{C}{T} dT.$$

¹⁾ Het verschil der entropieën $S_s - S_n$ hebben we reeds in het vorige hoofdstuk afgeleid (§ 3 c).

Deze integratie werd grafisch uitgevoerd met behulp van een planimeter. Het resultaat is voorgesteld in fig. 34.

b. De entropie is zowel in den supergeleidenden als in den normalen toestand onafhankelijk van het uitwendig magneetveld. Dit is experimenteel aangetoond en is theoretisch af te leiden, daar volgens (2.27):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T = V \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{H_0}. \quad (8.1)$$

Nu is $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{H_0}$ voor beide toestanden nul of te verwaarloozen volgens (2.13) en (2.17).

c. Bij isotherme omzetting neemt de entropie in den overgangstoestand lineair toe met het uitwendig magneetveld volgens (2.29) (tenminste, wanneer het blok den vorm heeft van een ellipsoïde):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T = -\frac{V}{\epsilon} \frac{dH_k}{dT}. \quad (8.2)$$

De verandering van de entropie bij constante temperatuur als functie van het uitwendig veld kan worden voorgesteld als volgt:

$$H_0 \leq kH_k \quad S_s = \text{constant} = \int_0^T \frac{C_s}{T} dT,$$

$$kH_k \leq H_0 \leq H_k \quad S_{ov} \text{ neemt lineair toe volgens (8.2),}$$

$$H_0 \geq H_k \quad S_n = \text{constant} = \int_0^T \frac{C_n}{T} dT.$$

In fig. 34 (links boven) is de isotherme entropieverandering voor een tinbol bij 3°K geteekend¹⁾.

d. Bij overgang in een constant uitwendig veld is het verloop van de entropie in den overgangstoestand minder eenvoudig. De helling van de $S_{ov} H_0$ -kromme wordt steeds bepaald door de waarde van C_{ov} , waarvoor we in hoofdstuk II, § 4 formules hebben afgeleid. In fig. 34 is de S_{ov} -kromme geteekend voor den overgang van een bol in een magneetveld van 150 gauss. Men kan voor

¹⁾ De thermodynamische functies hebben we in de figuren steeds voorgesteld voor een bol, omdat hier het overganginterval grooter is dan bij een gerekte rotatie-ellipsoïde in een longitudinaal veld.

deze wijze van overgang de waarde van de entropie in het overgangsgebied voor een bepaalde temperatuur het gemakkelijkst grafisch afleiden met behulp van de drempelwaardekromme en de $(S_n - S_s)$ -grafiek door gebruik te maken van de formule:

$$(S_{ov} - S_s)_T = \frac{H_0 - kH_k}{H_k - kH_k} (S_n - S_s)_T,$$

welke berust op het lineair toenemen van de entropie bij isothermen

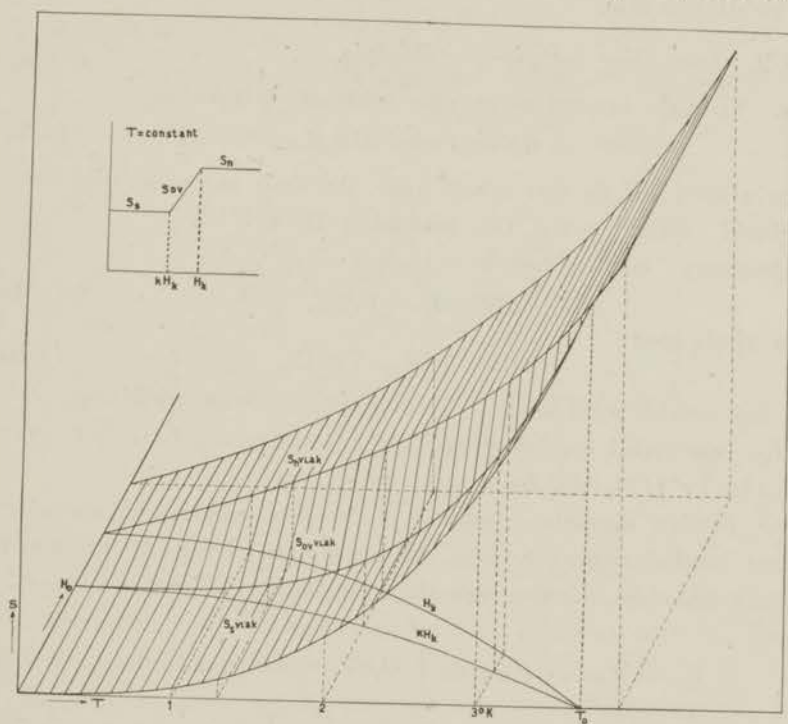


Fig. 35.

Entropie van een tinbol in supergeleidenden, normalen en overgangstoestand als functie van uitwendig magneetveld en temperatuur.

overgang. Daar er bij het begin en bij het einde van het overgangsgebied een discontinuïteit is in de atoomwarmte (tenminste wanneer de omzetting ideaal verloopt), zal de S -kromme daar weer een knik vertoonen, evenals bij den isothermen overgang.

e. In fig. 35 is de entropie van een tinbol ($k = \frac{2}{3}$) voorgesteld als functie van de temperatuur en het uitwendig magneetveld. In

het H_0, T -vlak zijn de drempelwaardekromme en de daarvan afgeleide kH_k, T -kromme geteekend. De S_s - en S_n -vlakken worden gevormd door cylinderoppervlakken, waarvan de beschrijvende lijnen evenwijdig loopen met de H_0 -as en die de S_s, T - en S_n, T -krommen als richtlijnen hebben. Ze worden naar de zijde van het overgangsgedebied begrensd door de snijlijnen met de cylinders, loodrecht op het H_0, T -vlak, waarvan de H_k, T - en kH_k, T -krommen de richtlijnen zijn.

§ 2. *Inwendige energie en enthalpie.*

a. Voor de inwendige energie geldt de betrekking:

$$dU = TdS + VH_0 d\sigma. \quad (8.3)$$

Hierin stelt $VH_0 d\sigma$ den arbeid voor, die door het uitwendig magneetveld verricht wordt (cf. hoofdstuk II, § 1 d).

Beschouwt men echter de enthalpie:

$$W = U - VH_0 \sigma, \quad (8.4)$$

dan vindt men:

$$dW = TdS - V\sigma dH_0. \quad (8.5)$$

In het eerste geval wordt de magnetische wisselwerkingsenergie $VH_0 \sigma$ beschouwd als behoorend tot het systeem (cf. Gorter en Casimir (12), blz. 5).

b. In den normalen toestand en in den supergeleidenden toestand zonder magneetveld is de inwendige energie te berekenen uit de gemeten waarden van de atoomwarmte volgens:

$$U_n = W_n = U_{n, 0^\circ K} + \int_0^T C_n dT, \quad (8.6)$$

$$U_{s, H_0=0} = W_{s, H_0=0} = U_{s, 0^\circ K} + \int_0^T C_s dT, \quad (8.7)$$

en de verschillen der energieën van beide toestanden bij dezelfde temperatuur volgens:

$$U_n - U_{s, H_0=0} = W_n - W_{s, H_0=0} = \int_T^{T_0} \Delta C dt \quad ^1). \quad (8.8)$$

Deze verschillen zijn voorgesteld in fig. 36.

¹⁾ Bij het normale sprongpunt is immers $U_n = U_s$.

Bij het absolute nulpunt, waar geen omzettingwarmte is, geldt in verband met formule I (cf. hoofdstuk II, § 3 b):

$$(U_n - U_{s, H_0=0})_{0^\circ\text{K}} = \int_0^{T_0} \Delta C dT = \left(\frac{VH_k^2}{8\pi} \right)_{0^\circ\text{K}}. \quad (8.9)$$

Berekenen we hieruit de waarde van het kritische magneetveld bij het absolute nulpunt, dan vinden we:

$$H_{k, 0^\circ\text{K}} = 309.$$

Deze waarde is iets grooter dan die, welke uit extrapolatie van

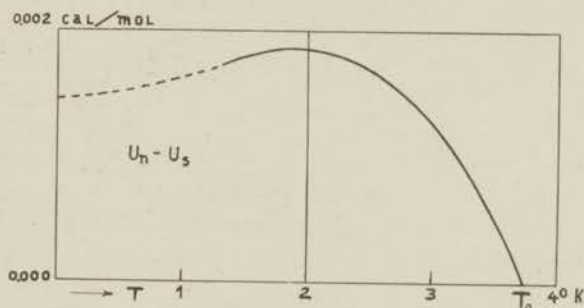


Fig. 36.

$U_n - U_{s, H_0=0}$ berekend volgens (8.8).

de drempelwaardekromme naar het absolute nulpunt volgt (ongeveer 300). In de met (8.9) berekende waarde zit natuurlijk de onnauwkeurigheid van metingen van de atoomwarmte, die vooral bij de lagere temperaturen belangrijk kan zijn.

Bij het normale sprongpunt zijn de inwendige energieën van beide toestanden aan elkaar gelijk, daar er hier geen omzettingwarmte en geen magneetveld is.

In fig. 37 zijn de energieën U_n en $U_{s, H_0=0}$ voorgesteld als functie van de temperatuur, waarbij we $U_{s, H_0=0}$ bij het absolute nulpunt nul gesteld hebben. In dezelfde figuur zijn ook opgenomen de thermische potentialen voor beide toestanden, waarop we in de volgende paragraaf terugkomen.

Zoals we in § 3 g zullen zien, is de W -functie bij het begin en bij het einde van het overgangsgedebied continu, maar vertoont zij een

knik, zoowel bij isothermen overgang als bij overgang in een constant magnetveld. Bij den laatsten overgang wordt de knik bepaald door de discontinuïteit in de soortelijke warmte ($C_{H_0} = \frac{\partial W}{\partial T}$), welke gegeven wordt door de formules (2.48) en (2.51) (hoofdstuk II, § 4 f). Den overgang bij constante temperatuur bespreken we in § 3 g.

De verandering van U_s en U_{ov} of W_s en W_{ov} in een magneet-

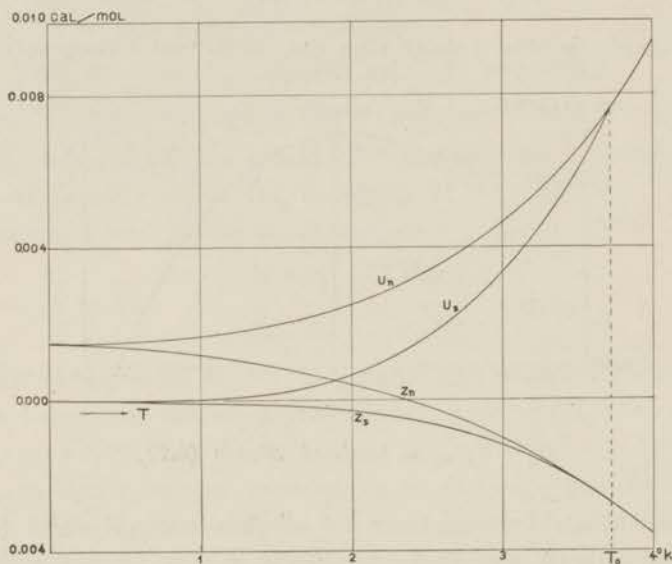


Fig. 37.

Inwendige energie en thermische potentiaal van tin in supergeleiden en normalen toestand.

veld is met (8.3) en (8.5) gemakkelijk te berekenen, maar we zullen haar hier niet verder behandelen.

§ 3. Thermische potentiaal.

a. Onder thermodynamischen of thermischen potentiaal verstaan we (cf. hoofdstuk II, § 1 e) de functie:

$$Z = U - TS - VH_0\sigma, \quad (8.10)$$

of in verband met (8.4):

$$Z = W - TS, \quad (8.10a)$$

waarbij we steeds het uitwendig veld H_0 en de temperatuur T als onafhankelijk veranderlijken beschouwen ($Z(H_0, T)$)¹⁾.

Voor de toename dZ geldt:

$$dZ = -SdT - V\sigma dH_0. \quad (8.11)$$

Daar de temperatuur en het uitwendig magneetveld het verschijnsel der supergeleiding volkomen bepalen, is de thermische potentiaal of $Z(H_0, T)$ -functie voor de thermodynamische behandeling van de supergeleiding van groot belang. Zij stelt ons ook in staat gemakkelijk andere thermodynamische grootheden te bepalen. Zoo volgt uit (8.11) onmiddellijk:

$$S = - \frac{\partial Z}{\partial T}, \quad (8.12)$$

en
$$C_{H_0} = -T \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}. \quad (8.13)$$

In den supergeleidenden toestand zonder magneetveld en in den normalen toestand wordt de thermische potentiaal gegeven door:

$$Z_{s, H_0=0} = U_{s, H_0=0} - TS_s, \quad (8.14)$$

en
$$Z_n = U_n - TS_n. \quad (8.14a)$$

Deze zijn tegelijk met de inwendige energieën voorgesteld in fig. 37. Bij het absolute nulpunt zijn deze thermische potentialen gelijk aan de inwendige energieën.

b. Bij het normale sprongpunt is $Z_n = Z_s$, maar wegens (8.12) en $\Delta S_{T_0} = 0$ ook

$$\left(\frac{\partial Z_n}{\partial T} \right)_{T_0} = \left(\frac{\partial Z_s}{\partial T} \right)_{T_0}, \quad (8.15)$$

terwijl volgens (8.13):

$$\left(\frac{\partial^2 Z_n}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 Z_s}{\partial T^2} \right)_{T_0} = \frac{(C_s - C_n)_{T_0}}{T_0} > 0. \quad (8.16)$$

Hieruit volgt, dat het Z_s -vlak bij het normale sprongpunt raakt aan het Z_n -vlak, maar zóó, dat het Z_s -vlak bij temperaturen boven

¹⁾ Cf. opmerking op blz. 8 over het symbool Z .

T_0 weer het laagste zou liggen. Het Z_s -vlak houdt bij het normale sprongpunt echter op.

c. We zullen nu nagaan, hoe de thermische potentiaal verandert als functie van het uitwendig magneetveld bij een isotherme verandering¹⁾. Hiervoor geldt, in verband met (8.11):

$$dZ_T = -V\sigma dH_0. \quad (8.17)$$

Voor de verdere afleiding maken we weer gebruik van de in hoofdstuk II, § 1 c gegeven waarden voor de magnetisatie in de verschillende toestanden, die we hier in herinnering brengen:

$$0 \leq H_0 \leq kH_k \quad \sigma_s = -\frac{H_0}{4\pi k}, \quad (8.18)$$

$$kH_k \leq H_0 \leq H_k \quad \sigma_{ov} = -\frac{H_k(T) - H_0}{\epsilon}, \quad (8.19)$$

$$H_0 \geq H_k \quad \sigma_n = 0. \quad (8.20)$$

De thermische potentiaal in veld nul is volgens (8.14) alleen een functie van de temperatuur. Wanneer we deze constant houden, dan geldt in den supergeleidenden toestand volgens (8.18):

$$Z_{s, H_0} - Z_{s, 0} = V \frac{H_0^2}{8\pi k}. \quad (8.21)$$

De toename van Z_s met het uitwendig veld wordt voor iedere temperatuur dus voorgesteld door dezelfde parabool. Als $H_0 = H_k$, vinden we:

$$Z_{s, kH_k} - Z_{s, 0} = V \frac{kH_k^2}{8\pi}. \quad (8.22)$$

In den overgangstoestand krijgen we volgens (8.19):

$$Z_{ov, H_0} - Z_{s, 0} = V \frac{kH_k^2}{8\pi} + V \int_{kH_k}^{H_0} \frac{H_k - H_0}{\epsilon} dH_0.$$

Werkt men dit in verband met (2.6b) verder uit, dan vindt men:

¹⁾ Een analoge afleiding, vanuit een ander punt van uitgang, is gegeven door Peierls (79).

$$Z_{ov, H_0} - Z_{s, 0} = V \left[\frac{H_k^2}{8\pi} - \frac{(H_k - H_0)^2}{2\varepsilon} \right]. \quad (8.23)$$

Ook hier wordt het verloop van Z_{ov} voor iedere temperatuur weer-gegeven door dezelfde parabool. Voor $H_0 = H_k$ is de normale toestand bereikt en geldt dus volgens (8.23):

$$Z_n - Z_{s, 0} = V \frac{H_k^2}{8\pi}. \quad (8.24)$$

Uit (8.23) en (8.24) volgt nog:

$$Z_{ov, H_0} - Z_n = -V \frac{(H_k - H_0)^2}{2\varepsilon}. \quad (8.25)$$

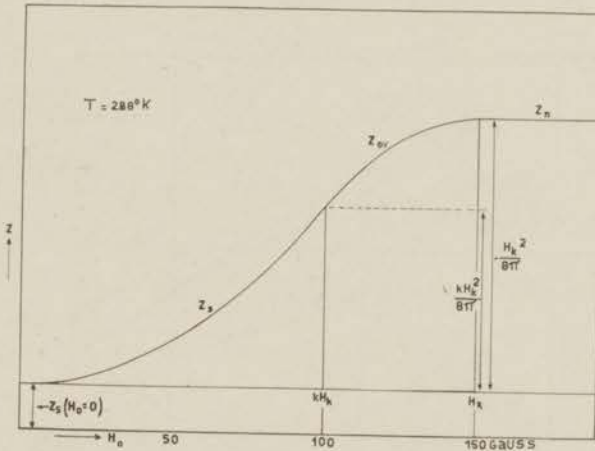


Fig. 38.

Thermische potentiaal bij isothermen overgang voor een bol.

In den normalen toestand is de thermische potentiaal onafhankelijk van het uitwendig magneetveld.

