

TEKST NR 184

1989

En metode til bestemmelse af den frekvensafhængige
varmefylde af en underafkølet væske ved glasovergangen.

af: Tage Emil Christensen

TEKSTER fra

IMFUFA **ROSKILDE UNIVERSITETSCENTER**
INSTITUT FOR STUDIET AF MATEMATIK OG FYSIK SAMT DERES
FUNKTIONER I UNDERVISNING, FORSKNING OG ANVENDELSER

IMFUFA, Roskilde Universitetscenter, Postbox 260,
4000 Roskilde.

EN METODE TIL BESTEMMELSE AF DEN FREKVENSAFHÆNGIGE VARME-
FYLDE AF EN UNDERAFKØLET VÆSKE VED GLASOVERGANGEN.

af: Tage Emil Christensen

IMFUFA tekst nr. 184/89 224 sider ISSN 0106-6242

Abstract:

Der er redegjort teoretisk for, hvorledes en frekvensafhængig varmekapacitet kan opfattes som en generaliseret susceptibilitet inden for rammerne af lineær responsteori. Specielt er der givet en fysisk tolkning af imaginærdelen af varmfylden.

En eksperimentel metode til bestemmelse af den frekvensafhængige varmekapacitet af underafkølede væsker er udviklet og afprøvet på glycerol.

Teksten er et optryk af forfatterens speciale, september 1986.

NATURVIDENSKABELIG EMBEDSEKSAMEN

4-ugser specialeopgave for

Stud.scient. Tage Christensen

Den specifikke varmfylde af underafkølede væsker, betragtet som en generaliseret susceptibilitet.

Ovenstående ønskes belyst ved egne målinger af den frekvensafhængige varmfylde af glycerol nær glasovergangen.

Hans Nielsen
Hans Nielsen

opgaven stillet den 4. august 1986.

opgaven afleveres senest den 1. september 1986.

Opgaven modtaget 1. sept 1986
Hans Nielsen

Forord.

Baggrunden for valget af specialeemne skal søges tilbage i 1982/83, hvor Jeppe Dyre og jeg, som 2.delsstuderende ved Københavns Universitet, fattede interesse for amorfe stoffers fysik.

Dette område af fysikken er ret uopdyrket land med en rigdom af fænomener. Det er spændende, fordi der stadig er frit slag for simple modeller. Dette i modsætning til mange "ældre" områder i faststoffysikken, som har en tendens til med tiden at blive så overbebyrdet med tung formalisme, at den fysiske intuition (i hvert fald min) mistes.

Efter at have fulgt et teoretisk fysikstudium ved KU, hvor den eksperimentelle side af fysikken er underbetonet, følte jeg et behov for "at røre ved nogle apparater."

Ved KU var der desværre ingen forskning i amorfe stoffer, men da Jeppe og jeg vidste, at Niels Boye Olsen ved Roskilde Universitets Center beskæftigede sig med væskedynamik og amorfe stoffer, cyklede vi en septemberdag i 83 ud til RUC og diskuterede disse emner med ham.

For mit vedkommende førte det til, at jeg i foråret 84 begyndte mit specialearbejde med varmfyldemålinger på underafkølet glycerol nær glasovergangen.

Der har været ideelle forhold på RUC for at udføre specialet. Jeg vil gerne takke Niels Boye Olsen (RUC-vejleder) og Jeppe Dyre for diskussioner, der førte til idéen: at måle $c_p(\omega)$. Ib Høst Pedersen og Boye samt værkstedet har en stor andel i, at det eksperimentelle arbejde er lykkedes. Heine Larsen satte mig ind i Comal 80 og har skrevet en del af programmet til dataopsamling. Jeg har haft glæde af Peder Voetmann Christiansens noter

om lineær responseteori og modelbygning. Endelig vil jeg takke Solveig Olsen og Jeanne Mortensen for hjælp, da tiden var knap.

Disponeringen fremgår af indholdsfortegnelsen, men jeg vil råde læseren til at få et overblik ved indledende at læse resuméet kapitel 8.

Specialet forventes at udkomme som IMFUFA-tekst, RUC.

Tage Christensen

Indholdsfortegnelse

1. Beskrivelse af glasovergangen

- 1.1 Den underafkølede væske versus krystallen
- 1.2 Underafkølede væskers viskoelastiske egenskaber
- 1.3 Varmefyldens og andre fysiske egenskabers opførsel ved glasovergangen

2. Irreversibel termodynamik og lineær response teori

- 2.1 Definition af de termodynamiske variable i en uligevægtstilstand
- 2.2 Problemet med gradienter. Varmediffusion. Lydudbredelse
- 2.3 Den kombinerede termiske og mekaniske response-situation. Exergitilførsel. Entropiproduktion. Dissipation
- 2.4 Lineær response teori. Forskydning, strøm og spænding. De 4 responsefunktioner. Indbyrdes relationer. Begrundelse for flere end én
- 2.5 Tidsbilledet. Frekvensbilledet. Fouriertransformation. Laplacetransformation. Kramers-Kronig relationer. Relationer mellem frekvensresponsefunktioner.
- 2.6 Tolkning af imaginærdelen af varmfylden. Dissipation
- 2.7 Analoge modeller. Simple elementer: Kapacitet C , modstand R . Relaxation/retardationtidsspektrum
- 2.8 Symmetri af responsematricen (Onsager. Curie-Prigone principet)

3. Overføringsmatricen for den én-dimensionale varmeleder

4. Kalorimetri

- 4.1 Adiabatiske/ikke-adiabatiske metoder
- 4.2 AC-temperatur kalorimetri. Metoden demonstreret på en éndimensional model. Betingelser for teknikens anvendelse udtrykt ved karakteristiske tidskonstanter
- 4.3 Generel metode til fratrækning af baggrund
- 4.4 Korrelationsmåling \approx 1Hz. Undertrykkelse af støj. Fourieranalyse. Hensyn til subharmonisk AC-metodens anvendelsesområder: Sullivan og Seidel, Handler et al: Ikke relaxerende C. Birge og Nagel, Christensen: Relaxerende C

5. Forsøgsopstillingen

- 5.1 Den termske del. Begrundelser for dimensioneringen. Kryostat, kalorimeter, varmekontakt. Brugbart frekvensområde.
- 5.2 Den elektriske/elektroniske del. Sinusgenerator, termometer, målebro. Computer o.a.
- 5.3 Den programelle del. Fourieranalyse, Simpson integration

6. Forsøgsresultater

- 6.1 Bestemmelse af baggrunden
- 6.2 Glycerinens varmfylde
- 6.3 Lineært/ulineært response?

7. Diskussion af måleresultater

- 7.1 Sammenligning af den absolutte varmfylde uden for dispersionsområdet med andre målinger
- 7.2 Den tilsyneladende aktiveringsenergi sammenlignet med den extrapolerede aktiveringsenergi for η
- 7.3 Relaxationsdelen af varmfyllden sammenlignet med relaxationsdelen for kompressibiliteten ved temperatur/tid transformation over 9 dekader
- 7.4 Opstilling af analogmodel, der fitter til data

7.5 Sammenligning med alternativt eksperiment til
bestemmelse af $c(\omega)$

8. Resume

1. Beskrivelse af glasovergangen

1.1 Den underafkølede væske versus krystallen

1.2 Underafkølede væskers viskoelastiske egenskaber

1.3 Varmefyldens og andre fysiske egenskabers opførelsel ved glasovergangen

1 Beskrivelse af glasovergangen

1.1 Den underafkølede væske versus krystallen

Mange væsker lader sig let underafkøle. Da dette er en forudsætning for glassdannelse, vil jeg først omtale dette fænomen.

Underafkøling betyder, at væsken ved afkøling kan bringes ned under dens smeltepunkt T_m - hvor den egentlig burde krystallisere - uden nogen synlige diskontinuerte ændringer i entropi (eller entalpi) og volumen.

Eksempelvis er det for glycerol - med smeltepunkt $18,3^{\circ}\text{C}$ - nærmest en kunst, som kemikeren er stolt af, hvis han kan få det til at krystallisere. Et trick, som han kan benytte sig af, er at afkøle væsken dybt med flydende kvælstof og langsomt føre den op til smeltepunktet. Det vil da ofte kunne lykkes at få væsken til at krystallisere. Dette bygger på, at der er to processer, der betinger krystallisation: krystalkimdannelse og krystalgroning.

Krystalkimdannelsesraten måles i antal kerner, dannet pr. tid. Krystalgroningshastigheden i tilvæksten i krystallens tykkelse vinkelret på overfladen pr. tid.

Tammann [1.1.1] har ifølge K. A. Jensen [1.1.2] udført studier af disse processer og fundet, at de begge har ret skarpe maxima som funktion af temperatur (fig. 1.1.1) [1.1.3] Eksperimenterne foregår

således: Først underafkøles væsken meget og holdes

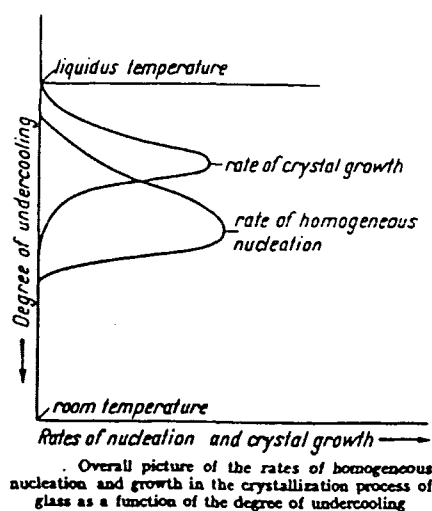


fig. 1.1.1

ved én temperatur T_{kim} og krystalkim dannes. Disse kan imidlertid ikke ses, før de er groet noget større. Diffusionshastigheden for molekylerne er ved den lave temperatur meget lille; men den vokser kraftigt med temperaturen, så ved at føre stoffet op til en højere temperatur T_{gro} , kan man få krystallerne til at gro hurtigt til en størrelse, så de simpelthen kan tælles.

Man kan godt isolere de to fænomener; for gentager man forsøget med samme groningstemperatur, men forskellige kimdannelsestemperaturer, observerer man en meget kraftig afhængighed i antallet af krystaller dannet pr. tid som funktion af T_{kim} . Derimod vil man ved at ændre T_{gro} stort set ikke se nogen ændring i antallet af kim, men blot den hastighed hvormed de

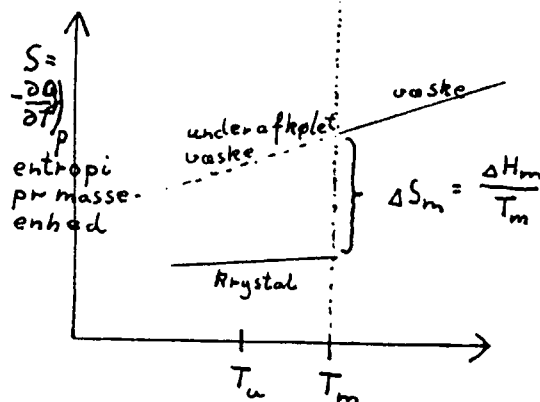
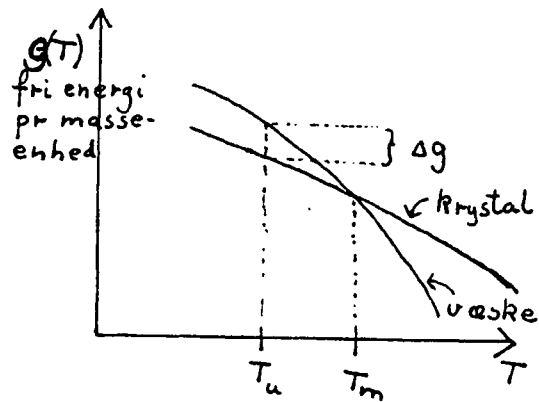


fig. 1.1.2 Skematisk opførelse af fri energi og entropi ved 1. ordens faseovergang. ΔH_m er den latente varme.

gror.

Tammann fandt for glycerin et maximum for kimdannelsestakten ved -60°C og et maximum for gronings-hastigheden ved $-3,5^\circ\text{C}$.

Termodynamisk kan man forstå faseovergangen fra væske til en krystal ud fra opførelsen af Gibb's fri energi som funktion af temperaturen ved givet tryk (fig. 1.1.2). Den termodynamisk mest stabile tilstand er den med lavest fri energi. Ved smeltepunk-

tet T_m overgår denne med aftagende temperatur fra at være væske til at blive krystal. Dette gælder for en uendelig stor krystal. For en endelig krystal med volumen V vil overfladespændingen mellem væske og krystal give et bidrag til den fri energi proportionalt med $V^{2/3}$ og dermed til den fri energi pr. masse proportionalt med $V^{-1/3}$. En lille krystallit vil derfor have et lavere smeltepunkt end den uendelige krystal. Ved en given underafkøling T_u vil der således være en kritisk radius r_c givet ved at overfladebidraget er lig forskellen i fri energitæthed $g_v - g_c$ mellem væske og (uendelig) krystal. En krystal med $r > r_c$ vil være stabil, mens en krystal med $r < r_c$ vil være ustabil.

Kimdannelsen kommer nu i stand ved at termiske fluktuationer ved et tilfælde får samlet så mange molekyler i en krystallit, at den bliver større end den kritiske størrelse.

Af figuren ses at

$$\begin{aligned} \Delta g &\equiv g_v(T_u) - g_c(T_u) \approx \left(\frac{\partial g_v}{\partial T}\right)_{T_m} (T_u - T_m) + g_v(T_m) \\ &- \left\{ \left(\frac{\partial g_c}{\partial T}\right)_{T_m} (T_u - T_m) + g_c(T_m) \right\} = -s_v(T_u - T_m) - (-s_c)(T_u - T_m) \\ &= \Delta S_m (T_m - T_u) = \Delta H_m \frac{T_m - T_u}{T_m} \end{aligned}$$

Tænker vi på en kubisk krystallit med kantlængde r , overfladespænding σ og massefylde ρ vil den altså smelte når

$$\rho r^3 \Delta H_m \frac{T_m - T_u}{T_m} = 6\sigma r^2$$

Opfattes smeltning som løsningen af bindinger mellem molekylerne, kan vi i den kubiske krystal med N molekyler sige, at smeltningen øger energien pr. binding med $\frac{\rho r^3 \Delta H_m}{2N}$ (4 nærmeste naboer). Overfladeenergien pr. binding, som stikker ud i væsken fra overfladen bliver $\frac{6\sigma r^2}{6N^{2/3}}$ og denne må være af samme størrelsesorden. Altså er

$$\frac{T_m - T_u}{T_m} = \frac{6\sigma r^2}{\rho r^3 \Delta H_m} = p \frac{N^{2/3}}{N} = p N^{-1/3}, \text{ hvor } p \approx 1$$

eller $N = p^3 \left(\frac{T_m}{T_m - T_u} \right)^3$

altså omvendt proportionalt med den relative underafkøling i 3. potens. Selv for en relativ underafkøling på 1/10 - svarende til f. eks. 30 graders underafkøling af glycerin - vil der være tale om ca. 1000 molekyler. (Formlen gælder naturligvis kun så længe den fri energi kan ekstrapoleres lineært ud fra T_m).

Turnbull [114] har opstillet en teori for kimdannelsestakten. Denne sættes proportional med sandsynligheden for en termodynamisk fluktuation, som vil give en kerne af kritisk radius og omvendt med tid τ , der følger viskositetens (diffusionskonstantens) temperaturafhængighed (se (1.2.9)). Der er altså tale om to konkurrerende effekter. Med aftagende temperatur øges den termodynamiske sandsynlighed for den nødvendige fluktuation men samtidig nedsættes diffusionshastigheden og dermed muligheden for omstrukturering.

Hvad der er sagt her gælder homogen kimdannelse, hvor det er væskens egne molekyler, der indgår i kimen, i modsætning til heterogen kimdannelse, som skyldes små urenheder, hvorpå krystallen kan gro.

K. A. Jensen [1.1.2] nævner den erfaring, at har man først fået et stof til at krystallisere er det vanskeligt senere at underafkøle dets smelte, samt at stoffer, der danner flere polymorfe modifikationer, bliver ved at danne samme modifikation som første gang selv om man lader det smelte og krystallisere igen. Det forklarer han ved at antage, at der findes krystalkim i den smeltede fase endnu noget over smeltepunktet. Denne forklaring finder jeg dog ikke plausibel, især fordi meget små krystaller har et lavere smeltepunkt end en uendelig, som vi har set. En

bedre forklaring kunne være, at væsken er blevet tilføjet små urenheder, der ved podning betinger en bestemt krystalform, eller at der ved den første krystaldannelse netop er fjernet sådanne, der kunne modvirke krystallisation. Krystalgroning er jo netop en metode til renfremstilling af stoffer.

Det væsentlige i denne sags sammenhæng er, at krystaldannelse er vanskelig og underafkøling et meget almindeligt fænomen. Eventuelt kan man ved at køle stoffet meget hurtigt ned under det "farlige" temperaturområde, hvor krystallisationsraten er høj, få en underafkølet væske, som er stabil meget længe.

1.2 Underafkølede væskers viskoelastiske egenskaber

Deformerbare stoffers spændings- og deformationstilstand i ethvert punkt \underline{x} beskrives i termer af stresstensoren $\underline{\underline{\sigma}}(\underline{x})$ og straintensoren $\underline{\underline{\epsilon}}(\underline{x})$.†

$\underline{s}(\underline{x}) = \underline{\underline{\sigma}}(\underline{x}) \underline{h}(\underline{x})$ angiver spændingen \underline{s} , der virker på et lille fladeelement med normalvektor \underline{h} i punktet \underline{x} (fig.1.2.1). Straintensoren er givet ved forskydningsfeltet $\underline{u}(\underline{x})$

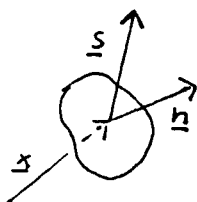


fig 1.2.1

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

$\underline{x} + \underline{u}(\underline{x})$ er stedvektor for det materielle punkt, der havde stedvektoren \underline{x} inden forskydningen (fig.1.2.2). En

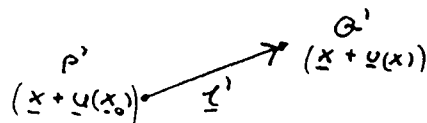


fig 1.2.2

“nål” $\underline{l} = \overrightarrow{PQ} = \underline{x} - \underline{x}_0$ vil efter forskydningen blive $\underline{l}' = \overrightarrow{P'Q'} = \underline{u}(\underline{x}) + \underline{x} - (\underline{u}(\underline{x}_0) + \underline{x}_0)$

$\underline{\underline{\epsilon}} \underline{l}$ angiver den del af ændringen af \underline{l} , der ikke kantskrives translation og rotation, men skyldes en

deformation. Dersom $\underline{\underline{\epsilon}}$ er konstant i hele legemet er deformationen homogen.

I den lineære elasticitetsteori er

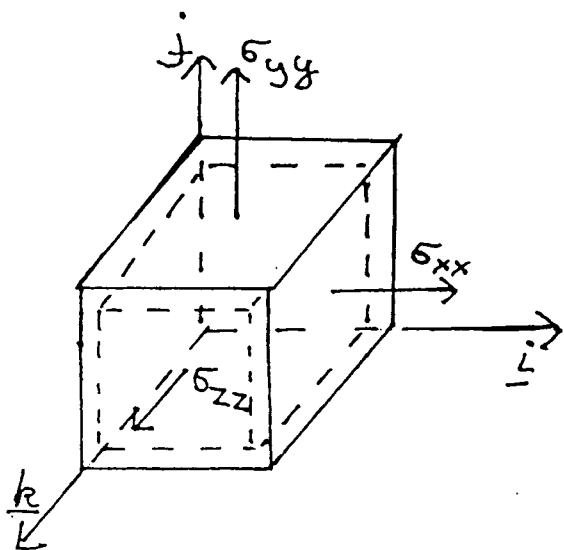
$$(1.2.1) \quad \sigma_{ij} = \sum_{kl} G_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad , \quad \underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{G}} \underline{\underline{\epsilon}}$$

hvor G_{ijkl} er elasticitetstensoren. For et isotropt (amorft) stof udarter $\underline{\underline{G}}$ til

$$(1.2.2) \quad G_{ijkl} = \left(K - \frac{2}{3}\mu \right) \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$$

$$= \frac{1}{3} (G_B - G_S) \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1}{2} G_S (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$$

† Reference [1.2.1-2]



$$\sigma_{ij} = -\delta p \delta_{ij}$$

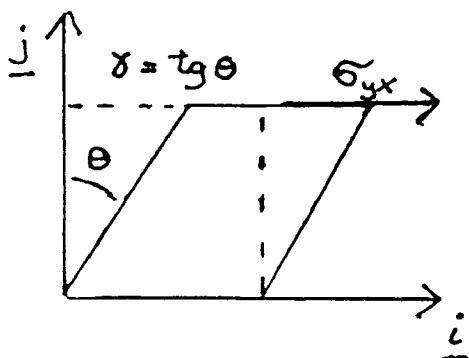
$$\underline{u}(\underline{x}) = \epsilon x_1 \underline{i} + \epsilon x_2 \underline{j} + \epsilon x_3 \underline{k}$$

$$\epsilon_{ij} = \epsilon \delta_{ij}, \quad \epsilon = \frac{1}{3} \frac{\delta V}{V}$$

$$\underline{G}_B = \frac{-\delta p}{\epsilon} = \frac{-3 V \frac{dp}{dV}}{\frac{\delta V}{V}} = \underline{3K}$$

Bulk modulus

fig 1.2.3 uniform compression



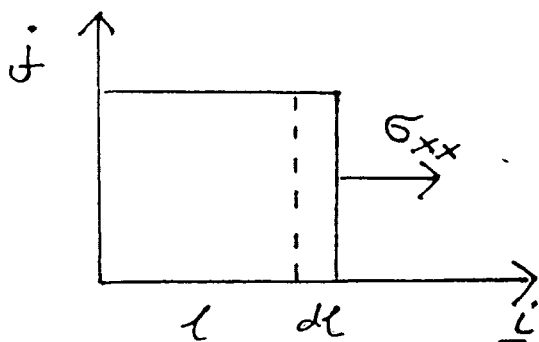
$$\underline{u}(\underline{x}) = \gamma x_2 \underline{i}, \quad \gamma = \text{tg} \theta$$

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx} = \gamma/2, \quad \text{purige } \epsilon_{xy} = 0$$

$$\underline{G}_S = \frac{\sigma_{yx}}{\epsilon_{yx}} = \frac{2 \sigma_{yx}}{\gamma} = \underline{2\mu}$$

Shear modulus

fig 1.2.4 unilateral shear



$$\underline{u}(\underline{x}) = \epsilon x_1 \underline{i}, \quad \epsilon = \frac{dl}{l}$$

$$\epsilon_{xx} = 0 \quad \text{purige } \epsilon_{xy} = 0$$

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{3} (G_B + 2G_S) \epsilon_{xx}$$

$$\underline{M} = \frac{1}{3} (G_B + 2G_S) = \underline{K + \frac{4}{3}\mu}$$

Longitudinal modulus

fig 1.2.5 unilateral compression

Der er kun to elastiske konstanter Bulkmodulus $K = \frac{1}{3} G_B$ og Shearmodulus $\mu = \frac{1}{2} G_S$. Udskrevet i koordinater bliver sammenhængen mellem $\underline{\sigma}$ og $\underline{\epsilon}$

$$(1.2.3) \begin{array}{l} \text{diagonal-} \\ \text{elementerne} \end{array} \quad \sigma_{ii} = \frac{1}{3} (G_B + 2G_S) \epsilon_{ii} + \frac{1}{3} (G_B - G_S) (\epsilon_{jj} + \epsilon_{kk})$$

$$\text{offdiagonal-} \\ \text{elementerne} \quad \sigma_{ij} = G_S \epsilon_{ij} \quad (i \neq j)$$

Sæt $J_B = \frac{1}{G_B}$ og $J_S = \frac{1}{G_S}$. I termer af J_B og J_S (og ikke $\frac{1}{K}$, $\frac{1}{\mu}$) får den inverse relation samme udseende. Med compliancetensoren (krybetensoren) \underline{J}

$$(1.2.4) \quad J_{ijkl} = \frac{1}{3} (J_B - J_S) \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1}{2} J_S (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$$

bliver $\underline{\epsilon} = \underline{J} \underline{\sigma}$ ($\epsilon_{ij} = \sum_{kl} J_{ijkl} \sigma_{kl}$)

$G_B (J_B)$ findes ved en uniform kompression (fig.1.2.3), mens $G_S (J_S)$ findes ved en unilateral sheardeformation (fig.1.2.4).

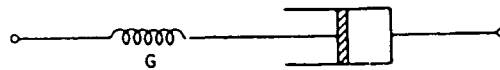
Foruden det perfekte elastiske stof kendes idealisationen en Newtonsk væske. Her er stresstensoren off-diagonalelementer proportional med strainhastigheden $\dot{\epsilon}_{ij}$

$$(1.2.5) \quad \sigma_{ij} = 2\eta \dot{\epsilon}_{ij} \quad (i \neq j)$$

Virkelige stoffer har både elastiske og viskøse egenskaber. F.eks. optræder væsker ved høje frekvenser elastisk med en shearmodulus $\mu_\infty = 10^9 \text{ Pa}$ (typisk). Maxwell opstillede en grov model til en kombineret beskrivelse med

$$(1.2.6) \quad \dot{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{2\eta} \sigma_{ij} + \frac{1}{2\mu_\infty} \dot{\sigma}_{ij} \quad (i \neq j)$$

svarende til at væsken opfører sig som en støddæmper i serie med en fjeder (fig.1.2.4). (forskydningerne adderes i modellen)



Maxwell element. The spring corresponds to a shear modulus G , the dashpot corresponds to a viscosity η .

fig 1.2.4

Vi kan indføre en frekvensafhængig modulus
Med $\sigma_{ij} = \sigma_{\omega} e^{-i\omega t}$, $\epsilon_{ij} = \epsilon_{\omega} e^{-i\omega t}$ bliver

$$(1.2.7) \quad \mu(\omega) \equiv \frac{\sigma_{\omega}}{2\epsilon_{\omega}} = \mu_{\infty} \frac{-i\omega\tau}{1 - i\omega\tau}$$

hvor

$$(1.2.8) \quad \tau = \eta/\mu_{\infty}$$

er Maxwellrelaxationstiden. Man ser

for $\omega\tau \rightarrow \infty$, $\mu(\omega) \rightarrow \mu_{\infty}$ elastisk opførsel
 $\omega\tau \rightarrow 0$, $\mu(\omega) \rightarrow -i\omega\eta$ viskøs — " —

Normalt ses væskernes elastiske egenskaber ikke. Det skyldes at Maxwellrelaxationstiden er ganske kort. Viskositeten af vand ved 20°C er 10^{-3} Pa·s, hvilket giver $\tau = 10^{-12}$ s, mens glycerin med 1,5 Pa·s giver 10^{-9} s.

Imidlertid vokser η voldsomt op med faldende temperatur for de underafkølede væsker. η følger typisk den såkaldte Vogel-Fulcher lov

$$(1.2.9) \quad \eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (T > \text{ca. } 1,5 T_0)$$

Inden for polymerkemi skriver man den samme lov lidt anderledes op og kalder den WLF-loven

Ved en så kraftig underafkøling, at $\eta = 10^{12}$ Pa·s bliver $\tau = 10^3$ s \approx et kvarter. For glycerol nås denne værdi ved 185 K. τ øges her en faktor 10 for hver 4 K temperatursænkning. Væsken er da blevet så sejt-

flydende, at dens faststofagtige egenskaber optræder ved hurtige påvirkninger (slag med hammer), mens væskeegenskaben: at stoffet flyder ud, kan iagttages over nogle dage. En sådan viskoelasisk opførsel kendes fra legetøjet hoppeler eller "Wonderplast". Det kan formes til en bold, der kan hoppe, men lægger man bolden ned i en æske og gemmer den, er bolden flydt ud næste gang man vil lege med leret.[†]

Da temperaturafhængigheden er så voldsom, bliver α ved yderligere underafkøling hurtig til århundreder, d.v.s. væsken er at regne for et fast stof.

Denne gradvise overgang fra flydende til fast form er mest alment kendt for den smeltede blanding af sand(SiO_2), soda(Na_2CO_3) og kalk(CaCO_3) som ved køling bliver til almindeligt glas. Den udbredte anvendelse af glas til vinduer og diverse brugsgenstande hidrører bl.a. fra, at det for glaspusteren er muligt at styre formbarheden nøje v.h.a. temperaturen.

Herfra er navnet glas overtaget til karakterisering af ethvert stof som gennem den underafkølede væskefase gradvist bliver til et fast stof, og selve overgangen fra væske til glas (eller den modsatte vej) kaldes glasovergangen. Dette begreb bliver der ved relativt, idet

[†] Det skal dog her nævnes, at den elastiske modulus ca. 10^6 Pa vi ser i hoppeler og andre polymere er væsentlig lavere end den karakteristiske 10^7 Pa - 10^{10} Pa kendt for faste stoffer. Det er fordi disse stoffer i virkeligheden har to glasovergange: først til den gummielastiske tilstand, siden ved endnu kortere tider (eller lavere temperatur) til faststofelasticitet.

vi altid må anføre, hvilken eksperimentel tid der er tale om. Udfører vi eksperimenter på en tidsskala minutter vil det således være rimeligt, at indføre en glastemperatur T_g ved, at $\zeta(T_g) = 10^{12}$ Pa·s, som man ofte ser. Kan vi derimod udføre eksperimenter over 10^{-6} s, f.eks. ultrasoniske lydmålinger eller 10^{-10} s karakteristisk for Rayleigh-Brillouin spredning (som er spredning af lys mod tæthedsfluktuationer) bliver den tilhørende glastemperatur væsentlig højere.

Kaldes den eksperimentelle tidsskala t_{exp} vil vi ved en given temperatur være i et af de tre områder.

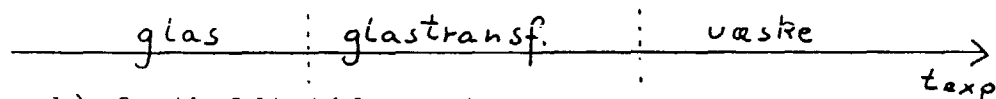
$$t_{exp} \gg \tau(T) \quad \text{væskefasen}$$

$$t_{exp} \approx \tau(T) \quad \text{glastransformationsområdet}$$

$$t_{exp} \ll \tau(T) \quad \text{glasfasen}$$

Afhængigt af om t_{exp} eller T ændres kan situationen skildres som i fig 1.2.5 a hhv 1.2.5 b

a) fastholdt temperatur T :



b) fastholdt tidsrum t_{exp} :

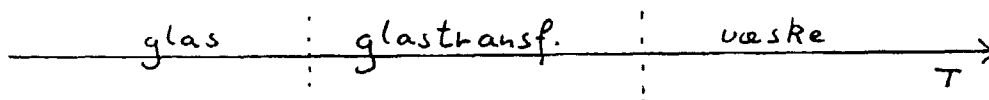


fig 1.2.5

Indenfor en given eksperimentel kontekst vil observationstiden t_{exp} som regel højst variere nogle få størrelsesordener og p.g.a. τ 's voldsomme afhængighed af temperaturen vil glastransformationsområdet være et ret lille temperaturinterval, så en glastemperatur er

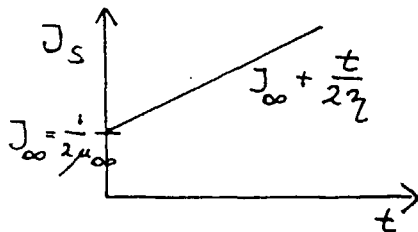
ret veldefineret. Men det er vigtigt, at understrege, at glasovergangen er af dynamisk natur i modsætning til smeltning, som er en proces, der i princippet kan foregå i termodynamisk ligevægt, og hvor der er en vel defineret smeltetemperatur (for givet tryk).

Maxwellmodellen er for simpel. I en generel lineær viskoelastisk teori angives $\underline{\sigma}(t)$ ved hele forhistorien af $\underline{\varepsilon}(t)$ †

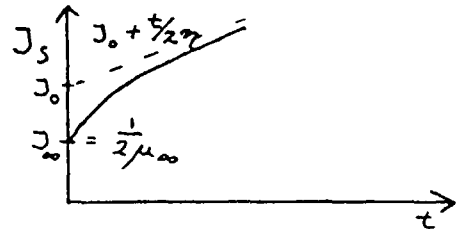
$$(1.2.10) \quad \sigma_{ij}(t) = \sum_{kl} \int_{-\infty}^t G_{ijkl}(t-t') \dot{\varepsilon}_{kl}(t') dt'$$

$G_{ijkl}(t)$ er stadig af formen (1.2.2) for et isotropt stof, men konstanterne G_g, G_s erstattes af funktioner $G_g(t), G_s(t)$. På samme måde indføres krybefunktionerne $J_g(t), J_s(t)$.

$J_s(t)$ måles principielt ved at give en enheds-shearspænding $\sigma_{yx} = 1$ til tiden $t = 0$ (stepfunktion) (fig 1.2.2). Da er $J_s(t) = \varepsilon_{yx}(t)$. Krybefunktionen for Maxwellelementet ses på fig 1.2.6 a, mens $J_s(t)$ for en realistisk væske skematisk er angivet på fig 1.2.6 b



Shear krybefunktionen J_s
for Maxwellelementet
fig 1.2.6 a



Shear krybefunktion J_s
for typisk væske
fig 1.2.6 b

Dersom langtidsopførslen for den virkelige væske stadig er Newtonsk $J_s(t) \rightarrow t/2\tau + J_0$ for $t \rightarrow \infty$ kan vi bibeholde Maxwellrelaxationstiden $\tau = \eta/\mu_\infty$ til en grov definition af glastransformationsområdet

† Reference [1.2.3]

De to modulus funktioner $K(t)$ ($= \frac{1}{3} G_3(t)$) og $\mu(t)$ ($= \frac{1}{2} G_2(t)$) er blevet indgående udforsket [1.2.4-6] ved ultrasoniske lydmålinger i Mhz-området. I denne literatur betegnes shearmodulus $\mu(t)$ med $G(t)$ †. Det er modulus funktionerne i frekvensbilledet ($(-i\omega)$ × Fourier-transformerede af $K(t)$, $G(t)$), der findes.

