

Andrzej TWARDOWSKI

Zapewne większość z Was miała kiedyś okazję wykonywać pomiar ciepła topnienia lodu lub ciepła właściwego jakiegoś ciała. Jest to klasyczny, prosty eksperyment szkolny, który – trzeba przyznać – nie wygląda zbyt atrakcyjnie i na ogół nie nasuwa skojarzeń z nowoczesną fizyką. Jednak wbrew pozorom eksperymenty tego typu wykonywane są we współczesnych laboratoriach (tych, które mają po temu możliwości!) dość często, ponieważ dostarczają one istotnych informacji o strukturze materii.

Czym jest w istocie pomiar ciepła właściwego (czyli inaczej pojemności cieplnej)? Jest to eksperyment polegający na wyznaczeniu ilości energii (ciepła) potrzebnej do podniesienia temperatury danego ciała od  $T_1$  do  $T_2$ :  $\Delta E = c_p(T_2 - T_1)$  (w tym wzorze  $c_p$  jest ciepłem właściwym substancji przy ustalonym ciśnieniu). Jeżeli wzrost temperatury jest niewielki, to możemy przyjąć, że  $c_p$  jest pochodną energii wewnętrznej względem temperatury. Przyjrzyjmy się bliżej zależności energii wewnętrznej materii od temperatury. Aby to uczynić w obrazie mikroskopowym, tzn. rozważając elektrony i jądra atomowe tworzące badany obiekt, musimy posłużyć się aparatem mechaniki kwantowej, odpowiednim do opisu mikroświata. Elektrony, protony i neutrony mogą mieć ściśle określone energie, przy czym na ogół jedynie niektóre wartości energii są dopuszczalne (jak np. w atomie wodoru). Mówimy, że cząstka jest w stanie o określonej energii, lub że obsadza określony stan energetyczny, a pozostałe dopuszczalne stany są nieobsadzone. Prawdopodobieństwo tego, że dany stan jest obsadzony, zależy od energii tego stanu oraz temperatury w następujący sposób

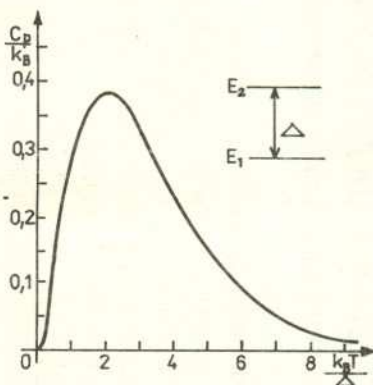
$$(1) \quad P(E) = A \cdot \exp(-E/kT),$$

gdzie  $k$  jest stałą Boltzmana ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K), a  $A$  jest stałą zapewniającą właściwą normalizację  $P(E)$  (oczywiście,  $A = 1 / \sum_i \exp(-E_i/kT)$ , gdzie sumowanie przebiega po wszystkich możliwych stanach).

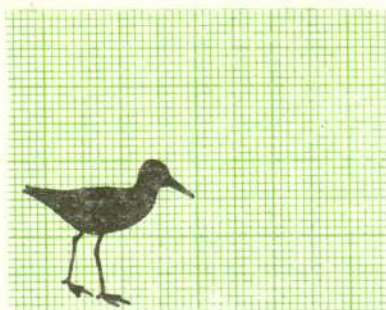
Jeżeli zatem mamy kilka różnych możliwych stanów, to będą one obsadzone z różnymi prawdopodobieństwami (rozumie się, że jeśli prawdopodobieństwo obsadzenia danego stanu przez jeden elektron wynosi np. 0,05, to w zespole  $10^{23}$  elektronów  $5 \cdot 10^{21}$  będzie obsadzać dany stan) zmieniającymi się w zależności od zmian temperatury. Średnia energia całego układu będzie sumą wszystkich dopuszczalnych energii ważonych prawdopodobieństwami obsadzenia poziomów

$$(2) \quad \langle E \rangle = E_1 P(E_1) + E_2 P(E_2) + E_3 P(E_3) + \dots = \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i/kT)}{\sum_i \exp(-E_i/kT)}$$