In (8.24) hebben we weer dezelfde betrekking, die we vroeger hadden afgeleid voor het ideale geval, waarbij er geen overgangstoestand was en die, zooals we ter plaatse hebben verklaard, moest gelden voor ieder willekeurig blok (hoofdstuk II, § 1 e).

d. Bij isothermen overgang van den supergeleidenden naar den overgangstoestand vertoont de Z -kromme geen knik, want:

$$\left(\frac{\partial Z_s}{\partial H_0} \right)_{kH_k} = \left(\frac{\partial Z_{ov}}{\partial H_0} \right)_{kH_k} = \frac{VH_k}{4\pi}.$$

Hetzelfde geldt voor het einde van het overgangsgebied, waar:

$$\left(\frac{\partial Z_{ov}}{\partial H_0} \right)_{H_k} = \left(\frac{\partial Z_n}{\partial H_0} \right)_{H_k} = 0.$$

Fig. 38 geeft het verloop van den thermischen potentiaal bij isothermen overgang voor een bol ($k = 2/3$).

e. In den supergeleidenden toestand is de thermische potentiaal in een constant uitwendig magnetveld volgens (8.21) steeds een constant bedrag $V \frac{H_0^2}{8\pi k}$ grooter dan in veld nul bij dezelfde temperatuur. Bij den overgang naar den tusschentoestand en van

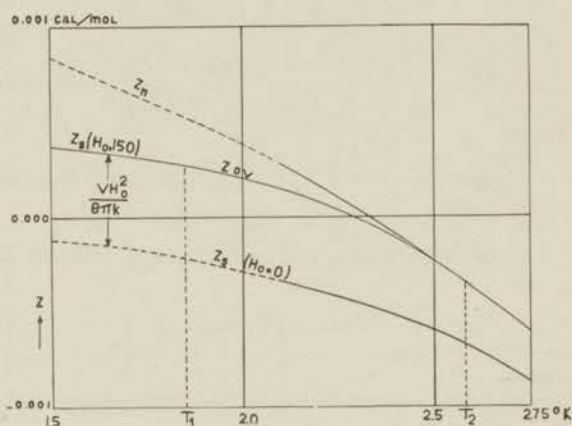


Fig. 39.

Thermische potentiaal bij overgang in een constant magnetveld.

dezen naar den normalen toestand vertoont de Z -functie geen knik. Immers bij de begintemperatuur T_1 van het overgangsgebied geldt $H_0 = kH_k(T_1)$ en is dus volgens (8.21) en (8.23):

$$\left(\frac{\partial Z_s}{\partial T} - \frac{\partial Z_{ov}}{\partial T} \right)_{T_1} = 0.$$

Eveneens vinden we bij de eindtemperatuur T_2 , waar $H_0 = H_k(T_2)$ is, uit (8.23) en (8.24):

$$\left(\frac{\partial Z_{ov}}{\partial T} - \frac{\partial Z_n}{\partial T} \right)_{T_2} = 0.$$

In het overgangsgedebied blijft de thermische potentiaal dalen, daar de entropie $\left(S = -\frac{\partial Z}{\partial T}\right)$ blijft stijgen. Het verloop van de Z -functie bij temperatuurverhooging in een constant magneetveld wordt voorgesteld in fig. 39.

Ten slotte geeft fig. 40 een beeld van den thermischen potentiaal van een tinbol als functie van temperatuur en magneetveld. De figuur is op dezelfde wijze ingericht als fig. 35.

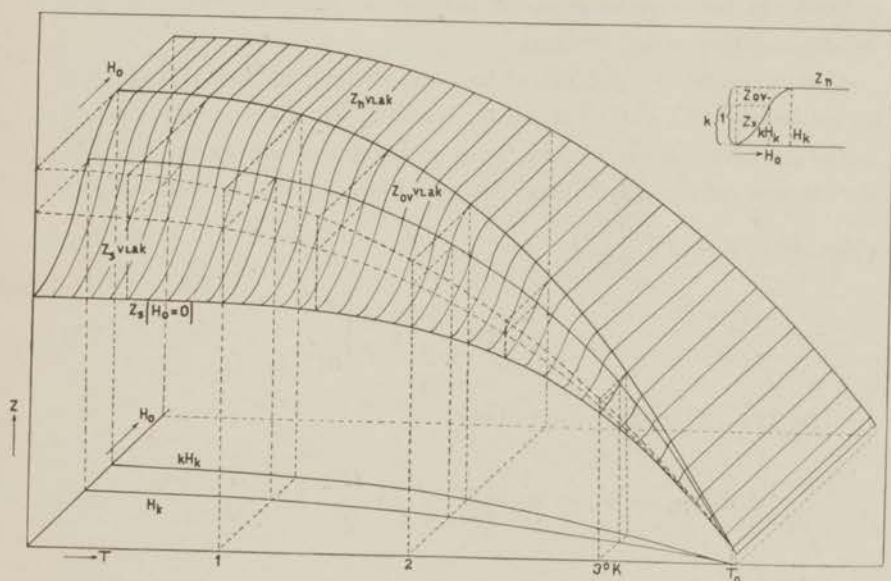


Fig. 40.

Thermische potentiaal van een tinbol in supergeleidenden, normalen en overgangstoestand als functie van uitwendig magneetveld en temperatuur.

f. Met behulp van (8.13) en gebruik makend van de formules (8.23) en (8.25) kunnen we het verloop der schijnbare atoomwarmte in het overgangsgedebied afleiden, wanneer de overgang plaats heeft in een constant uitwendig magneetveld. We vinden n.l.:

$$(C_{ov, H_0} - C_s)_T = -VT \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\frac{H_k^2}{8\pi} - \frac{(H_k - H_0)^2}{2\varepsilon} \right], \quad (8.26)$$

$$\text{en} \quad (C_{\text{ov}, H_0} - C_n)_T = VT \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\frac{(H_k - H_0)^2}{2\varepsilon} \right]. \quad (8.27)$$

(8.26) is identiek met de betrekking (2.47), die we in hoofdstuk II, § 4 *f* op andere, meer directe wijze hebben afgeleid en uit (8.27) volgt voor $H_0 = H_k(T_2)$ de formule (2.51).

In hoofdstuk II, § 3 *a* werden uit (8.24) met behulp van (8.12) en (8.13) de formules voor de omzettingwarmte en voor $C_s - C_n$ afgeleid. Met behulp van (8.12) kan men ook het verloop van de entropie in het overgangsgebied berekenen, maar dat werd in § 1 op eenvoudiger wijze gedaan.

g. De thermische potentiaal kan ook dienen om het verloop van de enthalpie $W (= U - H_0\sigma)$ te vinden. We hebben dit in § 2 reeds grootendeels op andere wijze gedaan, daarom geven we hier slechts een enkele aanvulling. Uit (8.10*a*) in verband met (8.12) volgt $W = Z - T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{H_0}$ of

$$W = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{Z}{T} \right)_{H_0}. \quad (8.28)$$

Uit (8.21) en (8.24) volgt dan:

$$W_{s, H_0} - W_n = \frac{V}{8\pi} \left[T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{H_k^2}{T} \right) + \frac{H_0^2}{k} \right], \quad (8.29)$$

en uit (8.25):

$$W_{\text{ov}, H_0} - W_n = V \frac{T^2}{2\varepsilon} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{(H_k - H_0)^2}{T} \right]. \quad (8.30)$$

Uit (8.29) en (8.30) volgt nu:

$$(W_{\text{ov}} - W_s)_{kH_k} = 0 \quad \text{en} \quad (W_{\text{ov}} - W_n)_{H_k} = 0. \quad (8.31)$$

Bij het begin en einde van het overgangsgebied is de W -functie dus continu, maar ze vertoont daar een knik, die bij overgang in een constant uitwendig magneetveld bepaald wordt door de discontinuïteit in de atoomwarmte (cf. § 2 *b*) en voor den isothermen

overgang door de volgende formules, die beide uit (8.29) en (8.30) worden afgeleid, n.l.:

$$\left(\frac{\partial (W_{ov} - W_s)}{\partial H_0} \right)_{kH_k} = - \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial H_k}{\partial T} \quad (8.32)$$

en

$$\left(\frac{\partial (W_n - W_{ov})}{\partial H_0} \right)_{H_k} = \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial H_k}{\partial T}. \quad (8.33)$$

HOOFDSTUK IX.

Vertragingsverschijnselen bij de supergeleiding ¹⁾.

§ 1. *Inleiding.*

Bij onze experimenten voor het bepalen van de latente warmte bij den overgang $(s \rightarrow n)_{H_0}$ (hoofdstuk IV), ontdekten we, dat bij opwarming in den overgangstoestand zich het temperatuurevenwicht eerst instelde na een tijdsverloop van 30 à 40 seconden. Het leek ons belangrijk genoeg deze vertraging, die we „relaxatie” ²⁾ zullen noemen, nader te onderzoeken en na te gaan, of deze wezenlijk met de wijze van overgang samenhangt, dan wel te wijten was aan toevallige nevenoorzaken. De resultaten van dit onderzoek zijn in dit hoofdstuk beschreven, waarbij tevens andere vertragingsverschijnselen, die zich bij de supergeleiding voordoen en die van bovengenoemde relaxatie moeten onderscheiden worden, zullen worden besproken.

Achtereenvolgens zullen we experimenten bij de verschillende wijzen van overgang behandelen.

§ 2. *Overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand in een constant magneetveld.*

a. Bij de metingen van de omzettingwarmte in een constant uitwendig veld (hoofdstuk IV) was ons gebleken, dat de opwarmingskrommen tijdens een calorisch experiment in het overgangsgedebied een geheel ander karakter vertoonden dan die in het normale

¹⁾ Voor vroegere mededeelingen over deze proeven zie men Commun. Nos. 240e (38) en 248d (41).

²⁾ Deze naam werd gekozen, omdat de verschijnselen eenige gelijkenis vertoonden met de „relaxation of time”, die Maxwell behandelde in zijn theorie van de gassen (cf. Maxwell, On the dynamical theory of gases. Phil. Trans. roy. Soc. 1866, blz. 49).

en in het supergeleidende gebied. In fig. 41 zijn twee opwarmingskrommen voorgesteld, gemeten bij het blok met de twee kernen (cf. hoofdstuk III, § 1) in een magneetveld van 138,6 gauss. Fig. 41a geeft de opwarmingskromme voor een experiment in den overgangstoestand, fig. 41b voor een experiment in den normalen toestand (dezelfde vorm werd gevonden voor een experiment in den supergeleidenden toestand). Als ordinaat is uitgezet de stand van den galvanometer in eenheden van de schaalverdeling. Het temperatuurverloop is hiermee evenredig. Meestal werd de galvanometer gedurende het stoken om de tien seconden afgelezen, tijdens de naperiode en soms ook tijdens den stoektijd om de twee seconden.

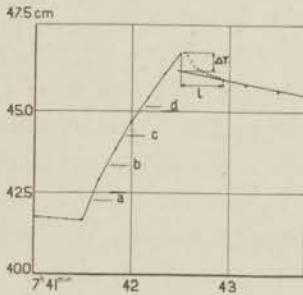


Fig. 41a.

Opwarmingskromme
in het overgangsgebied.

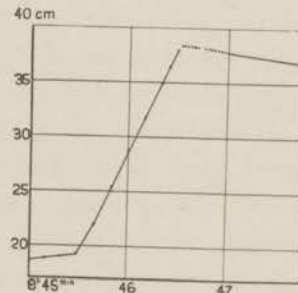


Fig. 41b.

Opwarmingskromme
in het normale gebied.

b. Een opwarmingskromme in het supergeleidende of in het normale gebied vertoont de volgende eigenschappen (fig. 41b):

Voor eenzelfde tijdsduur (b.v. periodes van tien seconden) is de temperatuurstijging even groot. Alleen in de eerste periode van tien seconden is ze iets kleiner. Dit kan verklaard worden door den tijdsduur, die noodig is voor het instellen van stationnaire temperatuurgradiënten in het blok en verder door de traagheid van de meetinrichting. Om dezelfde reden blijft de temperatuur na het einde van den stoektijd nog gedurende ongeveer twee seconden stijgen, voordat het evenwicht is hersteld.

c. In het overgangsgebied vertoont een opwarmingskromme een geheel ander karakter (fig. 41a):

a. In het eerste interval van den stooktijd (*a* in de fig.) is de temperatuurstijging altijd het grootste, de volgende opwarmingen *b* en *c* en soms nog *d* worden steeds kleiner, zoodat het eerste deel van de temperatuurlijn merkbaar gekromd is. Daarna zijn de opwarmingen in gelijke tijdsintervallen nagenoeg gelijk.

β. Ook het eerste deel van de naperiode vertoont een bijzondere vorm. Na het einde van het stoken begint een temperatuurdaling ΔT gedurende ongeveer 30 seconden, waarna de naperiode het gewone regelmatige verloop krijgt. De stand, die twee seconden na het stoken wordt waargenomen, ligt gewoonlijk iets hoger dan den laatsten stand van de stookperiode. Dit komt overeen met den tijd, die noodig is voor het instellen van het temperatuurevenwicht en van den galvanometer, zooals onder *b* is besproken.

d. De beweging van den galvanometer is tijdens het stoken in het overgangsgebied niet regelmatig, nu eens snel, dan weer langzaam. Daardoor zijn de opwarmingen in gelijke tijdsintervallen in het tweede deel van de stookperiode soms nog ongelijk en daardoor zullen er ook onregelmatigheden zijn in het eerste deel van de stookperiode en van de naperiode. Uit dit onregelmatige gedrag zou men kunnen afleiden, dat de overgang van den *s*- naar den *n*-toestand, wanneer hij door temperatuurverhooging wordt veroorzaakt, niet continu plaats vindt. Misschien zijn de onregelmatigheden in de aanwijzingen van den galvanometer gedeeltelijk te wijten aan de veldveranderingen ter plaatse van den phosphorbrons-thermometer, tengevolge van het indringen van het magneetveld. Dit veroorzaakte vooral storingen in het eerste deel van het overgangsgebied.

e. Om te onderzoeken, of de temperatuurdaling ΔT na den stooktijd en de relaxatietijd l^1), gedurende welke deze daling plaats heeft (cf. fig. 41*a*), afhankelijk zijn van de toegevoerde energie per tijdseenheid, hebben we een aantal calorische experimenten verricht, waarbij de energietoever per tijdseenheid verschillend was. De resultaten van deze proeven zijn neergelegd in tabel XVIII.

¹⁾ Voorloopig zullen we dezen vertragingstijd *l* beschouwen, ofschoon hij geen bepaalde beteekenis heeft. In § 5 *a* zullen we trachten een meer preciese definitie te geven.

TABEL XVIII.

Gegevens over de waarden van ΔT en l bij calorische experimenten in een magneetveld van 138,6 gauss.

No.	Stooktijd sec.	Totale toegevoerde energie	Energie toegevoerd in 10 sec.	ΔT in mm galvano- meterschaal	l sec.
20	60	E	e	8	30–40
21	30	"	$2 e$	13	40
22	20	"	$3 e$	14	20
23	20	"	$3 e$	14	30
24	30	"	$2 e$	13	40
25	60	"	e	$6\frac{1}{2}$	30
26	60	"	e	$7\frac{1}{2}$	20–30
27	60	"	e	7	20
28	120	$2 E$	e	10	30
29	100	$\frac{5}{3} E$	e	14	30–40
30	30	$\frac{1}{2} E$	e	$5\frac{1}{2}$	30
31	60	$\frac{1}{2} E$	$\frac{1}{2} e$	0	0

E is ongeveer 0,00068 cal; $e = \frac{1}{6} E$

α . Uit tabel XVIII blijkt, dat de insteltijd l niet afhankelijk is van de wijze, waarop de energie wordt toegevoerd.

β . De temperatuurdaling ΔT daarentegen hangt wel af van de hoeveelheid energie, die per seconde wordt toegevoerd. Ze is grooter, naarmate deze grooter is, terwijl ze nagenoeg constant is, wanneer de energietoevoer op dezelfde wijze gebeurt, tenminste voor die punten, die liggen binnen het theoretische overgangsgebied. In werkelijkheid was het overgangsgebied steeds iets grooter (cf. hoofdstuk IV, § 6). Nu werd bij de experimenten in het laatste gedeelte, waar de specifieke warmte (C_{ov}) gaat afnemen, steeds een bijzonder groote ΔT waargenomen (nos. 28 en 29 in de tabel). Fig. 42 geeft de galvanometeraflezingen tijdens het experiment no. 30, waarin het einde van het overgangsgebied werd gepasseerd. De opwarming c is iets grooter dan b en de temperatuurdaling ΔT

is veel kleiner dan bij de andere experimenten. Bij no. 31 is het blok geheel in den niet-supergeleidenden toestand en ΔT is nu nul.

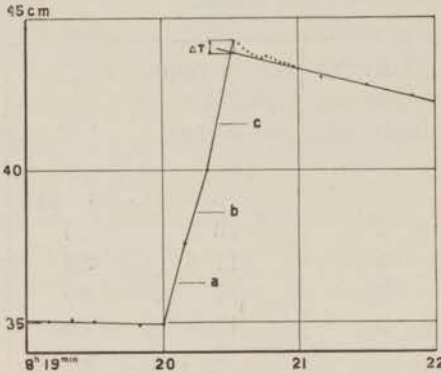


Fig. 42.