På fig.1.2.7 er shearmodulus funktionen $G(\omega)$ for glycerol vist [1.2.7, 1.2.4 s472]. Denne er fundet ved at måle lydhastigheden af shearbølger i væsken (betegnet \mathfrak{B}_s)

fig 1.2.7

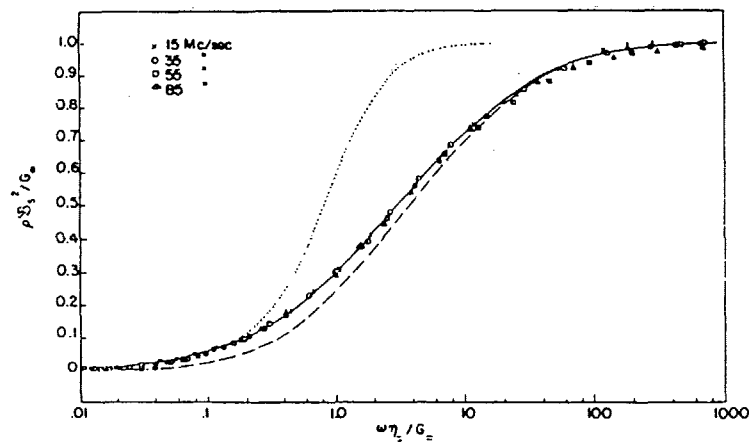


FIG. 108-2. Reduced plot of $\rho \mathfrak{B}_s^2 / G_\infty$ (shear waves) plotted as a function of the temperature for glycerol at various frequencies. The dashed line is calculated from single relaxation theory. The solid line is the calculation of $\rho \mathfrak{B}_s^2 / G_\infty$ using the Gaussian distribution function. The dotted line is a plot of G'/G_∞ calculated from the same Gaussian distribution function.

Herfra er $G(\omega)$ beregnet, og den stiplede linie angiver $\text{Re}(G(\omega)/G_\infty)$. Den punkterede linie er $\frac{G_M(\omega)}{G_\infty}$ for Maxwell-elementet (1.2.7). Man ser, at dispersionen for $G(\omega)$ strækker sig over et langt større frekvensområde end Maxwell-modellen kan forklare. (dette var også antydnet skematisk på fig.1.2.6 a og b).

†

μ er betegnelsen for shearmodulus i [1.3.1-2]

Temperatur/tid ækvivalens

Fig.1.2.7 viser også det såkaldte princip om temperatur/tid ækvivalens anvendt. Som man kan se, er der kun målt ved 4 frekvenser fra 15-85 Mhz strækkende sig under 1 dekade. Imidlertid viser det sig, at man ved at ændre temperaturen får den samme kurve frem blot forskudt langs den logaritmiske frekvensakse. $G(\omega)$ er altså af formen

$$(1.2.11) \quad G(\omega) = G(\omega \tau(T)) \quad (\text{temp/tid ækvivalens})$$

hvor $\tau(T)$ er en funktion af temperaturen. Det viser sig at $\tau(T)$ følger viskositeten η 's \uparrow temperaturafhængighed (1.2.9). Den kan derfor sættes til Maxwellrelaxationstiden

$$(1.2.12) \quad \tau(T) = \tau_M(T) = \eta(T) / G_\infty$$

da τ defineret som forskydningsfunktionen $\log \tau(T)$ for $(G, \log \omega)$ ved forskellige temperaturer giver en frihed i τ på en arbitrær faktor.

Med den voldsomme afhængighed (1.2.9) af η og dermed τ af temperaturen kan dispersionsområdet mange dekader - selv med et begrænset eksperimentelt frekvens"vindue" til rådighed - scannes ved at ændre temperaturen.

Piccirelli [1.2.7] fandt ved -18°C og $\omega/2\pi = 15$ MHz $G(\omega \tau(T)) = \frac{1}{2} G_\infty$, $G_\infty = 3.08 \cdot 10^{10}$ dynes/cm², hvilket fastlægger kurven absolut.

\uparrow Vi vil ikke benytte betegnelsen $\eta(t)$ for impedansfunktionen $Z_s(t) = \int_{-\infty}^t G_s(t') dt'$, der giver den analoge relation til (1.2.10) mellem shearspænding og shearstrainrate, men forbeholde η til at være impedansen i grænsen $\omega \rightarrow 0$ hvor væsken opfører sig Newtonsk $G \rightarrow -i\omega \eta$ eller $Z \rightarrow \eta$

Ved lydmålinger med longitudinale bølger er den longitudinale modulus M fundet, og herfra kan bulkmodulus beregnes, idet $M = K + \frac{4}{3} G$ (fig.1.2.5). På fig.1.2.8 er den normaliserede bulkmodulus

$$(1.2.13) \quad K_N(\omega) = \frac{K(\omega) - K_0}{K_\infty - K_0}$$

vist [1.2.7, 1.2.4 s476]

$K_\infty = K(\infty)$ er K i glasfasen

$K_0 = K(0)$ er K i væskefasen

fig 1.2.8

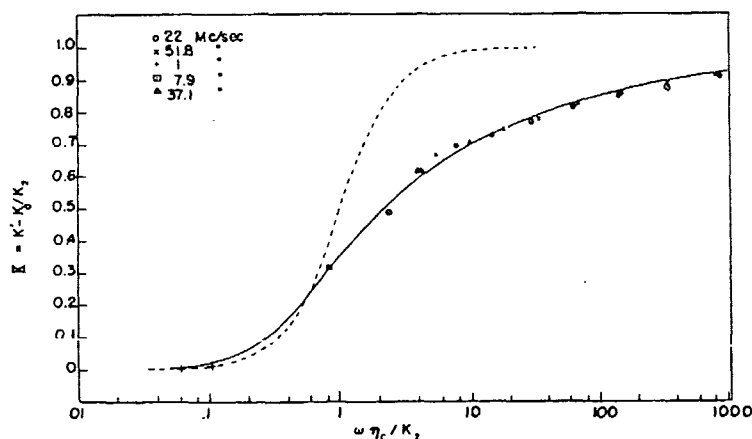


FIG. 109-1. Reduced plot of the real portion of the relaxational part of the compressional modulus. Dashed line is calculated using single relaxation theory.

Man ser, at $K(\omega)$ er mere asymmetrisk end $G(\omega)$, og har en betydeligt længere hale i den højfrekvente ende.

Igen er temperatur/tid ækvivalensen benyttet til at konstruere kurven ud fra delkurver. Det viser sig, at forskydningsfunktionen $\mathcal{Z}(\tau)$ igen følger (1.2.9).

Den stiplede linie er en enkeltrelaxationstidsmodel for bulkmodulus. Maxwell-elementet opførte sig jo viskøst i lavfrekvensgrænsen, men ved kompression vil der være en

lavfrekvent modulus k_0 . For at beskrive dette hægtes yderligere en fjeder på Maxwellelementet † figl.2.9 a

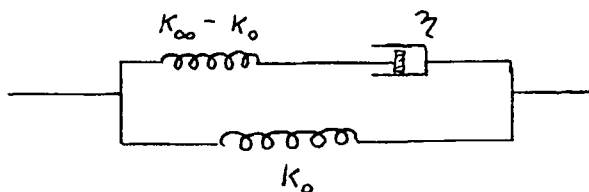


fig 1.2.9 a

som altså har modulus funktionen

$$(1.2.14) \quad K_e(\omega) = k_0 + (k_\infty - k_0) \frac{-i\omega\tau}{1 - i\omega\tau}$$

med $\tau = \zeta_0 / (k_\infty - k_0)$

ζ_0 kaldes bulkviskositeten

Den fuldt optrukne linie angiver en funktion, der er forsøgt at fitte til målingerne. Piccirelli [1.2.7] tænker sig $K(\omega)$ fremkommer som en superponering af enkelttidsrelaksationsfunktioner $k_e(\omega)$

$$(1.2.15) \quad K(\omega) = k_0 + (k_\infty - k_0) \int_0^\infty \frac{-i\omega\tau}{1 - i\omega\tau} g(\tau) d\tau$$

med Cole-Davidson fordelingen

$$(1.2.16) \quad g(\tau) = \begin{cases} \frac{\sin(\beta\pi)}{\pi\tau} \left(\frac{\tau}{\tau_0 - \tau}\right)^\beta & \tau < \tau_0 \\ 0 & \tau > \tau_0 \end{cases}$$

† I sådanne rheologiske modeller adderæ forskydninger ved serieforbindelse og spændinger ved parallelforbindelse. fig.1.2.9 a svarer til den elektriske analogmodel fig. 2.7.1 b, idet parallel og serieforbindelser bytter roller når vi går fra rheologiske til elektriske netværk.

Dermed indfanger Piccirelli to karakteristiske træk ved $K(\omega)$, nemlig

$$(1.2.17) \quad \left\{ \begin{array}{l} (K(\omega) - K_{\infty}) \propto (-i\omega\tau_0)^{-\beta} \text{ for } \omega \rightarrow \infty \\ K(\omega) \text{ har et lavfrekvens cutoff } \frac{1}{\tau_0} \end{array} \right.$$

Endvidere fremkommer temperatur/tid ækvivalensen ved, at hele spektret flyttes med

$$(1.2.17 \text{ b}) \quad \tau_0 = \tau_0(T)$$

Piccirelli angiver $\beta = 0,32$, men man ser på fig.1.2.8, at den optrukne kurve faktisk er lidt for stejl i forhold til målepunkterne. Det er naturligvis for at få hans fittefunktion til at passe i den lavfrekvente ende af spektret, men da der ikke er nogen fysisk begrundelse for $g(\tau)$, behøver vi ikke at tage hensyn hertil.

Til senere brug har jeg omregnet hans målepunkter til den normaliserede kompressibilitet

$$(1.2.18) \quad \chi_N(\omega) = \frac{\chi(\omega) - \chi_{\infty}}{\chi_0 - \chi_{\infty}}$$

Da $\chi_0 = \frac{1}{K_0}$, $\chi_{\infty} = \frac{1}{K_{\infty}}$ og $\chi(\omega) = \frac{1}{K(\omega)}$ bliver

$$(1.2.19) \quad \chi_N(\omega) = \frac{1 - K_N(\omega)}{1 + \frac{K_{\infty} - K_0}{K_{\infty}} \cdot K_N(\omega)}$$

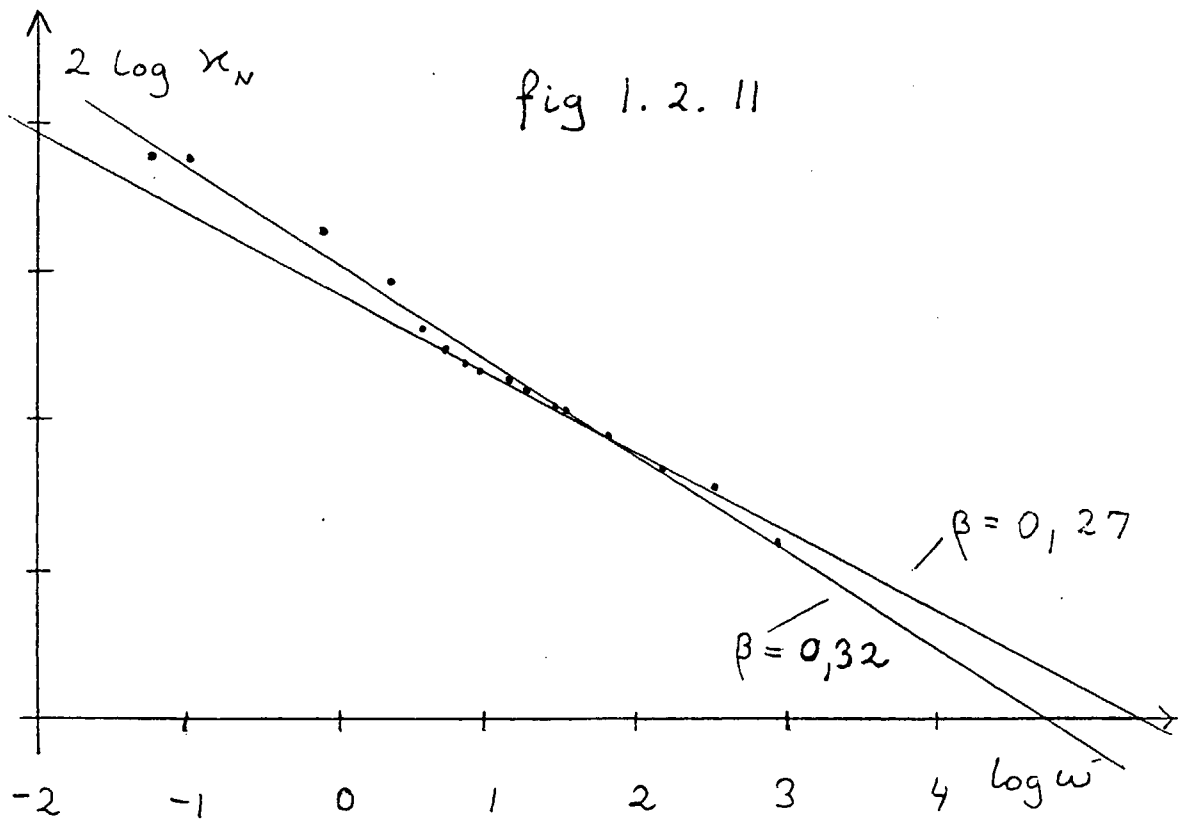
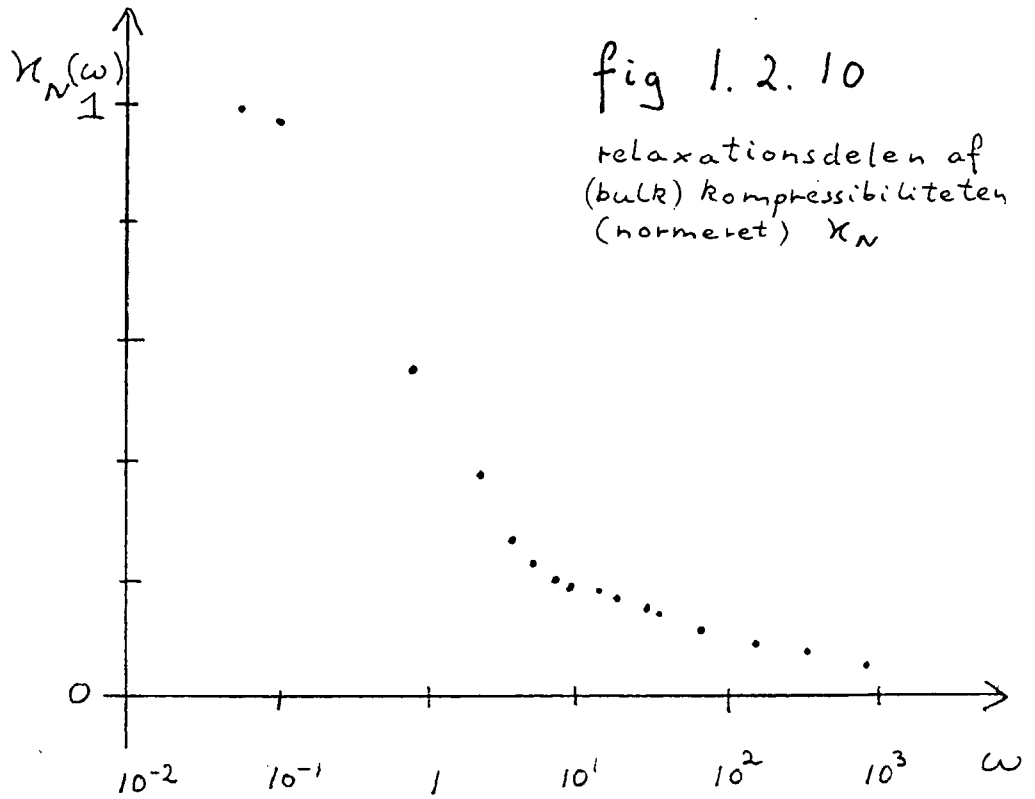
Piccirelli angiver ved -18°C $K_0 = 5,12 \cdot 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$
 $K_{\infty} - K_0 = 3,8 \cdot 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$ så $\frac{K_{\infty} - K_0}{K_{\infty}} = 0,74$
 $\chi_N(\omega)$ ses på fig 1.2.10.

Endvidere angives $K_N = 0,62$ ved $\omega/2\pi = 22 \text{ MHz}$ svarende til $\chi_N = 0,26$, hvormed kurverne er fastlagt absolut.

På fig.1.2.11 er afbildet $(2 \log \chi, \log \omega)$. Man finder

at $(\chi(\omega) - \chi_{\infty}) \propto (-i\omega)^{-\beta}$ med

$\beta = 0,27$ over de to sidste dekader, som er målt. Indtegnet er også kurven for $\omega^{-0,32}$, men den afviger signifikant fra målepunkterne.



Begrebet Bulkviskositet

Shearviskositeten kunne defineres modeluafhængigt ved grænseværdien

$$(1.2.20) \quad \eta_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G(\omega)}{-i\omega}$$

Det kan bulkviskositeten η_B ikke. Selv for enkeltrelaxationstid udtrykket (1.2.14) er der to modeller bestående af to fjedre og én støddæmper, der vil give (1.2.14), nemlig foruden modellen fig. 1.2.9 a også modellen fig. 1.2.9 b ↑

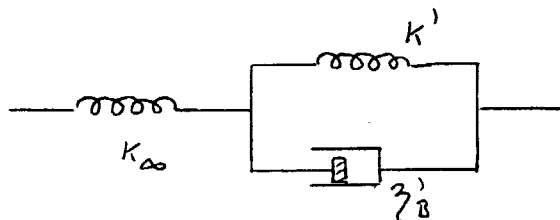


fig. 1.2.9 b

$$\text{hvor} \quad \frac{1}{K'} = \kappa_0 - \kappa_\infty \quad \eta_B' = \eta_B \left(\frac{\kappa_\infty}{\kappa_\infty - \kappa_0} \right)^2$$

Man må derfor angive, hvordan man fratrækker de elastiske elementer.

For modellen a bliver

$$(1.2.21) \quad \eta_B = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\kappa(\omega) - \kappa_0}{-i\omega}$$

mens for modellen b

$$(1.2.22) \quad \eta_B' = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\kappa_0 - \kappa(\omega)}{(\kappa_0 - \kappa_\infty)^2} \cdot \frac{1}{-i\omega}$$

Som det fremgår af fig 1.2.8 kan en enkeltrelaxationstids-

↑ fig. 1.2.9 b svarer til den elektriske model fig. 2.7.1 a

model slet ikke beskrive data, men dersom en komponent proportional med $(-i\omega)$ kan udskilles i $\kappa(\omega) - \kappa_0$ eller $\kappa_0 - \kappa(\omega)$ for $\omega \rightarrow 0$, så kunne bulkviskositeten indføres ved (1.2.21) eller (1.2.22). Dette element ville netop give anledning til lavfrekvens cut off'et (1.2.7), som man ser på fig 1.2.8 og 1.2.10.

En kvalitativ mikroskopisk forklaring på, at kompressibiliteten er højere ved lave frekvenser end ved høje, er følgende. Væskens fri energi ændres med tryk og temperatur, og groft taget kan denne opdeles i en vibrationel og konfigurationel del. Ved glastemperaturen mister vi det konfigurationelle bidrag, fordi væsken ikke kan nå at ændre ligevægtsstrukturen i overensstemmelse med p og T inden for det eksperimentelle tidsrum.

Glasovergangen manifesterer sig derfor i en lang række andre fysiske egenskaber (afsnit 1.3.3), heriblandt varmeyfylden, som er emnet for dette speciale.

1.3 Varmefyldens og andre fysiske egenskabers opførelse ved glasovergangen

På fig. 1.3.1 [1.3.1] ses varmfylden som den er målt for glycerol.

fig. 1.3.1

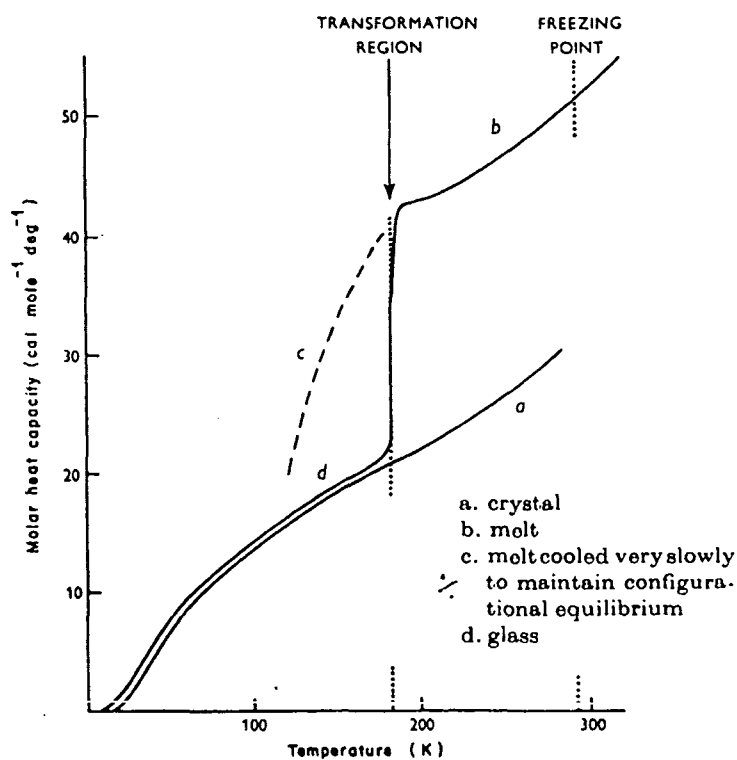


FIG. 16.6. Molar heat capacity of glycerol.

Som man ser, er glasvarmfylden næsten lig krystalvarmfylden, ioverensstemmelse med, at det konfigurationelle bidrag er forsvundet under T_g og at nærordenen er nogenlunde ens for glas og krystal, således at det vibrationelle bidrag til varmfylden er næsten ens for glas og krystal.

Det er Röntgenspredning på glasser og amorfes stoffer generelt, som har vist at nærordenen er ens i det amorfes stof og krystallen mens fjernordenen er forsvundet. Varmefylden nær T_g vil afhænge af hvor længe vi måler. På fig. 1.3.1 skulle kurve c) ifølge kommentaren være målt meget langsommere for at oprethol-

de konfigurationel ligevægt. Det kan vi dog med sikkerhed sige ikke er tilfældet da den tid $\tau(T)$ (1.2.9), der styrer relaxationsmekanismernes hastighed som nævnt øges en faktor 10 for hver 4K temperatursænkning.

Lad os se nærmere på opførslen af entalpien med ændringen af temperatur nær glasovergangen.

fig. 1.3.2a

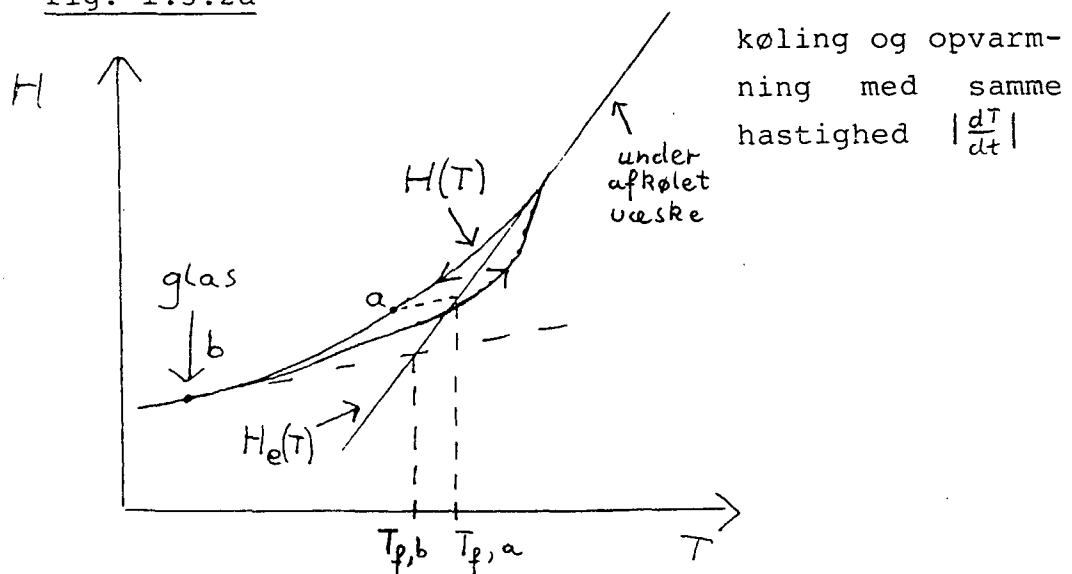


fig. 1.3.2b

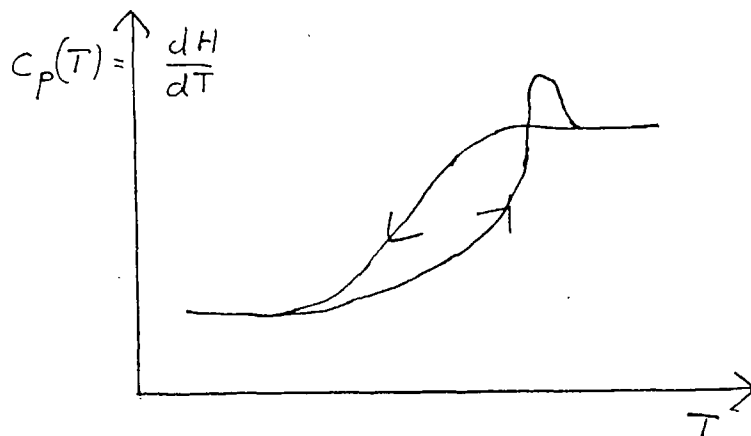
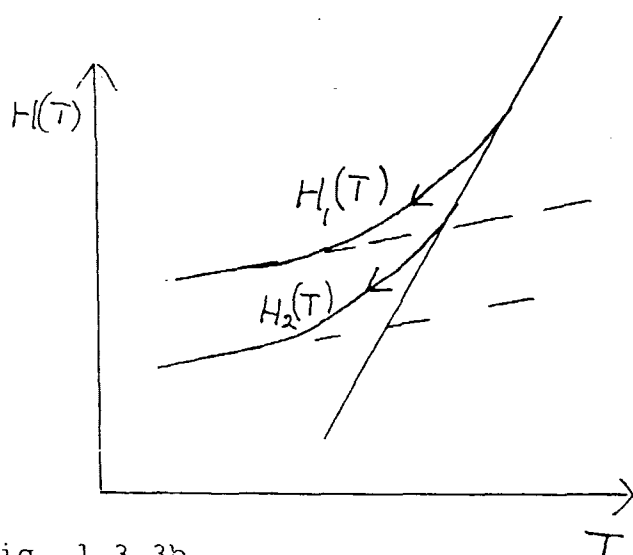


Fig. 1.3.2 a og b viser (skematisk) et typisk forløb af entalpien $H(T)$ og varmfylden $c_p(T) = \frac{dH}{dT}$ ved afkøling og opvarmning af den underafkølede væske henover glastransformationsområdet med samme hastighed, $\left|\frac{dT}{dt}\right|$ ($\frac{dT_{\downarrow}}{dt} = -\frac{dT_{\uparrow}}{dt} = \text{konstant}$). Ved afkølingen vil den målte entalpi $H(T)$ ved en vis temperatur afbøje fra ligevægtsentalpien $H_e(T)$ for den underafkølede væske. At $H_e(T)$ er ligevægtsentalpien ses dels af, at ved lavere afkølingshastighed følger $H(T)$ den extrapolerede entalpi $H_e(T)$ for den underafkølede væske dybere ned i temperatur fig. 1.3.3 a,b

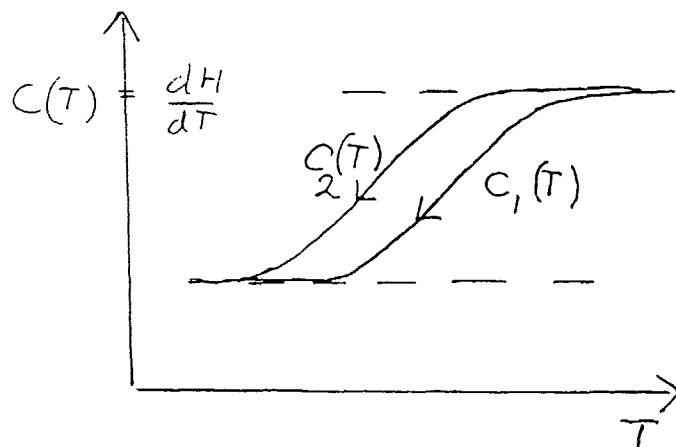
fig. 1.3.3a



$H_1(T)$: målt entalpi ved høj kølehastighed

$H_2(T)$: målt entalpi ved lav kølehastighed

fig. 1.3.3b



dels af såkaldte entalpirelaxationsmålinger, fig. 1.3.4 a,b. Ved disse sænkes temperaturen for den underafkølede væske pludseligt ΔT fra T_0 til T_1 , hvorefter stoffet holdes isotermt ved temperaturen T_1 (kurve I). Entalpien $H(T_1)$ ses da at relaxere mod $H_e(T_1)$ med tiden t .

fig. 1.3.4a

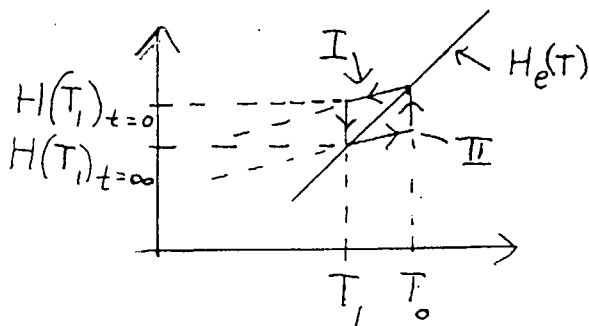
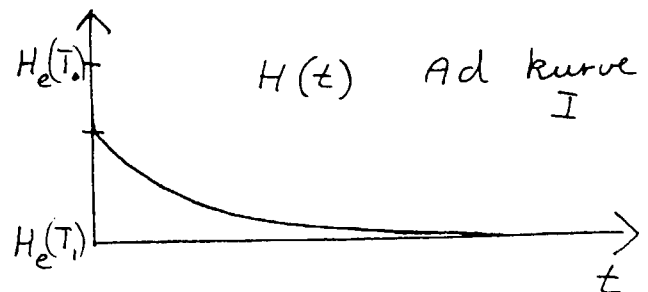


fig. 1.3.4b



Entalpirelaxationen kan også studeres ved at hæve temperaturen ΔT . Det er vist som temperaturforløb II på fig. 1.3.4a. Både for den "overentalpiske" og "underentalpiske" uligevægtstilstand ses relaxationen at ske mod ligevægtstilstanden med entalpien $H_e(T)$. Det er denne relaxation, der giver anledning til hystereseffekten i afkølings- og opvarmningskurven fig. 1.3.2.

Alle disse forløb af entalpien ved forskellige eksperimenter passer med vort billede af, at under glastransformationsområdet mister vi det konfigurationelle bidrag til den fri energi og dermed varmfylden, fordi væsken ikke kan nå at indtage ligevægtsstrukturen. $H(T)$ i glasfasen bliver afhængig af forhistorien men glasvarmfylden for de forskellige glastilstande bliver med god tilnærmelse ens og lig varmfylden for krystallen fig. 1.3.1. For at karak-

terisere glastilstanden har man [1.3.2-1.3.4] indført det empiriske begreb *fiktiv* temperatur T_f . T_f er den temperatur ved hvilken $H(T)$ ved uendelig hurtig opvarmning (dvs. så hurtig at vibrationsfrihedsgraderne kan følge med; mens de konfigurationelle er fastfrosne) skærer $H_e(T)$:

$$(1.3.1) \quad H(T) + \int_T^{T_f} c_{p,glas} dT = H_e(T_f)$$

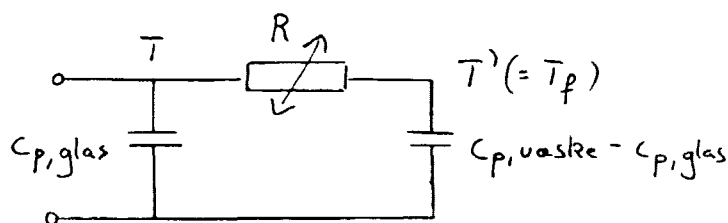
eller blot

$$(1.3.2) \quad H(T) + c_{p,glas} (T_f - T) = H_e(T_f)$$

da $c_{p,glas}$ kan regnes konstant over det forholdsvis snævre glastransformationsområde.

Ved punktet a fig. 1.3.2a findes T_g grafisk ved at trække en linie parallel med glasentalpikurven og aflæse temperaturen ved skæringen med $H_e(T)$. Niels Boye Olsen har opstillet en elektrisk analogmodel, der indfanger entalpiens opførsel i hovedtræk. Varmestrømme svarer til elektriske strømme og temperaturer til spændinger fig. 1.3.5.

fig. 1.3.5



Kondensatoren $c_{p,glas}$ er de vibrationelle bidrag til varmfylden mens $c_{p,væske} - c_{p,glas}$ er det konfigurationelle bidrag. I ligevægtstilstanden er de to

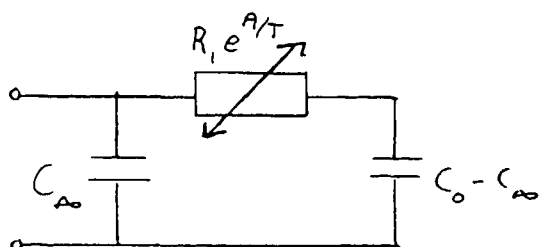
temperaturer ens, $T = T'$. Den samlede entalpi (ladning) er

$$(1.3.3) \quad H(T) = H_e(T') + (T - T') c_{p, \text{glas}}$$

En sammenligning med (1.3.2) viser at T' netop er den fiktive temperatur T_f , $T' = T_f$.