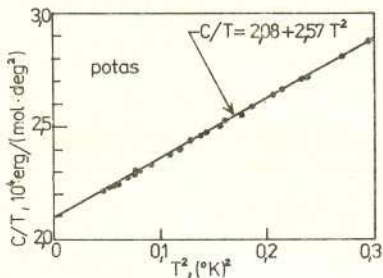
Pochodna średniej energii  $\langle E \rangle$  względem temperatury jest ciepłem właściwym. Łatwo zauważyć, że ciepło właściwe wynosi zero, jeśli mamy do czynienia z ciałem z pojedynczym poziomem energetycznym. Wynika to z faktu, że nie ma poziomów, które można by obsadzić podnosząc temperaturę układu. Z kolei dla układu dwupoziomowego otrzymujemy charakterystyczną zależność ciepła właściwego od temperatury przedstawioną na rysunku 1. Warto zauważyć, że w tym przypadku – jak wynika z (2) – w niskich temperaturach  $c_p$  rośnie wykładniczo z temperaturą. Zaobserwowanie tego typu zależności  $c_p$  od temperatury w eksperymencie świadczy o istnieniu przerwy energetycznej pomiędzy stanami kwantowymi układu. Z zupełnie inną sytuacją mamy do czynienia w przypadku systemów o ciągłym widmie energetycznym (wszystkie energie z pewnego przedziału są dozwolone). Przykładami takich systemów są: zespół elektronów przewodnictwa w metalach oraz zespół jąder atomowych w sieci kryształu ciała stałego. Atomy w sieci krystalicznej mogą drgać w taki sposób, że w pewnych zakresach energii są dopuszczalne drgania kolektywne sieci krystalicznej (czyli tzw. fonony) o dowolnych energiach. Szczegółowe rachunki pokazują, że wtedy  $c_p \sim T^3$ . Z kolei w przypadku elektronów przewodnictwa dostajemy liniową zależność ciepła właściwego od temperatury:  $c_p \sim T$ . Ta różnica między elektronowym i fononowym ciepłem właściwym wynika z różnicy widm energetycznych elektronów przewodnictwa i fononów (drgań sieci) oraz z różnych praw



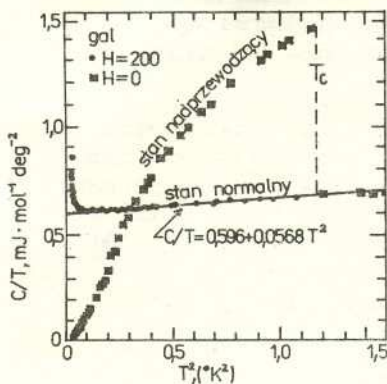
Rys. 1



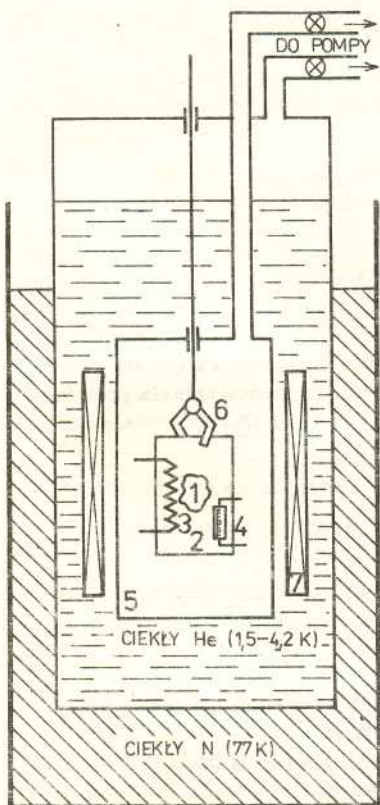




Rys. 2



Rys. 3



Rys. 4

statystycznych, którym podlegają elektrony i fonony. Na rysunku 2 pokazane są wyniki pomiaru ciepła właściwego dla kryształu metalicznego potasu. W tym przypadku wkład do ciepła właściwego może pochodzić zarówno od sieci krystalicznej, jak i elektronów przewodnictwa, czyli można oczekiwać, że będzie  $c_p = a \cdot T + b \cdot T^3$ , gdzie  $a$  i  $b$  są pewnymi stałymi. Jak widać na rysunku 2, istotnie tego typu zależność jest obserwowana.

Interesujące są wyniki pomiarów ciepła właściwego dla nadprzewodników. Na rysunku 3 pokazane są rezultaty dla galu. W stanie normalnym  $c_p$  pochodzi od drgań sieci oraz wzbudzeń elektronów przewodnictwa. W bardzo niskich temperaturach istotny staje się wkład od jąder atomowych. W stanie nadprzewodzącym  $c_p$  wykazuje wykładniczą zależność od temperatury (rysunek 3), co – jak wspomniano – świadczy o istnieniu przerwy energetycznej między stanami elektronowymi. Pojawienie się takiej przerwy energetycznej wskazuje na zachodzenie drastycznych zmian w strukturze energetycznej substancji przy przejściu do stanu nadprzewodzącego i jest charakterystyczne dla zjawiska nadprzewodnictwa.