Galvanometeraflezingen tijdens het experiment no. 30.

f. Bovengenoemde experimenten werden uitgevoerd in magneetvelden van 49,5, 99,0 en 138,6 gauss. Steeds kregen we overeenkomstige resultaten. Er was geen duidelijke afhankelijkheid van het magneetveld, waarin de overgang plaats vond.

g. De vorm van de kromme in het overgangsgebied zou kunnen doen denken aan een oververhitting van den thermometerdraad tijdens het stoken, zooals bij vroegere

proeven, waarbij stook- en thermometerdraad in dezelfde kern waren opgesloten, veelvuldig voorkwam, ofschoon het galvanometerverloop dan toch wel anders was. De inrichting van het gebruikte tinblok was echter zoodanig, dat verwarming van den thermometer bij het stoken alleen via het tin kon gebeuren (ef. hoofdstuk III, § 1), zoodat oververhitting niet mogelijk was.

h. Wellicht kon de gecompliceerde vorm van het eerste tinblok (met de twee kernen) invloed hebben gehad op de waargenomen verschijnselen. Daarom werden de proeven herhaald met het massieve tinblok (ef. hoofdstuk V, § 3), in een magneetveld van 138,6 gauss. Dit was voorzien van twee stookdraden, de eene aan den aequator, de andere aan het eene uiteinde van het blok, terwijl de thermometerdraad aan het andere uiteinde was bevestigd. Het tin, waaruit dit blok was gesmolten, was zuiverder dan bij het eerste en het blok bestond uit groote stukken éénkristal. De resultaten waren in alle onderdeelen volkomen dezelfde als bij het eerste blok en onafhankelijk van de plaats, waar de warmte werd toegevoerd. Wel was de vorm van de opwarmingskromme en vooral van de naperiode iets regelmatig dan vroeger.

i. Dergelijke opwarmingsproeven werden ook gedaan met het apparaat, beschreven in hoofdstuk V, § 7. De warmte werd hierbij toegevoerd door middel van den stookdraad St om het bovenste blokje. Het geheel bevond zich in het magneetveld van een solenoïde buiten den cryostaat, het onderste blokje daarenboven nog in het extra-veld van het spoeltje S_{II} , zoodat dit in den normalen toestand was. Ook hier werden soortgelijke opwarmingskrommen gevonden.

j. Uit het voorgaande mogen we dus wel besluiten, dat de gevonden vertragingverschijnselen, die den overgang $(s \rightarrow n)_{H_0}$ begeleiden, niet te wijten zijn aan nevenoorzaken (onzuiverheden, spanningen, samenstelling van het blok, kristalstructuur), welke juist wel van invloed zijn op andere vertragingverschijnselen, die bij de supergeleiding optreden (cf. § 6).

Naar alle waarschijnlijkheid is de hier besproken relaxatie dus wezenlijk verbonden met deze wijze van overgang. In § 6 zullen we hierop nog terugkomen. Alvorens naar een mogelijke verklaring te zoeken, zullen we eerst nagaan, wat er gebeurt, wanneer de overgang op andere wijze of in tegengestelde richting wordt tot stand gebracht.

§ 3. *Overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand en omgekeerd door verandering van het uitwendig veld.*

a. Wanneer men in het overgangsgebied het magneetveld plotseling grooter of kleiner maakt, volgt er een afkoeling of verwarming. Zulke calorische effecten waren reeds vroeger waargenomen door Keesom en Kok (37) en door Mendelsohn en Moore (64; 65). Het was voor ons belangrijk na te gaan of deze warmte-effecten al of niet met vertraging volgen op de verandering van het magneetveld. Het bleek nu, dat bij verhooging van het magneetveld de afkoeling onmiddellijk, tenminste zonder meetbare vertraging optrad. Dit kan afgeleid worden uit fig. 43, die het verloop van den galvanometer bij deze proeven voorstelt, wanneer men deze vergelijkt met fig. 44, waarin overeenkomstige uitslagen van den galvanometer zijn weergegeven, die het gevolg

zijn van een verandering van den weerstand in de compensatiebank.

b. Wanneer in het overgangsgebied het uitwendig magneetveld met kleine stapjes verlaagd wordt, heeft er een temperatuurverhoo-

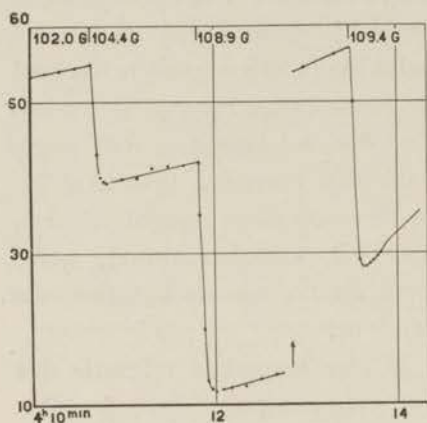


Fig. 43.

Galvanometeruitslagen
bij de magnetocalorische proeven.

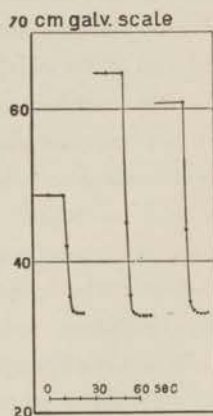


Fig. 44.

Galvanometeruitslagen bij verandering
van den weerstand in de compensatie-
bank.

ging plaats, die zich echter veel minder vlug instelt. Toch is deze vertraging waarschijnlijk slechts schijnbaar. De temperatuurverhoging bleek n.l. te corresponderen met de afname van het inwendig veld, welke soms met een aanmerkelijke vertraging de verandering van het uitwendig veld volgde, zooals de metingen van het veld in het inwendige van het blok lieten zien. Deze verklaring wordt gesteund door den uitslag van het volgende experiment. Werd het uitwendig veld plotseling verlaagd tot een waarde ver beneden de kritische, dan was de opwarming, die er op volgde, binnen enkele seconden afgevoerd, dus vrijwel zonder vertraging. In dit geval neemt dan ook het inwendig veld zeer snel af. Dit blijkt ook uit de inductiemetingen van Schubnikow, Chotkewitsch, Schepelew en Rjabinin (93).

We mogen dus wel aannemen, dat ook voor deze wijze van overgang de omzetting zonder vertraging de verandering van het magneetveld (althans het inwendige magneetveld) volgt.

c. Dat de verstoring of het herstel van de supergeleiding onmiddellijk volgt op de veranderingen van het magneetveld, volgt ook duidelijk uit andere proeven, waarbij de elektrische eigenschappen werden onderzocht. Zoo stelden Silsbee, Brickwedde en Scott (100) op grond van proeven met wisselstroom van groote frequentie (200 kilocycles/sec) vast, dat de vertraging in dit geval kleiner moest zijn dan 2 micro-seconden.

d. Ook bij isothermen overgang als gevolg van een verandering van het uitwendig veld werd geen spoor van vertraging bemerkt (hoofdstuk V, § 6). Bij den overgang $(n \rightarrow s)_T$ was er alleen vertraging, wanneer het blokje voor meer dan de helft in den s-toestand was (hoofdstuk V, § 7). Dit kon in verband met de onder b besproken experimenten verwacht worden.

§ 4. *Overgang van den normalen naar den supergeleidenden toestand in een constant magneetveld.*

Na de in § 2 en § 3 besproken experimenten restte nog het onderzoek naar mogelijke vertragingsverschijnselen bij den overgang $(n \rightarrow s)_{H_0}$. Hiertoe maakten we gebruik van het apparaat, dat in hoofdstuk V, § 7 werd behandeld. In fig. 45 (rechts boven) is schematisch het verloop van de genomen experimenten voorgesteld. Het blokje I bevond zich in het constant veld H_0 van de groote solenoïde. Dit veld werd zoo ingesteld, dat het bij de begintemperatuur ongeveer gelijk was aan het kritische veld. Het blokje I was dus in den normalen toestand. (Het spoeltje S_I was bij deze proeven uitgeschakeld.) Het blokje II bevond zich behalve in het veld H_0 ook nog in het veld van het spoeltje S_{II} , dat in het begin der proeven tegengesteld was aan het veld H_0 en een zoodanige intensiteit had, dat het blokje in den s-toestand was. De temperatuur werd weer gemeten met behulp van den phosphorbronsdraad Th , die op de koperstaaf gewikkeld was. De gang van deze experimenten was nu als volgt: Het veld van S_{II} werd plotseling verlaagd, zoodat het blokje II in het overgangsgebied komt en dus warmte absorbeert, die aan het geheel wordt onttrokken. Deze warmteabsorptie geschiedt volgens § 3 a zonder vertraging. Het

andere blokje koelt dus ook snel af¹⁾ en gaat daardoor gedeeltelijk in den s-toestand over. Het veld H_{II} , dat eerst tegengesteld gericht was aan het hoofdveld H_0 , werd in stappen verlaagd tot nul, daarna, door den stroom te commuteren, in dezelfde richting als H_0 verhoogd. Op deze wijze kon dit experiment in hetzelfde veld H_0

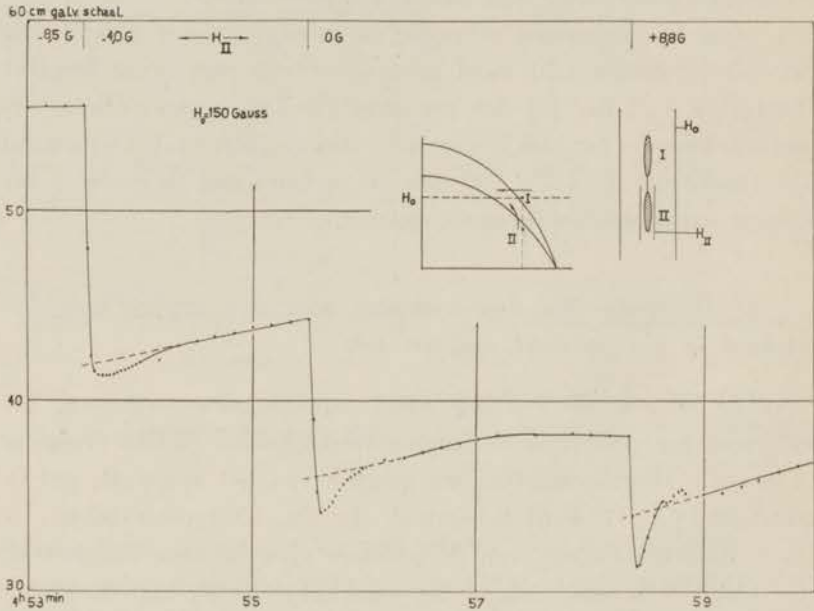


Fig. 45.

Onderzoek naar vertraging bij den overgang $(n \rightarrow s)_{H_0}$.

verschillende malen herhaald worden. Fig. 45 geeft enkele afkoe­lingskrommen, zooals ze bij een serie van deze proeven werd waar­genomen²⁾. De krommen vertoonen den vorm, dien men zou ver­wachten, wanneer ook de overgang $(n \rightarrow s)_{H_0}$ met relaxatie gepaard

¹⁾ Het warmtecontact tusschen beide blokjes was zeer goed, zooals uit andere proeven was gebleken.

²⁾ De galvanometer was zoo ingesteld, dat hij geheel aperiodisch was. De uitslagen bij verandering van den weerstand in de compensatiebank hadden weer den in fig. 44 weergegeven vorm.

zou gaan. Als gevolg van de warmteabsorptie door II koelt n.l. het geheel af, waarbij een gedeelte van I tot den s-toestand overgaat, maar na de afkoeling is de omzetting nog niet geheel afgelopen, zoodat een opwarming volgt. Deze experimenten werden dikwijls en in verschillende magneetvelden herhaald en ofschoon er twijfelachtige gevallen bij waren, had het meerendeel van de afkoelingskrommen toch een vorm gelijksoortig aan die, welke in fig. 45 zijn voorgesteld. Daarom meenen we de gevolgtrekking te mogen maken, dat ook de overgang $(n \rightarrow s)_{H_0}$ met eenige relaxatie gepaard gaat. Maar wel hebben we den indruk, dat deze kleiner is dan bij den overgang $(s \rightarrow n)_{H_0}$.

§ 5. *Onderzoek naar het wezen der relaxatie.*

a. In § 2, § 3 en § 4 hebben we de experimenteele gegevens weergegeven, die op het volgende neerkomen:

α . De overgang van den s- naar den n-toestand en waarschijnlijk ook van den n- naar den s-toestand volgen zonder meetbare vertraging op veranderingen van het uitwendig veld (§ 3).

β . Bij den overgang $(s \rightarrow n)_{H_0}$ heeft er een vertraging in de omzetting plaats, zoodat de eindtoestand eerst wordt bereikt na een tijdsduur van 30 à 40 seconden (§ 2). Het is waarschijnlijk, dat ook de overgang $(n \rightarrow s)_{H_0}$ met vertraging geschiedt, ofschoon misschien in mindere mate dan bij de tegenovergestelde omzetting (§ 4).

γ . De onder β genoemde vertraging moet wezenlijk met het overgangsproces samenhangen (cf. § 6 b).

Uit deze experimenteele resultaten moeten we de gevolgtrekking maken, dat de verstoring van de supergeleiding door verwarming anders in het werk gaat dan de verstoring door een magneetveld. Hetzelfde kan waarschijnlijk gezegd worden van het herstel van de supergeleiding. Het magneetveld werkt instantaan, opwarming en afkoeling met vertraging.

Ofschoon van het wezen der supergeleiding niets bekend is, weten we toch wel, dat we met een electronen-verschijnsel te doen hebben en dan ligt het voor de hand, dat een magneetveld on-

middellijk kan inwerken. Aan deze zijde van het geval ligt er dus geen nieuwe moeilijkheid.

Anders is het gesteld met den overgang in een constant magneetveld. We zullen hier voorloopig alleen beschouwen de verstoring der supergeleiding door verwarming. Er moet bij deze wijze van overgang ergens in het overgangsproces een vertraging optreden. Alvorens dit nader te onderzoeken, zullen we eerst de experimentele gegevens nog eens meer precies beschouwen.

b. In fig. 46 is een kromme geteekend, die het temperatuurverloop bij een calorisch experiment tijdens den overgang

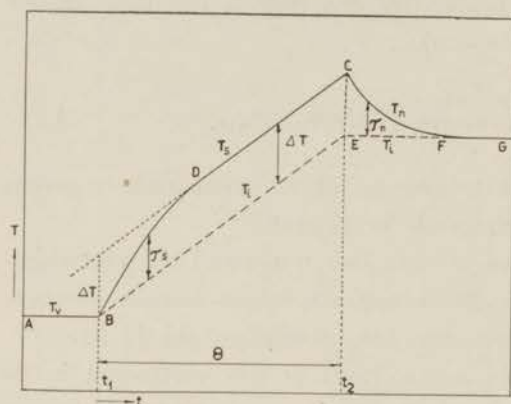


Fig. 46.

Geïdealiseerde opwarmingskromme bij den overgang $(s \rightarrow n)_{H_0}$.

naperiode (T_n) volgens $BDCF$. Het verschil tussen deze en T_1 noemen we τ . Ongeveer dertig seconden na het begin van het stoken wordt dit temperatuurverschil constant (ΔT) en blijft constant tot het einde van den stooktijd. $\Delta T - \tau_{st}$ langs BD en τ_{nap} langs CF blijken exponentieel af te nemen en wel op dezelfde wijze (met dezelfde waarde van μ), n.l.:

$$\Delta T - \tau_{st} = \Delta T e^{-\mu t}, \quad (9.1)$$

en
$$\tau_{nap} = \Delta T e^{-\mu t}. \quad (9.2)$$

Voor enkele series metingen hebben we uit de waargenomen opwarmingskrommen, die een voldoende regelmatig verloop hadden,

de waarde van μ uit de naperiode berekend. In tabel XIX geven we de berekende waarden van μ voor de twee series in een magneetveld van 138,6 gauss, waarvan de eerste gemeten was aan het blok met de twee kernen, de andere aan het massieve tinblok. Men ziet, dat beide series ongeveer dezelfde gemiddelde waarde van μ geven.

TABEL XIX.

Waarden van μ , bepaald uit metingen in een magneetveld van 138,6 gauss.

Blok met kernen, 19 Nov. 1935.		Massief blok. 17 Febr. 1937.	
No.	μ	No.	μ
19	0,102	3	0,099
24	091	5	120
26	132	11	119
28	142	13	138
29	114	15	127
		16	120
	gem 0,116		gem. 0,120

Uit de metingen in een magneetveld van 99,0 gauss bepaalden we voor μ een gemiddelde waarde: $\mu_{gem} = 0,134$. Deze is echter veel minder zeker, daar de opwarmingskrommen, waaruit μ behoorlijk berekend kon worden, slechts weinig in aantal waren en de spreiding der verschillende waarden veel grooter was.

c. We zullen nu trachten met behulp van eenige veronderstellingen een temperatuurverloop voor de opwarmingen af te leiden, dat met het experimenteele overeenstemt, althans wat den bijzonderen vorm van het eerste deel van den stoektijd en het begin van de naperiode betreft.

De gevonden relaxatie wijst er op, dat bij opwarmen de verdeling van de normale en supergeleidende fasen zich niet onmiddellijk aanpast aan de nieuwe temperatuur. We moeten dus onderscheid

maken tusschen het gedeelte x , dat werkelijk in den normalen toestand is en het gedeelte X , dat bij de momentane temperatuur in den normalen toestand zou moeten zijn (bij evenwicht). Het verschil tusschen beide noemen we q . Dus:

$$X = x + q. \quad (9.3)$$

We veronderstellen nu, dat de omzetting zal verlopen volgens de formule:

$$dx = \lambda q dt, \quad (9.4)$$

waarin λ constant is voor het beschouwde overgangsgebied. Verder zou men kunnen aannemen, dat de latente warmte r deels onmiddellijk, deels met vertraging voor de omzetting wordt verbruikt resp. bij de omzetting vrijkomt. Het gedeelte, dat met vertraging wordt opgenomen, noemen we r , terwijl we het andere deel te samen met de hoeveelheid warmte, die noodig is voor de temperatuurstijging, voorstellen door den term $C'dT$. Dan geldt de energie-vergelijking:

$$mdt = C'dT + r'dx. \quad (9.5)$$

Hierin is m de hoeveelheid warmte, die per seconde wordt toegevoerd. Uit deze beide vergelijkingen kan men nu, in de aanname, dat C' gedurende een stooktijd constant blijft, afleiden:

$$\tau_{st} = \frac{C_{ov} - C'}{C_{ov}^2} \frac{m}{\lambda} \left[1 - e^{-\lambda \frac{C_{ov}}{C'} t} \right], \quad (9.6)$$

en

$$\tau_{nap} = \frac{C_{ov} - C'}{C_{ov}^2} \frac{m}{\lambda} e^{-\lambda \frac{C_{ov}}{C'} t}. \quad (9.7)$$

De beteekenis van τ_{st} en τ_{nap} blijkt uit fig. 46 (τ_s en τ_n).