R er en modstand, der angiver den hastighed, hvormed energien kan flyde fra de hurtige til de langsomme frihedsgrader. Den er parametrisk styret af temperaturen T og skal være 0 ved høje temperaturer og ∞ ved lave temperaturer. Vi vil forvente, at $R \propto \zeta(T)$, da en omstrukturering af væsken kræver flow af væskepartikler forbi hinanden og hastigheden af denne mikroskopiske proces afspejles også i den makroskopiske størrelse viskositeten. I et lille temperaturinterval omkring glastemperaturen vil (1.2.9) stort set være $\zeta \propto \exp \frac{A}{T}$ så modellen bliver nu fig. 1.3.6

fig. 1.3.6



Vi har nu skiftet betegnelserne på kondensatorerne

$$C_{\infty} = c_{\text{glas}}$$

$$C_0 - C_{\infty} = c_{\text{væske}} - c_{\text{glas}}$$

idet c_{glas} er den varmfylde, vi måler ved et hurtigt eksperiment, mens $c_{\text{væske}}$ er den varmfylde, vi måler

ved et langsomt eksperiment . Modstanden
 R_1 bestemmes omtrentlig af

$$(1.3.4) \quad t_{exp} \approx \tau(T_g) = R_1 (c_0 - c_\infty) e^{A/T_g}$$

Det førømtalte entalpirelaxationseksperiment fig. 1.3.4 er en måling af den generaliserede termiske susceptibilitet (eller i vor sprogbrug 2.4 , den termiske krybefunktion) dvs. et generaliseret forskydningsrespons (her entalpi) på et generaliseret spændingsinput (her temperaturen). Da varmfylden jo afhænger af temperaturen omkring glastransformationsområdet, vil entalpirelaxationskurven 1.3.4b afhænge af både udgangstemperaturen T_0 og temperaturamplituden $\Delta T = T_1 - T_0$. For små temperaturamplituder vil vi dog forvente at responset $H(T)$ er lineært i ΔT .

Det er denne lineære responsfunktion, som ønskes bestemt i specialet. Vi vil dog måle den termiske krybefunktion i frekvensdomænet i stedet for tidsdomænet, da dette har eksperimentelle fordele. For modellen fig. 1.3.6 svarer det til at linearisere omkring en given temperatur $T = T_0$, så $R_1 e^{A/T}$ kan anses konstant. Dersom modellen fig. 1.2.6 modellerede naturen korrekt ville entalpirelaxationen blot være simpelt eksponentiel. For kompressibiliteten fig. 1.2.8, har vi set at en enkeltrelaxationstidsmodel ikke passer. Vi vil forvente, at den termiske krybefunktion heller ikke kan beskrives ved en enkeltrelaxationstidsmodel. En vurdering af temperaturamplituden, der kan anvendes, ^{således} ∇ at responset ^{stadigt} ∇ er lineært, får vi ved at se på den relative ændring af modellens ulineære element med temperaturen.

$$\frac{dR}{R} = d \ln R = \frac{A}{T^2} dT$$

Da $A = 2,0 \cdot 10^4$ K ved $T = 184$ K, som vi skal se (afsnit 7.2) bliver

$$\frac{dR}{R} = 0,6 K^{-1} dT$$

Vi forventer derfor at amplituderne skal holdes en del under 1K.

Vi angiver en række andre egenskaber for glycerol fig. 1.3.7-10 taget fra [1.3.5] og fig. 1.3.11 taget fra [1.3.7].

fig. 1.3.7

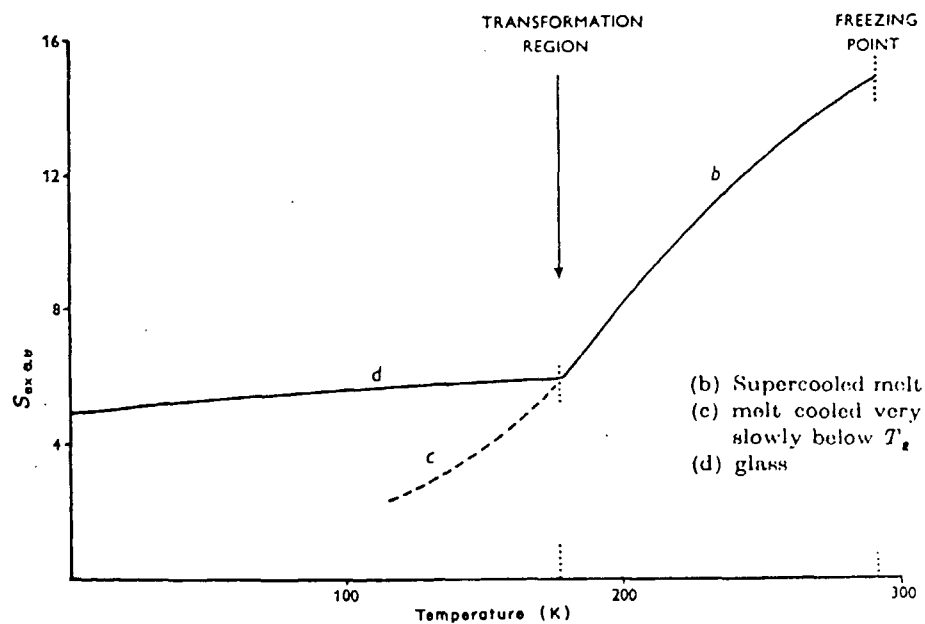


FIG. 16.13. Excess entropy of molten and glassy glycerol with respect to crystals. Reproduced with permission from Jones and Simon, *Endeavour*, 8, 177 (1949)

fig. 1.3.8

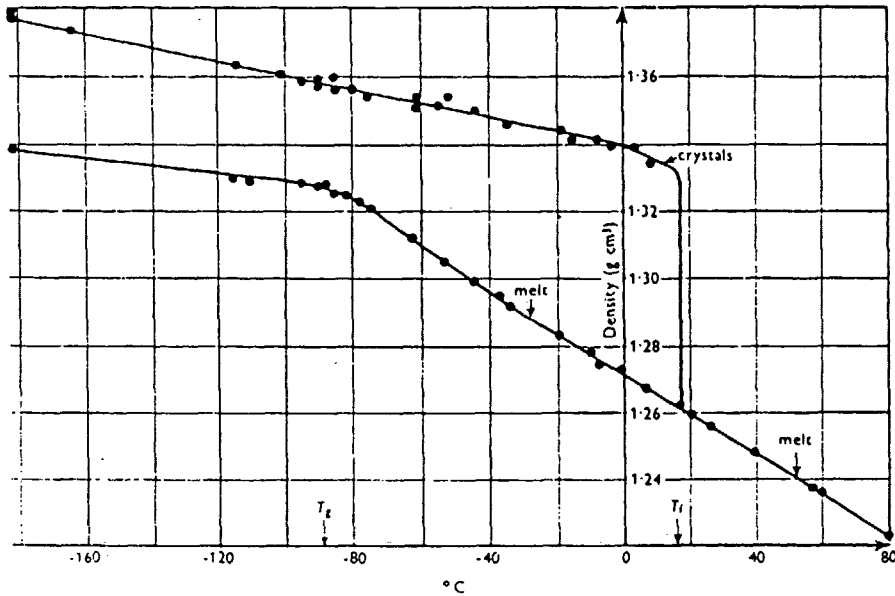
FIG. 16.7. Density of glycerol. Reproduced with permission from Schulz, *Kolloid Zeitschrift* 138, 75 (1954)

fig. 1.3.9

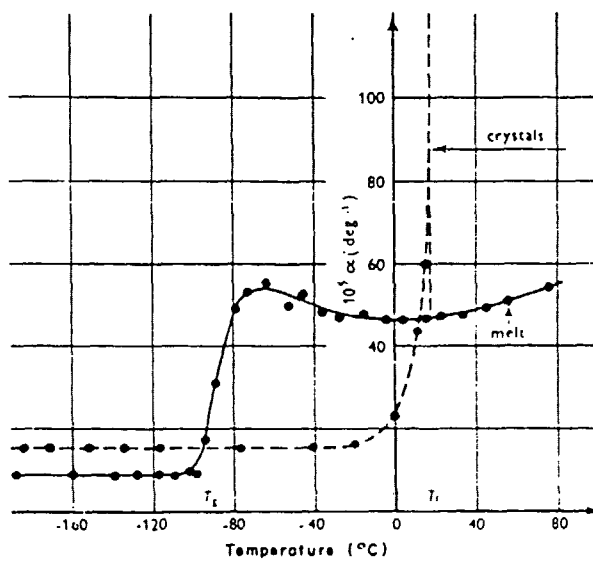
FIG. 16.10. Thermal expansion coefficient of glycerol. Reproduced with permission from Schulz, *Kolloid Zeitschrift* 138, 75 (1954)

fig. 1.3.10

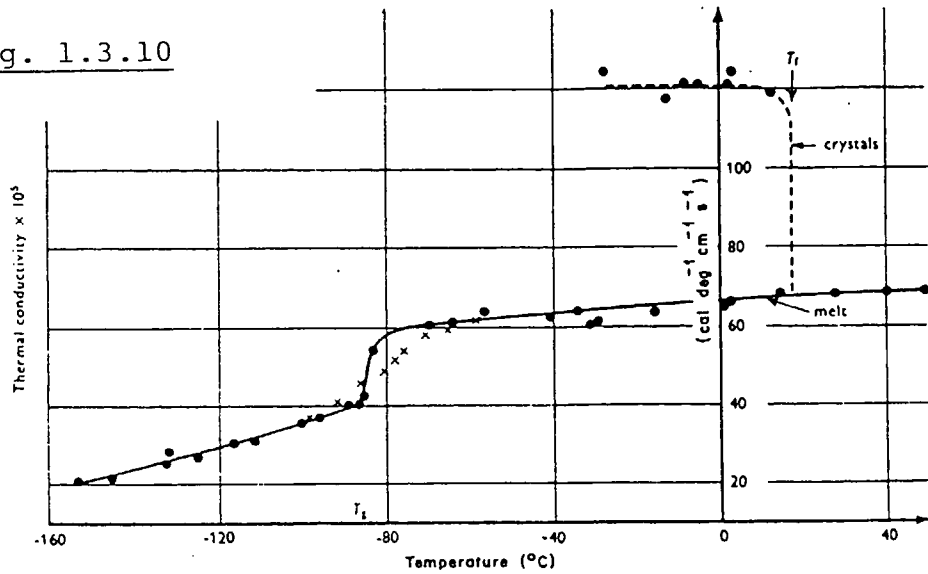


FIG. 16.12. Thermal conductivity of glycerol. Reproduced with permission from Schulz, *Kolloid Zeitschrift* 138, 75 (1954)

fig. 1.3.11

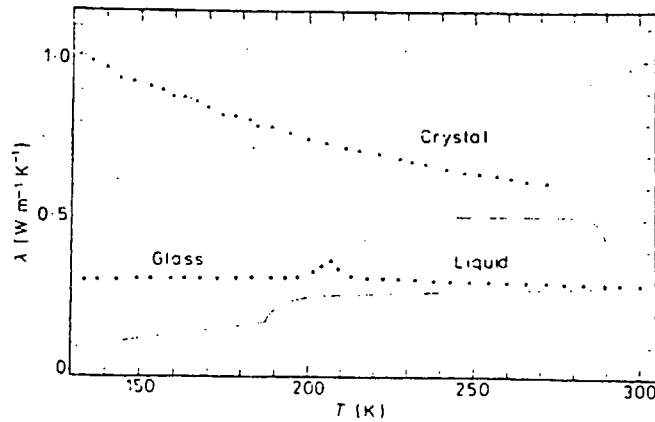


Figure 1 Thermal conductivity of amorphous and crystalline glycerol against decreasing temperature at approximately atmospheric pressure. Data taken for increasing temperature were almost identical, except in the glass phase, where a maximum difference of 1% was observed. The broken curves represent results from Schulz (1954)

Der er uenighed i litteraturen om varmeledningsevnen λ 's forløb, idet Schultz [1.3.6] har fundet at den falder ved glasovergangen mens Sandberg et al [1.3.7] har fundet at den er konstant. Sandberg hævder at Schultz måler en ^{for lav} værdi, fordi han delvis mister den termiske kontakt med samplet ved T_g . Sand-

berg måler λ ved højt tryk 10MPa og mener derfor at være ude over problemet.

2. Irreversibel termodynamik og lineær response teori

- 2.1 Definition af de termodynamiske variable i en uligevægtstilstand
- 2.2 Problemet med gradienter. Varmediffusion. Lydudbredelse
- 2.3 Den kombinerede termiske og mekaniske response-situation. Exergitilførsel. Entropiproduktion. Dissipation.
- 2.4 Lineær response teori. Forskydning, strøm og spænding. De 4 responsefunktioner. Indbyrdes relationer. Begrundelse for flere end én.
- 2.5 Tidsbilledet. Frekvensbilledet. Fouriertransformation. Laplacetransformation. Kramers-Kronig relationer. Relationer mellem frekvensresponsefunktioner.
- 2.6 Tolkning af imaginærdelen af varmfylden. Dissipation.
- 2.7 Analoge modeller. Simple elementer: Kapacitet C , modstand R . Relaxation/retardationtidsspektrum. Opløsning ej entydig.
- 2.8 Symmetri af responsematricen (Onsager). Curie-Prigone principet

2.1

Definition af de termodynamiske variable i en uligevægts-tilstand.

I termodynamisk ligevægt vil et system have veldefinerede termodynamiske størrelser såsom energi U , volumen V , temperatur T , tryk p , entropi S , entalpi H , o.s.v. I en uligevægtstilstand er kun U og V oplagt veldefinerede.

Vi kan inddele uligevægtsfænomener i to kategorier

1) Uligevægten skyldes termiske gradienter eller trykgradienter.

I sådanne situationer vil systemet lokalt være beskrevet af ligevægtstermodynamik med en lokal temperatur $T(x)$ og et lokalt tryk $p(x)$. I ligevægtstermodynamik er entropien jo bestemt af U, V og N , $S = S(U, V, N)$.

Temperaturen og trykket er givet ved $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N}$, $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N}$. Da S er additiv for uafhængige dele af systemet bliver entropien pr. masseenhed $s = S/m = S(U/m, V/m, N/m) = S(u, \frac{1}{\rho}, \frac{N}{m})$

Derfor kan entropitætheden indføres lokalt i tilfældet med gradienter, $s(u(x), p(x)) = S(u(x), \frac{1}{\rho(x)}, \frac{N}{m})$.

Den lokale temperatur og det lokale tryk bestemmes da af $\frac{1}{T(x)} = \left(\frac{\partial s(x)}{\partial u(x)}\right)_p$ og $\frac{p(x)}{T(x)} = \frac{\partial s(x)}{\partial (1/\rho(x))} = - \rho^2 \left(\frac{\partial s(x)}{\partial \rho(x)}\right)_{u(x)}$ uden reference til omgivelserne.

2) Uligevægten skyldes indre relaxation eller f.eks. kemiske processer

Sådanne systemers temperatur T og tryk p kan vi ikke så let give en intrinsic definition. I stedet kan vi definere T ved temperaturen af det varmebad, systemet kan tænkes at være i kontakt med og ligeledes p ved omgivelsernes tryk.

Eksempel: Nær glasovergangen vil vibrationsfrihedsgraderne (de "hurtige") ved en ændring af temperaturen meget hurtigt "termaliseres", d.v.s. komme i ligevægt med omgivelserne. Der findes derfor helt lokalt en temperatur, men selv efter at nævneværdige gradienter er forsvundet vil systemet stadig optage (eller afgive) varme, svarende til, at der lokalt indtræder ligevægt mellem de hurtige

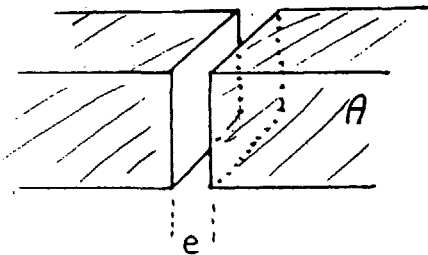
og langsomme frihedsgrader.

For at lette diskussionen ønsker vi at se bort fra gradienter og må derfor kort udlede betingelsen for dette.

2.2 Problemet med gradienter. Varmediffusion. Lydudbredelse

Lad en væske med massefylde ρ , varmekapacitet c_p og varmeledningsevne λ være placeret mellem to parallelle plader med afstand e og tværsnitsareal A . (Fig. 2.2.1)

Fig. 2.2.1



Antag at der påtrykkes en periodisk temperatursvingning med amplitude $(\Delta T)_{AC}$ med svingningstid t_s . Det er klart at grænsen for små gradienter $(\Delta T)_e$ fremkommer, når hele væsken svinger med. Varmestrømmen, der skal transporteres

ud og ind er af størrelsen $c_p \rho A e (\Delta T)_{AC} / t_s$.
Fouriers lov $J_Q = -\lambda \nabla T$ bliver da omtrent
 $c_p \rho (\Delta T)_{AC} / t_s = \lambda \frac{(\Delta T)_e}{e}$ eller

$$(2.2.1) \quad \frac{(\Delta T)_e}{(\Delta T)_{AC}} \approx \frac{e^2}{t_s D}$$

hvor $D = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ er varmediffusionskonstanten. For en given svingningstid kan man altså ved tilstrækkelig lille valg af e opnå, at temperaturgradienten er forsvindende. I tilfældet glycerin er $D = 0,1 \text{ mm}^2/\text{s}$, så for $e = 0,3 \text{ mm}$ er betingelsen $t_s \gg 1 \text{ s}$.

Noget tilsvarende kan siges om trykgradienter. Da lydudbredelse imidlertid foregår langt hurtigere end varmediffusion vil sådanne udjævnes først.

2.3 Den kombinerede termiske og mekaniske response situation. Exergitilførsel. Entropi produktion. Dissipation.

Antag at vi tilfører systemet en varmestrøm $\dot{Q}(t)$ og pålægger et tryk $p(t)$ (input's) samtidigt med, at vi måler temperatur $T(t)$ og volumenstrøm $\dot{V}(t)$ (output's). Lad T_0, p_0 være en referencetemperatur, hhv et referencetryk og sæt $\delta T(t) = T(t) - T_0, \delta p(t) = p(t) - p_0$ (fig 2.3.1).

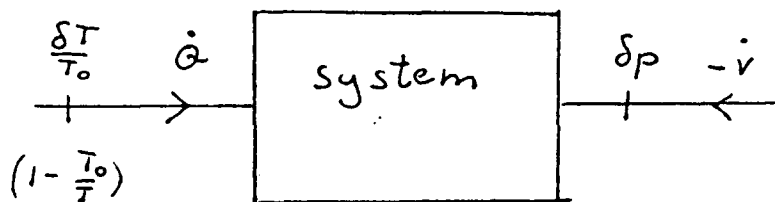


fig. 2.3.1

De forskellige vekselvirkninger mellem system og omgivelser kalder vi energibånd [2.3.2]

2. hovedsætning kan godt benyttes til at angive entropistrømmen ind i systemet, selv om der foregår irreversible processer i systemet, da omgivelserne principielt kan afgive entropien reversibelt

$$(2.3.1) \quad J_s(t) = \frac{\dot{Q}(t)}{T(t)}$$

Temperaturvariationen kunne komme i stand således: Inddel tiden i ækvidistante punkter $t_j, \Delta t = t_{j+1} - t_j$ og tænk på en lang række temperaturløb \mathcal{B}_j med de konstante temperaturer $T_j = T(t_j)$ og med lille temperaturforskelle mellem \mathcal{B}_j og \mathcal{B}_{j+1} . Systemet bringes nu succesivt i kontakt med badene således, at det i tiden $t_j \leq t < t_{j+1}$ er i kontakt med \mathcal{B}_j og modtager varmemængden $\dot{Q}(t_j) \Delta t$

(2.3.1) kan omskrives til

$$(2.3.2) \quad T_0 J_S = \dot{Q} - \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q}$$

Vi tænker os også en konstruktion med en række trykbade \mathcal{B}_j med tryk p_j , der udveksler voluminet $\dot{V}(t_j) \Delta t$ i tiden $t_j \leq t \leq t_{j+1}$, således at processerne i badene er reversible.

1. hovedsætning siger

$$(2.3.3) \quad \delta Q = dU - \delta W = dU + p dV, \text{ dvs.}$$

$$(2.3.4) \quad \dot{Q} = \dot{U} + p \dot{V} = \dot{U} + p_0 \dot{V} + \delta p \dot{V}$$

Kombineres 1. og 2. hovedsætning fås

$$(2.3.5) \quad T_0 J_S = \dot{U} + p_0 \dot{V} + \delta p \dot{V} - \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q}, \text{ eller}$$

$$(2.3.6) \quad \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} - \delta p \dot{V} = \dot{U} + p_0 \dot{V} - T_0 J_S$$

$$= \frac{d}{dt} (U + p_0 V - T_0 S_t)$$

$$= \frac{d}{dt} A$$

vigtigt!

hvor $S_t = \int J_S dt$ er tilført entropi og altså ikke nødvendigvis systemets entropi. S_t er kun bestemt på nær en additiv konstant.

$$(2.3.7) \quad A \equiv U + p_0 V - T_0 S_t$$

ligner Gibb's fri energi, $G = U + pV - TS$; men er ikke det samme; thi i G er p, T, S systemets egne værdier af disse størrelser. A kaldes af visse termodynamikere exergien (availability) [2.3.3]

i forhold til et T_0, p_0 reservoir. $\left(1 - \frac{T_0}{T}, \dot{Q}\right)$ hv $(\delta p, -\dot{V})$ er par af konjugerede variable m.h.t. exergitilførslen.

For små temperaturvariationer $\frac{\delta T}{T_0} \ll 1$ kan vi tilnærmet skrive

$$(2.3.8) \quad \frac{\delta T}{T_0} \dot{Q} + \delta p (-\dot{V}) = \frac{d}{dt} A$$

Ved en kredsproces over tiden t_p , hvor altså $U(0) = U(t_p)$ og $V(0) = V(t_p)$ vil

$$(2.3.9) \quad \oint dA = \oint d(U + p_0 V - T_0 S_t) = -T_0 \oint J_s dt$$

Altså minus T_0 gange den totale entropitilførsel. Da denne i almindelighed vil være forskellig fra 0 er A ikke nogen tilstandsfunktion. Entropien er jo ikke bevaret ved irreversible processer, men antager vi, at uligevægtstilstandene stadig kan tilskrives en entropi, må ændringen af entropien have to bidrag, en tilført og en født

$$(2.3.10) \quad \frac{dS}{dt} = J_s + \sigma$$

hvor σ så er en entropiproduktion. Kender vi nøjere til de processer, der foregår, kan σ ofte beregnes. Eller det kan være, at situationen er stationær, så $\frac{dS}{dt} = 0$. Da må $\sigma = -J_s$. I tilfældet med en periodisk påvirkning vil vi forvente, at entropien også vil svinge periodisk efter en vis indsvingningstid, så $S(t+t_p) = S(t)$. Da bliver

$$\begin{aligned} (2.3.11) \quad A(t+t_p) - A(t) &= \oint dA = -T_0 \oint J_s dt \\ &= -T_0 \oint \left(\frac{dS}{dt} - \sigma \right) dt \\ &= T_0 \oint \sigma dt = T_0 \Sigma \end{aligned}$$

Altså er $\oint dA$ efter indsvingning lig T_0 gange den integrale entropiproduktion, Σ i en periode. Tilvæksten i systemets exergi kan også tolkes som et tab af arbejdsevne i omgivelserne. Betegnes værdierne for omgivelserne med index y er

$$\dot{u}_y = -\dot{u} \quad , \quad \dot{v}_y = -\dot{v} \quad , \quad S_{t,y} = -S_t \quad , \quad \dot{\sigma}_y = -\dot{\sigma}$$

Af (2.3.6) følger det da, at der for omgivelserne også gælder

$$(2.3.12) \quad (1 - \frac{T_0}{T}) \dot{Q}_y - \delta p \dot{V}_y = \frac{d}{dt} A_y = - \frac{d}{dt} A$$

Vi ved fra diskussionen af Carnotprocessen, at $W = (1 - \frac{T_0}{T}) Q$ er det maximale arbejde, der kan udvindes, ved at tage varmemængden Q ved temperaturen T og levere varmemængden $Q - W$ ved T_0 . I tidsrummet Δt til tiden t , hvor $t_j < t < t_{j+1}$, har vi altså øget badet \mathcal{B}_j 's arbejdsevne med $(1 - \frac{T_0}{T}) \dot{Q}_y \Delta t$ m.h.t. et reservoir med temperaturen T_0 .

Ligeledes er $-(p - p_0) \dot{V}_y \Delta t$ tilvæksten i arbejdsevnen af trykreservoir \mathcal{B}_j m.h.t. et reservoir med trykket p_0 . Exergien A_y for omgivelserne er altså ganske simpelt omgivelsernes arbejdsevne og tilvæksten i systemets exergi er tabet af omgivelsernes arbejdsevne. For omgivelserne er exergien A_y en tilstandsfunktion (så længe der kun foregår reversible processer i omgivelserne, hvad vores konstruktion tog sigte på).

Tabet af arbejdsevne kaldes dissipation D , så vi har

$$(2.3.13) \quad D = T_0 \Sigma$$

Denne er kun synonym med en varmeproduktion, når temperaturen T holdes konstant.

Vi kan nu have forskellige begrænsede responsesituationer. Holdes V konstant er $\delta Q = dU$, d.v.s. den indre energi er potential for varmen. Holdes p konstant lig p_0 bliver $\delta Q = dU + p_0 dV = dH_0$, hvor $H_0 = U + p_0 V$.

(Ex-)entalpien H_0 er en tilstandsfunktion og i denne situation desuden potential for varmen. Læg mærke til, at det ikke er sikkert at den sædvanlige entalpi $H = U + pV$ er defineret, da visse frihedsgrader måske ikke er i ligevægt med p_0 og dermed p ikke bestemt (intrinsic).

2.4 Lineær responseteori. Forskydning, strøm og spænding. De 4 responsefunktioner. Indbyrdes relationer. Begrundelse for flere end én r.f.

I responseteorien interesserer man sig for, hvad der kan siges generelt om sammenhængen mellem input $\varphi(t)$ og output $\chi(t)$ for et system.

De variable, der kan komme på tale vil være en forskydning q (såsom elektrisk ladning), som genkendes på at den er ekstensiv[†] og tidsintegralet af strømmen f . f vil skifte fortegn under tidsvending. Den tredje variabel e kaldes spændingen og vil være intensiv. Den skifter ikke fortegn ved tidsvending. Den sidste variabel, impulsen, p , er tidsintegralet af spændingen, men den får vi ikke brug for her.

Produktet $e \cdot f$ af spænding og strøm skal angive en art overført energimængde pr. tid. Eksempelvis vil $\frac{\delta T}{T_0}$ (eller $1 - \frac{T_0}{T}$), δp være spændinger mens \dot{Q} , $-\dot{V}$ er strømme og summen af produkterne af disse energibandsvariable giver den tilførte exergi pr. tid, som vi har set.

I den lineære responseteori antager vi, at for tilstrækkeligt små påvirkninger vil der være en lineær sammenhæng mellem input, φ og output, χ ; men der kan godt være en "after effect", Ændringen $d\varphi(t')$ i φ til tiden t' giver således et bidrag til ændringen $d\chi(t)$ af χ til tiden t , (hvis der er flere porte til systemet, holdes input i de andre konstant) :

[†] Evt. forklædt som en relativ forskydning

$$(2.4.1) \quad d\gamma(t) = R(t, t') d\varphi(t') = R(t-t') d\varphi(t')$$

hvor vi yderligere har antaget at denne ændring kun afhænger af tidsforskellen (tidshomogenitet). Da response må komme efter stimuli må R være 0 for $t < t'$ altså

$$(2.4.2) \quad R(t) = 0, \quad t < 0 \quad (\text{kausalitet})$$

Opsummering af alle bidragene fra $t' = -\infty$ til $t' = t$ giver

$$(2.4.3) \quad \begin{aligned} \gamma(t) &= \int_{-\infty}^t R(t-t') d\varphi(t') = \int_{-\infty}^t R(t-t') \dot{\varphi}(t') dt' \\ &= \int_0^{\infty} R(t'') \dot{\varphi}(t-t'') dt'', \quad (\gamma = R \circ \varphi) \end{aligned}$$

Afhængigt af typen af input/output variable giver vi responsefunktionen R forskellige navne, som det fremgår af nedenstående skema. Dimensionen af R er $\dim(\text{output})/\dim(\text{input})$.

En af responsefunktionerne er nok til at karakterisere systemet, idet de 4 hænger matematisk sammen \uparrow . Når man alligevel ikke blot nøjes med en af dem, er det fordi, det eksperimentelt kan være praktisk at kunne bestemme, hvilke variable (input), der styres og hvilke (output), der måles. I en teori vil det også være forskelligt hvilken r.f., det er mest naturligt at betragte.

\uparrow Dersom impulsen $p = \int_{-\infty}^t e dt$ også er relevant må skemaet udvides med yderligere to responsefunktioner: lethededen, F givet ved $f = F \circ p$ og trægheden, M givet ved $p = M \circ f$

| | | | |
|--|---|---|-----------------------------|
| output δ input φ | forskydning $q(= \int f)$ | strøm f | spænding e |
| forskydning $q(= \int f)$ | | | stivhed G modulus |
| strøm f | | | modstand Z impedans |
| spænding e | krybefunktion J creep compliance | bevægelighed Y admittans mobilitet | |

Den matematiske struktur af sammenhængen mellem responsefunktionerne overskues lettest ved at indføre to matematiske kompositioner.

Ved foldningen $A * B(t)$ af $A(t)$ med $B(t)$ forstås

$$(2.4.4) (A * B)(t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} A(t-t') B(t') dt'$$

Vi må ikke være for restriktive i afgrænsningen af den funktionsklasse, vi beskæftiger os med. Vi kan således ikke kræve $R(t) \rightarrow 0$ for $t \rightarrow \infty$. F.eks. vil et konstant shear stress på en Newtonsk væske give en forskydning $J(t) = t/\eta \rightarrow \infty$ for $t \rightarrow \infty$. En nødvendig betingelse, vi må stille, er at funktionerne går kraftigere mod 0 for $t \rightarrow -\infty$ end de går mod ∞ for $t \rightarrow \infty$. Altså to vilkårlige funktioner fra klassen opfylder $A(-t) B(t) \rightarrow 0$ for $t \rightarrow \infty$. Dette sikrer at integranden $\rightarrow 0$ i begge grænser i (2.4.4). Da vi også ønsker at kunne integrere inden for klassen, må vi hellere stille den tilstrækkelige betingelse:

"Der findes et $\varepsilon > 0$ så $A(t) \rightarrow 0$ som $e^{\varepsilon t}$ (eller hurtigere) for $t \rightarrow -\infty$ samt for vilkårligt lille $\varepsilon' > 0$ vil $A(t) e^{-\varepsilon' t} \rightarrow 0$ for $t \rightarrow \infty$."

For foldningen $*$ eftervises let den associative og kommutative lov samt distributive lov m.h.t. $+$. Responsefunktionerne R er p.g.a. kausaliteten (2.4.2) indeholdt i funktionsklassen. Derimod kan stimuli φ gerne være $\neq 0$ for $t < 0$, men vor førte diskussion kræver, at systemet var uforstyrret i den uendeligt fjerne fortid ($\varphi \sim e^{\varepsilon t}$ for $t \rightarrow -\infty$). Endvidere betyder (2.4.2) at grænserne i (2.4.3) kan føres til $-\infty$, så (2.4.3) kan skrives

$$(2.4.5) \quad \delta = R * \dot{\varphi} = \dot{\varphi} * R$$

Desuden indfører jeg kompositionen "gange" \circ som "foldning med den tidsafledede"

$$(2.4.6) \quad A \circ B = A * \dot{B}$$

så (2.4.3) bliver

$$(2.4.7) \quad \gamma = R \circ \varphi$$

response er lig responsefunktionen "gange" stimuli. Den distributive lov for $*$ m.h.t. $+$ fører direkte til den distributive lov for \circ m.h.t. $+$. Af (2.4.4) følger

$$(2.4.8) \quad (A * B) = \dot{A} * B = A * \dot{B}$$

og denne relation betyder, at også den associative og kommutative lov kan overføres til \circ . Enheden E for \circ er Heavisidefunktionen

$$(2.4.9) \quad E(t) = \begin{cases} 0 & \text{for } t < 0 \\ 1 & \text{for } t > 0 \end{cases}$$

mens enheden for $*$ er dens afledede, deltafunktionen $\delta(t)$. Dette ser vi ud fra betingelsen

$$(2.4.10) \quad A \circ E = A \Leftrightarrow A * \dot{E} = A \Leftrightarrow \\ A(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \dot{E}(t-t') A(t') dt' = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-t') A(t') dt'$$

Heavisidefunktionen er dimensionsløs, mens deltafunktionen har den reciproke dimension af sit argument ($\delta(t) dt$ skal være dimensionsløs).

Matematisk set er funktionsklassen med $*$ hhv. \circ kommutative algebraer med ét-elementer. Det betyder bare at erstattes sædvanlig punktvis multiplikation blandt funktioner med $*$ hhv. \circ , samt ét-elementet -1 for alle t - med Heavisidefunktionen hhv. deltafunktionen, så vil den algebraiske opførelse være uændret. Måske er de også Banachalgebraer, men der er problemer med normen idet vi ikke kunne kræve $R \rightarrow 0$ for $t \rightarrow \infty$, endside $\int_{-\infty}^{\infty} |R| < \infty$.

Med $\int \varphi$ betegnes $\int_{-\infty}^t \varphi(t') dt'$. Man overbeviser sig om

$$(2.4.11) \quad \int (A \circ B) = (\int A) \circ B = A \circ (\int B)$$

Sammenhænge mellem responsefunktionerne findes nu let.

Ifølge skemaet er $f = Y \circ e$ og $q = J \circ e$ og dermed

$$q = \int f = \int (Y \circ e) = (\int Y) \circ e, \text{ altså } J = \int Y$$

eller

$$(2.4.12) \quad J(t) = \int_{-\infty}^t Y(t') dt' = \int_0^t Y(t') dt'$$

Ligeledes er $e = Z \circ f$ og $e = G \circ q = G \circ \int f$
 $= (\int G) \circ f$ altså $Z = \int G$

$$(2.4.13) \quad Z(t) = \int_0^t G(t') dt'$$

Endelig er $e = Z \circ f = Z \circ Y \circ e$ d.v.s. $Z \circ Y = E$

$$(2.4.14) \quad \int_0^t Z(t-t') \dot{Y}(t') dt' = E(t)$$

Invertering kræver således løsning af en Volterra integralligning.