Jak widać z powyższych przykładów, pomiar ciepła właściwego może dostarczyć fizykowi niezwykle ważnych informacji o stanach energetycznych i pozwala często rozszyfrować nieznanne widmo energetyczne badanego obiektu.

Do tej pory nie mówiliśmy nic o szczegółach pomiaru ciepła właściwego. Oczywiście, aparatura stosowana do tego celu w laboratoriach jest bardziej skomplikowana niż szkolny kalorymetr, ale idea pomiaru jest taka sama: do próbki o temperaturze  $T_1$  dostarcza się pewną ilość energii  $\Delta E$  i mierzy się końcową temperaturę  $T_2$ , do jakiej nagrzała się próbka. Schemat „prawdziwego” kalorymetru przedstawiony jest na rysunku 4. Próbka [1] wraz z termometrem [4] i grzejnikiem [3] umieszczona jest na uchwycie [2]. Cały uchwyt umieszczony jest w kalorymetrze [5], z którego usunięto powietrze. Próżnia w kalorymetrze zapewnia minimalny kontakt cieplny uchwytu i próbki z otoczeniem. W ten sposób grzejnik [3] ogrzewa wyłącznie próbkę i uchwyt. Ponieważ najczęściej pomiary wykonywane są w niskich temperaturach, kalorymetr umieszczony jest w naczyniu (tzw. kriostacie) z ciekłym heliem  $^4\text{He}$  o temperaturze 4,2 K. Obniżając ciśnienie par nad ciekłym heliem można uzyskać temperatury do około 1,2 K. W celu uzyskania jeszcze niższych temperatur (do około 0,3 K) można zastosować dodatkowo zbiornik z izotopem helu  $^3\text{He}$  (wstępnie schładzanym przez  $^4\text{He}$ ). Jeszcze niższe temperatury (do około 0,005 K) uzyskuje się mieszając obydwa izotopy helu  $^4\text{He}$ - $^3\text{He}$  (jest to tzw. chłodziarka rozcieńczalnikowa). W tym ostatnim przypadku (tzn. pomiarów w milikelwinach) trudności eksperymentalne wzrastają jednak znacznie, np. drgania podłogi laboratorium spowodowane przez chodzącego po pokoju eksperymentatora – a przenoszone na kalorymetr – mają często wystarczającą energię, aby podnieść temperaturę próbki do tego stopnia, że pomiar staje się niemożliwy.

Sam pomiar przebiega następująco: próbkę wraz z uchwytem schładza się wstępnie do najniższej możliwej temperatury za pomocą wyłącznika mechaniczno-ciepłego [6] będącego w kontakcie cieplnym ze zbiornikiem helowym. Po schłodzeniu próbki wyłącznik [6] otwiera się i rozpoczyna pomiar. Termometrem [4] mierzy się początkową temperaturę próbki  $T_1$ , po czym podgrzewa grzejnikiem [3] próbkę o około 50–100 mK do temperatury  $T_2$ . Komputer sprzężony z eksperymentem wyznacza ciepło właściwe na podstawie zmierzonej różnicy temperatur oraz energii  $\Delta E$  dostarczonej przez grzejnik. Automatycznie uwzględnione zostają rozmaite poprawki (np. pojemność cieplna samego uchwytu, pojemność cieplna kleju, którym przyklejona jest próbka, i in.). Jeżeli wprowadzimy do pamięci komputera masę próbki i jej formułę chemiczną, to możemy uzyskać ostatecznie ciepło właściwe w przeliczeniu na jeden mol substancji. Uzyskane wyniki można od razu wyświetlić na ekranie komputera uzyskując wykres  $c_p$  jako funkcję temperatury.

W typowych układach eksperymentalnych w kriostacie zazwyczaj umieszczona jest jeszcze cewka nadprzewodząca [7], pozwalająca na prowadzenie pomiarów w polu magnetycznym. Warto podkreślić, że pomiary takie, jak opisane powyżej, są standardowymi pomiarami, zwłaszcza w fizyce magnetyzmu. Jest to chyba jeden z nielicznych przykładów eksperymentu, który przeprowadzany jest zarówno w pracowni przeciętnej szkoły, jak i w poważnych laboratoriach naukowych.