Deze vergelijkingen geven kwalitatief het verloop weer, zooals het experimenteel bij de opwarmingen werd gevonden (cf. sub *b*). In verband met (9.1) en (9.2) zou μ moeten voldoen aan:

$$\mu = \lambda \frac{C_{ov}}{C'}. \quad (9.8)$$

Uit (9.6) volgt, dat na voldoende langen tijd:

$$\Delta T = \frac{C_{ov} - C'}{C_{ov}^2} \frac{m}{\lambda}. \quad (9.9)$$

Brengen we dit in verband met (9.8), dan moet gelden:

$$\Delta T_{\text{theor}} = \frac{C_{ov} - C'}{C'} \frac{m}{\mu C_{ov}}. \quad (9.10)$$

We gaan nu C' uitdrukken in r' . Hiertoe maken we gebruik van de volgende betrekkingen:

$$C_{ov} dT = C' dT + r' dX = C_m dT + r dX. \quad (9.11)$$

Hierbij verstaan we onder C_m een gemiddelde van C_s en C_n bij de temperatuur, die het blok heeft. Meer precies geldt:

$$C_m = x C_n + (1 - x) C_s. \quad (9.12)$$

De relaties (9.11) volgen onmiddellijk, als men bedenkt, dat C_{ov} evenals X betrekking heeft op den evenwichtstoestand. Uit (9.11) volgt nu:

$$\frac{C_{ov} - C'}{r'} = \frac{C_{ov} - C_m}{r}, \quad (9.13)$$

en

$$C' = \left(1 - \frac{r'}{r}\right) C_{ov} + \frac{r'}{r} C_m. \quad (9.14)$$

Dus kan (9.10) ook geschreven worden in den vorm:

$$\Delta T_{\text{theor}} = \frac{C_{ov} - C_m}{\left(\frac{r}{r'} - 1\right) C_{ov} + C_m} \frac{m}{\mu C_{ov}}. \quad (9.15)$$

We zullen nu nagaan, of het mogelijk is r' zoodanig te kiezen, dat de gemeten waarden van ΔT aan deze betrekking voldoen. Indien de geheele latente warmte met vertraging werd verbruikt, dus indien $r' = r$ is, zou moeten gelden:

$$\Delta T = \frac{C_{ov} - C_m}{C_m} \frac{m}{\mu C_{ov}}. \quad (9.16)$$

In werkelijkheid wordt aan deze vergelijking niet voldaan, maar, althans voor het onderzochte gebied, wel aan:

$$\Delta T_{\text{exp}} = \frac{C_{ov} - C_m}{C_{ov}} \frac{m}{\mu C_{ov}}, \quad (9.17)$$

zooals blijkt uit tabel XX, waar de aldus berekende waarden van ΔT zijn opgenomen naast de gemeten waarden. Beide series werden gemeten in een magneetveld van 138,6 gauss maar met verschillende tinblokken, zooals in de tabel is aangegeven.

TABEL XX.

Blok met kernen, 19 Nov. 1935.			Massief blok, 17 Febr. 1938		
No.	ΔT gemeten graad	ΔT berekend volgens (9.17) graad	No.	ΔT gemeten graad	ΔT berekend volgens (9.17) graad
10	0,0010	0,0005	3	0,0010	0,0008
11	10	5	4	7	5
12	12	8 ¹⁾
13	11	10	10	23	20
.. ¹⁾	11	31	27
20	9	8	12	36	26
21	14	13	13	18	13
22	15	18	14	19	14
23	15	18	15	38	14
24	14	13	16	26	25
25	7	8	17	8	12
26	8	7			
27	8	7			
28	11	8			
29	15	10			

De formule (9.17) geeft ook rekenschap van het experimenteële feit, dat ΔT evenredig is met de per tijdseenheid toegevoerde warmte en dat op het einde van het overgangsgebied, wanneer C_{ov} gaat afnemen, ΔT eerst toeneemt en daarna weer kleiner wordt

¹⁾ Bij de weggelaten metingen was wegens het indringen van het magneetveld het verloop van den phosphorbronsthermometer te onregelmatig om met eenige nauwkeurigheid de ΔT te bepalen.

(cf. § 2 e β). (Deze formule geldt zelfs buiten het overgangsgebied, waar $C_{ov} - C_m = 0$.)

Het is natuurlijk mogelijk, dat aan (9.17) alleen voor de hier besproken series metingen goed wordt voldaan, ofschoon er voor de serie van 99,0 gauss bij die punten, waar ΔT behoorlijk kon bepaald worden, ook nog een vrij goede overeenstemming was. Zou de formule (9.17) inderdaad juist zijn, dan zou in verband met (9.15) volgen, dat:

$$\frac{r'}{r} = \frac{C_{ov}}{2 C_{ov} - C_m} \quad (9.18)$$

In het midden van het overgangsgebied is C_m voor het onderzochte temperatuurgebied klein ten opzichte van C_{ov} . De verhouding r'/r wordt dan volgens (9.18) ongeveer $\frac{1}{2}$. Onderstellen we, dat $r' = \frac{1}{2} r$, dan volgt uit (9.15):

$$\Delta T_{\text{theor}} = \frac{C_{ov} - C_m}{C_{ov} + C_m} \frac{m}{\mu C_{ov}} \quad (9.19)$$

Ofschoon (9.17) beter met de experimenteele gegevens schijnt overeen te komen dan (9.19) is het toch niet mogelijk op grond van de experimenten met zekerheid een keuze te doen. We kunnen slechts zeggen, dat in het midden van het overgangsgebied de met vertraging opgenomen of afgegeven hoeveelheid warmte ongeveer de helft van de totale latente warmte moet bedragen.

Indien de snelheid van omzetting inderdaad door de eenvoudige formule (9.4) kan worden voorgesteld, lijkt ons de hier gegeven oplossing de eenig mogelijke om het experimenteele verloop ook quantitatief te verklaren, ofschoon we geen plausibele reden kunnen aangeven voor de berekende verhouding van r' tot r ((9.18) of $r' = \frac{1}{2} r$).¹⁾

§ 6. Andere vertragsingsverschijnselen bij de supergeleiding.

a. Behalve de door ons besproken relaxatie, die optreedt bij de calorische omzetting, wanneer deze het gevolg is van temperatuur-

¹⁾ Gaarne spreek ik hier mijn oprechten dank uit aan H. J. Groenewold, phil. nat. drs., voor zijn hulp bij de uitwerking van deze theoretische beschouwingen.

verhooging in een uitwendig magneetveld, zijn uit de literatuur analoge vertragingverschijnselen bekend, die we kunnen samenvatten onder den naam „tijdeffekten”. Deze worden vooral waargenomen:

α . bij de verandering van magnetische inductie en inwendig magneetveld in het overgangsgebied, wanneer het uitwendig veld of de temperatuur veranderd wordt (cf. hoofdstuk IV, § 7; VI, § 7; verder: 14; 19; 60; 82; 92; 97),

β . bij het afnemen van magnetische inductie of magnetisch moment (als gevolg van verlaging van uitwendig veld of temperatuur), als begeleidend verschijnsel van de onder c te bespreken hysteresis en onderkoeling (70; 71; 82; 83; 84; 85; 97),

γ . bij de instelling van stroomen als gevolg van verandering van het uitwendig veld (96),

δ . bij de aanpassing van den overgangstoestand aan de gewijzigde richting van het uitwendig veld (6).

α , γ en δ hebben alle betrekking op veranderingen van H_0 en T binnen het overgangsgebied ($kH_k(T) \rightarrow H_k(T)$). De onder β genoemde tijdeffekten komen ook voor in het supergeleidende gebied, wanneer het magneetveld of de temperatuur verlaagd wordt onder de waarden, die bij het overgangsgebied behooren.

b . Om deze tijdeffekten te onderscheiden van de in dit hoofdstuk besproken relaxatie, zullen we de bijzondere eigenschappen van beide tegenover elkaar stellen.

De relaxatie, die optrad bij de calorische experimenten

1. werd alleen gevonden wanneer de overgang tot stand kwam door verhitting of afkoeling in een uitwendig magneetveld,

2. was in eenzelfde magneetveld binnen enge grenzen gelijk voor het geheele overgangsgebied,

3. was niet afhankelijk van de structuur van het blok,

4. noch van de zuiverheid of van den kristallisatietoestand.

Geheel andere ervaringen deed men op bij de hierboven genoemde tijdeffekten.

1. Ze worden gevonden bij beide wijzen van overgang,

2. ze zijn meestal geheel verschillend voor de verschillende delen van het overgangsgebied. Zoo is er in het begin van de

verstoring dikwijls een groote vertraging van een half uur en meer, terwijl er op het einde geen meetbare vertraging meer gevonden wordt (hoofdstuk IV, § 7; verder: 6; 14; 19),

3. ze zijn afhankelijk van den geometrischen vorm van de gebruikte blokken (71; 97),

4. van de wijze van kristallisatie (70; 93) en

5. van de wijze, waarop het magneetveld veranderd wordt (93).

Verder zijn deze tijdeffecten dikwijls niet reproduceerbaar en dus blijkbaar van velerlei factoren afhankelijk. Volgens *Shoenberg* (97) zijn ze daarom niet als een primair verschijnsel te beschouwen. *Mendelssohn* (60) daarentegen meent, dat ze niet aan secundaire oorzaken moeten toegeschreven worden, maar samenhangen met het mechanisme van den overgang. *Mendelssohn* en *Pontius* (70) gaven als mogelijke verklaring, dat er in het grensooppervlak tussehen normale en supergeleidende gebiedjes een kleine weerstand zou zijn, zoodat geïnduceerde stroomen slechts langzaam zouden uitsterven. Deze verklaring lijkt ons echter onaanneemelijk als zijnde in strijd met de thermodynamische omkeerbaarheid. Waarschijnlijker lijkt ons hun suggestie (71), dat men hier te doen zou hebben met een samentrekking of uitbreiding van de supergeleidende en normale gebiedjes, hetgeen dan een zekeren tijd zou vragen. Dat een hergroepering van deze gebiedjes met tijdeffecten gepaard gaat, blijkt o.i. duidelijk uit de proeven van *Daut* (6).

Na deze uiteenzetting is wel duidelijk geworden, dat de relaxatie, die de calorische omzetting in een uitwendig veld steeds en onveranderlijk op dezelfde wijze begeleidt, wezenlijk met het mechanisme der omzetting moet samenhangen (cf. § 2 *j*), terwijl de andere tijdeffecten waarschijnlijk aan nevenoorzaken moeten worden toegeschreven.

c. Hysterese-effecten.

In het algemeen spreekt men van hysterese, wanneer er geen eenduidige samenhang bestaat tussehen de onafhankelijk veranderlijke en de afhankelijk veranderlijke. Zoo vindt men bij proeven aangaande de supergeleiding dikwijls, dat de electriche weerstand

of de magnetische eigenschappen bij een bepaalde waarde van temperatuur of magneetveld afhankelijk zijn van den weg, waarlangs men tot die waarden is gekomen. Tot de groep der hystereseververschijnselen kan men ook terugbrengen de z.g. „onderkoeling” en het „invriezen der krachtlijnen” of de „flux-hysteresis”. Deze verschijnselen kunnen optreden, wanneer het uitwendig magneetveld of de temperatuur van een waarde boven de kritische worden verlaagd tot een waarde onder de kritische. Volgens F. L o n d o n (51) en H. L o n d o n (55) zijn dergelijke vertragingverschijnselen bij het intreden der supergeleiding te verwachten. De supergeleiding begint dan dikwijls eerst bij lagere dan de kritische waarden van magneetveld of temperatuur („onderkoeling”), terwijl de magnetische flux dan meestal grooter is dan die, welke gevonden werd bij dezelfde waarden van H_0 en T bij toenemend veld en temperatuur („flux-hysteresis”). Is het uitwendig veld nul geworden, dan blijft er dikwijls nog een aanmerkelijk percentage van de maximale flux achter („invriezen der krachtlijnen”).

De „onderkoeling” werd reeds door de H a a s, S i z o o en K a m e r l i n g h O n n e s (23; 103) ontdekt bij weerstandsmetingen in een afnemend magneetveld, en ook in latere jaren herhaaldelijk waargenomen (zie b.v. 60; 71). Ze komt dikwijls voor in verband met de flux-hysteresis.

Wat de „flux-hysteresis” en het „invriezen der krachtlijnen” betreft, zijn uit de literatuur talrijke mededeelingen en onderzoekingen bekend (cf. 14; 16; 17; 21; 22; 28; 60; 62; 63; 64; 69; 71; 82—86; 95—97; 106, B, blz. 34). Deze hysteresis is van verschillende bijkomstige oorzaken afhankelijk, b.v. van de kristalstructuur en van den geometrischen vorm (64; 71; 97), maar vooral van de zuiverheid (27; 28; 69; 95; 97), waarbij zuiverheid in den uitgebreidsten zin moet worden genomen (zoowel chemische als mechanische zuiverheid). Zelfs spectroscopische zuiverheid blijkt geen waarborg te zijn (97).

Misschien zijn de hysteresis-effecten wel uitsluitend aan dergelijke onzuiverheden te wijten. Zoo acht ook G u i n a u (14, blz. 85) het mogelijk, dat onzuiverheden in het kristal de oorzaak zijn van de onomkeerbaarheid van de magnetische verschijnselen in het over-

gangsgebied. In den zuiver supergeleidenden toestand kan volgens F. en H. London (53; 54) geen veld achterblijven. Het invriezen der krachtlijnen is waarschijnlijk te danken aan het ontstaan van supergeleidende ringen in het metaal (sponsstructuur, cf. Mendelsohn (27; 67; B, blz. 34)), die de ingesloten krachtlijnen niet laten ontsnappen. Hiermee hangt dan samen, dat in legeringen, waarin het ontstaan van een dergelijke sponsstructuur zeer waarschijnlijk is, het ingevroren veld steeds zeer groot blijkt te zijn (van de orde van het penetratieveld; cf. 16; 17; 27; 67; 86). Ook bij tantalium, dat zich, wat het verschijnsel der supergeleiding betreft, als een legering schijnt te gedragen, werd een groot „ingevroren moment” waargenomen (68; B, blz. 34).

Onderkoeling en flux-hysterese zijn dikwijls met tijdeffecten verbonden (cf. $a \beta$). Soms werd na langen tijd (een half uur en meer) nog een afname van het ingevroren veld waargenomen, waaruit Rjabinin en Schubnikow (83—85) besluiten, dat de supergeleidende toestand met een van nul verschillende magnetische inductie instabiel is.

d. Tenslotte zouden we nog kunnen bespreken een vertragingverschijnsel van anderen aard, dat optrad bij verhooging van magneetveld, temperatuur of meetstroom en werd gevonden bij weerstandsmetingen aan tin en tantalium door Silsbee, Scott en Brickwedde (101). Het werd door de auteurs „Overshoot phenomenon” genoemd. We zullen hier echter, wegens de gecompliceerdheid van dit verschijnsel, niet nader op ingaan, vooral ook, omdat Misener (75) meent aangetoond te hebben, dat het aan bijkomstige factoren (de wijze van monteeren der draden) moet worden toegeschreven.

e. Tot de hysterese-effecten zou men ook kunnen rekenen de vertraging in den overgang op het einde van het overgangsgebied, die we in hoofdstuk VI, § 1 *c* besproken hebben. We meenen echter, dat deze wezenlijk met het overgangsproces samenhangt (cf. hoofdstuk VI, § 2 *d*).

HOOFDSTUK X.

Weerstandsthermometers voor het temperatuurgebied van vloeibaar helium.

§ 1. *Voorgeschiedenis.*

a. Tot voor een tiental jaren werd in het temperatuurgebied van vloeibaar helium alleen constantaan en manganien gebruikt als materiaal voor weerstandsthermometers¹⁾. Zuivere metalen bleken in dat gebied niet bruikbaar te zijn, omdat hun weerstand daar te weinig verandert. Toch was ook de weerstandsverandering van constantaan en manganien niet erg groot, zoodat ook deze voor nauwkeurige metingen niet geschikt waren. Eerst Keesom en van den Ende hebben weer systematisch naar andere legeringen gezocht²⁾. Zij namen draden van platina-zilver, platina-iridium, messing en phosphorbrons. Alleen phosphorbrons (geleverd door Hartmann en Braun A.G. in 1928 en 1930) gaf goede resultaten. De weerstandsverandering hiervan was in het heliumgebied veel grooter dan van constantaan en goed reproduceerbaar. Bij de temperaturen van vloeibare waterstof was de weerstand nagenoeg constant. De sterke verandering begint pas bij ongeveer 7°K. Dit feit gaf aanleiding tot het vermoeden, dat de weerstandsval te danken was aan een bijmengsel van lood (sprongpunt 7,3°K) of van de een of andere supergeleidende legering met hoog sprongpunt, misschien aan een toevallige verontreiniging, want draden van een latere levering, waarbij dezelfde samenstelling gevraagd was, bleken deze goede eigenschappen niet te hebben.

b. In de volgende jaren werden door Keesom weer proeven genomen met zuivere metalen³⁾. Cerium en magnesium bleken in het heliumgebied een voldoende weerstandsverandering te hebben om als thermometer geschikt te zijn, bovendien was de weerstand van cerium niet afhankelijk van den meetstroom of van een magnetisch veld, beide niet te onderschatten voordeelen, maar de

¹⁾ H. Kamerlingh Onnes en G. Holst. Commun. N^o. 142a, Proc. kon. Akad. Amsterdam 17, 508, 1914.