2.5 Tidsbilledet, Frekvensbilledet. Fouriertransformation. Laplacetransformation.
Kramers - Kronig relationer

Lad stimuli være en Heaviside funktion (stepfunktion), til tiden $t = 0$: (fig. 2.5.1)

$$(2.5.1) \quad \varphi(t) = \varphi_0 E(t) \quad , \quad \dot{\varphi}(t) = \varphi_0 \delta(t)$$

Da er

$$(2.5.2) \quad \gamma(t) = \int_0^{\infty} R(t') \varphi_0 \delta(t-t') dt' = \varphi_0 R(t)$$

Responsefunktionen $R(t)$ er simpelthen svaret $\gamma(t)$ på et enhedsstep i stimuli til tiden $t = 0$ og kan simpelt måles ved den slags forsøg.

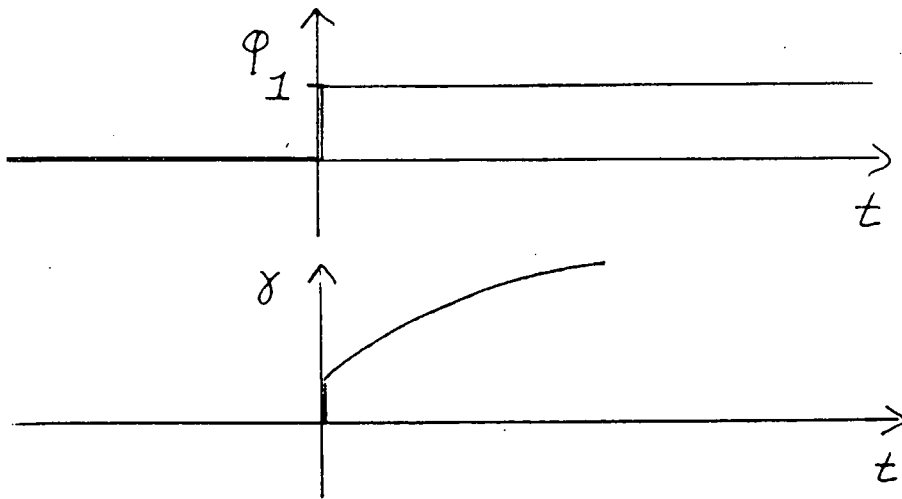


fig 2.5.1

Formel (2.4.3) udtrykker at output er givet ved at folde den tidsafledede af input med responsefunktionen. Da foldning overgår til produkt, differentiation til multiplikation med $(-i\omega)$ og integration til division med $(-i\omega)$ ved Fouriertransformation vil diskussionen ofte være lettere i frekvensbilledet. Betragt derfor et periodisk input $\text{Re}\{\varphi(t)\} = \text{Re}\{\varphi_\omega e^{-i\omega t}\}$

Da ligningerne er lineære kan vi gerne regne med det komplekse input og tage realdel til sidst. Vi får

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \int_0^{\infty} R(t') (-i\omega) \varphi_{\omega} e^{-i\omega(t-t')} dt' \\ &= (-i\omega) \varphi_{\omega} e^{-i\omega t} \int_0^{\infty} R(t') e^{i\omega t'} dt' \end{aligned}$$

Skriver vi $\gamma(t) = \gamma_{\omega} e^{-i\omega t}$, ser vi

$$(2.5.3) \quad \gamma_{\omega} = \hat{R}(\omega) \varphi_{\omega} \quad , \text{ hvor}$$

$$(2.5.4) \quad \hat{R}(\omega) = (-i\omega) \mathcal{F}\{R(t), \omega\}$$

$\mathcal{F}\{R(t), \omega\}$ er den Fouriertransformerede af $R(t)$

$$(2.5.5) \quad \mathcal{F}\{R(t), \omega\} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} R(t) e^{i\omega t} dt$$

Her kunne nedre grænse føres til $t = -\infty$, som normalt i en Fouriertransformation p.g.a. (2.4.2)

$\hat{R}(\omega)$ vil vi kalde frekvensresponsefunktionen hørende til tidsresponsefunktionen $R(t)$. Læg mærke til, at der udover Fouriertransformation skal ganges med $(-i\omega)$. Dette gøres for at den transformerede tidsfunktion bliver den funktion, som man naturligt ville måle og definere ved (2.5.3) i et forsøg. $\hat{R}(\omega)$ har således samme dimension som $R(t)$ og grænseopførslerne $\hat{R}(\omega)$ for $\omega \rightarrow 0$ eller ∞ vil svare til henholdsvis $R(t)$ for $t \rightarrow \infty$ eller $t \rightarrow 0$

Ifølge Fouriers inversionsteorem må omvendt

$$(2.5.6) \quad R(t) = \mathcal{F}^{-1}\left\{\frac{\hat{R}(\omega)}{-i\omega}, t\right\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{R}(\omega)}{-i\omega} e^{-i\omega t} d\omega.$$

skrives $\hat{R}(\omega) = |\hat{R}(\omega)| e^{i\theta_{\omega}}$ bliver $\gamma(t) = |\hat{R}(\omega)| \varphi_{\omega} e^{-i(\omega t - \theta_{\omega})}$ så θ_{ω} angiver hvor mange radianer $\gamma(t)$ er fasedrejet bagud i forhold til $\varphi(t)$, mens $|\hat{R}(\omega)|$ angiver amplitudeforholdet $|\gamma_{\omega}|/|\varphi_{\omega}|$

Endvidere gælder for reelle ω ($R(t)$ er reel)
 (2.5.7) $\hat{R}(-\omega) = \hat{R}^*(\omega)$

Kausaliteten (2.4.2) betyder, at Fouriertransformationen kan analytisk udvides til at gælde for komplekse frekvenser $\omega = \omega' + i\omega''$ i øvre halvplan $\omega'' > 0$, thi faktoren $e^{-\omega''t}$ betyder at integranden går mod 0 for $t > 0$ mens denne faktor ikke skaber problemer for $t < 0$ fordi $R(t) = 0$ her. $\hat{R}(\omega)$ har således ingen poler i øvre halvplan; mens dens udvidelse til nedre halvplan (som ikke kan angives ved (2.5.4,5)) vil have det.

Det vil også være praktisk at indføre Laplacefrekvensen $s = -i\omega = \omega'' - i\omega'$ samt definere s -frekvensresponsefunktionen $\tilde{R}(s)$

$$(2.5.8) \quad \tilde{R}(s) \equiv \hat{R}(\omega) = s \int_0^{\infty} R(t) e^{-st} dt, \text{ altså}$$

$$(2.5.9) \quad \tilde{R}(s) = s \mathcal{L} \{ R(t), s \}$$

s gange den Laplacetransformerede af $R(t)$.

Den slagkraftige matematiske teori for komplekse funktioner betyder at man kan udlede en række relationer responsefunktionen må opfylde. To vigtige er de såkaldte Kramers-Kronig relationer [2.5.1 s 384], [2.5.2, s 256]

der udtrykker imaginærdelen ved realdelen og vice versa. Disse bygger på analyticiteten i øvre halvplan, der igen var betinget af kausaliteten og lyder, at dersom $\hat{R}(\omega) \rightarrow R_\infty$ for $\omega \rightarrow \infty$, samt hvis der er en simpel pol i 0 $\hat{R}(\omega) \rightarrow \frac{A}{-i\omega}$ for $\omega \rightarrow 0$ så vil

$$(2.5.10) \quad \text{Im } \hat{R}(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re } \hat{R}(\xi) - R_\infty}{\xi - \omega} d\xi + \frac{A}{\omega}$$

$$(2.5.11) \quad \text{Re } \hat{R}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im } \hat{R}(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

P'et står for principalværdien af integralet, dvs., at vi nær integrandens singularitet i ω (og 0) skal beregne integralet som

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \left\{ \int_{-\infty}^{\omega-\rho} + \int_{\omega+\rho}^{\infty} \right\}$$

det første tilfælde og $\lim_{\rho \rightarrow 0} \left\{ \int_{-\infty}^{\rho} + \int_{\rho}^{\omega-\rho} + \int_{\omega+\rho}^{\infty} \right\}$ i det andet

I frekvensbilledet bliver sammenhængene mellem responsefunktionerne meget simple

$$(2.5.12) \quad \tilde{J} = \frac{1}{\tilde{G}}, \quad \tilde{Y} = \frac{1}{\tilde{Z}}, \quad \tilde{J} = \frac{1}{s} \tilde{Y}, \quad \tilde{G} = s \tilde{Z}$$

† Tænk på DC-ledningsevne i elektrisk tilfælde

2.6 Tolkning af imaginærdelen af varmfylden. Dissipation.

Sædvanligvis er imaginærdelen af den generaliserede susceptibilitet, α (= krybefunktionen \mathcal{J}) proportional med middeldissipationen over en periode. Ved dissipationen tænkes normalt på den varme, der dannes. Således skriver Landau og Lifshitz [2.5.1, s. 386]:

"The change in state of the body as a result of the "force" f , is accompanied by absorption (dissipation) of energy, the source of this energy is the external interaction, and after absorption in the body it is converted into heat. This dissipation also can be expressed in terms of the quantity α ."

Det er i og for sig rigtigt, men blot ikke generelt. Grunden er, at man normalt ikke tænker på termiske perturbationer, men kun på perturbationer, der kan behandles ved at tilføje leddet $\hat{V} = -\hat{q} e(t)$ (\hat{q} er den kvantemekaniske operator hørende til q) til systemets Hamilton funktion.[†] Der er imidlertid intet i den termodynamiske behandling, vi har givet, der kræver en sådan antagelse. Som vi har set, skal dissipation udvides til at betyde tab af arbejdsevne, mens energifunktionen ikke skal være den indre energi men exergien.

Lad os beregne dissipationen for systemet i fig. 2.3.1 i to tilfælde.

A. Holdes temperaturen konstant vil den responsefunktion, vi måler i $(\delta p, -\dot{v})$ -porten være den isoterme kompressibilitet $V_0 \kappa_T(\omega)$. (2.3.6) og (2.3.11) giver os nu (efter indsvingning)

$$(2.6.1) \quad T_0 \Sigma = \oint \delta p \cdot (-\dot{v})$$

Da vi nu beregner et produkt skal vi til at regne med de virkelige reelle størrelser

[†] Kubo 2.6.1 har dog diskuteret termiske perturbationer.

$$(2.6.2) \quad \delta p(t) = \operatorname{Re}(\delta p_{\omega} e^{-i\omega t}) = \frac{1}{2}(\delta p_{\omega} e^{-i\omega t} + \delta p_{\omega}^* e^{+i\omega t})$$

giver responset

$$(2.6.3) \quad -\delta v = \frac{1}{2} (V_0 \chi_T(\omega) \delta p_{\omega} e^{-i\omega t} + V_0 \chi_T(-\omega) \delta p_{\omega} e^{+i\omega t})$$

⇓

$$(2.6.4) \quad -\dot{v} = \frac{1}{2} V_0 \delta p_{\omega} (\chi_T(\omega)(-i\omega) e^{-i\omega t} + \chi_T^*(\omega) i\omega e^{+i\omega t})$$

Da $\oint e^{\pm i2\omega t} = 0$ og $\oint 1 dt = \frac{2\pi}{\omega}$ fås blot

$$(2.6.5) \quad T_0 \dot{\Sigma} = -i2\pi |\delta p_{\omega}|^2 V_0 \frac{1}{4} (\chi_T(\omega) - \chi_T^*(\omega))$$

⇓

$$(2.6.6) \quad T_0 \dot{\Sigma}/t_s = \frac{1}{2} |\delta p_{\omega}|^2 V_0 \operatorname{Im}(\chi_T(\omega)), \text{ hvor } t_s = \frac{2\pi}{\omega}$$

Da temperaturen i dette tilfælde er konstant er entropien $\dot{\Sigma}$ blot ført bort med varmen $\dot{Q} = T_0 \dot{\Sigma}$ og det sædvanlige resultat fremkommer [2.5.1 ligning 125.11]

$$\dot{Q}/t_s = \frac{1}{2} \omega |\delta p_{\omega}|^2 V_0 \operatorname{Im}(\chi_T(\omega))$$

B. I tilfældet hvor p holdes konstant bliver responsefunktionen i $(\frac{\delta T}{T_0}, \dot{Q})$ -porten $T_0 c_p(\omega)$ og nu giver en tilsvarende udregning

$$(2.7) \quad T_0 \dot{\Sigma} = \pi \left| \frac{\delta T_{\omega}}{T_0} \right|^2 T_0 \operatorname{Im}(c_p(\omega)) \uparrow$$

og nu kan vi kun tale om entropiproduktionen, thi der er naturligvis ikke tale om nogen varmeproduktion over en periode, da den samlede varmetilførsel til systemet over en periode er 0. Formuleringen med entropiproduktionen er derfor mere generel. Entropien er tilført det ydre system. Efter en periode er dets arbejdsevne aftaget med $T_0 \dot{\Sigma}$.

† Dette resultat er også fundet af Jeppe Dyre [2.6.3] og N.O. Birge, S.R. Nagel [2.6.4]

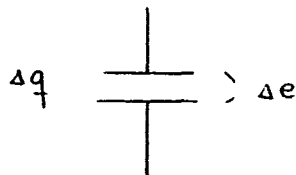
En af de få, der teoretisk har diskuteret frekvensafhængig varmfylde er E.J.Donth [2.6.2, s. 122]. I lyset af ovenstående kan vi nu tilbagevise hans påstand:

" Gewöhnlich wird der imaginärteil von susceptibilitäten mit einer Dissipation..,in Verbindung gebracht. Das trifft aber auf die Entropienachgiebigkeit nicht zu: --- hat primär nichts mit einem Energieumsatz zu tun. Eine Dissipation wird nur dann beobachtet, wenn die Störung mit einer Energieform höherer Qualität als Wärme verbunden ist, z.B. Volumenarbeit. Das ist für eine Temperaturstörung nicht der Fall, die damit verbundene Energieform ist bereits die Wärme selbst".

2.7 Analoge modeller. Simple elementer. Kapacitet C. Modstand R. Relaxationtidsspektrum. Retardationstidsspektrum. Ikke entydighed af opløsning.

Den lineære responsteori er formuleret som en abstrakt ramme, der kan anvendes på alle mulige systemer, når først de to konjugerede variable, strøm og spænding og deres produkt, energioverførslen pr. tid er blevet identificeret. Elektriske netværk er ét eksempel på et sådant system. Det betyder imidlertid, at man kan lave en elektrisk analog model af det aktuelle system. Denne analogi vil vi gøre kraftigt brug af, idet vi vil tegne elektriske ækvivalentdiagrammer til beskrivelse af systemets opførsel. Hvis man er fortrolig med elektriske kredsløb vil en sådan oversættelse ofte gøre, at man hurtigere og klarere kan opstille og forkaste modeller for systemet samt afgøre, hvordan systemet vil opføre sig i forskellige responsesituationer. Den visualisering af ligningerne som ækvivalentdiagrammet giver, finder jeg er nyttig for tanken. En række ideale elementer til netværksopbygningen kan defineres. Vi introducerer to:

Kapacitet C



En kapacitet er et element, der har en krybefunktion, der er konstant i tiden, $J(t) = C$ ($\hat{J}(\omega) = C$). For dette element er der altså proportionalitet mellem ladning og spænding $\Delta q = C \Delta e$.

Ved overgang fra 1 til 2 oplagrer elementet energien (exergien) $\frac{1}{2} C (e_2^2 - e_1^2) = \frac{1}{2} \frac{1}{C} (q_2^2 - q_1^2)$, uden dissipation.

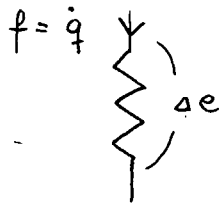
I det termiske tilfælde er da $\Delta Q = C \Delta (1 - \frac{T_0}{T}) \approx C \frac{\Delta T}{T_0}$,

Bemærk at P.V.Christiansen [2.3.2] har udviklet et mere generelt tegnsprog, energibandsformalismen, der kan behandle mere komplekse systemer end elektriske netværk kan.

hvor $C' = \frac{C}{T_0}$ er det

vi normalt forstår ved varmeyfælde. Den tilførte exergi bliver $\frac{1}{2} C \left(\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right)^2 - \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right)^2 \right) \approx C' \frac{T_2 - T_1}{T_0} = C' \Delta T$ d.v.s. simpelthen den oplagrede varmemængde.

Modstand R.



En modstand er et element, der har en impedansfunktion, der er konstant i tiden $Z(t) = R$
 $Z = R$. For dette element er der altså proportionalitet mellem strøm og spænding $ae = R f$.

Elementet kan ikke lagre exergien, men dissiperer den.

Dissipationen pr. tid er $\frac{(\Delta e)^2}{R} = f^2 R$.

I det termiske tilfælde er da

$$R \dot{Q} = \left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) - \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \approx \frac{\Delta T}{T_0} \quad \text{eller} \quad \Delta T = R' \dot{Q}$$

hvor $R' = R T_0$ er det vi normalt forstår ved

varmemodstand. For en varmemodstand er entropiproduktionen pr. tid

$$\sigma = (\text{entropi ud} - \text{entropi ind}) \text{ pr. tid} = \frac{\dot{Q}}{T_2} - \frac{\dot{Q}}{T_1} = \frac{1}{T_0} \left(\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) - \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \right) \dot{Q} = \frac{1}{T_0} \Delta e f$$

eller dissipationen pr. tid

$$\frac{d}{dt} D = T_0 \frac{d}{dt} \sigma = T_0 \sigma = (\Delta e) f = \frac{(\Delta e)^2}{R} = f^2 R$$

hvilket er Joules lov i generaliseret form.

Kapaciteten vil levere exergien tilbage ved en tidsvending, medens modstanden vil dissipere det samme før og efter tidsvendingen.

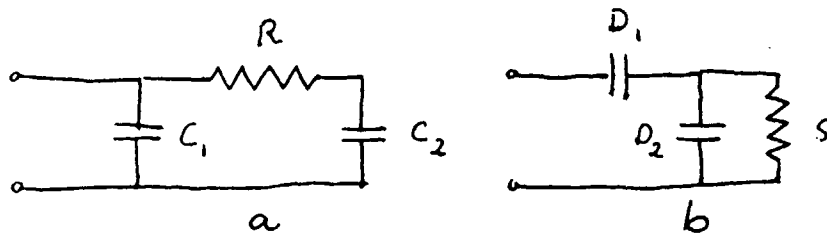
Analogien ses opsummeret i skemaet side 2.7.3.

Vi kan nu opbygge systemet v.h.a. disse og evt. andre elementer. Et tilsvarende tegnsystem, der ofte benyttes til beskrivelse af stoffers viskoelastiske egenskaber, er rheologien, hvor byggestenene er fjedre og (friktions) stempler. Det skal nævnes, at en sådan opløsning ikke er entydig. F.eks. kan man overbevise sig om, at de to modeller i fig. 2.7.1 har samme responsefunktion \uparrow

\uparrow For oversættelse til rheologisk model se fodnote side 1.2.11 og 1.2.14.

| | generelt | elektrisk | termisk tilnærmelse: $\frac{\delta T}{T_0} \ll 1$ |
|---|---|---|---|
| spænding | e | v | $\frac{\delta T}{T_0} = \frac{T - T_0}{T_0}$ |
| forskydning | q | Q | Q |
| strøm | $f = \dot{q}$ | I | \dot{Q} |
| tilført exergi (= arbejdssevne) pr. tid | $\frac{d}{dt} A = e \cdot f$ | $\frac{d}{dt} E = v \cdot I$ | $\frac{d}{dt} A = \dot{Q} \frac{\delta T}{T_0}$ |
| kapacitet | $C = \frac{\Delta q}{\Delta e}$ | $C = \frac{\Delta Q}{\Delta v}$ | $C = \frac{C}{T_0} = \frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1}$ |
| oplagret exergi | $A = \frac{1}{2} C (e_2^2 - e_1^2)$ | $E = \frac{1}{2} C (v_2^2 - v_1^2)$ | $A = Q_2 - Q_1 = C(T_2 - T_1)$ |
| modstand | $R = \frac{\Delta e}{\dot{q}}$ | $R = \frac{\Delta v}{I}$ | $R = R T_0 = \frac{T_2 - T_1}{\dot{Q}}$ |
| dissipation (= tabt arbejdssevne) pr. tid | $\frac{d}{dt} D = R f^2 = \frac{(\Delta e)^2}{P}$ | $P = R I^2 = \frac{(\Delta v)^2}{R}$ Joulesk varme | $\frac{d}{dt} D = \frac{R}{T_0} \dot{Q}^2 = \frac{1}{R T_0} (T_2 - T_1)^2$ tabt arbejdssevne, ikke varmeproduktion |

Fig. 2.7.1



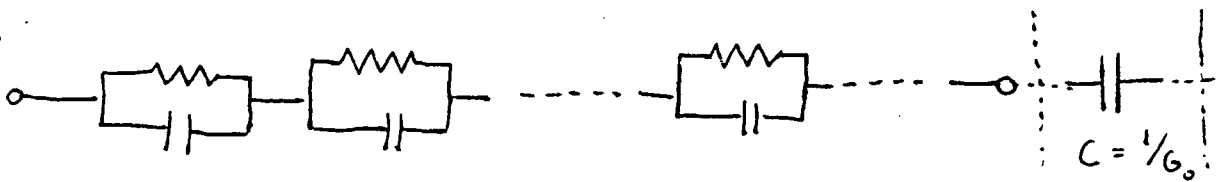
$$S = R \left(\frac{C_2}{C_1 + C_2} \right)^2$$

$$D_1 = C_1 + C_2$$

$$D_2 = \frac{C_1}{C_2} (C_1 + C_2)$$

Ofte opløses stivhedsfunktionen G på en serieforbindelse af forskellige RC-led (fig. 2.7.2) og fordelingen af RC-led kaldes relaxationstidsspektret, $H(\tau)$ [1.2.6]

Fig. 2.7.2



Man sætter $G(t) = G_0 + (G_\infty - G_0) G_N(t)$, hvor G_∞ er den instantane modulus. G_0 er langtidsgrænsen, og den normaliserede relaxationsdel af G bliver

$$G_N(t) = \int_0^\infty H(\tau) e^{-t/\tau} d\tau$$

Det er vist i App 2.1, at relaxationsspektret er givet ved $\frac{1}{\pi\tau}$ gange imaginærdelen af frekvensresponsefunktionen på den negative imaginære frekvensakse

$$H(\tau) = \frac{1}{\pi\tau} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \text{Im } \hat{G}_N(\omega = -i/\tau - \delta)$$

Ligeledes opløses krybefunktionen på en parallelforbinding af RC-led (fig. 2.7.3), og fordelingen af RC-led kaldes retardationstidsspektret $\angle(\tau)$.

Skal man modellere eksempelvis shearviskositet, er man dog nødt til først at fratække det instantane creep og langtidsviskositeten. På fig. 2.7.4 er skitseret et typisk forløb af shearkrybefunktionen

Fig. 2.7.3

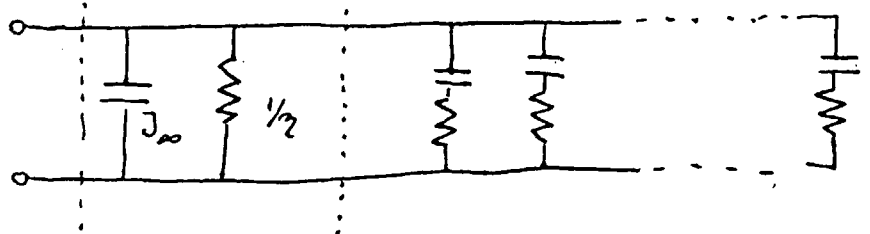
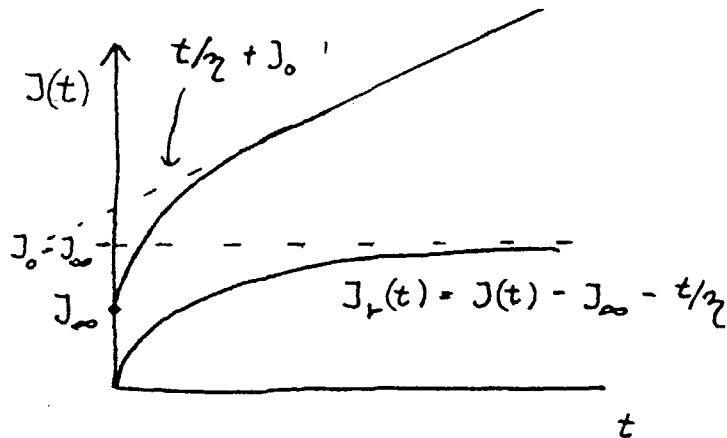


Fig. 2.7.4.



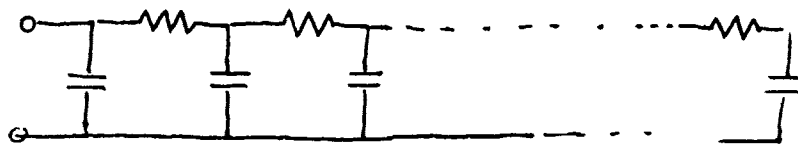
Da bliver $J(t) = J_\infty + t/\tau + (J_0 - J_\infty) J_N(t)$ med
 $J_N(t) = \int_0^\infty \zeta(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d\tau$. Da $\int_0^\infty \zeta(\tau) d\tau = 1$
 er $1 - J_N(t) = \int_0^\infty \zeta(\tau) e^{-t/\tau} d\tau$.

Dermed kan $\zeta(\tau)$ bestemmes som $H(\tau)$ før.

Læg mærke til at man i begge tilfælde modellerer systemet med uafhængige enkelttids-relaxationsprocesser. I det første tilfælde har alle delsystemerne samme strøminput. I det andet har alle samme spændingsinput.

Selv om en sådan opløsning formelt altid kan foretages evt. efter fratrækning af visse elementer, er det langt fra sikkert, at disse modeller har noget som helst at gøre med, hvad der virkeligt foregår. Dersom relaxationsprocesserne er betingede processer, som f.eks. en diffusionskæde (fig. 2.7.5) er det, vil en for indgående diskussion og sammenligning af relaxationstidsspektre for forskellige egenskaber og stoffer snarere føre på vildspor end afdække mekanismerne.

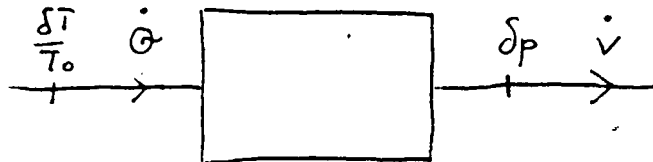
Fig. 2.7.5



Kvantitative sammenligninger af middelrelaxationstider beregnet ud fra sådanne fordelinger er det derfor svært at fæste lid til [1.2.5]

2.8 Symmetri af responsematricen (Onsager).
Curie- Prigogine princippet.

Betragt igen den kombinerede responsesituation
Fig. 2.8.1



Den lineære sammenhæng mellem input og output er

$$(2.8.1) \quad \begin{pmatrix} \frac{\delta T}{T_0} \\ \dot{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{Q} \\ \delta p \end{pmatrix}$$

H_{11} er impedansfunktionen hørende til varmfylden ved konstant tryk, mens H_{22} er minus admittansfunktionen hørende til den adiabatisk kompressibilitet. Det kan vises, at Onsager relationen

$$(2.8.2) \quad H_{12} = H_{21}$$

gælder, ved at opbygge systemet af energibåndselementer [2.8.1] eller mere traditionelt [2.3.1]

Man kunne have taget andre deformationer af stoffet i betragtning end blot kompression, nemlig shear (formændring). Imidlertid er det kun kompression, der kan beskrives skalært mens sheardeformation kræver tensorer. Ifølge Curie- Prigogine princippet[†] forventes fænomener af forskellig tensoriel karakter ikke at blande i lineær irreversibel termodynamik. Derfor har jeg valgt kun at se på kompression og varmeresponse.

[†] [2.8.2]

3. Overføringsmatricen for den én-dimensionale varmeleder

Vi vil ofte i det følgende få brug for at kende løsningen til varmediffusionsligningen

$$(3.1) \quad \frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

med forskellige randbetingelser og i forskellige grænsetilfælde. I dette kapitel skal vi løse problemet generelt v.h.a. den såkaldte overføringsmatrix. Metoden muliggør også en behandling af varmetransportproblemet, når både varmekapacitet og varmeledningsevne er frekvensafhængige, hvor diffusionen ikke gives ved den simple (3.1).

Vi ser på én-dimensionel varmetransport gennem en varmeleder af længden l [dimension: m], specifik varmeledningsevne λ [$\frac{J}{m \cdot K \cdot s}$], specifik varmekapacitet c_p [$\frac{J}{K \cdot kg}$], massefylde ρ [$\frac{kg}{m^3}$] og dermed varmediffusivitet $D = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ [$\frac{m^2}{s}$]

Kun én tidslig Fourierkomponent betragtes. ($e^{-i\omega t}$)

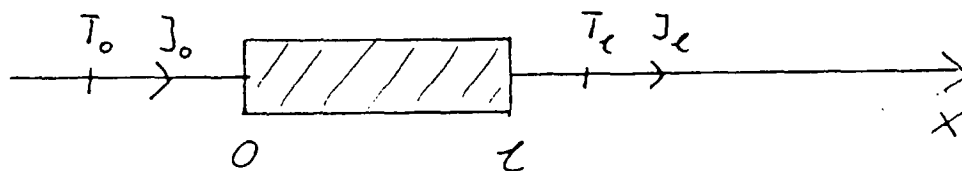
Ved randen $x=0$ er temperaturen $T(0,t) = T_0 e^{-i\omega t}$ og varmestrømmen $J(0,t) = J_0 e^{-i\omega t}$ mens tilsvarende ved $x=l$, $T(l,t) = T_l e^{-i\omega t}$ og $J(l,t) = J_l e^{-i\omega t}$. T_0 , J_0 , T_l , J_l tillades komplekse for ikke at fastlægge faseforholdene på forhånd.

Randbetingelserne gives ved at specificere to af de fire T_0 , J_0 , T_l , J_l eller to linearkombinationer deraf.

Der er ingen begyndelsesbetingelse, men til gengæld krav om stationaritet (\mathcal{J} : indsvingningsfænomener op-hørt)

Situationen kan skildres som på fig.3.1 .

fig.3.1



Pilen angiver i hvilken retning strømmen skal regnes positiv.

Varmediffusionsligningens forældre er

$$(3.2) \text{ Fouriers lov } j_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$(3.3) \text{ Kontinuitetsligningen } \left(\frac{\partial \rho a}{\partial t} = \right) c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial j_x}{\partial x}$$

idet (3.1) fås ved indsættelse af (3.2) i (3.3). ρa er varmemængdetætheden og j_x er varmestrømtætheden. Bemærk at T efter valg kan betyde temperaturen selv eller dens afvigelse fra en konstant referencetemperatur T_r . Vi vælger det sidste. (3.2) og (3.3) omskrives

$$(3.4) \begin{cases} -\frac{1}{\lambda} dx j_x = d_x T \\ -c_p \rho dx \frac{\partial T}{\partial t} = d_x j_x \end{cases} \quad \uparrow$$

Nu udskilles tidsvariationen. Sæt $T := T e^{-i\omega t}$ og $j_x := j_x e^{-i\omega t}$

$$(3.5) \begin{cases} -Z dx j = d_x T \\ -Y dx T = d_x j \end{cases}$$

$$\uparrow d_x T = T(x+dx) - T(x) \quad \text{for fastholdt } t$$

hvor

$$Z = \frac{1}{\lambda A} \text{ er varmemodstanden pr. længdeenhed } \left[\frac{K}{J/m} \right]$$

$$Y = -i\omega c_p \rho A = -i\omega C \text{ er } (-i\omega) \text{ gange varmekapaciteteten } C \text{ pr. længdeenhed } \left[\frac{J}{K/m} \right]$$

$$J = j_0 A \text{ er varmestrømmen } [J/s] \text{ gennem tværsnitsarealet } A [m^2]$$

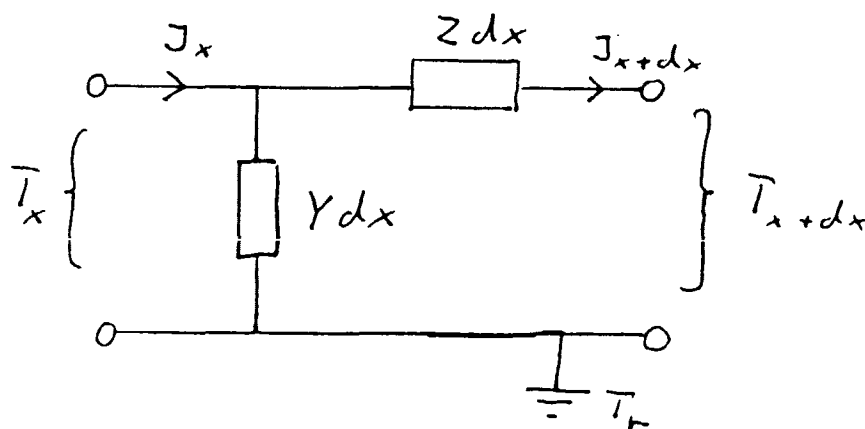
Endvidere er den fælles faktor $e^{-i\omega t}$ forkortet bort.

Vi har altså

$$(3.5a) \quad \begin{cases} \bar{T}_{x+dx} \\ J_{x+dx} \end{cases} = \begin{pmatrix} 1 & -Zdx \\ -Ydx & 1 \end{pmatrix} \begin{cases} \bar{T}_x \\ J_x \end{cases}$$

Dette ligningssystem beskriver også det analoge elektriske netværk på fig. 3.2 i grænsen, hvor $|Y/Z|(dx)^2 \ll 1$

fig. 3.2



Det lagrende element har admittansfunktionen $Y = (-i\omega)C$ og det transporterende har impedansfunktionen Z (NB: $Z \neq \frac{1}{Y}$). T_r er potentialet på jord.