²⁾ J. N. van den Ende. Diss. Leiden 1932, blz. 55.
W. H. Keesom and J. N. van den Ende. Commun. N^o. 203c; Proc. kon. Akad. Amsterdam 32, 1171, 1929.

³⁾ W. H. Keesom. J. Phys. Radium (7) 5, 373, 1934, § 2.

mechanische eigenschappen van deze draden waren zeer slecht. Aanlasschen van toevoerdraden was bij cerium onmogelijk, bij magnesium zeer moeilijk. In de laatste jaren hebben we de eigenschappen van magnesium nog eens opnieuw onderzocht. De weerstand neemt in het heliumgebied naar lagere temperaturen toe. Uit extrapolatie van de metingen in het helium- en waterstofgebied volgt, dat het weerstandsminimum ligt bij ongeveer 13°K (zie fig. 47). De weerstand bleek slecht reproduceerbaar te zijn. Na een week werd steeds een aanmerkelijk lagere waarde gevonden. Ook werd een vrij sterke veldafhankelijkheid waargenomen. Dit alles maakte ook magnesium ongeschikt voor thermometer. Misschien moeten deze slechte eigenschappen gedeeltelijk aan onzuiverheden van het gebruikte magnesium toegeschreven worden ¹⁾.

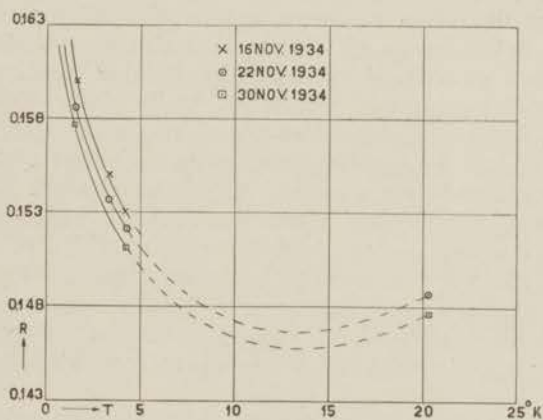


Fig. 47.

Weerstand van een magnesiumdraad.

Intusschen was dus alleen phosphorbrons en dan nog slechts van de leveringen 1928 en 1930 voor de thermometrie in het heliumgebied te gebruiken.

§ 2. *Het maken van phosphorbronsdraden.*

Toen de voorraad der goede phosphorbronsdraden voor enkele jaren bijna uitgeput was, werd in verband met het boven uitgesproken vermoeden het plan opgevat, om door kleine bijmengsels van supergeleidende metalen of legeringen geschikt weerstands-

¹⁾ Als maatstaf voor de zuiverheid kan dienen de verhouding van den weerstand in het heliumgebied tot dien bij het ijspunt. We vonden $\frac{R_{4.2^{\circ}\text{K}}}{R_{0^{\circ}\text{C}}} = 0,0605$.

materiaal voor de temperaturen van het heliumgebied te maken. Om zijn gunstige mechanische eigenschappen kozen we phosphorbrons als hoofdstantie en voorloopig lood als bijmengsel. Bij de eerste proeven werd ook de samenstelling van het phosphorbrons gewijzigd, maar omdat deze veranderingen geen invloed bleken te hebben op het weerstandsverloop, maar alleen op de mechanische eigenschappen, werd later steeds dezelfde samenstelling gekozen en wel: $\pm 97,5\%$ Cu, 2% Sn, $0,4\%$ phosphorkoper. De toevoeging van phosphor bij het smelten van koper, in den vorm van phosphor-tin of phosphorkoper, heeft ten doel het verkrijgen van oxydvrij materiaal. Tijdens het smelten verdwijnt het weer grootendeels uit de legering¹⁾.

Profiteerend van de zeer gewaardeerde adviezen van Prof. W. F. Brandsma van de Technische Hoogeschool te Delft, in wiens laboratorium de eerste monsters werden gesmolten, hebben we de proeven in het Kamerlingh Onnes laboratorium voortgezet en op allerlei wijzen gevarieerd. Smelten in buisjes van kwarts in de blaasvlam gaf geen goede resultaten, zoodat later steeds kroesjes van vuurvaste specie, tenslotte alleen grafietskroesjes werden gebruikt, die tijdens het smelten met houtskool waren afgedekt. Voor de verhitting diende een gasoven. Steeds werden het koper, tin en phosphorkoper gezamenlijk gesmolten, daarna pas geschiedde de toevoeging van het lood of lood-bismuth, waarbij het geheel goed werd gemengd. Vervolgens werd langzaam afgekoeld tot even onder het smeltpunt van de koperlegering en 1 à 2 uur getemperd, daarna weer geleidelijk afgekoeld tot kamertemperatuur. Deze bereidingswijze bleek de beste en meest betrouwbare resultaten te geven.

§ 3. *Eigenschappen van de phosphorbronsdraden met lood als bijmengsel.*

De hoeveelheid van het lood-bijmengsel werd gevarieerd van 2 tot $0,02\%$. De draden met 2% en $0,5\%$ lood waren bij het kookpunt van helium bijna supergeleidend, die met $0,02\%$ lood vertoonden geen weerstandsverandering in het heliumgebied. Bij den draad met 2% lood werd het terugkomen van den weerstand gevolgd, terwijl de temperatuur langzaam verhoogd werd. De weerstand bleef tot ongeveer 6°K zeer klein, nam dan snel toe, tot hij bij ongeveer 7°K weer de waarde bereikte, die bij het kookpunt van waterstof was gemeten. Dit is juist het gedrag, dat men bij een niet al te dunnen looddraad kan verwachten.

¹⁾ Cf. Ullmann. Enzyklopädie der technischen Chemie IX, blz. 84.

A. G. van den Hoek en H. J. Mathlener Loderus. Metalen en legeringen, 1934, blz. 78.

M. Altmayer, L. Guillet. Métallurgie du cuivre et alliages de cuivre. Paris 1925, blz. 596.

Bruikbare thermometers werden verkregen uit legeringen met een loodgehalte van 0,1 tot 0,04 %. Het weerstandsverloop van twee van deze thermometers met 0,05 % lood, maar op verschillende wijze bereid en van verschillende dikte, is voorgesteld in fig. 48.

De weerstand van deze draden was zeer goed reproduceerbaar. Gewoonlijk nam de weerstand in het heliumgebied na verloop van tijd iets toe, maar wanneer ze enkele malen op die lage temperaturen geweest waren, bleef hij in den regel constant. Mogelijk moet dit grooter worden van den weerstand met den tijd toegeschreven worden aan een samentrekking der looddraadjes of aan het ont-

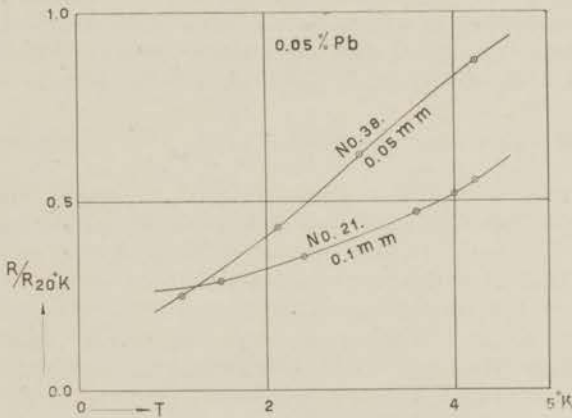


Fig. 48.

Weerstand van twee phosphorbronsdraden met 0,05 % lood.

staan van scheurtjes in het materiaal. Daar de weerstand afhankelijk is van de stroomsterkte, moeten de draden steeds gecalibreerd worden onder dezelfde omstandigheden, als waarin gemeten wordt.

We hadden het genoeg enkele draden van het materiaal No. 21 te zenden naar het Royal Society Mond Laboratory te Cambridge, waar ze ook bij zeer lage temperaturen werden beproefd (0,02 à 0,03°K)¹⁾. Tot de laagste temperatuur, waarbij gemeten werd, bleven ze dezelfde gunstige eigenschappen vertoonen, wat betreft gevoeligheid en reproduceerbaarheid. Ze gaven dezelfde nauwkeurigheid voor de temperatuurbepaling als de ballistische meting der susceptibiliteit. Ook te Leiden werden proeven genomen tot zeer lage temperaturen. Steeds bleek de gevonden weerstand zeer goed

¹⁾ Cf. J. F. Allen and E. S. Shire. Resistance thermometry below 1,0°K. Nature, London 139, 878, 1937.

overeen te komen met den geëxtrapolcerden. Men kan dus onder de laagste temperatuur, waarbij gecalibreerd werd, door extrapolatie nog betrouwbare metingen verkrijgen.

§ 4. Verklaring van de eigenschappen.

Volgens de literatuur over metallurgie¹⁾ blijkt lood, wanneer het in kleine hoeveelheden wordt toegevoegd, de eigenschap te hebben zich tusschen de kristallen te isoleeren en zoo zijn eigen karakter te bewaren. We kunnen dus veronderstellen, dat in de phosphorbronsdraden het lood aanwezig is in dunne draadjes of laagjes van verschillende dikte, die statistisch over het volume der draden verdeeld zijn. Om dus de weerstandsverandering der phosphorbronsdraden in verschillende omstandigheden te verklaren, zullen we moeten nagaan, wat de proeven aangaande dunne lagen of draadjes van een supergeleidend metaal ons leeren.

a. Weerstandsverandering zonder veld.

Uit de experimenten met dunne laagjes (5) blijkt, dat er een minimum dikte bestaat, waarbij nog de normale sprongtemperatuur wordt waargenomen. Deze kritische dikte is $1,0 \mu$ voor tin en $0,8 \mu$ voor lood. Bij dunnere draden wordt de overgangstemperatuur lager en het temperatuurgebied, waarin de weerstandsverandering plaats heeft, breeder (resp. lager en breeder, naarmate de draden dunner worden). Zeer dunne laagjes werden niet meer supergeleidend. (Een tinlaagje van $0,2 \mu$ was bij 2°K nog niet supergeleidend.) Ook door Sizoo en Kamerlingh Onnes (104; diss. Sizoo bl. 104) waren reeds proeven genomen met dunne tinlaagjes, waarbij overeenkomstige resultaten werden gevonden. Als oorzaak voor het verschuiven van het sprongpunt beschouwen zij eerder de eigenaardige structuur (korrelstructuur) dan de geringe dikte. Volgens Burton (3) verdween de supergeleiding van zeer dunne laagjes weer, wanneer ze met een ander metaal werden bedekt. (Cf. ook B, blz. 5; E, blz. 255).

De dikte van de looddraadjes, die tot den weerstandsval van het phosphorbrons bijdragen, zal dus vermoedelijk tusschen tamelijk nauwe grenzen liggen ($0,1$ à $1,0 \mu$). (Het loodgehalte in de goede draden doet ook een dikte van die orde verwachten.) Deze zullen overeenkomstig hun dikte bij verschillende temperaturen en over een vrij groot temperatuurgebied hun weerstand verliezen. De stroom zal dan door deze draadjes gaan en de totale weerstand der phbr-draden zal dus onder de overgangstemperatuur van lood geleidelijk kleiner worden. Dikkere draadjes zullen dicht bij het

¹⁾ Altmayer-Guillet, l.c. blz. 528 en 593.

sprongpunt van lood supergeleidend worden en dus niet tot den weerstandsval in het heliumgebied bijdragen. Dit verklaart, dat de draden met hoog loodgehalte (2 % en 0,5 %) bij het kookpunt van helium reeds grootendeels hun weerstand hadden verloren. Is het loodpercentage te klein (0,02 %), dan zullen de looddraadjes te dun zijn om supergeleidend te worden en zal de weerstand van de phbr-draden in het heliumgebied niet meer afnemen. In overeenstemming met het bovenstaande is ook, dat bij eenzelfde loodgehalte dünnere draden van het phosphorbrons een hooger weerstand en een kleinere weerstandsverandering bleken te hebben dan dikkere. Dit lijkt ons ook de juiste verklaring, waarom de zeer dünne draden (0,01 en 0,025 mm diameter), die van den Ende probeerde¹⁾, in het heliumgebied niet of nauwelijks meer temperatuurgevoelig waren. Door het dünner trekken van de phbr-draden worden n.l. ook de looddraadjes, die voor den weerstandsval zorgen, dünner en kunnen tenslotte onder de toelaatbare dikte komen.

b. Gevoeligheid voor magneetvelden.

De ondervinding heeft geleerd, dat velden veel grooter dan de magnetische drempelwaarde van lood noodig zijn om allen weerstandsval bij deze phbr-draden op te heffen. Zoo was voor zulk een draad bij kookpunt helium hiervoor een veld vereischt van 1000 gauss, en bij 1,1°K een veld van bijna 1500 gauss, terwijl de magnetische drempelwaarden van lood bij die temperaturen resp. 520 en 800 gauss zijn. Fig. 49 geeft de veldafhankelijkheid van dezen draad bij 1,1°K.

Van den anderen kant hebben zeer lage velden, ver onder de magnetische drempelwaarde van lood, reeds invloed op den weerstand.

Experimenten over den invloed van magneetvelden bij dünne laagjes of draden van supergeleidend materiaal, in zooverre deze voor ons onderwerp van belang zijn, leeren het volgende (5; 80; 81; B, blz. 5; E, bl. 255):

1. Het magneetveld, vereischt voor het herstellen van den weerstand, is veel grooter dan voor massief metaal en groot is het gebied, waarin de overgang plaats heeft, vooral bij transversale velden. Een theoretische verklaring hiervan wordt gegeven door Gorter (11), H. London (55) en F. London (52, blz. 47).

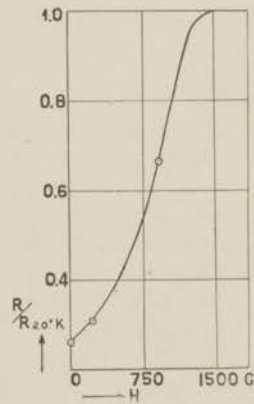


Fig. 49.

Veldafhankelijkheid van een phbr-draad met lood bij 1,1°K.

¹⁾ J. N. van den Ende. Dissertatie Leiden 1932, blz. 59, noot.

2. Het veld, dat de supergeleiding verstoort, wordt bij zeer dunne lagen weer lager, en is natuurlijk nul voor laagjes, die zoo dun zijn, dat ze nooit supergeleidend worden.

Met behulp van deze experimenteële gegevens is het nu gemakkelijk het gedrag van de phbr-draden in een magneetveld te verklaren. Daar hier looddraadjes van verschillende dikte tot den weerstandsval bijdragen, kan men verwachten, dat van den eenen kant lage velden reeds invloed hebben en van den anderen kant velden, boven de magnetische drempelwaarde van lood, nog niet alle weerstandsvermindering teniet doen. Verder kan men een geleidelijk toenemen van den weerstand bij veldverhooging verwachten. Bij lage temperaturen, waar hoofdzakelijk de dunne looddraadjes voor den weerstandsval zorgen, zal eenzelfde veld een grootere toename van den weerstand geven dan bij hogere temperaturen, hetgeen ook experimenteel blijkt (cf. fig. 50).

c. Stroomgevoeligheid.

De phosphorbronsdraden zijn zeer stroomgevoelig, zooals te zien is in fig. 50 voor twee draden van dezelfde samenstelling, maar

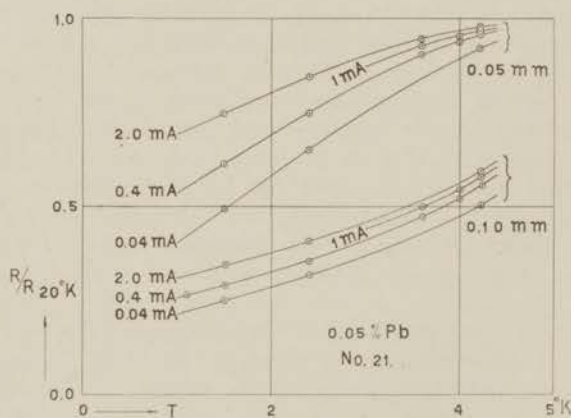


Fig. 50.

Stroomgevoeligheid van phosphorbronsdraden.

van verschillende dikte. Uit deze figuur blijkt tevens, dat bij dunnere draden de stroomgevoeligheid grooter is. Voor twee verschillende stroomen wordt het verschil in de weerstandstoename grooter naar lage temperaturen. Het ligt voor de hand bij de verklaring van deze stroomgevoeligheid te denken aan de hypothese van Silsbee (99), die zegt, dat de drempelwaarde van een

stroom bij een bepaalde temperatuur gelijk is aan die waarde, waarbij het magneetveld, dat door den stroom aan de oppervlakte van den draad wordt opgewekt, gelijk is aan de magnetische drempelwaarde bij die temperatuur.