Påstanden følger af, at et lineært netværk vil have en lineær relation mellem input og output, og koefficienterne i denne relation bestemmes ved at sætte

- 1) $\bar{T}_x = 0$. Der løber da ingen strøm gennem Ydx ,
 så $J_x = J_{x+dx}$ og $T_{x+dx} = -Zdx J_x$
- 2) $J_x = 0$. Der løber da samme strøm gennem Ydx og Zdx
 så $J_{x+dx} = -Ydx \bar{T}_x$ og $T_{x+dx} = \frac{Zdx + Ydx}{Ydx} \bar{T}_x =$
 $(1 + ZY(dx)^2) \bar{T}_x \approx \bar{T}_x$

Vi kan definere en karakteristisk tid (varmediffusionstiden) hørende til længden l .

$$(3.6) \quad \tau_D(l) \equiv \frac{l^2}{D} = l^2 RC' = R_{tot}(l) C_{tot}(l)$$

Betingelsen $|Y| |Z| (dx)^2 \ll 1$ for at netværket modellerer ligningerne er da

$$(3.7) \quad \omega \ll \frac{1}{\tau_D(dx)} = \left(\frac{l}{dx}\right)^2 \frac{1}{\tau_D(l)}$$

Fremover vil vi benytte sprogbrugen, at vi er ude af diffusionsområdet, dersom $\omega \tau_D \ll 1$.

Vi vil nu tillade, at både varmekapaciteten C og varmeledningsevnen $\frac{1}{Z}$ er frekvensafhængige (og dermed komplekse).

Iteration af (3.5a) fra $x=0$ til l viser os, at stofegenskaberne Z og Y bestemmer en lineær relation

$$(3.8) \quad \begin{pmatrix} \bar{T}_l \\ J_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{T}_0 \\ J_0 \end{pmatrix} = \underline{\underline{A}} \begin{pmatrix} \bar{T}_0 \\ J_0 \end{pmatrix}$$

$\underline{\underline{A}}(l)$ kaldes overføringsmatricen, og det er denne, vi ønsker at finde.

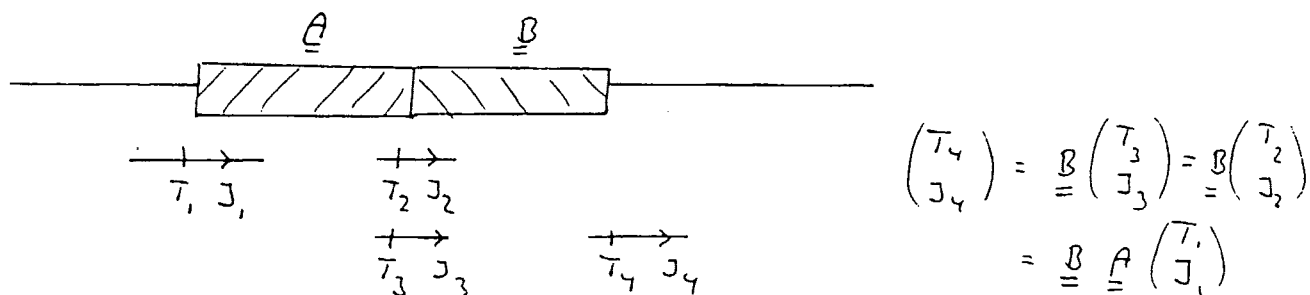
Der er to formål med at introducere overføringsmatricen.

- 1) For det første ønsker vi en responsefunktion (matrix), som ikke er knyttet til en bestemt responsesituation. Den skal altså være uafhængig af randbetingel-

serne og alene afspejle stofegenskaberne. Uanset hvilke randbetingelser, vi kan finde på ud af T_0, J_0, T_1, J_1 eller linearkombinationer deraf vil (3.8) give os de to sidste relationer til en fuldstændig bestemmelse af temperatur- og strømvariationen.

2) For det andet vil den fysiske sammensætning af to varmeledere matematisk svare til at gange overføringsmatrixerne sammen, idet de variable, der er output for det første system, bliver input i det næste. Se fig.3.3

fig3.3



Dersom de to varmeledere er lavet af det samme materiale, må der gælde

$$(3.9) \quad \underline{A}(\tau_1 + \tau_2) = \underline{A}(\tau_1) \underline{A}(\tau_2)$$

Overføringsmatrixen er udelukkende givet ved sin funktionalligning (3.9) samt differentielle form (3.5a)

$$(3.5a) \quad \underline{A}(d\tau) = \begin{pmatrix} 1 & -Z d\tau \\ -Y d\tau & 1 \end{pmatrix} = \underline{E} + \underline{D} d\tau$$

$$\text{hvor} \quad \underline{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \underline{D} = \begin{pmatrix} 0 & -Z \\ -Y & 0 \end{pmatrix}$$

Thi differentieres \underline{A} fås

$$(3.10) \quad \frac{\partial \underline{A}}{\partial t} \equiv \frac{\underline{A}(t+d\tau) - \underline{A}(t)}{d\tau} = \frac{\underline{A}(t)\underline{A}(d\tau) - \underline{A}(t)}{d\tau}$$

$$= \underline{A}(t) \frac{\underline{A}(d\tau) - \underline{E}}{d\tau} = \underline{A}(t) \underline{D}$$

Vi har da et sædvanligt differentialligningssystem i en variabel

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_{11}}{\partial t} &= -Y A_{12} \\ \frac{\partial A_{12}}{\partial t} &= -Z A_{11} \\ (3.10a) \quad \frac{\partial A_{21}}{\partial t} &= -Y A_{22} \\ \frac{\partial A_{22}}{\partial t} &= -Z A_{21} \end{aligned}$$

som har en entydig løsning, idet vi kender initialbetingelsen $\underline{A}(0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ altså $A_{11}(0) = 1, A_{12}(0) = 0, A_{21}(0) = 0, A_{22}(0) = 1$.

Differentieres ligningerne én gang ses for alle i, j

$$(3.11) \quad \frac{\partial^2 A_{ij}}{\partial t^2} = YZ A_{ij} = -(\sqrt{-YZ})^2 A_{ij} \quad \uparrow$$

hvilket har den generelle løsning

$$(3.12) \quad A_{ij}(t) = c_{ij} \cos(\sqrt{-YZ} t) + s_{ij} \sin(\sqrt{-YZ} t) \quad \uparrow$$

† Jeg har valgt denne form med de komplekse cosinus og sinus i stedet for direkte eksponentialfunktionen $e^{\pm \sqrt{-YZ} t}$, for at lette diskussionen af initialbetingelsen.

Iøvrigt, dersom R, C er reelle bliver (3.11) blot den sædvanlige diffusionsligning, idet $YZ = -i\omega CR = -i\omega D$.

Da $A_{12}(0)=0$, $A_{21}(0)=0$ må $c_{12}=0$, $c_{21}=0$ og da $A_{11}(0)=1$, $A_{22}(0)=1$ må $c_{11}=1$, $c_{22}=1$ men da bliver

$$A_{11}(t) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial A_{12}}{\partial t} = -\frac{1}{Z} \sqrt{-YZ} s_{12} \cos(\sqrt{-YZ} t)$$

$$A_{22}(t) = -\frac{1}{Y} \frac{\partial A_{21}}{\partial t} = -\frac{1}{Y} \sqrt{-YZ} s_{21} \cos(\sqrt{-YZ} t)$$

Heraf aflæses $s_{11}=0$, $s_{22}=0$ og

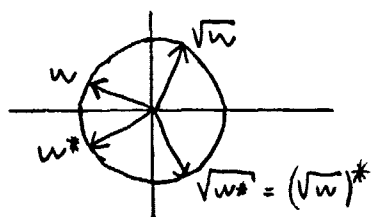
$$1 = c_{11} = -\frac{1}{Z} \sqrt{-YZ} s_{12}, \quad 1 = c_{22} = -\frac{1}{Y} \sqrt{-YZ} s_{21}$$

Dermed er alle de arbitrære konstanter bestemt og

$$(3.13) \quad \underline{A}(t) = \begin{pmatrix} \cos(\sqrt{-YZ} t) & -\frac{Z}{\sqrt{-YZ}} \sin(\sqrt{-YZ} t) \\ -\frac{Y}{\sqrt{-YZ}} \sin(\sqrt{-YZ} t) & \cos(\sqrt{-YZ} t) \end{pmatrix}$$

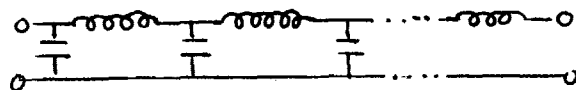
Bemærk, at tvetydigheden af $\sqrt{-YZ}$ intet betyder, da alle A_{ij} er lige funktioner af $\sqrt{-YZ}$. †

† Der er dog et andet teknisk problem. Det fysiske signal skal være reelt, hvilket førte til ligning (2.5.7) $\tilde{R}(s^*) = \tilde{R}^*(s)$, idet vi nu udtrykker det ved Laplacefrekvensen $s = -i\omega$. $Y = Cs$ og Z opfylder dette ligesom funktionerne sinus og cosinus gør det. Men for at \underline{A} , der jo udover at være funktion af t også er funktion af s , kan gøre det, skal vi vælge



$\sqrt{\quad}$ så $\sqrt{w^*} = (\sqrt{w})^*$
Er $w = |w| e^{i\alpha}$ og vælges $\sqrt{w} = \sqrt{|w|} e^{i\alpha/2}$ for $0 \leq \alpha < \pi$
tvinges vi til at lade $\sqrt{w} = \pm \sqrt{|w|} e^{i\alpha/2}$ for $\pi \leq \alpha < 2\pi$

Bemærk hvor generel (3.13) er. Sættes således $Y = (-i\omega)C$ og $Z = (-i\omega)K$ fås overføringsmatricen for en endelig transmissionslinie



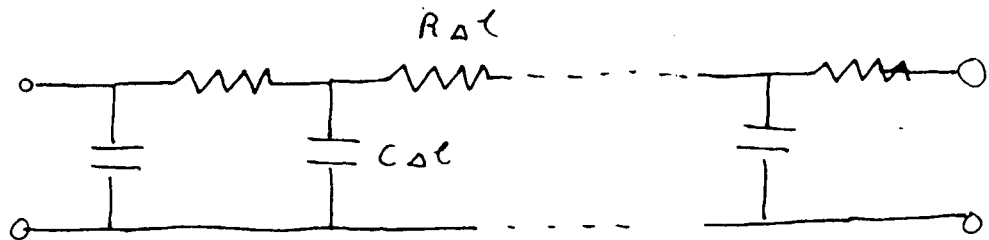
I tilfældet med sædvanlig varmediffusion med frekvensuafhængig kapacitet C' og varmeledningsevne $\frac{1}{R}$ (d.v.s. R og C' reelle) bliver

$$(3.14) \quad \underline{A}(t) = \begin{pmatrix} \cos(\sqrt{i\omega RC'} t) & -\frac{R}{\sqrt{i\omega RC'}} \sin(\sqrt{i\omega RC'} t) \\ \frac{i\omega C'}{\sqrt{i\omega RC'}} \sin(\sqrt{i\omega RC'} t) & \cos(\sqrt{i\omega RC'} t) \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \sqrt{i\omega \tau_D(t)} & -\frac{R t}{\sqrt{i\omega \tau_D(t)}} \sin(\sqrt{i\omega \tau_D(t)}) \\ \frac{i\omega C' t}{\sqrt{i\omega \tau_D(t)}} \sin \sqrt{i\omega \tau_D(t)} & \cos(\sqrt{i\omega \tau_D(t)}) \end{pmatrix}$$

svarende til netværket i fig.3.4.

fig.3.4



Vi kan definere en karakteristisk diffusionslængde $\tau_D(\omega)$ hørende til frekvensen ω

$$(3.15) \quad \tau_D(\omega) \equiv \frac{1}{\sqrt{\omega RC'}} = \sqrt{\frac{D}{\omega}}$$

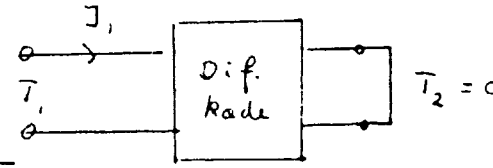
Sæt endvidere $\alpha \equiv \sqrt{i} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1+i) = e^{i\pi/4}$

Lad os se på admittansen, som den ses på endefladerne i en række tilfælde :

A) isoterm afslutning, $T_2 = 0$ (fig 3.5)

Da er

$$(3.16) \quad Y_a \equiv \frac{J_1}{T_1} = - \frac{A_{11}}{A_{12}} = \frac{\alpha}{R \ell_0(\omega) \tan(\alpha \ell / \ell_0)}$$

$$= i\omega C \ell_0(\omega) \alpha^* \frac{1}{\tan(\alpha \ell / \ell_0)} = \omega C \ell_0(\omega) \alpha^* \sqrt{1 - \frac{1}{\sin^2(\alpha \ell / \ell_0)}}$$


A I) $\ell / \ell_0 \ll 1$, diffusionslængden lang i forhold til dimensionen ℓ fører til

$$(3.16 \text{ I}) \quad Y_a (\ell / \ell_0 \rightarrow 0) = \frac{1}{R \ell} = \lambda \frac{A}{\ell} = \frac{1}{R_{tot}}$$

Diffusionskæden ses som en modstand.

A II) $\ell / \ell_0 \gg 1$, diffusionslængden kort i forhold til dimensionen

$$(3.16 \text{ II}) \quad Y_a (\ell / \ell_0 \rightarrow \infty) = \omega C \ell_0(\omega) \alpha^* = \sqrt{\omega \frac{C}{R} (-i)}$$

$$= A \sqrt{-i\omega c_p \rho \lambda}$$

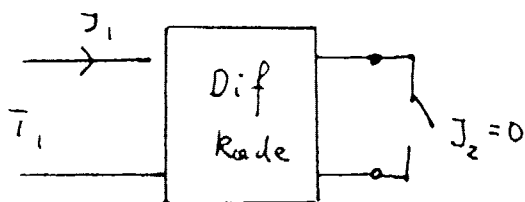
Dette følger af (3.16), idet en udvikling af den komplekse sinus vil vise

$$(3.17 \text{ I}) \quad \frac{1}{|\sin^2(\alpha \ell / \ell_0)|} \rightarrow 0 \quad \text{som} \quad e^{-\sqrt{2} \ell / \ell_0} \quad \text{for} \quad \ell / \ell_0 \rightarrow \infty$$

B) adiabatisk afslutning, $J_2 = 0$ (fig. 3.6)

Da er

$$(3.18) \quad Y_b \equiv \frac{J_1}{T_1} = - \frac{A_{21}}{A_{22}} = -i\omega C \ell_0 \alpha^* \tan(\alpha \ell / \ell_0)$$

$$= \omega C \ell_0 \alpha^* \sqrt{1 - \frac{1}{\cos^2(\alpha \ell / \ell_0)}}$$


$$B \text{ I) } \underline{\ell/\ell_D \gg 1}$$

$$(3.18 \text{ I}) \quad Y_b(\ell/\ell_D \rightarrow 0) = -i\omega C \ell = -i\omega c_p \rho A \ell = -i\omega C_{\text{tot}}$$

Diffusionskæden ses som en kapacitet

$$B \text{ II) } \underline{\ell/\ell_D \ll 1}$$

$$(3.18 \text{ II}) \quad Y_b(\ell/\ell_D \rightarrow \infty) = \omega C \ell_D(\omega) \alpha^* = A \sqrt{-i\omega c_p \rho \lambda}$$

fremkommer, idet også

$$(3.17) \quad \frac{1}{|\cos^2(\alpha \ell/\ell_D)|} \rightarrow 0 \text{ som } e^{-\sqrt{2} \ell/\ell_D} \text{ for } \ell/\ell_D \rightarrow \infty$$

Grænseværdien af admittansen for en uendelig diffusionskæde falder altså sammen i A II og B II, hvad den naturligvis også skal, da admittansen nu ikke afhænger af randbetingelsen i det uendeligt fjerne.

Bemærk at

$$(3.19) \quad |Y(\ell/\ell_D \rightarrow \infty)| = \omega C \ell_D(\omega) = \frac{1}{R \ell_D(\omega)}$$

Man "ser" altså varmekapaciteten ud i en afstand $\ell_D(\omega)$ (eller alternativt varmemodstanden). Fase-drejningen er blot $-\frac{\pi}{4}$, ikke $-\frac{\pi}{2}$ (eller 0).

Regningerne forløber på samme måde, dersom $c_p(\omega)$, $\lambda(\omega)$ er frekvensafhængige. Således bliver admittansen pr. arealenhed

$$(3.20) \quad Y(\omega) = \sqrt{(-i\omega) \rho c_p(\omega) \lambda(\omega)}$$

Den eneste forskel er at ℓ_D nu bliver kompleks, men de termiske bølger må stadig være kraftigt dæmpede, således at $\frac{\alpha}{\ell_D}$ har en imaginærdel og dermed (3.17 I) og II holder.

Formel (3.20) er den N.O. Birge og S. Nagel [2.6.4] baserer deres eksperiment på.

4. Kalorimetri

4.1 Adiabatiske / ikke-adiabatiske metoder

4.2 AC-temperatur kalorimetri

- Metoden demonstreret på en éndimensional model.
Betingelser for teknikens anvendelse udtrykt ved karakteristiske tidskonstanter.

4.3 Generel metode til fratrækning af baggrund.

4.4 Korrelationsmåling $\lesssim 1$ Hz

Undertrykkelse af støj.

Fourieranalyse. Hensyn til subharmonisk AC-metodens anvendelsesområder:

Sullivan og Seidel [4.1.4.] , Handler et al [4.1.5.]:

Ikke relaxerende C

Birge og Nagel [4.4.1.], Christensen [4.4.2.]:

Relaxerende C

4.1 Kalorimetri

Adiabatiske / ikke-adiabatiske metoder

For en diskussion af moderne kalorimetri (9: Måling af varmfylde) kan henvises til nyere oversigtsartikler [4.1.1. , 4.1.2], og for termometri (måling af temperatur) til [4.1.3.]

Varmefylde måles i et kalorimeter. Kalorimeterets omgivelser skal kunne termostateres. Dette kan f.eks. opnås, som i vort tilfælde, ved at placere det i en kryostat fig.5.1.1 eller i en kogende væske f. eks. flydende helium kvælstof eller en blanding af (ikke-brandbare!) væsker med et passende kogepunkt.

Man opdeler kalorimetri i to kategorier:

- a) Adiabatisk kalorimetri, (Nernst kalorimeter)
- b) Ikke-diabatisk kalorimetri

Ad.a) Et eksempel på et adiabatisk kalorimeter beregnet til nedsænkning i en væske er vist i fig.4.1.1. [4.1.1, fig. 8]. Ordet adiabatisk er måske en smule misvisende, for naturligvis må man tilføre en varmemængde ΔQ (som regel fra en elektrisk varmekvikling), således at man kan beregne varmfylde $C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ ud fra den temperaturstigning ΔT , der følger. Med adiabatisk menes imidlertid, at man søger at nedbringe alle andre ukontrollerede varmebidrag (positive eller negative), så de kan negligeres.

En måling af temperaturen kan se ud som på fig.4.1.2 [4.1.1, fig.9]. Der vil uundgåeligt være en baggrundsdrift, som man så søger at trække fra, som skitseret på fig. 4.1.2. Det er ikke nemt at isolere systemet termisk, hvilket fremgår klart af de anstrengelser, konstruktøren af kalorimeteret fig. 4.1.1 har gjort sig.

Tilledningerne til termometer og varmekvikling gøres lange og tynde, hele kammeret evakueres for at hindre varmeledning ved diffusion og konvektion i den omgivende atmosfære , og endeligt elimineres strålingsbidraget ved at opsætte en skærm, hvis temperatur kan styres og holdes på samme temperatur som samplet.

Fig. 4.1.1

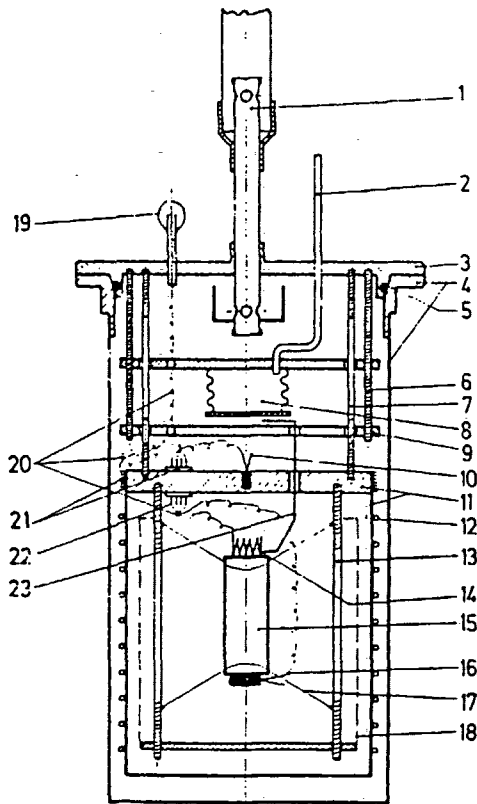


Fig. 8. Schematic view of an adiabatic calorimeter⁵² for the temperature range 1.2–350 K, equipped with a mechanical-thermal switch and two regulated radiation shields. 1, Vacuum pumping tube with radiation shield; 2, pressurizing tube for bellow of mechanical-heat switch; 3, vacuum cell of calorimeter, top; 4, vacuum can; 5, indium seal; 6, support for heat switch; 7, support of radiation shields (stainless-steel rods); 8, bellows of mechanical-heat switch; 9, counterplate for bellows switch; 10, thermometer to control temperature of shield; 11, outer radiation shield; 12, heater of outer radiation shield; 13, support for sample holder; 14, sample heater; 15, sample; 16, sample thermometer; 17, cotton threads; 18, inner radiation shield; 19, electrical feed-through; 20, electrical wiring; 21, thermal anchoring of lead-wire; 22, electrical connectors; 23, gold wire as thermal contact between bellows and sample.

Fig. 4.1.2

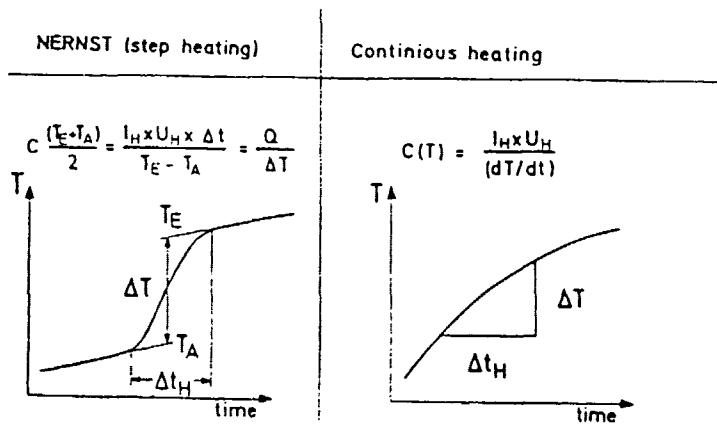


Fig. 9. Principles of adiabatic calorimetry. I_H , Heating current; U_H , voltage across heater resistance; T_E , final temperature (after heating); T_A , initial temperature (before heating); Δt_H , heating time; ΔT , temperature increment.

Systemet er p.g.a. de tynde tråde, det er ophængt i, ikke særligt mekanisk stabilt, og den ringe varmeledning til omgivelserne betyder også at samplet er meget længe om at blive ført til en lav temperatur (relaxationstiden = varmekapacitet X varmemodstand, måske 1 døgn) hvorfor konstruktøren har indført en mekanisk varmekontakt. Dette problem kan evt. også løses ved at pumpe en gas ind i systemet, men her kan man få problemer med adsorption af gassen til sample overfladen.

Ad.b) Ved ikke-adiabatisk kalorimetri søger man ikke at eliminere andre bidrag til varmetilførselen end det, der direkte kontrolleres, men derimod at kende systemet så godt, at disse kan beregnes. Herved kan man lave et enklere og mere stabilt kalorimeter end fig. 4.1.1 (se vort kalorimeter fig. 5.1.2. senere). Den termiske modstand mellem sample og kryostat behøver nu ikke at være stor, så systemet kan hurtigere bringes til den ønskede temperatur uden mekanisk kontakt eller exchange gas.

Sammenlignende kan vi sige, at metode a) eksperimentelt er vanskelig, mens den beregningsmæssigt er simpel, hvorimod det forholder sig lige omvendt for metode b). Jeg vil mene, at skal man afveje fordele og ulemper er b) bedst, da de beregningsmæssige problemer ved b) med nutidens computere lettere løses end de eksperimentelle ved a).

Endvidere åbner den ikke-adiabatiske kalorimetri mulighed for, at man kan benytte en metode, der går under navnet (stationær tilstand-) AC-temperatur kalorimetri [4.1.4, 4.1.5].

4.2 AC-temperatur kalorimetri

AC-temperatur teknikken går ud på at opvarme systemet med en periodisk varmemstrøm og måle temperaturresponset. Da varmemstrøm og temperatur varierer med samme frekvens, kan man v.h.a. en korrelationsteknik få ganske små temperaturoscillationer til at træde frem af en støjende baggrund. Dette punkt vender vi tilbage til (afsnit 4.4).

Ved AC-teknikken kan vi ikke bruge adiabatisk kalorimetri, thi skabes varmemstrømmen ved at sende en periodisk varierende elektrisk strøm $I_{el}(t) = I_{el,0} \cos(\frac{\omega}{2}t)$ med cyklisk frekvens $\frac{\omega}{2}$ gennem en varmevikling med elektrisk modstand R_{el} vil varmemstrømmen (effekten) I_{th} blive (th står for termisk)

$$\begin{aligned} (4.2.1) \quad I_{th}(t) &= R_{el} I_{el}^2(t) = R_{el} I_{el,0}^2 \cos^2\left(\frac{\omega}{2}t\right) \\ &= \frac{1}{2} R_{el} I_{el,0}^2 (1 + \cos(\omega t)) \\ &= I_{th,0} + I_{th,0} \cos(\omega t) \end{aligned}$$

hvor $I_{th,0} = \frac{1}{2} R_{el} I_{el,0}^2$. Den termiske strøm er altså en periodisk strøm med amplitude $I_{th,0}$ og med den dobbelte(!) frekvens af den elektriske overlejetret en DC-varmemstrøm $I_{th,0}$ (fig. 4.2.1)

DC-varmemstrømmen må skaffes bort for at temperaturen ikke skal stige og stige, men det opnås netop v.h.a. den termiske ledning til kryostat, som vi har i den ikke-adiabatiske kalorimetri.

På fig. 4.2.2 ses Sullivan og Seidels termiske diagram [4.1.4, fig.2] af deres opstilling. Det er en éndimensionel idealisation, som vi indledende kan diskutere AC-teknikken for. På fig. 4.2.3 har jeg gentaget billedet, men med de betegnelser vi vil benytte og med flere vigtige karakteristika for det varmeledende medium fra sample til kryostat.

Fig. 4.2.1

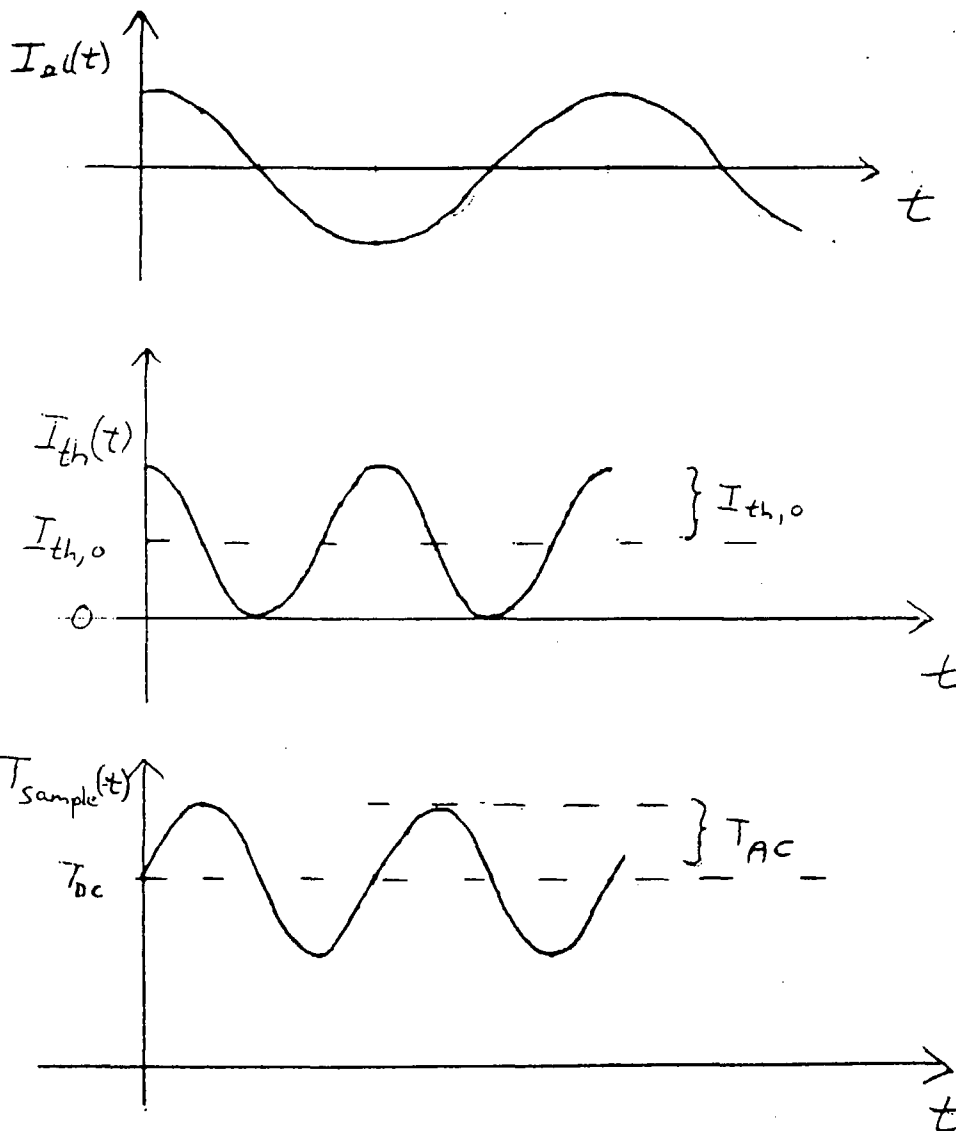


Fig. 4.2.2

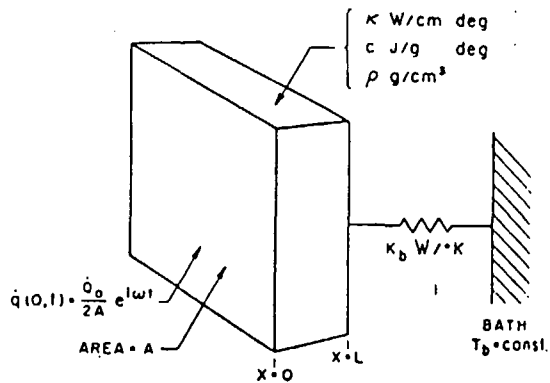
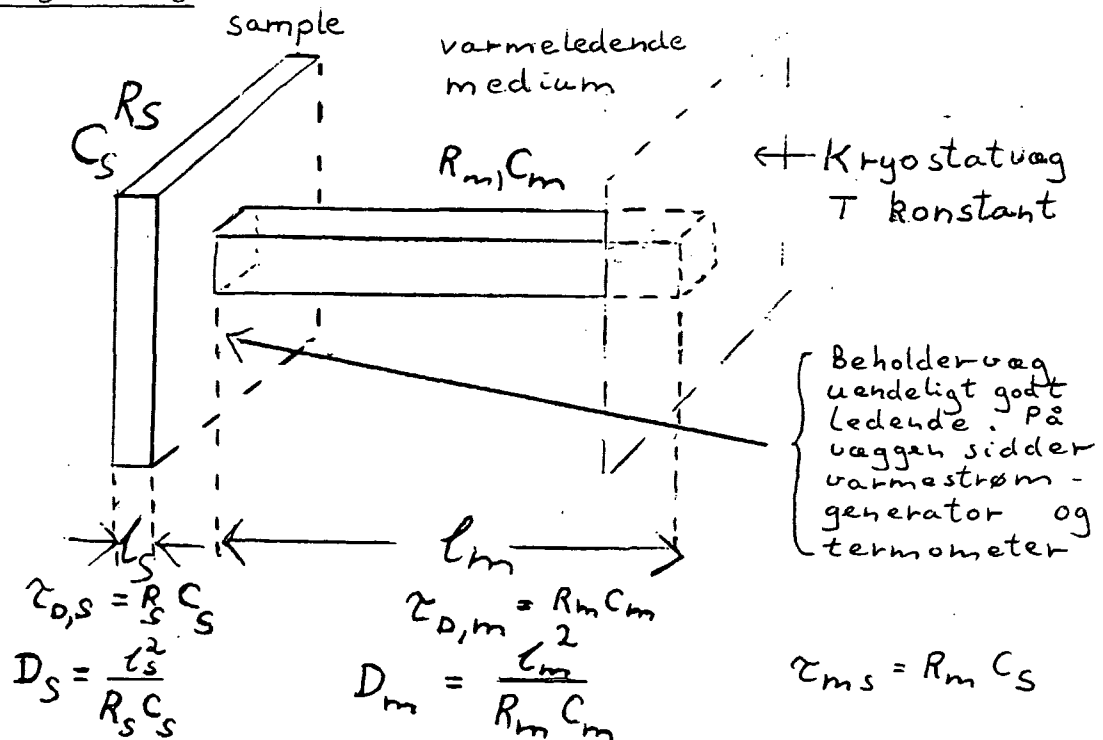


FIG. 2. Slab-shaped sample of thickness L thermally connected through the conductance K_b to a bath at $x=L$ and having a sinusoidal heat input per unit area $q(0,t)$ at $x=0$.

Den éndimensionale situation kan behandles ved overføringsmatrixmetoden, som blev introduceret i kap. 3.

Fig. 4.2.3



Hidtil har AC-teknikken kun været anvendt til måling af ligevægtsvarmefylde C (ikke-relaxerende) d.v.s. C er reel, uafhængig af frekvensen. Lad os holde os til dette tilfælde i første omgang.