Het magneetveld aan het oppervlak van een stroomvoerenden draad is te berekenen met behulp van de formule

$$H = \frac{i}{5r} \quad (H \text{ in gauss, } i \text{ in ampères en } r \text{ in cm}).$$

We hebben boven gezien, dat draden en laagjes met dikte $< 0,1 \mu$ niet meer supergeleidend worden. Nemen we als minimumstraal $r = 10^{-6}$ cm. De magnetische drempelwaarde van lood is in het temperatuurgebied van vloeibaar helium > 500 gauss. Bij deze veldsterkte en draaddikte hoort een stroomdrempelwaarde van 2,5 mA. De stroomsterkte zou dus minstens 2,5 mA moeten zijn om volgens de hypothese van Silsbee de supergeleiding ook zelfs bij de dunste draadjes te verstoren. Het blijkt echter experimenteel, dat reeds stroomsterkten van 0,1 mA en kleiner tot 0,02 mA toe den weerstand van de phbr-draden vergrooten en dus de supergeleiding van minstens enkele looddraadjes vernietigen. Dat zeer dunne laagjes meer stroomgevoelig zijn dan met de hypothese van Silsbee overeen te brengen is, werd enkele jaren geleden ook door proeven in Toronto bevestigd (5; 76; 77). Ook Sizoo (87, blz. 109) had reeds gevoeligheid voor den meetstroom bij dunne tinlaagjes gevonden. De helling van de weerstandslijn bleek n.l. afhankelijk te zijn van de stroomdichtheid.

Daar het niet het magneetveld van den stroom kan zijn, die bij de dunne laagjes de supergeleiding verstoort, moet deze verstoring wel een zuiver stroomeffect zijn. De aanname ligt voor de hand, dat er voor een supergeleider een maximale stroomdichtheid bestaat, welke niet mag overschreden worden. Deze veronderstelling werd ook door Misener, Smith en Wilhelm (66) uitgesproken. Het bestaan van een grensstroom kan ook zoo geïnterpreteerd worden, dat de snelheid der supergeleidende electronen in den draad een bepaalde waarde niet mag overschrijden. Wordt deze snelheid (door de stroomsterkte te verhoogen) grooter dan de kritische snelheid, dan zal de supergeleidende toestand verstoord worden. Bij dikkere draden wordt deze grenswaarde nooit bereikt, daar dan reeds lang het eigen magneetveld van den stroom de supergeleiding heeft opgeheven, of wel wordt bij de verstoring tegelijkertijd in de oppervlaktelaag de maximale stroomdichtheid bereikt door de persisterende stroom. Want het geldig zijn van de hypothese van Silsbee voor dikkere draden hoeft niet noodzakelijk een gevolg te zijn van de verstorende werking van het eigen magneetveld, maar kan even goed te danken zijn aan het bereiken van de maximale stroomdichtheid in de oppervlaktelaag

(cf. 52, blz. 46; G, blz. 26). Ook Silsbee (F) noemt deze verklaring waarschijnlijk ¹⁾.

Bij dunne draden zal de grenswaarde van den stroom het eerst bereikt worden, vandaar dat naar lagere temperatuur, waar de weerstandsval van de phbr-draden aan dunnere looddraadjes te danken is, de stroomgevoeligheid grooter wordt. Het is niet noodzakelijk, aan te nemen, dat de supergeleiding van enkele draadjes geheel verstoord wordt. Voldoende is dat de overgangslijn voor den weerstand van die draadjes hooger wordt.

Wanneer de stroomsterkte wordt verlaagd onder een bepaalde waarde, dan wordt de weerstand niet meer kleiner. Dit blijkt uit vroegere metingen, die in tabel XXI zijn samengevat. Deze tabel werd overgenomen uit Commun. Suppl. N^o. 80a ²⁾.

TABEL XXI.

Weerstand in ohm van een phosphorbronsdraad.				
$T_{\text{°K}}$ \ / i_{mA}	0,0257	0,0106	0,0053	0,0010
4,223	55,43	55,51	55,57	55,57
1,979	48,41	48,38	48,43	48,33

Voor stroomsterkten, kleiner dan 0,02 mA is er bij deze draden dus geen stroomgevoeligheid meer. Dit wijst erop, dat de dunste looddraadjes, die nog supergeleidend worden, minstens een stroom van deze sterkte kunnen dragen.

d. Stroomgevoeligheid in magneetvelden.

In verschillende magneetvelden blijken dezelfde stroomen steeds ongeveer dezelfde extra-weerstandstoename te geven. Beide werkingen zijn dus, globaal genomen additief. Iets dergelijks werd door Misener, Smith en Wilhelm gevonden (76).

¹⁾ H. London (55) leidt een evenwichtseenditie af, waar in plaats van de magnetische drempelwaarde de stroomdrempelwaarde optreedt als factor, die den overgang bepaalt.

²⁾ In Commun. Suppl. N^o. 80a geeft Keesom reeds een voorloopige mededeeling over de phosphorbronsdraden.

§ 5. *Phosphorbronsweerstandsdraden voor temperatuurmeting in hoge magneetvelden.*

Zoals we gezien hebben, waren de phbr-draden met lood-bijmengsel hoogstens geschikt voor metingen in velden van 1000 gauss. Om voor hogere velden bruikbare weerstandsthermometers te

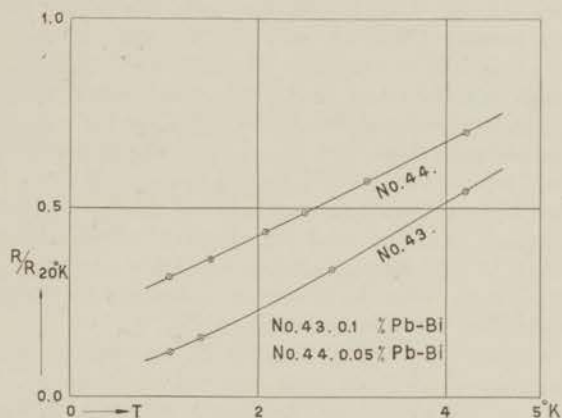


Fig. 51.

Weerstand van phosphorbronsdraden met lood-bismuth.

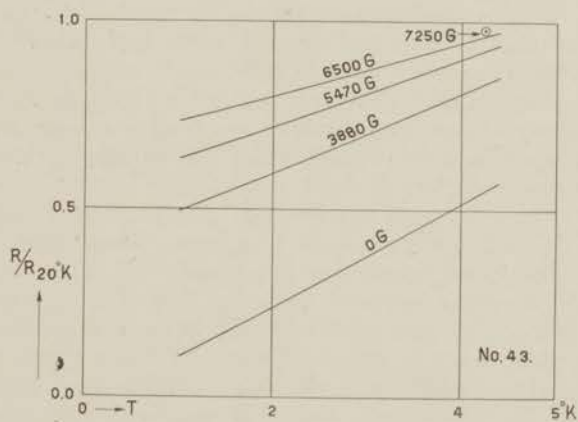


Fig. 52.

Weerstandsvanandering van No. 43 in verschillende magneetvelden.

maken, lag het na de opgedane ondervinding voor de hand in plaats van lood de een of andere supergeleidende legering met hoge magnetische drempelwaarde als bijmengsel te nemen. De keuze viel op lood-bismuth, daar dit volgens metingen in dit

laboratorium (24; 25; 109, blz. 93) een hoog sprongpunt en een zeer hoge magnetische drempelwaarde heeft. De drempelwaarde bleek met de bismuth-concentratie toe te nemen. De vaste oplossing van 35 % bismuth in lood was bij 1,88°K nog supergeleidend in een veld van 21150 gauss.

Op de boven beschreven wijze werden nu draden gemaakt met als bijmengsel 0,1 en 0,05 % van een lood-bismuth legering, die 25 % bismuth bevatte (Nos. 43 en 44). Het weerstandsverloop van deze draden zonder veld (zie fig. 51) blijkt uitstekend lineair te zijn, beter dan ooit bij de phbr-draden met lood bereikt was. Ze zijn als weerstandsthermometer bruikbaar tot velden van 8000 gauss. De weerstandsverandering met de temperatuur in verschillende magneetvelden wordt voorgesteld in fig. 52.

Een minder lineair weerstandsverloop werd gevonden bij draden van dat materiaal, waarbij lood en bismuth afzonderlijk was toegevoegd, zoodat de lood-bismuth-legering zich nog in het phosphorbrons moest vormen. Ook de weerstandstoename in magneetvelden was bij deze draden veel onregelmatiger.

b. Toch werden de verwachtingen, die we van de draden met lood-bismuth hadden, niet ten volle vervuld, daar reeds in een veld van 10000 gauss de weerstand nagenoeg constant geworden was. Hieruit zou men moeten afleiden, dat het lood-bismuth met een of meer bestanddeelen van het phosphorbrons een nieuwe legering vormt met een lagere magnetische drempelwaarde, ofwel, dat de draadjes of laagjes lood-bismuth, die zich afscheiden, bij het gebruikte percentage te dun zijn om het normale karakter der lood-bismuth-legering te behouden. In het laatste geval zou men voor zeer hoge magneetvelden betere resultaten kunnen verwachten, wanneer het percentage lood-bismuth zoo hoog genomen wordt, dat de draadjes, die zich hieruit vormen, bij heliumtemperaturen in een veld nul ongeveer supergeleidend zijn.

We namen proeven met draden van phosphorbrons met 0,2 en 0,3 % van de onder *a* genoemde lood-bismuth-legering (Nos. 47 en 48). De resultaten waren nu inderdaad veel beter. In fig. 53 geven we de weerstandsverandering van No. 47 in verschillende magneetvelden. In een magneetveld nul kunnen deze draden niet gebruikt worden, maar in een veld van 15000 gauss zijn ze in het heele temperatuurgebied van vloeibaar helium nog geschikt als thermometer, bij de laagste temperaturen zelfs tot velden van 18000 gauss. Fig. 54 stelt de afhankelijkheid van den weerstand van het magneetveld voor bij verschillende temperaturen.

Wil men een thermometer hebben, die in lage en hoge magneetvelden bruikbaar is, dan kan men twee draden van verschillende samenstelling (b.v. No. 43 en No. 47) in serie zetten.

Betere resultaten voor zeer hoge magneetvelden kan men waarschijnlijk nog verkrijgen door als bijmengsel een lood-bismuth-

legering te nemen met een hooger gehalte aan bismuth, daar de magnetische drempelwaarde dan ook hooger wordt. Ook zou als bijmengsel kunnen dienen Wood's of Rose's metaal, welke volgens

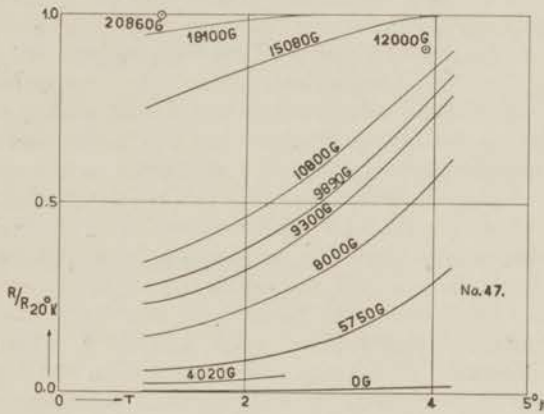


Fig. 53.

Weerstandsverandering van No. 47 in verschillende magneetvelden.

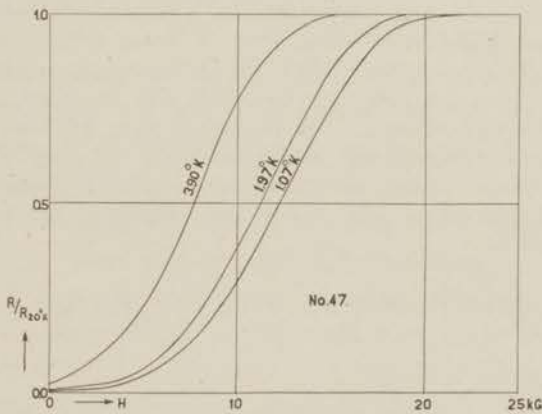


Fig. 54.

Veldafhankelijkheid van den weerstand bij verschillende temperaturen.

de Haas en Voogd (24) een magnetische drempelwaarde van dezelfde orde als lood-bismuth hebben. In deze richting zullen de proeven nog worden voortgezet.

§ 6. *Resultaten van andere onderzoekers.*

Babbitt en Mendelsohn¹⁾ onderzochten een serie phosphorbronsdraden van verschillende herkomst, waarvan slechts één draad, geleverd door de firma Hartmann en Braun, bruikbaar bleek te zijn voor thermometer. Verder werd nagegaan, aan welke componenten van de legering de weerstandsval in het heliumgebied kon worden toegeschreven, met het volgende resultaat. Bij een koper-tin-legering verdween volgens onderzoekingen van Allen (1) bij een koperconcentratie van meer dan 38% ieder spoor van supergeleiding; evenmin vertoonde een koper-phosphor-legering een plotselinge weerstandsval. Deze konden dus niet in aanmerking komen. Bij een tin-phosphor-legering, bestaande uit een eutectisch mengsel plus de α -oplossing, werd bij twee temperaturen 8,5°K en 3,7°K een plotselinge weerstandsverandering gevonden. De tweede val moet volgens de schrijvers aan tin worden toegeschreven, de eerste waarschijnlijk aan de α -oplossing van tin-phosphor. Mogelijk is nu ook de verandering in den weerstand van phosphorbrons volgens hen te danken aan deze α -oplossing, ofschoon ze de mogelijkheid van een ternaire legering van koper-tin-phosphor of van een onzuiverheid (lood) niet uitsluiten.

Uit onze onderzoekingen blijkt duidelijk, dat deze laatste veronderstelling de juiste is. Want door het gehalte aan lood of lood-bismuth te wijzigen kan men de weerstandsverandering wijzigen en krijgt men alle tusschenstadia van supergeleiding tot constanten weerstand toe.

Ook werden door Babbitt en Mendelsohn nog lood-zilver-legeringen onderzocht, waarvan het loodgehalte varieerde van tien tot vijf procent. De legering met 5% lood vertoonde een weerstandsverandering, die zich over een vrij groot gebied uitstreckte, zoodat deze voor temperatuurmeting tusschen 7°K en 3°K wel te gebruiken was. De andere waren in het heliumgebied supergeleidend.

¹⁾ J. D. Babbitt and K. Mendelsohn. *Phil. Mag.* 20, 1025, 1935.

HOOFDSTUK XI.

Nabeschouwing.

Veniet tempus, quo posteri tam aperta
nos nescisse mirentur.

a. De experimenten, die de stof voor dit proefschrift geleverd hebben, hadden alle betrekking op tin en gaven als directe resultaten de waarden van de latente warmte, die bij den overgang van den supergeleidenden naar den normalen toestand wordt geabsorbeerd of bij den tegenovergestelden overgang vrijkomt (ef. hoofdstukken IV en V) en van de specifieke warmten voor den supergeleidenden en den normalen toestand (hoofdstuk VII). Voor het eerst werden de metingen van de latente warmte ook uitgevoerd bij constante temperatuur.

Van meer belang nog dan deze numerieke gegevens zijn de gevolgtrekkingen, die eruit konden worden afgeleid. Zoo kon de conclusie getrokken worden, dat het overgangsproces bij tin in thermodynamischen zin als omkeerbaar kan worden beschouwd (hoofdstukken IV, § 5; V, § 5; VII, § 3). Daar de proeven van Keesom en Kok bij thallium tot hetzelfde resultaat leidden, mag wel als waarschijnlijk worden aangenomen, dat de omkeerbaarheid geldt voor alle zuivere supergeleiders ¹⁾. In hoofdstuk VI, § 3 is nader uiteengezet, in welken zin deze omkeerbaarheid moet worden opgevat. Het lijkt ons wenschelijk deze metingen uit te strekken tot legeringen of tot metalen, die zich, wat de supergeleiding betreft, als legeringen schijnen te gedragen (b.v. tantalium).

Als tweede belangrijk resultaat zouden we willen noemen het vaststellen van het innig verband tusschen de calorische en magnetische eigenschappen bij de supergeleiders. Zoo bleek het moge-

¹⁾ Men zou hier ook kunnen spreken van „normale” supergeleiders in den zin, dien Smith en Wilhelm (E, blz. 257) er aan geven.

lijk de verandering van de thermodynamische grootheden in het overgangsg gebied met behulp van de uit metingen bekende verandering van de magnetische inductie af te leiden (hoofdstukken II en VIII). Afwijkingen deden zich voor bij begin en einde van het overgangsg gebied (cf. hoofdstuk VI). Bij de theoretische behandeling hebben we van deze afwijkingen afgezien en den toestand geïdealiseerd.

Belangrijk voor de kennis van het wezen der supergeleiding lijkt ons ook de relaxatie, die bij de calorische experimenten werd ontdekt (hoofdstuk IX). De experimenteële gegevens zijn hier echter nog te onvolledig om den invloed van verschillende factoren (b.v. de afhankelijkheid van de kritische temperatuur of van het kritisch magneetveld) te kunnen overzien en een theoretische behandeling bleek nog niet goed mogelijk. Als aanvulling van onze metingen, zou het ook gewenscht zijn na te gaan of het terugkomen en verdwijnen van den electricchen weerstand bij verwarming of afkoeling met eenige vertraging gepaard gaat. Voor dit onderzoek zou het toestel, dat in hoofdstuk V, § 7 beschreven is, kunnen gebruikt worden, indien een der tinblokjes wordt vervangen door een gesloten koperen manteltje, waarin zich een tindraadje bevindt in een atmosfeer van helium.

b. Nergens hebben we ons uitgesproken over eenige mikroskopische theorie van de supergeleiding. We hebben dit met opzet achterwege gelaten, omdat geen enkele theorie bestaat, die de feiten genoegzaam verklaart en ook omdat dit buiten onze bedoeling lag.

Het is 10 Juli van dit jaar precies dertig jaar geleden, dat Kamerlingh Onnes het helium vloeibaar maakte, waardoor een ontzaglijk terrein voor nieuwe onderzoekingen werd ontsloten. Reeds korten tijd daarna (in 1911) werd het verschijnsel der supergeleiding ontdekt, dat vervolgens de geesten van menigen experimenteelen en theoretischen physicus heeft bezig gehouden. Door talrijke onderzoekers te Leiden en in de andere cryogene laboratoria werd het naar zijn eigenschappen onderzocht. Door de experimenten op allerlei wijzen te varieeren heeft men getracht de natuur haar geheim te doen prijsgeven. Het waarnemingsmateriaal heeft een geweldigen omvang aangenomen en toch staan

we, wat onze kennis van het wezen der supergeleiding betreft, nog aan het begin.

Meer dan eenig ander fysisch verschijnsel heeft het verschijnsel der supergeleiding den physicus voor raadsels geplaatst. Nieuwe theorieën werden opgesteld en spoedig weer door andere vervangen. Experimenten leken met elkaar in strijd en naar gelang de experimenteele kennis toenam, werd de verklaring dikwijls moeilijker en scheen de oplossing verder dan ooit. Ook wij hebben dikwijls onze meening aangaande de interpretatie der experimenten moeten wijzigen en wij zijn er ons van bewust, dat veel van wat in dit proefschrift is vermeld, misschien weer spoedig door andere experimenten en nieuwere opvattingen zal achterhaald of verbeterd worden.

Dikwijls hebben we bij de voorbereiding van dit proefschrift gedacht aan den tekst, die boven dit hoofdstuk staat en dien we eens zagen in de collegezaal van het van der Waals laboratorium te Amsterdam: Er zal een tijd komen, dat het nageslacht er zich over zal verwonderen, dat wij zulke duidelijke dingen niet geweten hebben. Wellicht is de oplossing dichterbij dan we denken en werd slechts een belangrijk onderdeel over het hoofd gezien, dat den sleutel van de oplossing in zich draagt. Eens zal, hopen we, de tijd komen, dat ook dit raadsel der natuur voor ons zal ontsluit worden, waardoor we weer een dieperen kijk zullen krijgen in de grootseheid en schoonheid der schepping, die toch slechts een zwakke afstraling is van de Goddelijke Schoonheid.

Aan het einde van dit proefschrift voel ik het als een aangenamen plicht mijn oprechten dank uit te spreken aan den Heer G. J. Flim, chef van het cryogene laboratorium, voor zijn groote welwillendheid en zijn deskundige raadgevingen, waarmee hij mij bij het ontwerpen en construeeren van nieuwe toestellen steeds terzijde heeft gestaan en verder aan de Heeren L. en A. Ouwerkerk, H. J. Wismeier en H. Kuipers voor hun gewaardeerde hulp bij de constructie van apparaten en bij het uitvoeren van de proeven. En allen dank ik voor de prettige en collegiale samenwerking.

AANHANGSEL.

„Super“-geleiding of „supra“-geleiding.

a. In dit proefschrift, evenals in de laatste publicaties, gebruiken we steeds den term „super“-geleiding, in plaats van „supra“-geleiding, zooals te voren gebruikelijk was; en wel, omdat taalkundige overwegingen ons ervan overtuigd hadden, dat de term „super“-geleiding verre de voorkeur verdient.

Het voorvoegsel „super“ (of „supra“) bij geleiding moet aangeven, dat het electrisch geleidingsvermogen in dien toestand zeer veel grooter is dan in den normalen toestand. Dit was immers, wat *Kamerlingh Onnes* bij kwik ontdekte.

Bij het bepalen der keuze tusschen de Latijnsche voorvoegsels „super“ of „supra“ moet men zich laten leiden door het Latijnsche spraakgebruik en dan vinden we bij nader onderzoek het volgende:

1) Samenstellingen met „supra“ komen hoogst zelden voor. In het groote woordenboek van *Georges* (Lateinisch—Deutsch) vonden we er een tiental op meer dan driehonderd samenstellingen met „super“.

2) Komen „super“ en „supra“ in dezelfde samenstelling voor met dezelfde beteekenis, dan is de vorm met „super“ de meest gebruikte.

3) In andere gevallen, waar „super“ en „supra“ met hetzelfde achtervoegsel voorkomen, vinden we een nuanceering in beteekenis, n.l.:

supra = boven, (plaatselijk), aan de oppervlakte.

super = boven, met bijbeteekenis van graadverschil, overtreffend.

We komen dus tot de volgende conclusie:

1) Waren „super“ en „supra“ in beteekenis gelijkwaardig, dan moest men taalkundig het meest gebruikelijke kiezen, dus „super“.

2) Gezien de nuanceering in beteekenis, die „super” en „supra” hebben, kan alleen „super” genomen worden.

b. Kamerlingh Onnes spreekt de eerste jaren na de ontdekking over „super”-geleiding. Eerst in Commun. N^o. 139f (28 Febr. 1914) vonden we voor het eerst „supra”. Waarom de benaming veranderd werd, heb ik niet kunnen ontdekken. Verder bleef „supra”-geleiding de meest gebruikelijke term, ten onrechte, zooals we hebben gezien.

In Engeland gebruikt men gewoonlijk het voorvoegsel „supra”, evenals steeds in Duitschland (Supraleitfähigkeit) en Frankrijk (supraconductibilité). In de Russische en Amerikaansche literatuur vindt men gewoonlijk „super”. Burton (Toronto) schrijft in zijn boek „The phenomenon of superconductivity” (1924, blz. 49, noot): „After discussing the matter with many literary authorities the authors have decided in favour of „super”conductivity”. Waarschijnlijk waren hun argumenten dezelfde als die, welke wij onder *a* hebben uiteengezet.

Het staat dus wel vast, dat het voorvoegsel „super” in dit verband het juiste is. Om de uniformiteit zou het daarom zeker wenschelijk zijn, dat men algemeen dit voorvoegsel zou gaan gebruiken.

Literatuuroverzicht.

In deze lijst zijn opgenomen die publicaties over supergeleiding, welke in dit proefschrift werden geciteerd.

I. *Publicaties over bepaalde onderwerpen.*

1. J. F. Allen. The supraconductivity of alloy-systems. *Phil. Mag.* 16, 1005, 1933.
2. P. W. Bridgman. The discontinuity of resistance preceding supraconductivity. *J. Wash. Acad. Sci.* 11, 455, 1921.
3. E. F. Burton. Supraconductivity of films of tin. *Nature, London* 133, 459, 1934.
4. E. F. Burton and K. C. Mann. Influence of magnetic fields on persistent currents in supraconducting single crystals of tin. *Nature, London* 139, 325, 1937.
5. E. F. Burton, J. O. Wilhelm and A. D. Misener. The superconductivity of thin films. *Trans. roy. Soc. Canada* (3) 28, sec 3, 65, 1934.
6. J. G. Daunt. Experiments on supraconductors in alternating magnetic fields. *Phil. Mag.* 24, 361, 1937.
7. J. G. Daunt and K. Mendelsohn. Equilibrium curve and entropy difference between the supraconductive and the normal state in Pb, Hg, Sn, Ta and Nb. *Proc. roy. Soc., London* 160, 127, 1937.
8. J. N. van den Ende. Metingen betreffende de soortelijke warmte van metalen bij zeer lage temperaturen. *Diss. Leiden* 1932.
9. C. J. Gorter. Some remarks on the thermodynamics of supraconductivity. *Arch. Mus. Teyler, Haarlem* 7, 378, 1933.
10. C. J. Gorter. Theory of supraconductivity. *Nature, London* 132, 931, 1933.
11. C. J. Gorter. Note on the supraconductivity of alloys. *Physica, 's-Grav.* 2, 449, 1935.
12. C. J. Gorter and H. Casimir. On supraconductivity. *Physica, 's-Grav.* 1, 306, 1933—1934; *Arch. Mus. Teyler, Haarlem* 8, 1, 1935.
13. C. J. Gorter und H. Casimir. Thermodynamik des supraleitenden Zustandes. *Phys. Z.* 35, 963, 1934; *Arch. Mus. Teyler, Haarlem* 8, 55, 1935; *Z. techn. Phys.* 12, 539, 1934.
14. O. A. Guinau. Onderzoekingen over de verstoring van den suprageleidenden toestand van metalen. *Diss. Leiden* 1937.

15. W. J. de Haas und J. M. Casimir-Jonker. Untersuchungen über den Verlauf des Eindringens eines transversalen Magnetfeldes in einen Supraleiter. *Commun. Leiden* N°. 229*d*; *Physica*, 's-Grav. 1, 291, 1933—1934.
16. W. J. de Haas and J. M. Casimir-Jonker. Penetration of a magnetic field into supraconductive alloys. *Nature*, London 135, 30, 1935.
17. W. J. de Haas and J. M. Casimir-Jonker. Penetration of a magnetic field into supraconductive alloys. *Commun. Leiden* N°. 233*c*; *Proc. kon. Akad. Amsterdam* 38, 2, 1935.
18. W. J. de Haas and Miss A. D. Engelkes. On the disturbance of the superconductive state by a magnetic field; supplementary measurements. *Commun. Leiden* N°. 247*d*; *Physica*, 's-Grav. 4, 325, 1937.
19. W. J. de Haas, Miss A. D. Engelkes and O. A. Guinau. On the gradual penetration of a magnetic field into a superconductive tin sphere. *Commun. Leiden* N°. 247*e*; *Physica*, 's-Grav. 4, 595, 1937.
20. W. J. de Haas and O. A. Guinau. On the transition of a monocrystalline tin sphere from the supraconductive into the non-supraconductive state. *Commun. Leiden* N°. 241*a*; *Physica*, 's-Grav. 3, 182, 1936.
21. W. J. de Haas and O. A. Guinau. On the transition of a tin sphere from the non-supraconductive to the supraconductive state. *Commun. Leiden* N°. 241*b*; *Physica*, 's-Grav. 3, 534, 1936.
22. W. J. de Haas, O. A. Guinau et Mme J. M. Casimir-Jonker. Sur la supraconductibilité. *Commun. Leiden Suppl.* N°. 82*d*; *Act. VIIe Congr. int. Froid* 2, 236, 1936.
23. W. J. de Haas, G. J. Sizoo and H. Kamerlingh Onnes. Measurements on the magnetic disturbance of the supraconductivity with mercury. *Commun. Leiden* N°. 180*d*; *Proc. kon. Akad. Amsterdam* 29, 233 en 250, 1926.
24. W. J. de Haas and J. Voogd. The influence of magnetic fields on supraconductors. *Commun. Leiden* N°. 208*b*; *Proc. kon. Akad. Amsterdam* 33, 262, 1930.
25. W. J. de Haas and J. Voogd. Further investigations on the magnetic disturbance of the supraconducting state of alloys. *Commun. Leiden* N°. 214*b*; *Proc. kon. Akad. Amsterdam* 34, 56, 1931.
26. W. J. de Haas, J. Voogd und J. M. Jonker. Quantitative Untersuchung über einen möglichen Einfluss der Achsenorientierung auf die magnetische Uebergangsfigur. *Commun. Leiden* N°. 229*e*; *Physica*, 's-Grav. 1, 281, 1933—1934.
27. T. C. Keeley and K. Mendelsohn. Magnetic properties of supraconductors. *Proc. roy. Soc., London* 154, 378, 1936.
28. T. C. Keeley, K. Mendelsohn and J. R. Moore. Experiments on supraconductors. *Nature*, London 134, 773, 1934.
29. W. H. Keesom. *Rapp. Disc. IVe Cons. Phys. Solvay* 1924, blz. 288.
30. W. H. Keesom. *Collegedictaat Leiden* 1933—1934.
31. W. H. Keesom. Etudes calorimétriques aux températures extrêmement basses. *J. Phys. Radium* (7) 5, 373, 1934.

32. W. H. Keesom and J. N. van den Ende. Measurements of the atomic heats of lead and bismuth. *Commun. Leiden* Nos. 203*d* and 213*e*; *Proc. kon. Akad. Amsterdam* 33, 243, 1930 en 34, 210, 1931.
33. W. H. Keesom and J. N. van den Ende. Measurements of the atomic heats of tin and zinc. *Commun. Leiden* N°. 219*b*; *Proc. kon. Akad. Amsterdam* 35, 143, 1932.
34. W. H. Keesom and J. A. Kok. On the change of the specific heat of tin when becoming supraconductive. *Commun. Leiden* N°. 221*e*; *Proc. kon. Akad. Amsterdam* 35, 743, 1932.
35. W. H. Keesom and J. A. Kok. Measurements of the specific heat of thallium at liquid helium temperatures. *Commun. Leiden* N°. 230*c*; *Physica*, 's-Grav. 1, 175, 1933—1934.
36. W. H. Keesom and J. A. Kok. Measurements of the latent heat of thallium connected with the transition, in a constant external field, from the supraconductive to the non-supraconductive state. *Commun. Leiden* N°. 230*e*; *Physica*, 's-Grav. 1, 503, 1933—1934.
37. W. H. Keesom and J. A. Kok. Further calorimetric experiments on thallium. *Commun. Leiden* N°. 232*a*; *Physica*, 's-Grav. 1, 595, 1933—1934.
38. W. H. Keesom and P. H. van Laer. Relaxation phenomena in the transition from the supraconductive into the non-supraconductive state. *Commun. Leiden* N°. 240*e*; *Physica*, 's-Grav. 3, 173, 1936.
39. W. H. Keesom and P. H. van Laer. Measurements of the latent heat of tin in passing from the supraconductive to the non-supraconductive state. *Commun. Leiden* N°. 242*a*; *Physica*, 's-Grav. 3, 371, 1936.
40. W. H. Keesom and P. H. van Laer. Measurements of the latent heat of tin while passing from the superconductive to the non-superconductive state at constant temperature. *Commun. Leiden* N°. 248*c*; *Physica*, 's-Grav. 4, 487, 1937.
41. W. H. Keesom and P. H. van Laer. Relaxation phenomena in superconductivity. *Commun. Leiden* N°. 248*d*; *Physica*, 's-Grav. 4, 499, 1937.
42. W. H. Keesom and P. H. van Laer. Measurements of the atomic heats of tin in the superconductive and in the non-superconductive state. *Commun. Leiden* N°. 252*b*; *Physica*, 's-Grav. 5, 193, 1938.
43. J. A. Kok. De calorimetrie van enkele metalen bij zeer lage temperaturen. *Diss. Leiden* 1935.
44. J. A. Kok. Superconductivity and Fermi-Dirac-statistics. *Nature*, London 134, 532, 1934.
45. J. A. Kok. Some remarks on supraconductivity and Fermi-Dirac-statistics. *Commun. Leiden Suppl.* N°. 77*a*; *Physica*, 's-Grav. 1, 1103, 1933—1934.
46. J. A. Kok and W. H. Keesom. Measurements of the atomic heat of aluminium from 1.1 to 20°K. *Commun. Leiden* N°. 248*c*; *Physica*, 's-Grav. 4, 835, 1937.
47. L. Landau. Zur Theorie der Supraleitfähigkeit. *Phys. Z. Sow. Union* 11, 129, 1937.

48. M. von Laue. Zur Deutung einiger Versuche über Supraleitung. *Phys. Z.* 33, 793, 1932.
49. M. G. Lippmann. Sur les propriétés des circuits électriques dénués de résistance. *C. R. Acad. Sci., Paris* 168, 73, 1919.
50. F. London. Macroscopical interpretation of supraconductivity. *Proc. roy. Soc., London A* 152, 24, 1935.
51. F. London. Zur Theorie magnetischer Felder in Supraleiter. *Physica, 's-Grav.* 3, 450, 1936.
52. F. London. Une conception nouvelle de la supraconductibilité. *Actualités sci. industr. Paris* N°. 458, 1937.
53. F. London. A new conception of supraconductivity. *Nature, London* 140, 793 and 834, 1937.
54. F. und H. London. Supraleitung und Diamagnetismus. *Physica, 's-Grav.* 2, 341, 1935.
55. Phase-equilibrium of superconductors in a magnetic field. *Proc. roy. Soc., London A* 152, 650, 1935.
56. K. C. Mann and J. O. Wilhelm. The influence of magnetic fields on persistent currents in superconductors. *Toronto Stud. Phys. Ser. N°.* 91, 1936—1937; *Trans. roy. Soc. Canada* 31, sec 3, 19, 1937.
57. W. Meissner. Magnetische Effekte bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Z. Kälteind.* 41, 125, 1934.
58. W. Meissner und F. Heidenreich. Ueber die Aenderung der Stromverteilung und der magnetischen Induktion beim Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Phys. Z.* 37, 449, 1936.
59. W. Meissner und R. Ochsenfeld. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften* 21, 787, 1933.
60. K. Mendelssohn. The transition between the superconductive and the normal state. Magnetic induction in mercury. *Proc. roy. Soc., London A* 155, 558, 1936.
61. K. Mendelssohn. Superconductivity. *Phys. Rev.* 51, 781, 1937.
62. K. Mendelssohn and J. D. Babbitt. Persistent currents in superconductors. *Nature, London* 133, 459, 1934.
63. K. Mendelssohn and J. D. Babbitt. Magnetic behaviour of superconducting tin spheres. *Proc. roy. Soc., London A* 151, 316, 1935.
64. K. Mendelssohn, J. Daunt and R. B. Pontius. Some experiments on superconductors. *Act. VIIe Congr. int. Froid* 1, 445, 1937.
65. K. Mendelssohn and J. R. Moore. Magneto-caloric effects in superconducting tin. *Nature, London* 133, 413, 1934.
66. K. Mendelssohn and J. R. Moore. Specific heat of a superconducting alloy. *Proc. roy. Soc., London A* 151, 334, 1935.
67. K. Mendelssohn and J. R. Moore. Superconducting alloys. *Nature, London* 135, 826, 1935.
68. K. Mendelssohn and Miss J. R. Moore. Experiments on superconductive tantalum. *Phil. Mag.* 21, 532, 1936.
69. K. Mendelssohn, Judith R. Moore and R. B. Pontius. Threshold value, magnetic induction and free energy of superconductors. *Act. VIIe Congr. int. Froid* 1, 431, 1937.