Kald samlet varmekapacitet og samlet varmemodstand af sample C_s [J/K] hhv. R_s [K/W]. Tilsvarende betegnelser C_m , R_m for det ydre varmeledende medium. Sæt

$\tau_{D,s} = R_s C_s$, $\tau_{D,m} = R_m C_m$ og $\tau_{ms} = R_m C_s$. $\tau_{D,s}$, $\tau_{D,m}$ kan også udtrykkes ved længderne l_s , l_m og diffusionskonstanterne D_s , D_m for sample hhv. medium: $\tau_{D,s} = \frac{l_s^2}{D_s}$
 $\tau_{D,m} = \frac{l_m^2}{D_m}$. $\tau_{D,s}$ og $\tau_{D,m}$ er altså

de karakteristiske diffusionstider for sample og medium, mens τ_{ms} er relaxationstiden for varmeafgivelse fra sample gennem medium. Der er en række betingelser, vi må stille for at teknikken kan bruges.

1) $\omega \tau_{D,s} \ll 1$. Essentiell betingelse. Denne betingelse sikrer at vi er ude af diffusionsområdet for samplet (se ulighed 3.7)

og dermed kan overføringsmatricen beskrives ved fig. 4.2.4 a. R_s vil være meget mindre end de ydre impedanser som følge af betingelse 3) (se nedenfor) og derfor sikrer betingelse 1), at vi kan opfatte samplet som en ren kapacitet (fig. 4.2.4 b).

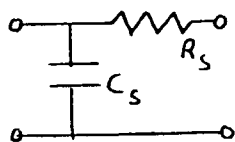


Fig. 4.2.4 a

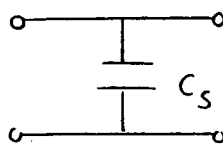


Fig. 4.2.4 b

Betingelsen 1) stiller Sullivan og Seidel også.

2) $\omega \tau_{0,m} \ll 1$. Denne betingelse er ikke essentiel, som vi skal se i afsnit 4.3, men letter diskussionen i første omgang. Vi er nu også ude af diffusionsområdet for det ydre varmeledende medium med en overføringsmatrix fig. 4.2.5 a. Da varmelederens kapacitet i denne approximation kan tænkes siddende på kryostatsiden, hvor temperaturen holdes konstant, kan den ikke "ses", og varmelederen optræder blot som en modstand fig. 4.2.5 b

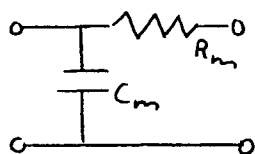


Fig. 4.2.5 a

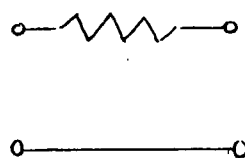


Fig. 4.2.5 b

Sært nok nævner Sullivan og Seidel ikke 2), selvom de klart benytter den, idet de i deres ligninger repræsenterer det ydre medium ved en ren modstand (fig. 4.2.2).

Den termiske model fig. 4.2.3 repræsenteres altså af den elektriske analogi fig. 4.2.6 a (mediets terminaler på kryostatsiden er kortsluttede idet T_{kryo} er den temperatur, vi regner afvigelserne fra ($T_{kryo} = T_{jord}$)), der p.g.a. nævnte forhold overgår i fig. 4.2.6 b.

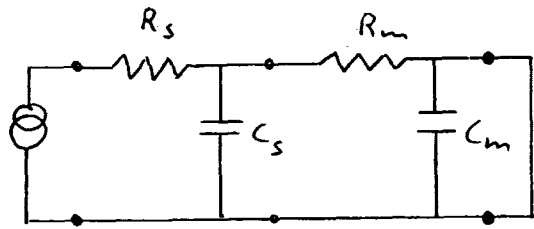


Fig. 4.2.6 a

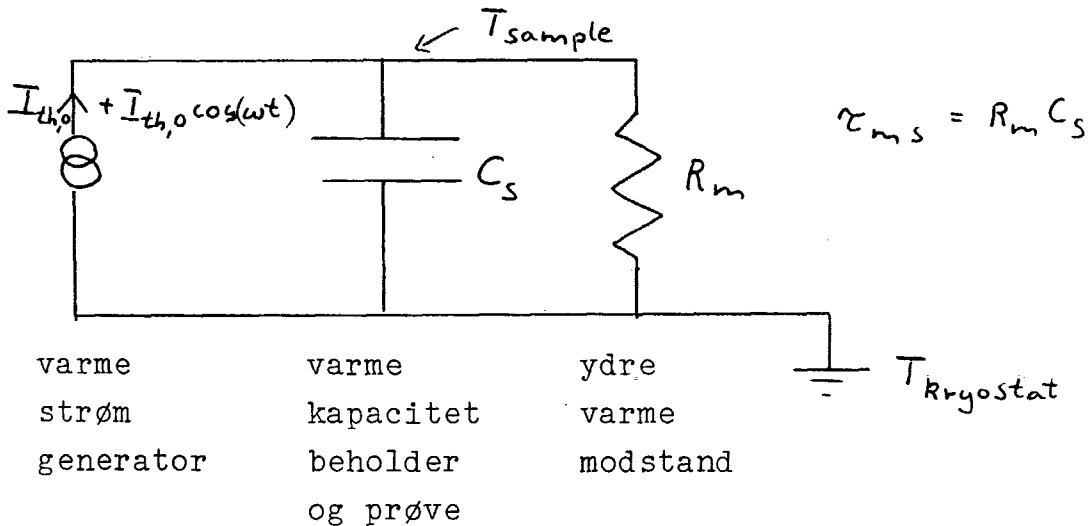


Fig. 4.2.6 b

DC-strømmen $I_{th,0}$ bestemmer middelværdien T_{DC} af T_{sample}

$$(4.2.2) \quad T_{DC} = T_{kry,0} + R_m I_{th,0}$$

T_{sample} vil svinge om denne med en amplitude $T_{AC,0}$ givet ved

$$(4.2.3) \quad T_{AC,0} = \frac{1}{|Y|} I_{th,0} = \frac{1}{|-i\omega C_s + \frac{1}{R_m}|} I_{th,0}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega \tau_{ms})^2}} R_m I_{th,0}$$

Den sidste betingelse, vi vil stille, er

3) $\omega \tau_{ms} \gg 1$. Denne betingelse sikrer at kapaciteten med admittans $-i\omega C_s$ udgør mindst halvdelen af den totale admittans $Y = -i\omega C_s + 1/R_m$ således at vi udnytter metodens potentiale for en nøjagtig bestemmelse af C_s . Dersom $\omega \tau_{ms} \ll 1$ ville vi kun "se" modstanden R_m .

1) og 3) tilsammen giver $\tau_{ms} \gg \tau_s \Rightarrow R_s \ll R_m$ som påstået under 1). Sullivan og Seidel [4.1.4] samt Gmelin [4.1.1] opstiller det strengere men unødvendige krav $\omega \tau_{ms} \gg 1$. Dette gør de formentlig for at kunne approximere (4.2.3) med

$$(4.2.4) \quad T_{AC,0} \approx \frac{1}{\omega \tau_{ms}} R_m \bar{I}_{th,0} = \frac{1}{\omega C} \bar{I}_{th,0}$$

således at R_m glider ud af problemet. Vi kan sige, at de AC-mæssigt udfører adiabatisk kalorimetri. Imidlertid har vi oplysninger nok til, at det ikke er nødvendigt. Varmestrømmen $\bar{I}_{th,0}$ er kendt, og temperaturen T_{sample} måles. De to ligninger (4.2.2) og (4.2.3) er nok til at bestemme R_m og C_s , hvis ω ikke varieres. Dersom ω kan varieres er (4.2.3) nok, idet den kan skrives på formen

$$(4.2.5) \quad \left(\bar{I}_{th,0} / T_{AC,0} \right)^2 = \left(1/R_m \right)^2 + \omega^2 C_s^2$$

således at C_s kunne bestemmes ud fra hældningen af et plot af $\left(\bar{I}_{th,0} / T_{AC,0} \right)^2$ mod ω^2

Tre bemærkninger

1.

Måske undres læseren over, at den termiske model fig. 4.2.3, der er en serieforbindelse af samplet og varmelederen blev en parallelforbindelse i den elektriske model fig. 4.2.6 b. Det fulgte direkte ud af analysen af overføringsmatricerne, at sådan er det.

Imidlertid kunne man også have taget lidt løsere på det og sagt: Selvfølgelig repræsenteres samplet af en kapacitet C_s og varmelederen af en modstand R_m , men hvordan skal de forbindes? Da skal man ved oversættelsen ikke lade sig lede af den rumlige topologi, men derimod følge reglerne:

A) Ved en elektrisk parallelforbindelse har alle elementerne samme spænding (temperatur).

B) Ved en elektrisk serieforbindelse har alle elementerne samme strøm (varmestrøm).

Det, der karakteriserer fig. 4.2.3, er netop, at kapaciteten og mediet har samme temperaturforskul over deres terminaler (NB! kapacitetens terminal til jord modsvarer ikke af noget fysisk objekt) og derfor skal A) vælges.

2.

Læg mærke til at for fastholdt C_s skaler $\tau_{0,m}$ og τ_{ms} forskelligt med geometrien af varmelederen. Vi har

$R_m \propto \frac{\ell_m}{A_m}$, $C_m \propto \ell_m A_m$, hvor A_m er tværsnitsarealet og dermed

$$\tau_{0,m} \propto \ell_m^2, \quad \tau_{ms} \propto \frac{\ell_m}{A_m}$$

Kravet 3) om en passende stor tidskonstant τ_{ms} , kan altså opnås ved at gøre varmelederen tynd (A_m lille), men der er grænser for hvor tynd, da samplet som regel hænger i denne leder, og systemet må ikke blive for skrøbeligt. Så kan vi gøre ℓ_m længere, men herved er det, at vi netop p.g.a. $\tau_{0,m} \propto \ell_m^2$ kan komme i konflikt med krav 2). Hvis man som Sullivan og Seidel opstiller den strenge form af krav 3) ($\omega \tau_{ms} \gg 1$), får man naturligvis endnu sværere ved at opfylde krav 2). Som sagt skal vi i 4.3 se, at krav 2) kan lempes.

3.

AC-teknikken bruges til bestemmelse af varmfylde i temperaturområder, hvor denne er stærkt temperaturafhængig.

Ved at lade varmestrømmen $I_{th,0}$ være tilstrækkelig lille kan $T_{Ac,0}$ holdes så lille, at kapaciteten kan anses konstant $C(T_{Dc}) = C(T_{Dc} + T_{Ac})$. Imidlertid følger der uundgåeligt en DC-strøm $I_{th,0}$, der er lige så stor som AC-strømamplituden, med. Dersom varmestrømkilden er placeret, så denne DC-strøm skal passere samplet, vil det skabe en temperaturgradient i samplet

$$\begin{aligned} \Delta T_{DC,s} &= R_s I_{th,0} = \frac{R_s}{R_m} \sqrt{1 + (\omega \tau_{ms})^2} T_{AC,0} \\ &= \sqrt{(R_s/R_m)^2 + (\omega \tau_{D,s})^2} T_{AC,0} \ll T_{AC,0} \end{aligned}$$

ifølge 1) og 3). Denne gradient behøver vi altså ikke spekulere på, så længe $T_{AC,0}$ holdes inden for det område, hvor kapaciteten kan anses konstant lig $C(T_{DC})$

I dette afsnit har vi ikke givet taleksempler, thi det ville føre til en dobbeltdiskussion, da vi alligevel senere skal gennemgå vort kalorimeter detaljeret. Læseren må derfor afvente en konkretisering af indholdet af dette afsnit.

4.3 Generel metode til fratrækning af baggrunden

Det varmeoverførende medium fra varmekapaciteten og beholder kan være meget sammensat og muligvis befinder vi os i et frekvensområde, hvor varmediffusionseffekter i mediet spiller en rolle, og tilmed er diffusionen måske ikke endimensional.

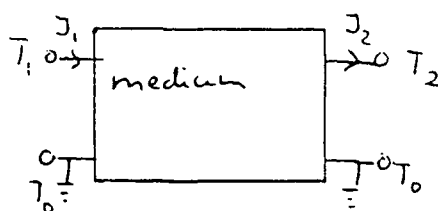
Alligevel kan vi behandle problemet med fratrækning af baggrunden generelt, dersom vi har en situation, hvor dette medium overalt har fat i kryostaten ved samme temperatur $T_2 e^{-i\omega t}$ (en ækvipotentialflade). Lad den totale varmestrøm fra mediet ind i kryostaten være $J_2 e^{-i\omega t}$ på denne flade. Endvidere skal mediet have fat i samplet og dets beholder ved samme temperatur $T_1 e^{-i\omega t}$. Lad strømmen der totalt går ind i mediet på denne flade være $J_1 e^{-i\omega t}$. Da alle ligninger er lineære (Fouriers lov, kontinuitetsligningen, strålingsloven for små temperaturafvigelser omkring T_0) vil der bestå en lineær relation.†

$$(4.3.1) \begin{pmatrix} T_2 - T_0 \\ J_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 - T_0 \\ J_1 \end{pmatrix}$$

Mediet kan altså betragtes som en elektrisk firepol. $\underline{A}(\omega)$ er en frekvensafhængig matrix. (Dersom vi ville se på situationen i tidsbilledet består \underline{a} af integral-kerner (invers fouriertransformerede af $\underline{A}(\omega)$) og de enkelte multiplikationer bliver til foldning med den tidsafledede som beskrevet i kap. 2.5)

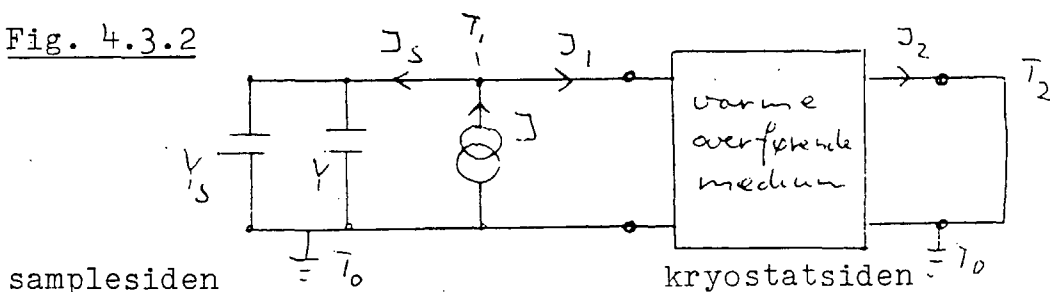
† Løs alle ligningerne med randbetingelserne $T_1 e^{-i\omega t}$, $T_2 e^{-i\omega t}$ på de to flader. Herudaf kommer strømtæthederne på de to flader. Disse integreres op til $J_1 e^{-i\omega t}$ og $J_2 e^{-i\omega t}$. Der må være en lineær sammenhæng $\begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \end{pmatrix} = \underline{B} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \end{pmatrix}$. Denne omskrives til (4.2.1)

Fig. 4.3.1



Argumentet for (4.3.1) minder om den måde, man i elektrostatikken indfører kapacitetskoefficienter [4.3.1]. Vi understreger endnu engang at dette gælder selv om det mellemliggende område kræver tredimensionalbeskrivelse (For et homogent medium i én dimension fandt vi eksplisit overføringsmatricen i kap. 3)

Fig. 4.3.2



$Y_0 = -i\omega C_0$, hvor C_0 er beholderens kapacitet.

$Y_s = -i\omega C_s$, hvor C_s er samplets varmekapacitet, der nu udmærket kan være frekvensafhængig.

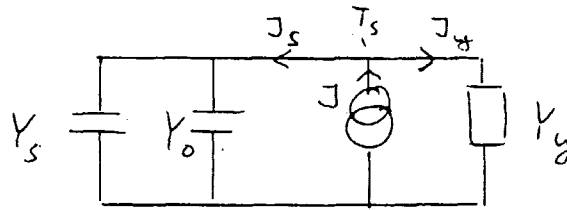
På kryostatsiden holdes temperaturen konstant $T_2 - T_0 = 0$, mens der på samplesiden tillige sidder en varmestrømkilde (fig. 4.3.2). (4.3.1) giver nu

$$(4.3.2) \quad 0 = A_{11}(T_1 - T_0) + A_{12} J, \quad \text{eller}$$

$$(4.3.3) \quad Y_y \equiv \frac{T_1 - T_0}{J} = - \frac{A_{12}}{A_{11}}$$

uafhængigt af J_2 . Holder vi hele tiden $T_2 - T_0 = 0$ optræder firepolen altså blot som en admittans Y_y (fig. 4.3.3)

Fig 4.3.3



Da bestemmes samplets admittansfunktion ved først at måle den totale admittans Y_1 med den tomme beholder ($Y_s = 0$)

$$(4.3.4) \quad Y_1(\omega) = \frac{J}{T_s} = Y_0(\omega) + Y_g(\omega)$$

hvorefter vi måler med den fyldte beholder

$$(4.3.5) \quad Y_2(\omega) = \frac{J}{T_s} = Y_s(\omega) + Y_0(\omega) + Y_g(\omega)$$

og finder

$$(4.3.6) \quad Y_s(\omega) = Y_2(\omega) - Y_1(\omega)$$

Endeligt er samplets varmekapacitet givet ved

$$(4.3.7) \quad C_s(\omega) = \frac{1}{-i\omega} Y_s(\omega)$$

Vi behøver derfor i princippet ikke at kende baggrundens natur, men kan blot udmåle dens frekvensafhængighed eksperimentelt og korrigere for den ved simpel subtraktion.

I vort tilfælde vil vi dog sørge for, at mediet kan beskrives ved en simpel modstand d.v.s. Y_g er en reel frekvensuafhængig konstant. Der er nemlig rigeligt arbejde i at kortlægge denne modstand og beholdervarmekapacitetens temperaturafhængighed.

4.4 Korrelationsmåling

Antag at vi påvirker vort system med et periodisk input

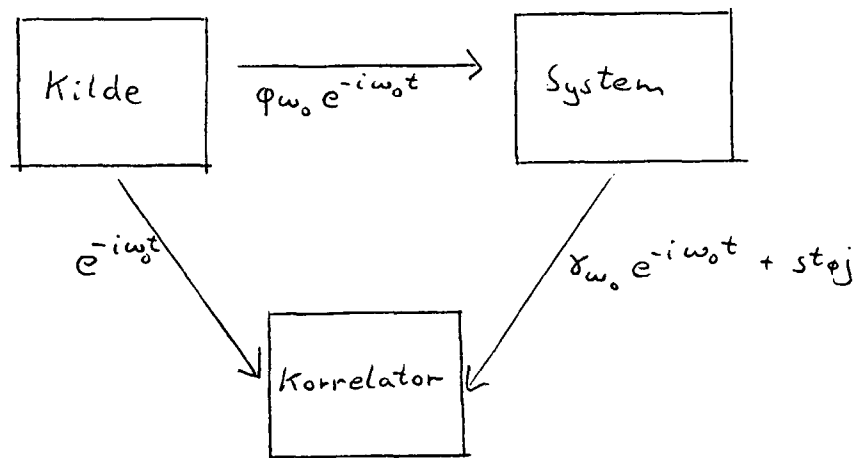
$$\varphi(t) = \varphi_{\omega_0} e^{-i\omega_0 t}$$

Output'et er hovedsagelig $\delta_{\omega_0} e^{-i\omega_0 t}$. Dersom der er ulinearitet i systemet kan der opstå et diskret spektrum af overtoner $\sum \delta_{p\omega_0} e^{-ip\omega_0 t}$. Endvidere vil der være et kontinuert spektrum af støj $\int_{-\infty}^{\infty} \Gamma(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$.

I en analog lock-in forstærker ($\omega_0 > 1\text{Hz}$) eller v.h.a. en digitalcomputer ($\omega_0 < 1\text{Hz}$) koblet til kilden og systemet (fig. 4.4.1) vil vi kunne danne korrelationen $\langle \varphi(t) | \delta(t) \rangle_T$ med korrelationstid T

$$(4.4.1) \quad \langle \varphi(t) | \delta(t) \rangle_T \equiv \frac{1}{T} \int_{t-T}^T \varphi^*(t') \delta(t') dt'$$

Fig. 4.4.1



Sæt $\varphi_{\omega_0} = 1$ og lad integrationstiden T være et helt antal perioder $T = n \frac{2\pi}{\omega_0}$. Da bliver

$$(4.4.2) \quad c(\omega, n) \equiv \langle e^{-i\omega_0 t} | e^{i\omega t} \rangle_T \\ = \frac{1}{2\pi n} \frac{1}{i} \frac{1}{(\frac{\omega}{\omega_0} - 1)} \left\{ e^{i(\frac{\omega}{\omega_0} - 1)2\pi n} - 1 \right\} e^{i(\omega - \omega_0)t}$$

Man finder

$$(4.4.3) \quad |c(\omega, n)|^2 = 2 \frac{1 - \cos(2\pi n (\frac{\omega}{\omega_0} - 1))}{\{2\pi n (\frac{\omega}{\omega_0} - 1)\}^2}$$

Det globale maximum uafhængigt af h er $|c|=1$ for $\omega = \omega_0$. Endvidere er $|c|=0$ for $\omega = p\omega_0/h$, $p \neq h$, p heltal, hvilket vi jo også ved da alle overharmoniske til frekvensen ω_0/h er ortogonale, når de integreres over n perioder. Vi får altså prikket δ_{ω_0} ud af det diskrete spektrum. Imidlertid består støjspektret jo af alle mulige frekvenser og de, der ikke er hele multipla af ω_0/h vil give bidrag.

$|\Gamma(\omega)|^2 d\omega$ angiver støjenergiindholdet i intervallet $[\omega, \omega+d\omega]$. Den støjenergi vi ser efter korrelationen bliver $|c(\omega)\Gamma(\omega)|^2 d\omega$. Dersom $\Gamma(\omega) = \Gamma$ er uafhængig af frekvensen (hvid støj) kan vi finde det integrerede bidrag

$$(4.4.5) \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma^2 |c(\omega)|^2 d\omega = \Gamma^2 \int_{-\infty}^{\infty} 2 \frac{1 - \cos 2\pi h (\frac{\omega}{\omega_0} - 1)}{\{2\pi h (\frac{\omega}{\omega_0} - 1)\}^2} d\omega \\ = \frac{\omega_0 \Gamma^2}{\pi h} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - \cos y}{y^2} dy = \frac{\omega_0 \Gamma^2}{h}$$

Støjenergien undertrykkes altså med $\frac{1}{h}$. Integralet får sit største bidrag omkring $y=0$. Da $y = 2\pi h (\frac{\omega}{\omega_0} - 1)$ ser vi at med voksende h hentes bidraget til støjen tættere og tættere på ω_0 . Derfor kræver regningen blot at $\Gamma(\omega)$ er passende konstant lige omkring ω_0 .

AC-teknikken har hidtil ikke taget sigte på at måle frekvensafhængige varmfylder, men derimod at udnytte korrelationsteknikken til at måle statiske (ligevægts) varmfylder i temperaturområder, hvor de er stærkt temperaturafhængige [4.1.4., 4.1.5]

Det kan f.eks. være ved en 2.ordens faseovergang, hvor

$$(4.4.6) \quad C(\tau) - C(\tau_c) \propto \begin{cases} \left(\frac{\tau - \tau_c}{\tau_c}\right)^{-\alpha} & \tau > \tau_c \\ \left(\frac{\tau_c - \tau}{\tau_c}\right)^{-\alpha'} & \tau < \tau_c \end{cases}$$

De kritiske eksponenter α, α' er centrale for teorierne for 2. ordens faseovergange.

Lovene gælder først tæt på τ_c , $\varepsilon = \frac{\tau - \tau_c}{\tau_c} \ll 1$ og det er klart at de temperaturvariationer $\frac{\Delta \tau}{\tau_c}$, der benyttes til bestemmelse af $C(\tau)$ skal være endnu mindre end ε .

Derfor er det vigtigt at kunne undertrykke støjen. Handler et al. [4.1.5] benyttede eksempelvis metoden til at måle varmfylden af Ni nær sit Curiepunkt (625 K) med temperaturamplituder på 10 mK , således at den relative temperaturvariation var $\frac{\Delta T}{T_c} = 10^{-5}$. Deres modulationsfrekvens var 26 Hz og integrationstiden 3 s og dermed $n \approx 100$.

I vort tilfælde er frekvenserne så lave, at vi ikke har tid til at foretage korrelationen over mange perioder. Vort primære formål er at udmåle $c_p(\omega)$ for et stof med en relaxerende varmfylde, hvilket er et nyt aspekt af teknikken [4.4.1, 4.4.2]. Vi kunne principielt have målt $c_p(t)$ i stedet (d.v.s. varmeresponset på et hevi-side temperaturinput) idet $\frac{1}{i\omega} c_p(\omega)$ og $c_p(t)$ ved Fouriertransformation kan fås af hinanden

Måling af $c_p(t)$ har den fordel at man finder hele spektret på én gang. Til gengæld må vi forvente en betydeligt større nøjagtighed ved måling af $c_p(\omega)$, idet vi her ser på en frekvens af gangen. Det vil således lettere afsløres om noget er gået galt ved måling af $c_p(\omega)$ (variansen bliver stor, se senere) eller om vi er ude i et ulineært område (overharmoniske dukker op). Endvidere vil der introduceres numeriske fejl ved transformationen $c_p(t) \leftrightarrow c_p(\omega)$, idet vi kun har et begrænset tids-/frekvensområde.

I det eksperimentelle afsnit 5.3 vil jeg i detaljer beskrive bestemmelsen af Fourierkomponenterne (se fig. 5.2.1, 5.3.1). Det er naturligvis vigtigt at kilden leverer et perfekt uforvrænget signal. Det kan være svært at få en sædvanlig (analog) sinusgenerator til at give et sådant ved de meget lave frekvenser $25 \text{ Hz} - 2 \text{ Hz}$. Til gengæld er der nu tid til at generere et sinussignal simpelthen ved at udløse det fra en hukommelseschip (EPROM) i et stort antal små skridt. En sådan sinusgenerator blev konstrueret.

Selv om signalet er perfekt, vil der ofte være et DC-offset $\sim \frac{V_0}{2}$, hvor V_0 er AC-amplituden. Et sådant

vil give anledning til at den subharmoniske optræder i varmemstrømmen, thi (sammenlign 4.2.1)

$$(4.4.7) \quad \bar{I}_{th}(t) = \frac{1}{R_{ac}} (V_0 \cos(\frac{\omega}{2}t) + rV_0)^2 \\ = I_{th,0} (1 + 2r^2 + \cos(\omega t) + 4r \cos(\frac{\omega}{2}t))$$

Da endvidere varmeimpedansen er omvendt proportional med ω ($|T| \approx \frac{1}{\omega C} |I|$) vil temperaturamplituden $T_{AC, \omega/2}$ for den subharmoniske i forhold til hovedkomponenten $T_{AC, \omega}$ blive

$$\frac{T_{AC, \omega/2}}{T_{AC, \omega}} \approx 8r$$

Selv om r kan justeres bort vil den ændres med tiden til måske 10mV. V_0 er typisk 400mV d.v.s. $r = 2,5\%$ og dermed $8r = 20\%$. Dette er altså en alvorlig effekt og for at tage højde for den må vi korrelere over et multiplum af 2 termiske svingninger, således at vi bestemmer Fourierkomponenterne ikke alene for ω men også $\frac{\omega}{2}$. Endvidere bestemmer vi komponenterne til 2ω og 3ω for at holde øje med overharmoniske. Videre om dette emne i afsnit 5.3.

5. Forsøgsopstillingen

5.1 Den termiske del

Begrundelser for dimensioneringen.
Kryostat, kalorimeter, varmekontakt.
Brugbart frekvensområde.

5.2 Den elektriske/ elektroniske del.

Sinusgenerator, termometer, målebro.
Computer o.a..

5.3 Den programmelle del

Fourieranalyse, Simpson integration.

5.1 Forsøgsopstillingen

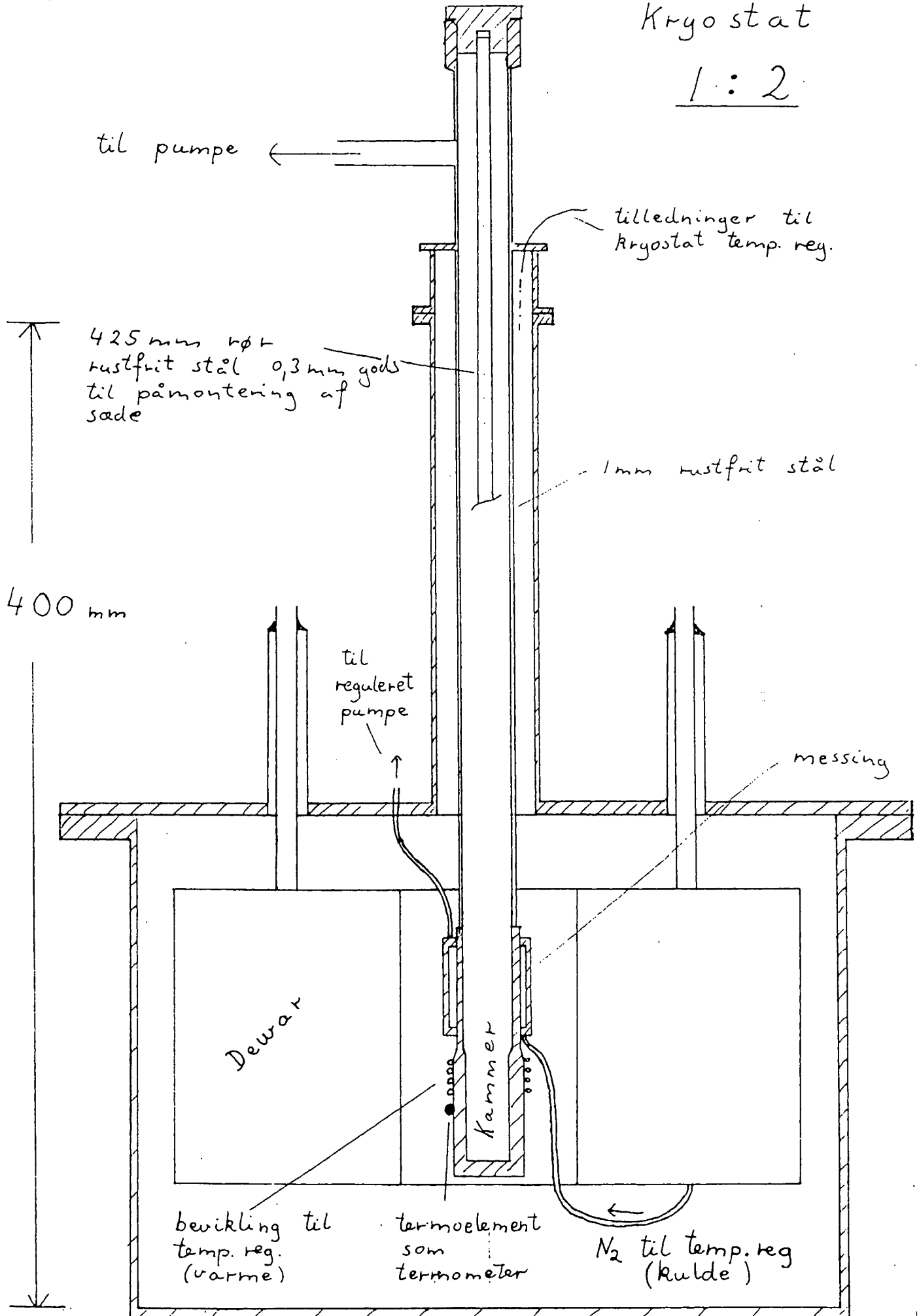
Den termiske del

Kryostaten

På fig. 5.1.1 ses kryostaten i hvis kammer kalorimeteret placeres. 1 mm på tegningen svarer til 2 mm i naturlig størrelse. Kryostaten blev designet af Ib Høst Pedersen, Niels Boye Olsen og undertegnede og udført af det mekaniske værksted på RUC. Der fandtes en mindre kommerciel kryostat i forvejen, men den nye blev konstrueret, fordi den kommercielle kryostat ikke kunne temperaturreguleres tilstrækkelig godt. Endvidere havde den første kryostat et Dewarreservoir, der kun kunne holde i fire timer uden N_2 påfyldning, og da forsøgene skulle køres kontinuert i dagevis, havde vi brug for en kryostat, der kunne holde 16 timer (fra fyraften til morgen). Et af problemerne ved bygningen af en kryostat er, at den skal være lufttæt. Efter en højglanspolering (til nedsættelse af strålingstab) var der dukket små huller frem i svejse-sømmene, så svejsningen måtte gøres om.

Kryostat

1:2



Temperaturregulering af kryostatens

V.h.a.en lille pumpe holdes et konstant flow af kvælstof forbi kammerets yderside, hvorved dette køles. Temperaturen reguleres automatisk med en elektrisk termostat, der føler temperaturen med et termoelement, og kan varme kammeret op ved at sende en elektrisk strøm gennem varmeviklingen. Den elektroniske regulering er en såkaldt PDI (Proportional, Differential, Integral) regulator som i sin feedbackregulering ikke alene benytter sig af et med temperaturafvigelsen proportionalt signal, men også af det tidsdifferentierede og tidsintegrerede heraf. Herved opnås en meget stabil regulering. Langtidsstabiliteten var bedre end 25 mK. Dette svarer til en ændring i termospændingen på ca. $1 \mu\text{V}$, hvilket var det mindste, som kunne aflæses på det tilsluttede digitalvoltmeter. I app. 5.2.3 er givet en tabel over termospændingen for jern-konstantan elementet, som funktion af temperaturen. Bemærk at tabellen angiver termospændingen med 0°C som referencetemperatur. Dersom N_2 -kogepunktet $77\text{K} = -196,2^\circ\text{C}$ er reference, skal der adderes $8,038\text{ mV}$.

Kryostatens indre kammer

Som vist på fig. 5.1.1 kan det indre kammer tilsluttes en pumpe, hvormed kammeret kan evakueres for derved at udelukke varmeledning ved diffusion og konvektion via atmosfære.

På fig. 5.1.2 ses den nedre del af kryostatens indre kammer. 1 mm på tegningen svarer til 0,25 mm i naturlig størrelse.

Heri er kalorimeteret placeret. Det er monteret i et sæde, der igen sidder for enden af et hult stålrør.

I tabel 5.1.2 er angivet en række termiske egenskaber af de materialer, som indgår. Værdierne gælder ved $20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$, men ned til 150 K ændrer de sig ikke mere, end at vi godt kan bruge dem til overslagsberegninger.

Det er fortrinsvis varmfylderne, der ændrer sig. Den er ved 180 K 14% lavere for aluminium og 7% lavere for kobber. På side 5.1.7 er λ og c_p 's temperaturafhængighed angivet.

Det rustfrie stålør

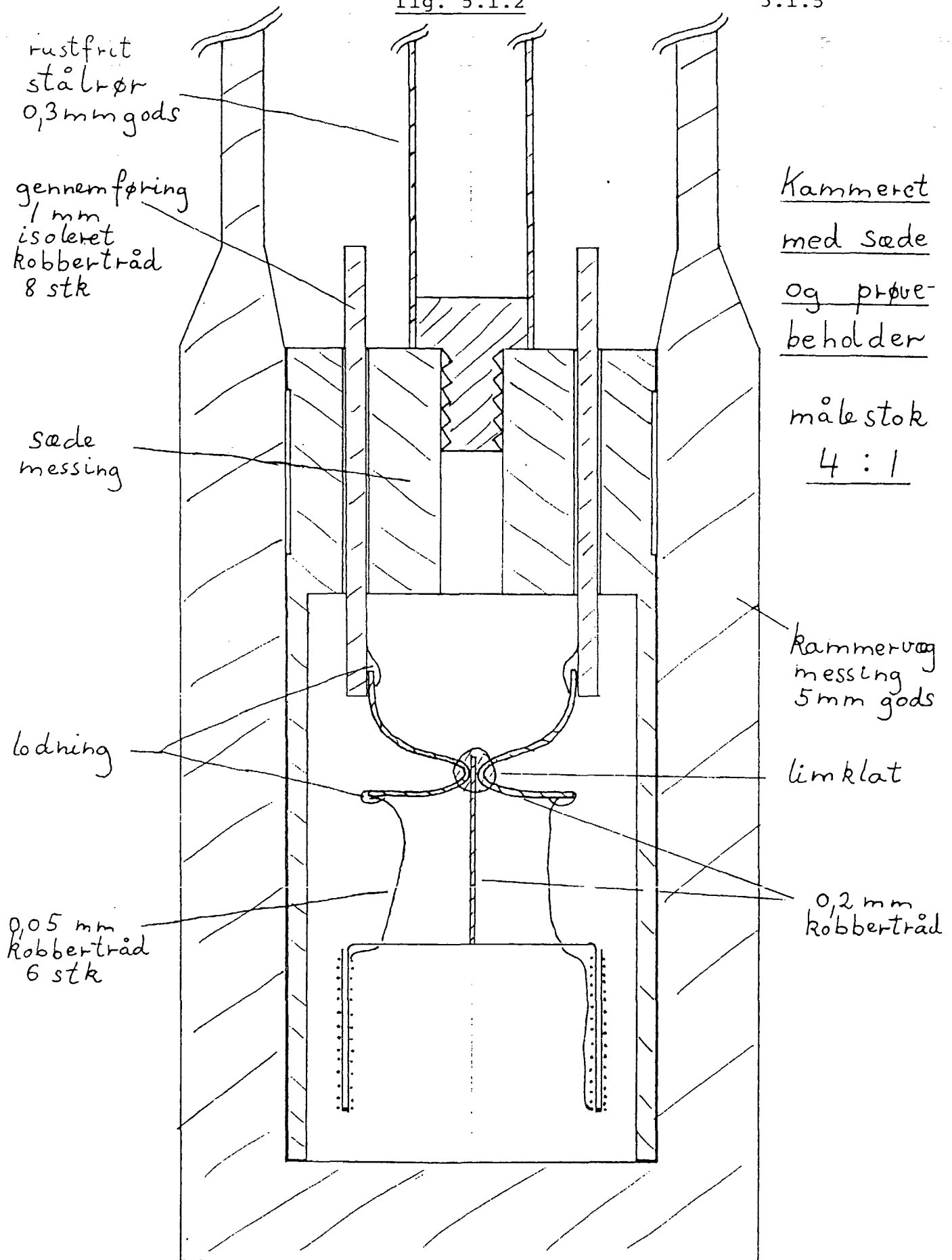
Stålrørets dimensioner, $L = 425$ mm langt, $d = 6$ mm ydre diameter. Det er hult. Godstykkelser $e = 0,3$ mm. Dermed har det en termisk modstand på

$$R_{\text{stålør}} = \frac{L}{\lambda \pi d e} = \frac{4,3 \cdot 10^3 \text{ K/W}}{} $$

Rørets funktion er blot at bære sæde og kalorimeter. Det skal have en høj termisk modstand, dels for at holde forbruget af N_2 nede, dels for at den temperaturgradient på ca. 100 K, der under forsøget er mellem kryostatens nedre kammer og toppen, ligger over stålrøret, mens der er en minimal gradient ind igennem sædet (messing). Derfor er røret lavet af stål, som dels har en varmelednings-evne, der er 10 gange mindre end messings, dels fordi det er så stærkt så røret kan have en tynd væg.

Sædet

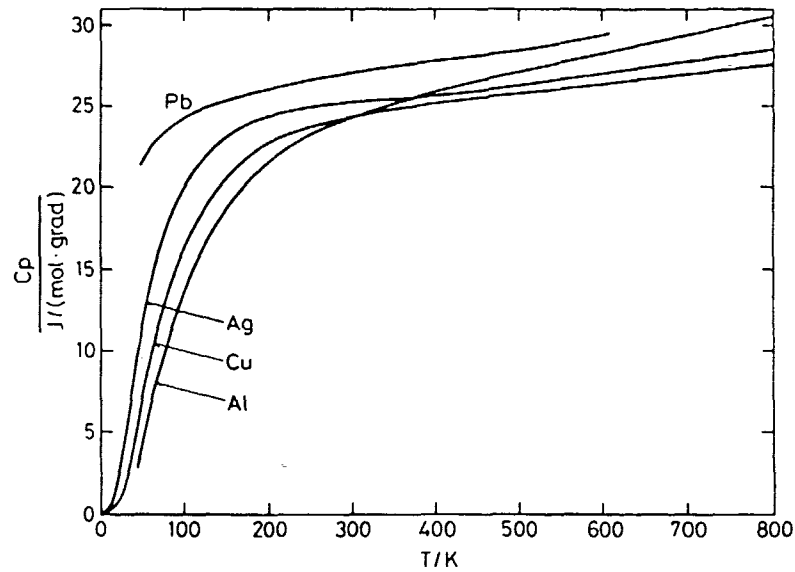
Sædet er udført i messing. Det er øverst en massiv cylinder, højde $h = 12$ mm, diameter $d = 18$ mm, nederst er det fortsat i to 1 mm tykke flanger. Disse skal dels give termisk kontakt til kammerets vægge, idet de er svagt fjedrende, dels beskytte kalorimeteret ved ned-sænkning og optagning fra kryostaten. For yderligere at hjælpe på den termiske kontakt smøres lidt vacuumfedt på ydersiden af sædet og dets flanger. Rundt om sædets øvre del er viklet en 0,05 mm kobbertråd. Den ligger nede i en 0,3 mm dyb og 8 mm lang fals. Med denne kobbertråd kan man måle temperaturen af sædet ved en modstands-måling.



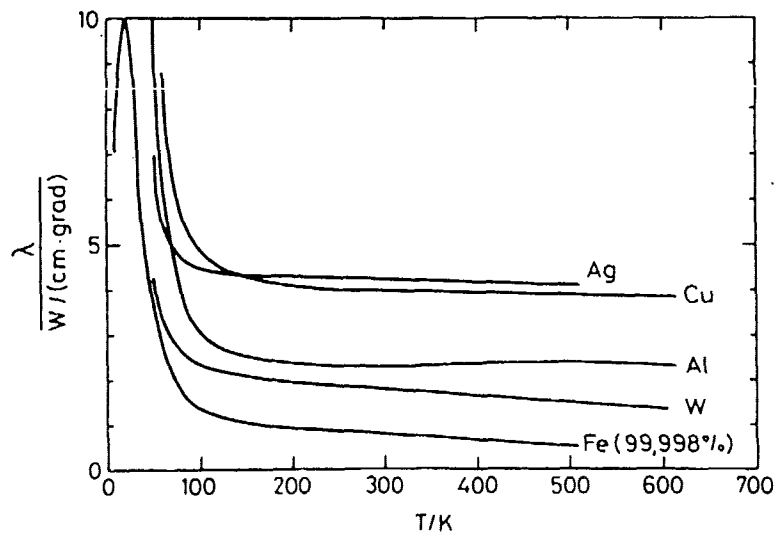
Tabel 5.1.1

| stof \ egen- skab | massefylde ρ 10^3 kg m^{-3} | varmefylde c_p $10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ | varmeled- ningsevne λ $\text{W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ | varmedif- fusivitet $D = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |
|-------------------------------|--|--|---|--|
| kobber | 8,93 | 0,385 | 390 | 113 |
| aluminium | 2,70 | 0,896 | 239 | 99 |
| messing 85 Cu; 15 Zn | 8,75 | 0,38 | 159 | 48 |
| rustfrit stål 19 Cr; 10 Ni | 8,02 | 0,51 | 17,3 | 4,2 |
| glycerol | 1,26 | 2,43 | 0,29 | 0,095 |
| kunststoffer typisk epoxy | 1 - 1,5 | 1 - 1,5 | ~ 0,2 | ~ 0,15 |

MOLÆR VARMEFYLDE FOR METALLER

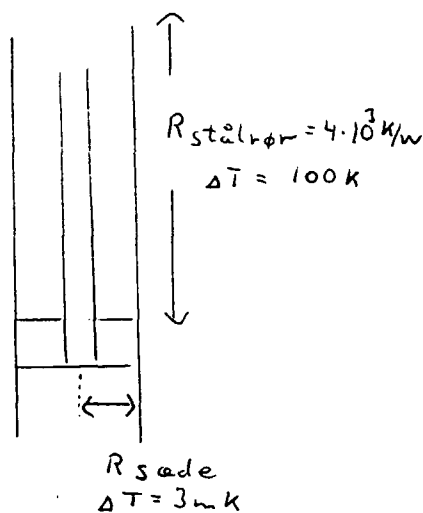


METALLERS VARMELEDNING VED FORSK. TEMPERATURER



Dette benyttes til dels at sikre at sædet har ordentlig termisk kontakt med kammerets væg, hvis temperatur jo også kendes fra det jern-konstantan termoelement, der indgår i termostatreguleringen, dels til en kalibrering af kobbertrådens modstand mod termoelementet. Ved 292,2 K var modstanden 51,15 Ω (incl. tilledninger) Igennem sædet er ført 8 \times 1 mm tykke kobberledninger til diverse tilledninger. De er elektrisk men ikke termisk isoleret fra sædet (fastgjort med epoxy lim (araldit)). Varmemodstanden for en radielt løbende varmestrøm fra den radius, hvor stålørret sidder $r = 1,5$ mm til yder-radius ved kryostat $r = 9$ mm bliver

$$R_{\text{sæde}} = \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{\lambda 2\pi r h} = \frac{1}{\lambda 2\pi h} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = \underline{0,15 \text{ K/W}}$$



Dermed vil temperaturgradienten radielt på sædet typisk være $\frac{0,15}{4,3 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 \text{ K} = 3 \text{ mK}$ (fig. 5.1.3)

Hertil kommer kontaktmodstanden mellem sædet og kammerets væg. Jeg vil skønne, at temperaturen i sædet fulgte efter en temperaturregulering af kryostaten med en tidskonstant mindre end 10 s. Heri er dog indblandet diffusions-effekter.

Fig. 5.1.3

Da varmekapaciteten af sædet er

$C_{\text{sæde}} = \frac{\pi}{4} d^2 h \rho c_p = \underline{10 \text{ J/K}}$ må kontaktmodstanden være mindre end 1 K/W. Formodentlig er den betydeligt mindre.

Tilledningerne fra sæde til top af kryostat

Der er 8 af disse tilledninger. 2 til sædets termometer,

2 til kalorimeterets varmekvikling, 2 til kalorimeterets termometer og 2 til dielektrisk relaxation studier. Da disse er af kobber, der leder 20 gange bedre end stål skal de være tynde. De er valgt med diameter $d = 0,1$ mm, hvilket giver samlet termisk modstand

$$R_{\text{tillædninger}}^{\text{termisk}} = \frac{1}{8} \frac{4L}{\lambda \pi d^2} = \frac{0,425}{2\pi \cdot 390 \cdot (10^{-4})^2} = \underline{1,7 \cdot 10^4 \text{ K/W}}$$

hvilket er 4 gange den termiske modstand af røret.

Da trådene er så tynde må vi tage hensyn til deres elektriske modstand ved målingerne. Denne bliver ved 20°C

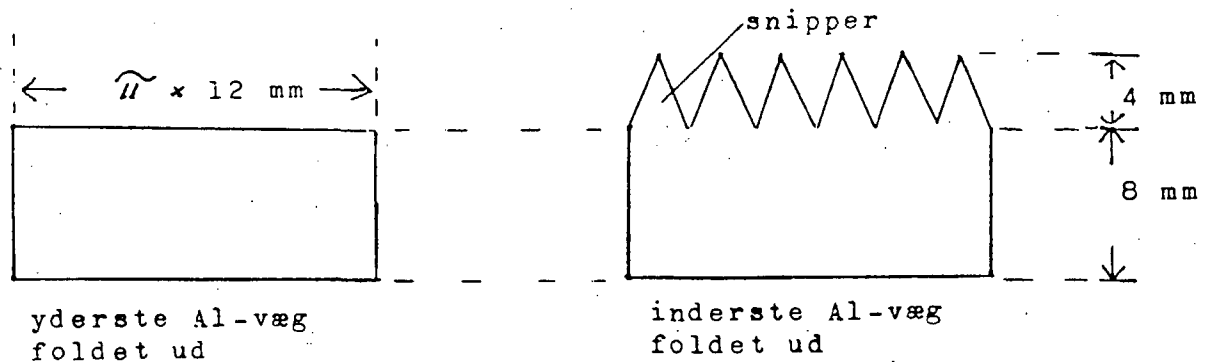
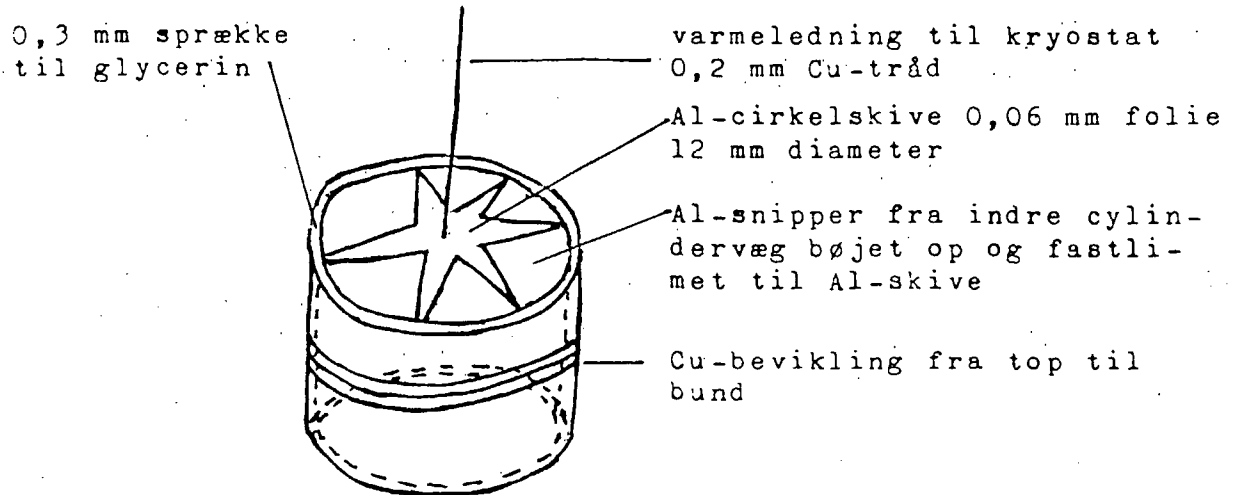
$$R_{\text{en tillædning}}^{\text{elektrisk}} = \rho_{\text{sp,el}} \frac{4L}{\pi d^2} = 17 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \frac{4 \cdot 0,425 \text{ m}}{\pi (10^{-4} \text{ m})^2} = \underline{0,92 \Omega}$$

Kalorimeteret

Der er for mange usikre størrelser til at vi nøjagtigt kan beregne os til kalorimeterets fysiske egenskaber, så admittansen hidrørende fra beholderen $\gamma_o(\omega)$ og den ydre varmeledning $\gamma_y(\omega)$ (se afsnit 4.3) må udmåles. Alligevel vil vi give overslagsberegninger, dels for at begrunde dimensioneringen af kalorimeteret, dels for at kontrollere om de målte værdier er fornuftige.

Som nævnt (afsnit 2.2) gælder det om, at have et tyndt lag væske for at kunne måle varmekvælden ved høje frekvenser. For at få så stor en mængde glycerin som muligt at måle på, samtidig med at det skal være et tyndt lag, valgtes geometrien til at være en cylinderrand. Diameteren blev 12 mm (kryostat-kammerets diameter er 18 mm.) (fig. 5.1.2). Kalorimeteret er forsøgt tegnet i perspektiv i fig. 5.1.3. Beholderens vægge består af to koncentriske cylindre. Den mindste realistiske afstand mellem disse for et kalorimeter, der skulle bygges i hånden var $\ell = 0,3$ mm. Hermed bliver den karakteristiske diffusionstid i glycerinen (tabel 5.1.1)

Fig. 5.1.3.

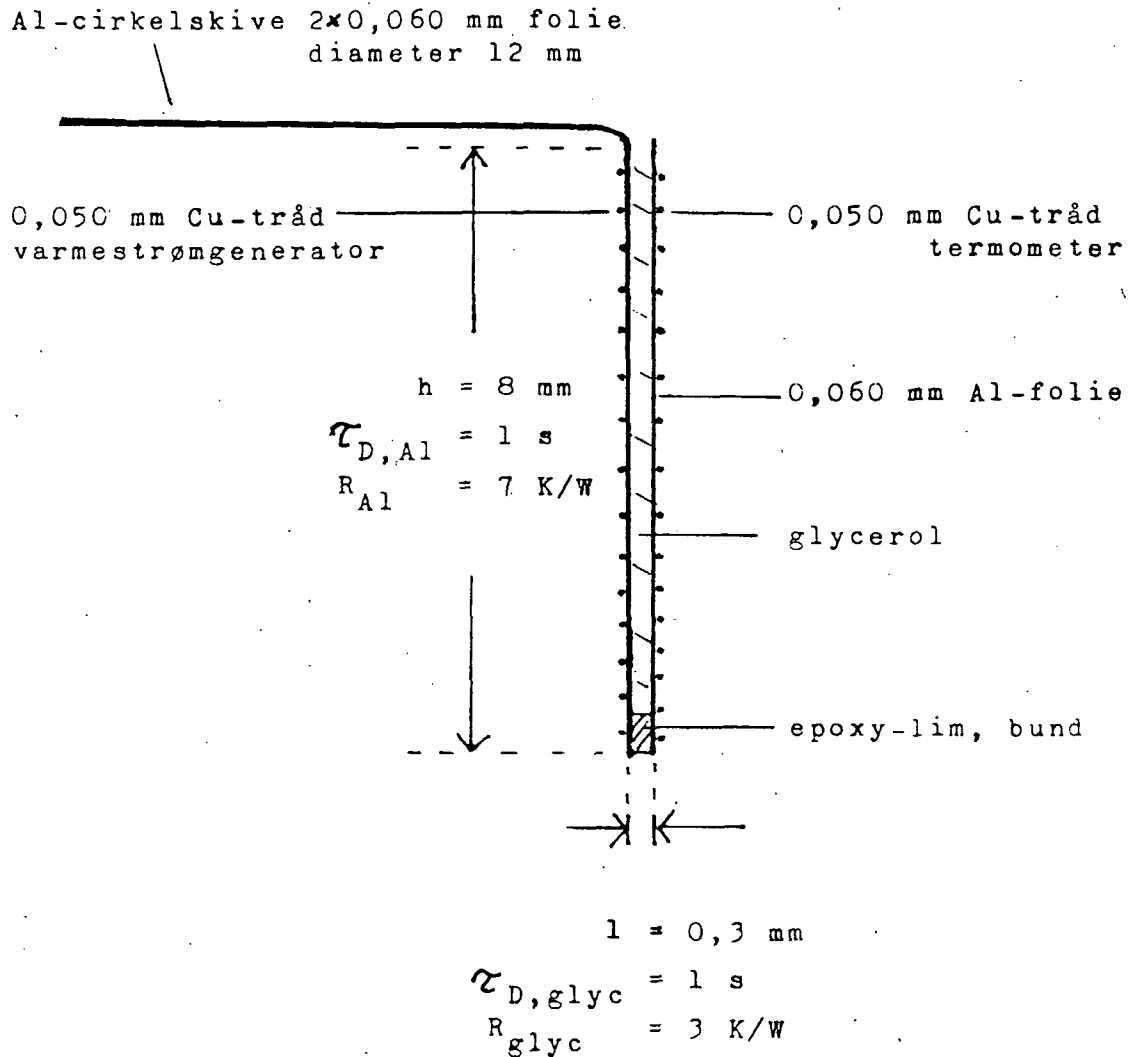


$$\underline{\underline{\tau_{D, glyc}}} = \frac{\tau^2}{D} = \frac{(0,3 \cdot 10^{-3})^2}{0,095 \cdot 10^{-6}} = \underline{\underline{15}}$$

Se nu på snittet gennem kalorimeteret fig. 5.1.4.

Kalorimeterets indvendige vægge (altså mod glycerinen) består af $e = 0,060$ mm tykt aluminium. Uden på disse vægge er viklet og fastlimet en $0,05$ mm kobbertråd. Bevicklingen på den yderste væg skal benyttes til temperaturmåling (modstandsmåling), mens bevicklingen på den inderste er varmestrømgenerator. De to aluminiumscylindre hænger sammen i bunden med et lag epoxylim hele cirklen rundt.

Fig. 5.1.4.



Cylindrene er elektrisk adskilte og udgør en pladekondensator, hvorfor man også kan benytte kalorimeteret til måling af dielektrisk relaxation. Deres primære formål er dog at lede varmemstrømmen på tværs af kobberviklingerne (lodret på fig. 5.1.4). Beholderens højde h bestemtes af to forhold (udover at væskerumfanget skal være stort): Diffusionstiden $\tau_{D,Al}$ ikke større end $\tau_{D,glyc}$. Varmemodstand R_{Al} ikke større end R_{glyc} således at den stationære gradient ikke blev større i lodret retning end i vandret retning. Højden h er 8mm, hvilket giver

$$\tau_{D,Al} = \frac{h^2}{D_{Al}} = 1s$$

$$R_{Al} = \frac{1}{2} \frac{h}{\lambda_{Al} \pi d e} = 7 K/W$$

mens

$$R_{glyc} = \frac{\tau}{\lambda_{glyc} \pi d h} = 3 K/W$$

og tidligere er fundet

$$\tau_{D,glyc} = 1s$$

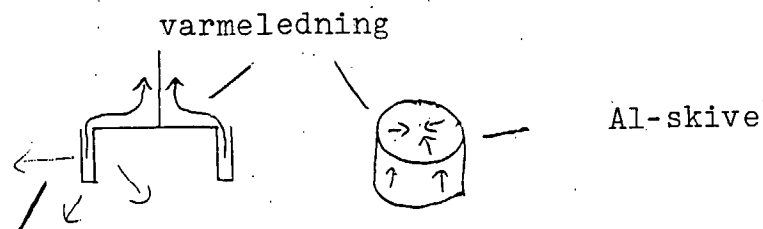
Disse krav er altså opfyldt.

Det er ikke simpelt at bygge et kalorimeter, der er så lille. I App. 5.1.1 findes en nærmere beskrivelse af, hvorledes det blev gjort.

Den øvre Al-skive vil vi medregne til kalorimeteret.

Den har - inklusive pålmede snipper fra inderste cylindervæg - en tykkelse $e = 0,12\text{mm}$. En del af varmestrømmen fra væskebeholderen skal passere denne skive (fig. 5.1.5)

Fig. 5.1.5



varmestråling

Vi skulle nødtigt se diffusionseffekter fra Al-skiven.

Ved en løsning af varmeledningens ligningen på denne ville vi rode os ud i Besselfunktioner, men heldigvis får vi kun brug for en approximation, så dette kan undgås. Det er vist i App. 5.1.2 at i grænsen $\omega \frac{1}{5} (r_2^2 - r_1^2) \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \ll 1$ vil overføringsfunktionen fra r_1 til r_2 være

$$(5.1.1) \quad \underline{A}(r_2, r_1) = \begin{pmatrix} 1 & -R' L_h(r_2/r_1) \\ i\omega C' \frac{1}{2}(r_2^2 - r_1^2) & 1 \end{pmatrix}$$

Betegnelserne fremgår af (fig. 5.1.6)

Fig. 5.1.6



$$R' = \frac{1}{\lambda e 2\pi}, \quad C' = c_p g e 2\pi, \quad R' C' = \frac{c_p e}{\lambda} = \frac{1}{D}$$

Her har vi forudsat at randbetingelserne ikke afhænger af azimuthalvinklen (én dimensionalt problem (r))

Vi kan derfor definere en karakteristisk tid

$$\tau_{D, skive} = \frac{1}{D} (r_2^2 - r_1^2) L_h\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = \frac{(6^2 - (0,1)^2) \cdot 10^{-6} L_h(6/0,1)}{99 \cdot 10^{-6}} \text{ s}$$

$$= 1,5 \text{ s}$$

der angiver overgangen fra diffusionsområdet til det simple område beskrevet ved (5.1.1). Denne bliver altså af samme størrelse som de øvrige diffusionstider i glycerinen og aluminiumsvæggene.

Herudover finder vi den termiske modstand og kapacitet af skiven

$$\underline{R_{skive}} = \frac{1}{239 \cdot 2\pi \cdot 1,2 \cdot 10^{-4}} L_h\left(\frac{6}{0,1}\right) = \underline{22 \text{ K/W}}$$

$$\underline{C_{skive}} = 2,7 \cdot 10^3 \cdot 0,896 \cdot 10^3 \pi \cdot 1,2 \cdot 10^{-4} (6 \cdot 10^{-3})^2 = \underline{33 \text{ kJ/K}}$$

I den grænse $\omega \tau_{D, skive} \ll 1$, vi skal måle i, kan C_{skive} blot opfattes som en del af kalorimeterets varmefylde, mens R_{skive} kan opfattes som en del af den ydre modstand:

I App. 5.1.3 er øvrige fysiske egenskaber af kalorimeteret estimeret. Man finder at kalorimeter og dets indhold af glycerin rundt regnet får samme varmekapacitet,

der tilsammen bliver

$$C_{\text{Kal}} + C_{\text{glyc}} = 0,6 \text{ J/K}$$

Den ydre varmeledning (ledning + stråling)

Den ydre varmemodstand R_m definerer sammen med kalorimeteret og indholdets samlede varmekapacitet C_s en tid $\tau_{ms} = R_m C_s$, som vi i afsnit 4.2 har set skal vælges så betingelsen 3) $\omega \tau_{ms} \geq 1$ er opfyldt. Den laveste frekvens ω_{min} vi vil arbejde med sættes af praktiske årsager til 2 mHz svarende til en svingningstid T_{max} på næsten 1 time. Meget længere kan vi ikke vente på ét målepunkt og man skal huske at hertil skal lægges en indsvingningstid. Varmeledningsevnen \uparrow

$$\lambda_m = 1/R_m \quad \text{skal derfor være mindre end } 4 \text{ mW/K.}$$

På den anden side skal den ikke være meget mindre, da vi ikke ønsker at vente for længe på stationaritet.

Varmeafgivelsen til kryostaten foregår ved:

a) Langs den ydre cirkelskive og videre op gennem den centrale 0,2mm Cutråd, som endelig grener sig ud i 6 0,2mm til ledninger til sædet (fig. 5.1.5, 5.1.2)

b) Gennem de 6 0,05mm tynde tilledninger til varmestrom-generator, termometer og pladekondensator (der udgøres af de to Al-vægge)

c) Ved stråling

d) Konvektion og diffusion i den omgivende atmosfære.

Ad. d)

Vi ønsker at eliminere dette bidrag, idet det er vanskeligt at holde stabilt og reproducere.

\uparrow Vi vil foretrække at udtrykke os i ledningsevner, da det er disse, der er additive.

Med den højeste frekvens $\omega_{max} = 25 \text{ MHz}$ bliver den korteste diffusionslængde (3.15), (tabel 5.1.1)

$$z_D(\omega_{max}) = \sqrt{\frac{D}{\omega_{max}}} = \sqrt{\frac{20 \text{ mm}^2/\text{s}}{25 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}}} = 3 \text{ cm}$$

Afstanden fra kalorimeterets yderside til kryostatvæggen er $l = 2\text{-}3 \text{ mm}$, altså langt kortere så luften ville optræde som en frekvensuafhængig ledning (3.16 I). Da overfladearealet er $A = 3 \text{ cm}^2$ bliver admittansen

$$\lambda_{luft} = \lambda \frac{A}{l} = 0,026 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1} \frac{3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2}{3 \cdot 10^{-3} \text{ m}} = 3 \mu \text{ W/K}$$

d.v.s. af samme størrelsesorden, som den vi ønskede ad anden vej.

Ved at pumpe kammeret lufttomt fjerner vi til at begynde med kun det konvektive bidrag. Simpel kinetisk gasteori, der er i rimelig overensstemmelse med virkeligheden giver

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho c_p v_m l_m$$

hvor v_m er molekylernes middelhastighed, mens l_m er middelvejlængden. Da $l_m \propto \frac{1}{p}$ bliver λ uafhængig af p og dermed trykket ind til dette er så lavt at vi når Knudsenområdet: $l_m > d$, hvor d er en typisk dimension af kryostatkammeret. Det er vist i App. 5.1.4, at dette indtræder ved ca. 10^{-2} torr. Ved lavere tryk bliver $\lambda \propto \frac{1}{p}$.

Det var derfor ikke tilstrækkeligt at benytte en kapselpumpe. Der måtte også en diffusionspumpe til for at bringe trykket ned på 2×10^{-5} torr, hvor varmeledningen fra restgassen kan estimeres til $\frac{1}{2} \mu \text{ W/K}$ (App. 5.1.4)

Ad a)

0.2 mm Cu-tråden er ca. 15 mm lang, hvilket holder diffusionstiden nede på

$$\tau_0 = \frac{L^2}{D} = \frac{(15 \text{ mm})^2}{113 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}} \approx 2 \text{ s}$$

Den skulle få en varmeledningsevne på

$$\Lambda_{\text{Cu-rod}} = \frac{\lambda \pi d^2}{4L} = \frac{390 \pi (2 \cdot 10^{-4})^2}{4 \cdot 15 \cdot 10^{-3}} = 800 \mu \text{W/K}$$

Vi får derfor (afsnit 4.2) betingelse 2) opfyldt samtidig med betingelse 1).

Ad b)

Da arealforholdet er $(0,05/2)^2 = 6\%$ vil hver af de 6 tynde tilledninger give et sådant ekstra bidrag til Λ_m .

Ad c)

Det er i App. 5.1.5 vist at varmestrømmen hidrørende fra stråling fra kalorimeteret med temperatur T_{sample} til kryostaten med temperatur T_{kryo} er

$$J_{\text{str}} = \epsilon_{\text{eff}} A_{\text{eff}} \sigma (T_{\text{sample}}^4 - T_{\text{kryo}}^4)$$

hvor σ er Stefan-Boltzmanns konstant og $\epsilon_{\text{eff}} A_{\text{eff}}$ er en effektiv værdi af emissivitet og areal. En rækkeudvikling ud fra den temperatur T_{DC} , hvorom T_{sample} svinger giver ($\Delta T = T_{\text{sample}} - T_{\text{DC}}$)

$$J_{\text{str}} = \epsilon_{\text{eff}} A_{\text{eff}} \sigma T_{\text{DC}}^4 \left(1 - \left(\frac{T_{\text{kryo}}}{T_{\text{DC}}} \right)^4 + 4 \left(\frac{\Delta T}{T_{\text{DC}}} \right) + 6 \left(\frac{\Delta T}{T_{\text{DC}}} \right)^2 + \dots \right)$$

De første to led angiver blot en DC-strøm uafhængig af temperaturafvigelsen ΔT . Admittansen hidrørende fra strålingen bliver da

$$\Lambda_{\text{str}} = \frac{\Delta J_{\text{str}}}{\Delta T} = 4 \epsilon_{\text{eff}} A_{\text{eff}} \sigma T_{\text{DC}}^3 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\Delta T}{T_{\text{DC}}} \right)$$

$\frac{3}{2} \frac{\Delta T}{T_{DC}}$ angiver ulineariteten. Den vil for $\Delta T = 1K$ og $T_{DC} = 180K$ være 1%.

Da admittansen Λ_{led} hidrørende fra varmeledning gennem kobbertråden er temperaturafhængig, mens $\Lambda_{str} \propto T_{DC}^3$ vil vi være i stand til at udskille de to ved måling. Det vil vise sig at

$$\Lambda_{led} = 370 \mu W/K$$

$$\Lambda_{str} = 310 \mu W/K \left(\frac{T_{DC}}{180K} \right)^3$$

så de to bidrag er lige store i glastemperaturområdet for glycerin. Da $4\sigma (180K)^3 = 132 \mu W K^{-1} cm^{-2}$ bliver $\epsilon_{eff} A_{eff} = 2 cm^2$, hvilket er plausibelt, da kalorimeteroverfladen er $8 cm^2$

Som det ses er det bidrag, der kommer fra ledning gennem Cu-tråden halvt så stort som estimeret. Det kan skyldes, at Cu-tråden p.g.a. dens forarbejdning har en noget lavere varmeledningsevne end tabelværdien, at tråden er noget tyndere, idet laklaget er indregnet i de 0,2 mm, og endelig kan kontaktmodstandene ved dens tillimning til de 6 øverste Cu tråde og til kalorimeterets Al-skive spille en rolle.

Det brugbare frekvensområde

Som vi har set er den nedre grænsefrekvens af praktiske grunde (ventetiden) 2 mHz, mens den øvre sættes af diverse diffusionstider af størrelsesordenen 2s.