70. K. Mendelssohn and R. B. Pontius. Note on magnetic hysteresis and time-effects in supraconductors. *Physica*, 's-Grav. 3, 327, 1936.
71. K. Mendelssohn and R. B. Pontius. Time-effects in supraconductors. *Nature*, London 138, 29, 1936.
72. K. Mendelssohn and R. B. Pontius. Thermal conductivity of supraconductors in a magnetic field. *Phil. Mag.* 24, 777, 1937.
73. K. Mendelssohn und F. Simon. Ueber den Energieinhalt des Bleies in der Nähe des Sprungpunktes der Supraleitfähigkeit. *Z. Phys. Chem.* B 16, 72, 1932.
74. A. D. Misener. Magnetic effects and current sensitivity of superconducting films. *Toronto Stud. Phys. Ser.* N^o. 84, 1936—1937; *Can. J. Res.* A 14, 25, 1936.
75. A. D. Misener. The „overshoot phenomenon” in superconductivity. *Proc. Cambr. phil. Soc.* 33, 583, 1937.
76. A. D. Misener, H. Grayson Smith and J. O. Wilhelm. The effect of magnetic fields on the superconductivity of thin films of tin. *Toronto Stud. Phys. Ser.* N^o. 78, 1935; *Trans. roy. Soc. Canada* (3) 29, sec. 3, 13, 1935.
77. A. D. Misener and J. O. Wilhelm. The superconductivity of thin metallic films. *Toronto Stud. Phys. Ser.* N^o. 72, 1935; *Trans. roy. Soc. Canada* (3) 29, sec 3, 5, 1935.
78. H. Kamerlingh Onnes and G. Holst. Preliminary determination of the specific heat and of the thermal conductivity at temperatures, obtainable, with liquid helium, besides some measurements of thermoelectric forces and resistances for the purpose of the investigations. *Commun. Leiden* N^o. 142c; *Proc. kon. Akad. Amsterdam* 17, 760, 1914.
79. R. Peierls. Magnetic transition curves of supraconductors. *Proc. roy. Soc.*, London A 155, 613, 1936.
80. R. B. Pontius. Supraconductors of small dimensions. *Nature*, London 139, 1065, 1937.
81. R. B. Pontius. Threshold values of supraconductors of small dimensions. *Phil. Mag.* 24, 787, 1937.
82. J. N. Rjabinin and L. W. Schubnikow. Dependence of magnetic induction on the magnetic field in supraconducting lead. *Nature*, London 134, 286, 1934.
83. J. N. Rjabinin und L. W. Schubnikow. Verhalten eines Supraleiters im magnetischen Feld. *Phys. Z. Sow. Union* 5, 641, 1934.
84. J. N. Rjabinin and L. W. Schubnikow. Ueber die Abhängigkeit der magnetischen Induktion des supraleitenden Blei vom Feld. *Phys. Z. Sow. Union* 6, 557, 1934.
85. J. N. Rjabinin and L. W. Schubnikow. Magnetic induction in a supra-conducting lead crystal. *Nature*, London 135, 109, 1935.
86. J. N. Rjabinin and L. W. Schubnikow. Magnetic properties and critical currents of superconducting alloys. *Phys. Z. Sow. Union* 7, 122, 1935.

87. A. J. Rutgers. Cf. P. Ehrenfest. Phasenumwandlungen in üblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potentials. Nachtrag bei der Korrektur. Commun. Leiden Suppl. N^o. 75b, 1933. Proc. kon. Akad. Amsterdam 36, 153, 1933.
88. A. J. Rutgers. Note on supraconductivity. Physica, 's-Grav. 1, 1055, 1933—1934.
89. A. J. Rutgers. Bemerkung zur Anwendung der Thermodynamik auf die Supraleitung. Physica, 's-Grav. 3, 999, 1936.
90. L. W. Schubnikow. Destruction of supraconductivity by electric current and magnetic field. Nature, London 138, 545, 1936.
91. L. W. Schubnikow und W. I. Chotkewitsch. Spezifische Wärme von supraleitenden Legierungen. Phys. Z. Sow. Union 6, 605, 1934.
92. L. W. Schubnikow und W. I. Chotkewitsch. Kritische Werte des Feldes und des Stromes für die Supraleitfähigkeit des Zinns. Phys. Z. Sow. Union 10, 231, 1936.
93. L. W. Schubnikow, W. I. Chotkewitsch, J. D. Schepelw and J. N. Rjabinin. Magnetische Eigenschaften supraleitender Metalle und Legierungen. Phys. Z. Sow. Union 10, 165, 1936; Sondernummer, Juni 1936; Act. VIIe Congr. int. Froid 1, 457, 1937.
94. L. W. Schubnikow and I. Nakhutin. Electrical conductivity of a supraconducting sphere in the intermediate state. Nature, London 139, 589, 1937.
95. D. Shoenberg. The magnetization curves of a superconducting sphere and ring. Proc. roy. Soc., London A 155, 712, 1936.
96. D. Shoenberg. The magnetic properties of supraconductors. Act. VIIe Congr. int. Froid 1, 492, 1937.
97. D. Shoenberg. Superconducting cylinders. Proc. Cambr. phil. Soc. 33, 260, 1937.
98. D. Shoenberg. Superconductors in alternating magnetic fields. Proc. Cambr. phil. Soc. 33, 559, 1937.
99. F. B. Silsbee. A note on electrical conduction in metals at low temperatures. J. Wash. Acad. Sci. 6, 597, 1916; Sci. Pap. Bur. Stand. 14, 301, 1917.
100. F. B. Silsbee, F. G. Brickwedde and R. B. Scott. Some experiments at radio frequencies on supraconductors. Nature, London 141, 75, 1938.
101. F. B. Silsbee, R. B. Scott and F. G. Brickwedde. A new phenomenon in the supraconducting transition of tantalum and of tin. Nature, London 139, 325, 1937; Bur. Stand. J. Res. 18, 295, 1937.
102. G. J. Sizoo. Onderzoekingen over den suprageleidenden toestand van metalen. Diss. Leiden 1926.
103. G. J. Sizoo, W. J. de Haas and H. Kamerlingh Onnes. Measurements on the magnetic disturbance of the supraconductivity with tin. 1. Influence of elastic deformation. 2. Hysteresis phenomena. Commun. Leiden N^o. 180c; Proc. kon. Akad. Amsterdam 29, 221, 1926.

104. G. J. Sizoo and H. Kamerlingh Onnes. On the properties of supraconductive metals in the form of thin films. Commun. Leiden N^o. 180a; Proc. kon. Akad. Amsterdam 28, 971, 1925.
105. G. J. Sizoo and H. Kamerlingh Onnes. Influence of elastic deformation on the supraconductivity of tin and indium. Commun. Leiden N^o. 180b; Proc. kon. Akad. Amsterdam 28, 656, 1925.
106. E. G. A. Tarr and J. O. Wilhelm. Magnetic effects in superconductivity. Toronto Stud. Phys. Ser. N^o. 75, 1935; Can. J. Res. 12, 265, 1935.
107. W. Tuyn. Weerstandsmetingen in vloeibaar helium. Diss. Leiden 1924.
108. W. Tuyn and H. Kamerlingh Onnes. The disturbance of supraconductivity by magnetic fields and currents. The hypothesis of Silsbee. Commun. Leiden N^o. 174a; J. Franklin Inst. 201, 379, 1926.
109. J. Voogd. Leidsche onderzoekingen over den suprageleidenden toestand van metalen 1927—1930. Diss. Leiden 1931.

II. *Boeken en samenvattende artikelen.*

- A. E. F. Burton. The phenomenon of superconductivity. Toronto 1934.
- B. Discussion on supraconductivity and other low temperature phenomena. Proc. roy. Soc., London A 152, 1, 1935.
- C. W. Meissner. Supraleitfähigkeit. *Ergebn. ex. Naturwissenschaften* 11, 219, 1932.
- D. W. Meissner. Bericht über neuere Arbeiten zur Supraleitfähigkeit. *Phys. Z.* 35, 931, 1934.
- E. H. Grayson Smith and J. O. Wilhelm. Superconductivity. *Rev. mod. Phys.* 7, 237, 1935.
- F. F. B. Silsbee. Explorations in the superconducting state. *J. Wash. Acad. Sci.* 27, 225, 1937.
- G. K. Steiner und P. Grassmann. Supraleitung. *Samml. Vieweg* N^o. 112, Braunschweig 1937.

In het laatste boek vindt men een zeer uitvoerige literatuurlijst.

Summary.

CHAPTER I.

In § 1 a general view is given of the calorimetric experiments on superconductors carried out in this laboratory since superconductivity was detected, whereas § 2 gives a survey of the evolution of the thermodynamic treatment of the transition from the superconductive into the non-superconductive state.

CHAPTER II.

Starting from the fore-going considerations the thermodynamical theory of superconductivity has been somewhat elaborated. After a short treatment of the magnetic formulae required (§ 1) and the determination of the transition region (§ 2), formulae are derived in different ways for the latent heat accompanying the transition from one state to the other at constant temperature (§ 3) or in a constant magnetic field (§ 4). As in the latter case the transition heat reveals itself as an anomaly of the specific heat over a certain temperature region, formulae were derived for this anomalous specific heat too. All these formulae were derived under the assumption that the transition process is reversible in the thermodynamic sense.

CHAPTER III.

Chapter III deals with some details about the method and arrangement of the experiments and about the way in which temperature, increase in temperature, and internal magnetic field were determined. Further we give a description of an improvement of the solenoid in order to make the magnetic field homogeneous over a large distance and of a new continually regulable resistance. In the last paragraph we calculate the demagnetisation factor and other magnetic constants of the blocks which were used.

CHAPTER IV.

A report is given of the latent heat measurements while a block of tin is passing from the superconductive into the normal state in constant magnetic fields of 49.5, 99.0 and 138.6 gauss. From the anomalous specific heats observed in the transition region values of the latent heat were calculated after different formulae (§ 4). These formulae which are only valid in the case of

reversibility were satisfied with sufficient accuracy so that it was concluded that in the transition from the *s*- into the *n*-state no irreversible increase in entropy takes place (§ 5). The transition region begins exactly at the temperatures at which the field on the equator of the block is the critical one but is, for the various series, about 0,02 degree larger than was calculated (§ 6). § 7 treats of the way in which the magnetic field penetrates into the block during the calorimetric experiments.

CHAPTER V.

The latent heat was measured while a block of tin was passing from the *s*- to the *n*-state by increasing the external magnetic field at constant temperature. After some preliminary experiments (§ 2) the method was improved in order to get more reliable results (§ 3). The values of the latent heats thus measured (§ 4) agree very well with the formulae derived on thermodynamical basis from which we again concluded that the transition if performed in this way is reversible (§ 5). Also in this case the transition region begins exactly at the expected value of the external field but it is somewhat larger at the end. The transition of the block proceeds linearly with the external field which on the ground of induction measurements could be expected (§ 6). § 7 deals with some experiments made with a new apparatus which enabled us to measure the latent heat of tin while passing from the normal into the superconductive state at constant temperature and to check the reversibility in the strictest sense.

CHAPTER VI.

The transition region is considered in different respect. In § 1 the way in which the transition from the *s*- to the *n*-state proceeds in so far as it reveals itself by the absorption of heat is compared with the course of the magnetic induction and of the internal field during the transition. In § 2 we tried to give an explanation of the way of transition starting from the assumption that in the transition region the metal is divided into superconductive and normal regions in the direction of the external field. According to this opinion it is possible to calculate the part which at each value of temperature and of magnetic field is in the normal state. Further in § 3 we return to what the experiments indicate about thermodynamic reversibility and we conclude that from the results of the latent heat measurements by passing from the *s*- to the *n*-state it only follows that in this way of transition no irreversible increase in entropy slips in without saying anything about the inverse transition. The experiments with the two tin blocks joined one to the other, which has been discussed in chapter V, § 7 permits the conclusion that the same is valid for the transition from the *n*- to the *s*-state and further that the transition is reversible also in that sense that after passing in one direction exactly the same conditions can be successively got back by passing in the inverse direction at least when very pure metals are used.

CHAPTER VII.

This chapter gives a report of measurements of the atomic heats of tin in the superconductive state and while placed in a magnetic field of such a strength that superconductivity is destroyed over the whole temperature region. The experimental values of $C_s - C_n$ and of $S_s - S_n$ are in close agreement with those calculated after the formulae which were derived in the hypothesis of reversibility so that these results are a new confirmation of this hypothesis (§ 3). The values of the atomic heats in the s-state nearly follow a T^3 -law, whereas in the normal state the equation $C_n = 464.5 \left(\frac{T}{\Theta_{Dr}} \right)^3 + \gamma T$ could be satisfied with $\Theta_{Dr} = 185$ and $\gamma = 4.0 \times 10^{-4}$ (at least up to 3.2°K), the first term being ascribed to the lattice atomic heat and the second one to the electronic atomic heat. The experimental value of γ comes to a "number of free electrons per atom" of 7.2. The atomic heat in the normal state appears to be independent of the external magnetic field.

CHAPTER VIII.

Starting from the measurements of the atomic heats in the s- and in the n-state and making use of the formulae derived previously the values of entropy, internal energy, enthalpy and thermic potential in both states as well as in the intermediate state were derived as a function of temperature and magnetic field. By means of the thermic potential it is possible to derive further thermodynamic functions.

CHAPTER IX.

In the latent heat measurements in a constant magnetic field we observed that the transition from the s- into the n-state takes place with a certain relaxation so that temperature equilibrium is only established after 30—40 seconds. By varying the experiments in different ways it has been made sure that this "relaxation" could not be accounted for by secondary causes but that it must be characteristic of the transition itself (§ 2). No relaxation takes place when superconductivity is disturbed by increasing the external field. The same is probably valid for the inverse transition also (§ 3). The transition from the n- into the s-state in a constant magnetic field is affected by a relaxation too (§ 4). In § 5 we tried to give a theoretical explanation of the particular form of the heating curves in the intermediate state belonging to the transition from the s- to the n-state. A quantitative agreement could be reached if not the whole of the latent heat is absorbed with relaxation but only one half of it. In § 6 we compared our results with those of other experimenters and concluded that several retardation and hysteresis phenomena are to be distinguished.

CHAPTER X.

A survey is given of our attempts to make resistance thermometers suitable for the temperature region of liquid helium. We got good results by mixing

a small quantity (0.04 à 0.1 %) of lead in phosphorbronze. This was drawn into wires of 0.05 mm diameter. An explanation of the particularities of these wires is given on the basis of experiments on thin wires or layers of superconductive material. For high magnetic fields we made suitable thermometers by mixing a small quantity of a lead-bismuth alloy (which has an extraordinary high magnetic threshold value).

CHAPTER XI.

The last chapter gives a general view of the material discussed in this thesis and an appreciation of our present knowledge of superconductivity.

APPENDIX.

On the ground of literary considerations it is shown that the term *superconductivity* is preferable to the term *supraconductivity*. For the sake of uniformity it would be desirable to use the prefix *super* universally.

STELLINGEN

I.

De atoomtheorie van Dalton is geenszins een bevestiging van het filosofisch atomisme, maar veeleer van de leer der „*minima naturalia*” van Aristoteles en de middeleeuwsche schoolstieken.

II.

Uitdrukkingen als „materialisatie van energie”, „omzetting van stof in straling”, „ontstaan en verdwijnen van stof” en derg. zijn misleidend.

III.

Een substantieele aether is in de algemeene relativiteitstheorie van Einstein niet overbodig.

Cf. P. Hoenen. *Cosmologia*. Roma 1936, blz. 436.

IV.

Uit de proeven van Bramstedt met *Paramaecium caudatum* en *Stylonychia mytilus* blijkt, dat bij vrij zwemmende ééncelligen echte gewoontevorming mogelijk is.

F. Bramstedt. *Z. vergl. Physiologie* 22, 490, 1935.

V.

Het bestaan van „aardstralen” is tot dusverre niet met zekerheid aangetoond. Een nauwkeuriger onderzoek naar zulke straling zou, in verband met het wichelroede-probleem, zeer wenschelijk zijn.

VI.

Het bewijs, dat C z u b e r geeft voor de convergentie van de integraal $\int_0^{\infty} e^{-yx} \frac{\sin x}{x} dx$ ($y \geq 0$) is niet juist.

VII.

Voor een betere kennis van de relaxatie, die optreedt bij de omzetting van den supergeleidenden naar den normalen toestand in een constant magneetveld, zou het gewenscht zijn:

- a. metingen te verrichten bij verschillende temperaturen, in het bijzonder in de buurt van het normale sprongpunt,
- b. te onderzoeken, of bij dezen overgang ook de elektrische weerstand met vertraging terugkomt, resp. verdwijnt.

VIII.

De in hoofdstuk IX, § 2 van dit proefschrift besproken relaxatie kan niet verklaard worden op de wijze, die D a u n t aangeeft.

J. G. D a u n t. Phil. Mag. 24, 361, 1937.

IX.

Bij de thermodynamische behandeling van de supergeleiding dient de functie $Z = U - TS - VH_0\sigma$ niet „vrije energie”, maar „thermische potentiaal” genoemd te worden.

X.

Ofschoon door het besluit van de internationale Meterconventie van 1933 de elektrische eenheden zijn gefundeerd op het absolute stelsel, dat uitgaat van de drie fundamenteele eenheden van lengte, massa en tijd, blijft het nog mogelijk en wenschelijk een elektrische grootheid als onafhankelijke dimensie aan te nemen.

Verder verdient het M.K.S.-stelsel de voorkeur boven het C.G.S.-stelsel.

Cf. G. Giorgi. Public. Bureau central C.E.I., 1934.

XI.

Alleen een filosofie, welke een doelloorzaak aanneemt, kan in aanmerking komen om de eigenschappen der stoffelijke wereld te verklaren.