Tillades $\omega_{max} \tau_D \approx 5\%$ bliver $\omega_{max} = 25 mHz$.

Den nærmere bestemmelse af den øvre grænse vil fremgå af forsøget ved, at vi i temperaturområder hvor c_p ikke relaxerer ser afvigelser i responset, der ikke stemmer med den simple model (fig. 4.2.6.b).

Vi forventer derfor kun at have et brugbart frekvensområde på 1-1,5 dekade.

Det er blot et spørgsmål om tålmodighed at udvide frekvensområdet nedad, mens udvidelse opad vil kræve et andet kalorimeter.

5.2 Den elektriske/elektroniske del

På fig 5.2.1 er vist et blokdiagram af opstillingen. Komponenterne skal her gennemgås.

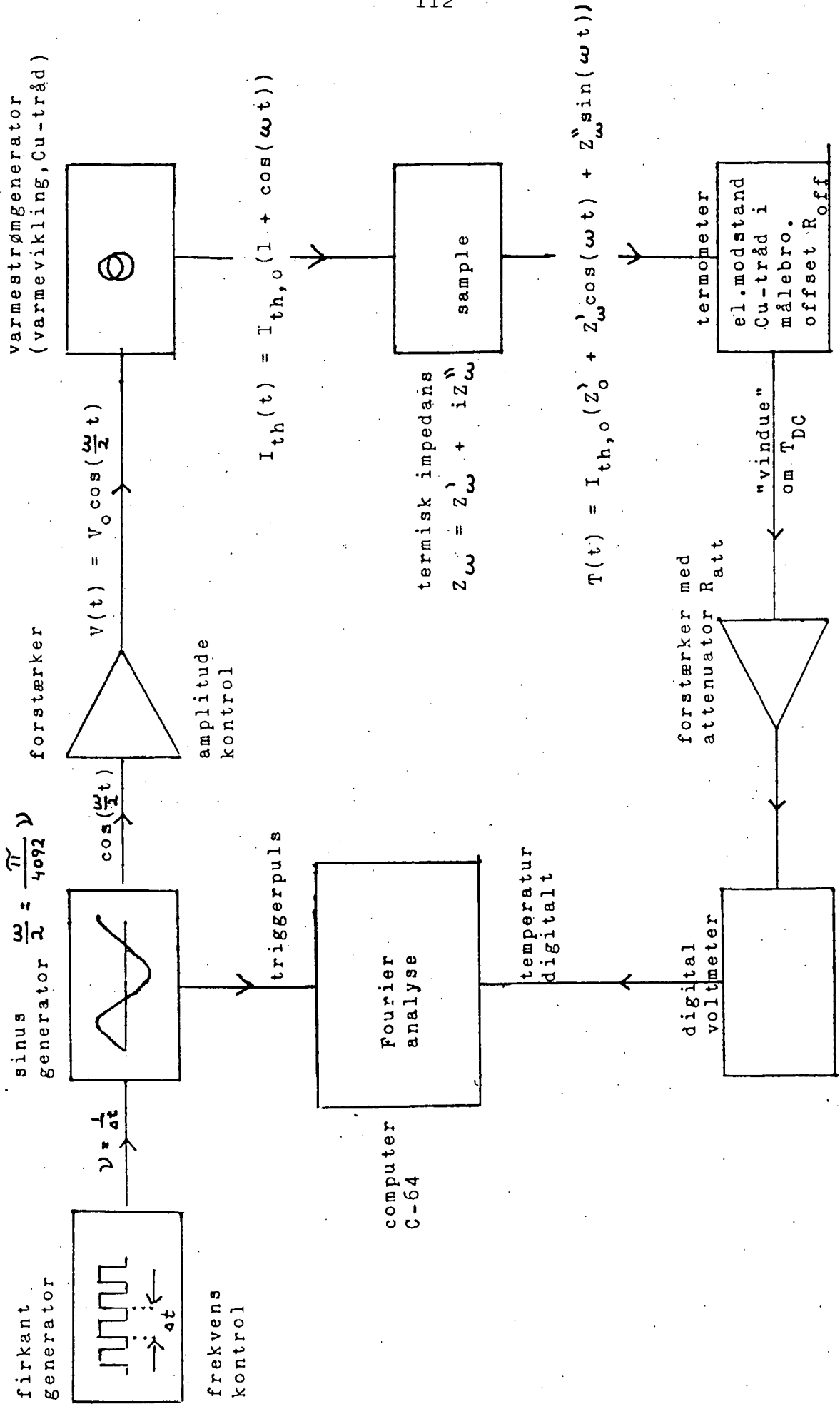
1 Firkantgenerator/frekvenskontrol

Med denne sættes en clockfrekvens $\nu = \frac{1}{\Delta t}$ som styrer tællerværket i sinusgeneratoren. Frekvensen ω for varmestromgeneratoren vil blive $\omega = \frac{\pi}{2046} \nu$ og kontrolleres altså via ν .

2 Sinus generator

Denne blev designet af Ib Høst Pedersen. Diagrammet findes i App 5.2.1. Den består af et tællerværk, der tæller binært fra 0 til 1023 og ned til 0 igen. Hvert tal j peger på et register j , hvori det faste tal $\cos\left(\frac{\pi}{1023} j\right)$ er lagt på forhånd (der er altså ikke tale om en beregning, det ville tage for lang tid). Dette udlæses og omformes til et analogt signal i en (10 bit) digital-analog konverter. Da der kun tælles for hver 4. puls fra firkantgeneratoren bliver den cykliske frekvens $\frac{\omega}{2}$ fra sinusgeneratoren: $\frac{\omega}{2} = \frac{2\pi}{2 \cdot 1023} \nu/4 = \frac{\pi}{4092}$. Hver gang generatoren giver sin maximalværdi, d.v.s for $j=0$, sendes en puls til computeren Commodore 64. Herved kan Fourieranalysen i C-64 synkroniseres med det fysiske varmestrominput. Denne sinusgenerator er et eksempel på, hvorledes moderne elektronik gør det muligt at konstruere visse fysiske apparater langt billigere end man tidligere kunne. Det vil faktisk være meget svært at lave en sædvanlig analog sinusgenerator, der uforvranget kan levere et signal ved så lave frekvenser, vi har brug for. Diskretiseringen er så fin, at den svarer til en faseændring på $\frac{360^\circ}{2046} = 0,2^\circ$, og det højeste trin bliver relativt til amplituden $\frac{\omega}{2} \Delta t = \frac{2\pi}{2046} = 3\%$

$$1024 = 2^{10} = 10 \text{ bit}$$



3 Forstærker/amplitudekontrol

Sinusgeneratoren leverer et signal med fast amplitude og udgangseffekten er ikke særlig stor. Signalet passerer derfor en forstærker. Her reguleres spændingsamplituden V_0 . Som omtalt i afsnit 4.3 vil det være vanskeligt at undgå en vis offset drift (især p.g.a. omgivelsestemperatures drift), så signalet fra forstærkeren er ($\tau \ll 1$)

$$V_0 \cos\left(\frac{\omega}{2} t\right) + \tau V_0$$

V_0 aflæses på et tilsluttet mV-meter og værdien tastes manuelt ind i C-64.

4 Varmestrømgenerator

Denne er omtalt i 5.1 og placeringen i forhold til sample ses på fig. 5.1.4. Med en elektrisk modstand $R_{el,v}$ vil den afsatte effekt (4.4.7) være

$$(5.2.1) \quad I_{th}(t) = I_{th,0} \left(1 - \cos(\omega t) + 4\tau \cos\left(\frac{\omega}{2} t\right) \right) \uparrow$$

$$\text{hvor } I_{th,0} = \frac{1}{2} \frac{1}{R_{el,v}} V_0^2 \quad (2\tau^2 \text{ er negligeret})$$

Den elektriske modstand for varmetråden vokser lineært med temperaturen $R_{el,v} = R_v(T)$ (vi dropper index el, da det nu er klart, at det er elektriske modstande, vi taler om). Man har

$$(5.2.2) \quad R_v(T) = R_v(T_0) \left(1 + \alpha_0(T - T_0) \right)$$

hvor $\alpha_0 = \alpha(T_0)$ er temperaturkoefficienten med udgangspunkt i T_0 . Da er

$$(5.2.3) \quad \alpha(T) \equiv \frac{1}{R_v(T)} \frac{dR_v(T)}{dT} = \frac{R_v(T_0)}{R_v(T)} \alpha(T_0)$$

† Komplikationen fra det sidste led er ikke angivet på det principielle blokdiagram.

For kobber er $\alpha (20^\circ\text{C}) = 4\% \text{ K}^{-1}$ så
 $\frac{R_v(293\text{K})}{R_v(180\text{K})} = 0,57$ hvormed $\alpha(180\text{K}) = 7\% \text{ K}^{-1}$

Ved temperaturamplituder $T_{AC,0} < 1\text{K}$ vil ulineariteten herfra altså være mindre end 7%. Desværre vil ulineariteten give anledning til en komponent i $I_{th}(t)$ proportional med $\cos(\omega t + \varphi)$, hvor φ (negativ) er fasen af temperatursignalet i forhold til strømsignalet. Man kunne evt. have lavet varmeviklingen af en legering som konstantan, der ikke ændrer modstand med temperaturen.

Den subharmoniske komponent, $\cos(\frac{\omega}{2} t)$, hvis temperatur amplitude let kan blive 20% (afsnit 4.4) af grundfrekvenskomponenten er derimod ikke noget problem, da de skilles ved Fourieranalysen. For at kunne beregne effekten $I_{th,0}$ ved forskellige temperaturer T_{DC} skal vi kende $R_v(T_{DC})$. Termometrets (elektriske) modstand kaldes R_f (f: føler). Forholdet $\mu = \frac{R_v}{R_f}$ er temperaturuafhængigt og skal blot bestemmes ved én temperatur T_0 , hvorefter effekten bestemmes af $I_{th,0} = \frac{1}{2} \frac{V_0^2}{\mu R_f(T_{DC})}$. Der kommer dog en korrektion til dette, fordi vi ikke kan se bort fra tilledningernes modstand. Tilledningerne har ikke temperaturen T_{DC} . Kaldes føler og varmetrådsmodstand incl. tilledningsmodstand for hhv. $R_f'(T)$ og $R_v'(T)$ og sættes $\mu_0' = \frac{R_v'(T_0)}{R_f'(T_0)}$ kan det vises (App 5.2.2) at effekten bliver

$$(5.2.5) \quad I_{th,0} = \frac{1}{2} \frac{V_0^2}{\mu_0' R_f'(T_{DC})} p_{Korr}(T_{DC})$$

hvor

$$(5.2.6) \quad p_{Korr}(T) = 1 - r_v(T_0) \left(\frac{1 + \mu_0'(\alpha_0/2)(T - T_0)}{1 + \alpha_0(T - T_0)} \right)$$

Korrektionen $1 - p_{Korr}(T)$ er ikke uvæsentlig. Den varierer fra 6% ved 220K til 8,5% ved 150K

5. Sample, kalorimeter og indhold samt ydre varmekontakt.

Dette er omtalt i 5.1 (fig. 5.1.2 - 5.1.5).

Dersom den totale termiske impedans er $Z(\omega) = \text{Re}\{Z\} + i \text{Im}\{Z\} = |Z| e^{i\varphi_z}$ vil responset på det reelle varmeinput

$$(5.2.7) \quad I(t) = I_0 \cos(\omega t) = I_0 \text{Re}\{e^{-i\omega t}\}$$

blive

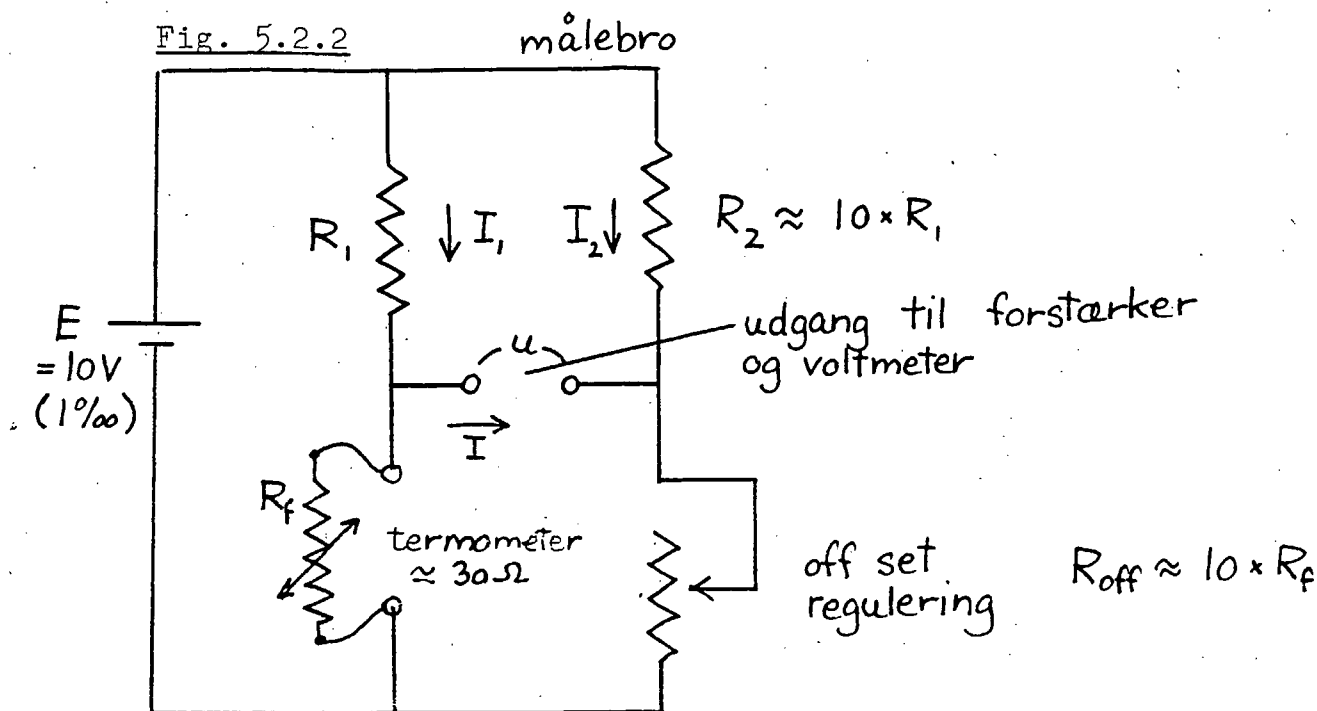
$$\begin{aligned} (5.2.8) \quad T(t) &= I_0 \text{Re}\{Z(\omega) e^{-i\omega t}\} \\ &= I_0 \text{Re}\{(\text{Re}\{Z\} + i \text{Im}\{Z\})(\cos(\omega t) - i \sin(\omega t))\} \\ &= I_0 (\text{Re}\{Z\} \cos(\omega t) + \text{Im}\{Z\} \sin(\omega t)) \end{aligned}$$

eller

$$\begin{aligned} (5.2.9) \quad T(t) &= I_0 \text{Re}\{|Z| e^{i\varphi_z} e^{-i\omega t}\} \\ &= I_0 |Z| \cos(\omega t - \varphi_z) \end{aligned}$$

6 Termometer. Målebro.

Termometeret er omtalt i 5.1 (fig. 5.1.2). Det udnytter at Cu-trådens elektriske modstand afhænger (lineært ned til 150 K) af temperaturen. Ved at lade en konstant strøm løbe gennem modstanden får vi omsat temperatur-signalet til et spændingssignal. Termometeret indgår i en målebro fig. 5.2.2.



R_1 og R_2 er metalfilmodstande, som har en meget lav temperaturkoefficient. Variationer i stuetemperaturen har derfor ingen betydning. De blev udmålt til

$R_1 = 1,00145 \text{ k}\Omega$ ($0,02 \Omega$) formodstand til R_f

$R_2 = 10,0111 \text{ k}\Omega$ ($0,1 \Omega$) formodstand til R_{off}

Offset reguleringen R_{off} består af en dekademodstand, som kan ændres i trin på $0,1 \Omega$ ($\pm 5 \text{ m}\Omega$). Den er ligeledes temperaturuafhængig. Da impedansen i broens højre side er 10 gange impedansen i venstre side kan ændringen på $0,01 \Omega$ i R_f balanceres med R_{off} .

Den tilsluttede forstærker har så høj indgangsimpedans at strømmen I til udgangen af målebroen kan negligeres i forhold til de øvrige strømme I_1 , I_2 .

Udgangsspændingen er derfor

$$(5.2.10) \quad U = E \left(\frac{R_f}{R_1 + R_f} - \frac{R_{off}}{R_2 + R_{off}} \right)$$

R_f hhv. R_{off} bliver maksimalt 50Ω hhv. 500Ω . Da er R_f/R_1 , $R_{off}/R_2 < 5\%$. Vi kan derfor rækkeudvikle (2. ordens leddet $< 2,5 \cdot 10^{-4}$)

$$(5.2.11) \quad U = E \left(\frac{R_f}{R_1} \left(1 - \frac{R_f}{R_1} \right) - \frac{R_{off}}{R_2} \left(1 - \frac{R_{off}}{R_2} \right) \right)$$

U er en funktion af to variable R_f , R_{off} . Broen er i balance : $U = 0$, på en linie (R_f, R_{off}) :

$$(5.2.12) \quad R_f = \frac{R_1}{R_2} R_{off}$$

Omkring et punkt på denne linie er

$$(5.2.13a) \quad \frac{\partial U}{\partial R_f} = E \frac{1}{R_1} \left(1 - 2 \frac{R_f}{R_1} \right)$$

$$(5.2.13b) \quad \frac{\partial U}{\partial R_{off}} = -E \frac{1}{R_2} \left(1 - 2 \frac{R_{off}}{R_2} \right) = -\frac{R_1}{R_2} \frac{\partial U}{\partial R_f}$$

Så længe $\frac{\Delta R_f}{R_1} = \frac{\Delta R_f}{R_f} \frac{R_f}{R_1}$ (hvis $\frac{\Delta R_{off}}{R_2} = \frac{\Delta R_{off}}{R_{off}} \frac{R_{off}}{R_2}$) er små vil en lineær udvikling om ligevægtslinien holde. $\frac{R_f}{R_1}$, $\frac{R_{off}}{R_2}$ er maksimalt 5%, da R_f , R_{off} maksimalt er 50 Ω hhv. 500 Ω . Kræver vi 1% nøjagtighed bliver den ubalance i broen, vi kan tolerere $\frac{\Delta R_f}{R_f}$, $\frac{\Delta R_{off}}{R_{off}} < 1\%$. Ved en given temperatur T_{DC} svinger $R_f(T)$ omkring $R_f(T_{DC})$. Som nævnt vil 1 K's amplitude give $\frac{\Delta R_f}{R_f} = 7\%$ ved $T_{DC} = 180$ K. Betingelsen er dermed opfyldt.

Frengangsmåden er da den, at for en given $R_f(T_{DC})$ vælges R_{off} så broen er omtrent i balance (R_{off} så tæt på den optimale værdi, at $\frac{\Delta R_{off}}{R_{off}} < 1\%$). For denne konstante R_{off} haves

$$(5.2.14) \quad U(R_f) = \left(\frac{\partial U}{\partial R_f} \right)_{U=0} (R_f - R_f(U=0)) = E \frac{1}{R_1} \left(1 - 2 \frac{R_{off}}{R_2} \right) (R_f - \frac{R_1}{R_2} R_{off})$$

og omvendt

$$(5.2.15) \quad R_f(U) = \frac{R_1}{R_2} R_{off} + R_1 \left(1 + 2 \frac{R_{off}}{R_2} \right) \frac{1}{E} U$$

Inden for en given måling (med fast T_{DC}) har vi altså en lineær sammenhæng mellem U og R_f , men fra måling til måling (hvor T_{DC} og dermed R_{off} ændres) ændres koefficienterne

Målestrømmens varmeproduktion

Målestrømmen i R_f vil give en DC-varmestrøm

$$\bar{I}_{th,f} = R_f I_c^2 \approx 30 \Omega (10^{-2} A)^2 = 3 \text{ mW}$$

Det er dog uden betydning for den ikke-adiabatiske kalorimetri. Den vil i sig selv med en ydre termisk impedans $R_m = 10^3 \text{ K/W}$ give anledning til en temperaturforskel mellem kryostat og kalorimeter på 3K. Gradienten i lodret retning i kalorimeteret fig. 5.1.4 bliver 10 mK med $R_{AC} = 7 \text{ K/W}$. Det er tolerabelt.

7 Forstærker med attenuator

Denne er bygget op om en operationsforstærker. I en tilbagekobling indgår en modstand R_{Att} (Attenuator) plus en $1 \text{ k}\Omega$ modstand, således at forstærkningen bliver proportional med $\frac{1}{R_{Att} + 1 \text{ k}\Omega}$. R_{Att} 's værdi testes manuelt ind i computeren.

8 Digital voltmeter

Voltmeteret måler spændingen fra forstærkeren (mV-området) og leverer det med 12 bit plus 1 bit for fortegn og 1 bit for overløb til computeren. Herved bliver U proportionalt med et heltal \tilde{U} i computeren. \tilde{U} ligger mellem -4095 og 4096. Voltmeteret aflæses af computeren med programstumpen "FUNC dvm". Overløb angives i den logiske variabel "overflow".

Udtrykt ved \tilde{U} bliver (5.2.15) nu

$$(5.2.16) \quad R_f(\tilde{U}) = \frac{R_1}{R_2} (R_{off} + \gamma(R_{Att}, R_{off}) \tilde{U})$$

hvor

$$(5.2.17) \quad \gamma = \frac{R_1}{R_2} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial R_f} = - \frac{1}{\partial R_{off}}$$

Proportionalitetskonstanten k i

$$(5.2.18) \quad \frac{\partial \tilde{U}}{\partial R_{off}} = k \frac{1}{R_{Att} + 1 \text{ k}\Omega} \frac{1}{E} \frac{\partial U}{\partial R_{off}} = -k \frac{1}{R_{Att} + 1 \text{ k}\Omega} \frac{1}{R_2} \left(1 - 2 \frac{R_{off}}{R_2}\right)$$

bestemmes på følgende måde: R_p holdes konstant (en metal-filmmodstand på 27Ω indsættes). En værdi af attenuatoren vælges, R_{off} varieres ΔR_{off} ($\frac{\Delta R_{off}}{R_{off}} < 1\%$) omkring balanceværdien $R_{off} = \frac{R_2}{R_1} R_p$ og $\Delta \tilde{u}$ registreres. Herefter beregnes k af (5.2.18). Jeg fandt

$$k = 1,17 \cdot 10^9 \text{ (k } \Omega \text{)} \quad (5\%)$$

Nu bliver

$$(5.2.19) \quad \gamma(R_{Att}, R_{off}) = \frac{1}{R} (R_{Att} + k \Omega) R_2 \left(1 + \frac{R_{off}}{R_2} \right)$$

Den maximale følsomhed ($R_{Att} = 0$) ses af (5.2.16) og (5.2.19) omtrent at blive $\frac{R_1 \cdot 1 \text{ k}\Omega}{k} = \frac{10^3 \Omega \cdot 1 \text{ k}\Omega}{1,17 \cdot 10^9 \text{ k}\Omega} = 0,85 \mu\Omega$ pr. inddeling \tilde{u} eller $3,5 \text{ m}\Omega$ for fuldt udslag ($\tilde{u} = 4096$) til én side. $\Delta T = 1 \text{ K}$ giver 7% modstandsændring ved 180 K , hvor $R_p \approx 30 \Omega$, altså $\Delta R_p = 210 \text{ m}\Omega$. Fuldt udslag svarer da til 15 mK ved højeste følsomhed. Da den mindst mulige ændring $(\Delta R_{off})_{min}$ er $0,1 \Omega$ vil den mindste ændring i ΔR_p vi kan kompensere for være $10 \text{ m}\Omega$. På det følsomste område kan vi derfor ikke altid "trække" signalet ind i "vinduet". Den laveste værdi af R_{Att} vil derfor i praksis være $(R_{Att})_{min} = 2 \text{ k}\Omega$ svarende til $10,5 \text{ m}\Omega$ ($\sim 45 \text{ mK}$) for fuldt udslag fra 0.

9 Computer C-64

Dataopsamlingen sker i en computer, Commodore 64 (ganske billig "hjemmecomputer"). Computeren fungerer kun passivt, idet den blot måler svingningstid og temperaturforløb (synkront med varmestrømmen). Værdierne af 1) amplitude V_0 på spændingssignalet til varmestrømgeneratoren, 2) attenuator R_{Att} og 3) offset R_{off} må tages ind manuelt i C-64.

I en mere avanceret opstilling kunne man lade computeren styre frekvensen og benytte et voltmeter, der automatisk optimerede R_{off} og R_{Att} samt videregav oplysningerne til computeren.

Det er dog primært ikke for at være smart, at eksperimen-

mentet er forsynet med en dataopsamlingscomputer, men fordi det var nødvendigt. Det er nemlig ikke muligt manuelt at måle fase og amplitude med den nøjagtighed, vi ønsker. Som vi skal se udgør imaginærdelen af varmfylden højst 10% af realdelen (inklusive kalorimeter), hvilket giver en fasedrejning på 6° .

I et forudgående pilotforsøg lod vi temperatursignalet fremstå på en xt-skriver. Fasen blev udmålt ved afstanden mellem 0-gennemgang og "mærket" (triggerpulsen) fra sinusgeneratoren. Usikkerheden (vurderet på fluktuationerne) var typisk 2mm på 160mm, svarende til $\frac{2}{160} 360^\circ = 5^\circ$ nøjagtighed på fasen. Im {C} kunne derfor kun akkurat skimtes i pilotforsøget.

Man udnytter ved denne metode overhovedet ikke den information, der ligger i det samlede signal. Det gør man til gengæld ved at finde de pågældende Fourierkomponenter i signalet. Det viser sig at på denne måde bliver vi i stand til at kunne måle fasedrejninger på $0,3^\circ$.

5.3 Den programmelle del

Fourieranalyse. Simpson integration.

Programmet til dataopsamling og behandling er skrevet i Comal 80 [5.3.1-2]. Sproget minder om Basic og Pascal. Der opnås en god struktur ved at opdele programmet i såkaldte funktioner og procedurer. Disse kan udføres direkte som kommando ved at indtaste deres navn og trykke RETURN, eller de kan indgå som del af en kørsel, der effektueres med RUN. En kørsel forløber i den rækkefølge funktioner og procedurer kaldes - uafhængigt af linienumre. Derfor er det enkelt at lave kørslen om ved at lade visse procedurer ude og andre indgå.

Vi vil ikke gennemgå programmet (App 5.3) i detaljer. Det kan forekomme stort, men en lang række procedurer har blot at gøre med opsætning af skærbilleder, lagring og aflæsning af data fra båndoptager etc..

Den vigtigste procedure er "PROC analyse", der foretager Fourieranalysen.

Vi må først se på den matematiske problemstilling:

Fra termometeret forventes et temperatursignal (incl. subharmoniske)

$$(5.3.1) \quad T(t) = I_{th,0} \left(Z'_0 + Z'_\omega \cos(\omega t) + Z''_\omega \sin(\omega t) \right. \\ \left. + 4r \left(Z'_{\omega/2} \cos(\omega/2 t) + Z''_{\omega/2} \sin(\omega/2 t) \right) \right. \\ \left. + \Gamma(t) \right)$$

hvor $\Gamma(t)$ er støj. Støjen er en såkaldt stokastisk proces, d.v.s. en stokastisk variabel $\Gamma(t_0)$ i ethvert punkt t_0 , den kontinuerte variabel t antager.

Vi er interesseret i at finde Z'_ω , Z''_ω . Bessels approximationssætning [5.3.3] siger, at den bedste approximation i kvadratisk middel, vi kan gøre til en funktion $f(t)$ på intervallet $[0, T]$ med en sum

$$(5.3.2) \quad s_n(t) = a_0 + a_1 \cos\left(\frac{2\pi}{T}t\right) + b_1 \sin\left(\frac{2\pi}{T}t\right) + \dots + a_n \cos\left(n \frac{2\pi}{T}t\right) + b_n \sin\left(n \frac{2\pi}{T}t\right)$$

fremkommer ved at vælge Fourierkoefficienterne

$$a_0 = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$$

$$(5.3.3) \quad a_j = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \cos\left(j \frac{2\pi}{T}t\right) dt$$

$$b_j = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \sin\left(j \frac{2\pi}{T}t\right) dt$$

Dette vises meget anskueligt, når man opfatter funktionsrummet som et vektorrum. Betegn vektorerne

$$\frac{1}{\sqrt{2}}, \cos\left(\frac{2\pi}{T}t\right), \sin\left(\frac{2\pi}{T}t\right), \cos\left(2 \frac{2\pi}{T}t\right), \dots$$

med $e_0, e_1, e_2, e_3, \dots$

og indfør det indre produkt

$$\langle f | g \rangle = \frac{2}{T} \int_0^T f^*(t) g(t) dt, \text{ samt normen}$$

$$\|f\| = (\langle f | f \rangle)^{1/2}$$

$\{e_j\}$ er ortogonale enhedsvektorer :

$$\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}$$

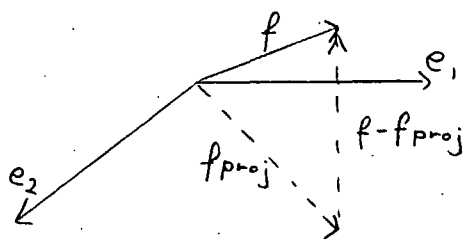
Den bedste approximation med et udvalg

$\{e_k\}$ af serien er netop f 's projektion f_{proj}

ned på underrummet udspændt af disse

(fig.5.3.1)

fig.5.3.1



$$(5.3.4) \quad f_{\text{proj}} = \sum_{\{e_k\}} \langle e_k | f \rangle e_k = \sum_{\{e_k\}} \lambda_k e_k$$

hvilket er Bessels approximationssætning, idet $\lambda_k = \langle e_k | f \rangle$ netop er Fourierkomponenterne for $k \neq 0$.
 For $k=0$ bliver $\lambda_0 = \langle e_0 | f \rangle = \frac{2}{T} \int_0^T \frac{1}{\sqrt{2}} f(t) dt = \sqrt{2} a_0$
 og dermed $\lambda_0 e_0 = a_0$. Dermed er

$$(5.3.5) \quad \lambda_0 = \sqrt{2} a_0, \quad \lambda_{2j-1} = a_j, \quad \lambda_{2j} = b_j, \quad j=1, 2, \dots$$

Da $f_{\text{proj}} \perp f - f_{\text{proj}}$ giver Pythagoras endvidere
Bessels ligning

$$(5.3.6) \quad \begin{aligned} \|f - f_{\text{proj}}\|^2 &= \|f\|^2 - \|f_{\text{proj}}\|^2 \\ &= \|f\|^2 - \sum_k \lambda_k^2 \\ &= \frac{2}{T} \int_0^T f^2 dt - \left(2a_0^2 + \sum_k (a_k^2 + b_k^2) \right) \end{aligned}$$

Sæt nu $T = \frac{2\pi}{\omega/2}$, så $e_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $e_1 = \cos(\frac{\omega}{2}t)$, ----

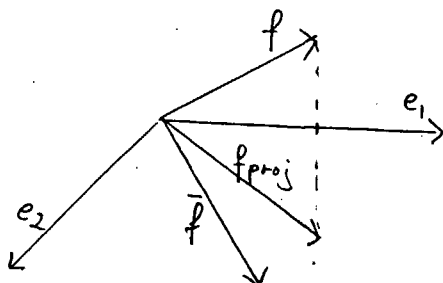
Efter indsvigning ville vi, dersom der ingen støj var
 ($\Gamma(t) = 0$), kunne udvikle (5.3.1) $f(t) = \pi(t)$ fuldstændigt
 på e_0, e_1, e_2, e_3, e_4 , så Parsevals ligning

$$(5.3.7) \quad \frac{2}{T} \int_0^T f^2(t) dt = 2a_0^2 + a_1^2 + b_1^2 + a_2^2 + b_2^2 = \sum_{k=0}^4 \lambda_k^2$$

var opfyldt ($\|f - f_{\text{proj}}\| = 0$)

Afvigelseskvadratet $\|f - f_{\text{proj}}\|^2$ eller den relative afvigelse $\|f - f_{\text{proj}}\| / \|f\|$ kan tages som et mål for, hvor godt Fourierkoefficienterne er bestemt. f og dermed f_{proj} vil ved gentagne målinger over perioden T begge fluktuere om middelværdien $\bar{f} = \bar{f}_{\text{proj}}$ (fig. 5.3.2)
 Dersom $\|f - f_{\text{proj}}\|^2$ er lille må også $\|\bar{f} - \bar{f}_{\text{proj}}\|^2 = \sum_{k=0}^4 (\lambda_k - \bar{\lambda}_k)^2$

fig. 5.3.2



være det.

Vi vil derfor tillade os at kalde $\|f - f_{proj}\|^2$ variansen, selv om det snarere er $\|\bar{f} - f_{proj}\|^2$ der er det. På figuren er kun to dimensioner i under-rummet vist.

Den numeriske udførelse af Fourieranalysen. Simpsonintegration.

Proceduren "analyse" udfører en række integraler (5.3.3) samt integralet $\alpha = \frac{2}{T} \int_0^T f^2(t) dt$. Integrationen foregår løbende under målingerne. For at holde øje med overharmoniske findes ialt 9 koefficienter $a_0, a_1, b_1, a_2, b_2, a_4, b_4$ og a_6, b_6 . Det bliver til 10 integrationer. a_0, a_2, b_2 giver de vigtige koefficienter $z_0', z_\omega', z_\omega''$.

Integralerne beregnes ved Simpson integration. Det er en numerisk approximation til $\int_a^b f(t) dt$. Intervallet $[a, b]$ opdeles i et lige antal, n ens delintervaller med $t_0 = a, \dots, t_n = b$. Funktionen approximeres nu stykvis i intervallerne $[t_j, t_{j+2}]$ med den bedste parabel gennem $(t_j, f(t_j)), (t_{j+1}, f(t_{j+1})), (t_{j+2}, f(t_{j+2}))$ og integralet findes heraf. Med skridtlængden $h = \frac{b-a}{n}$ fører det til Simpsons formel

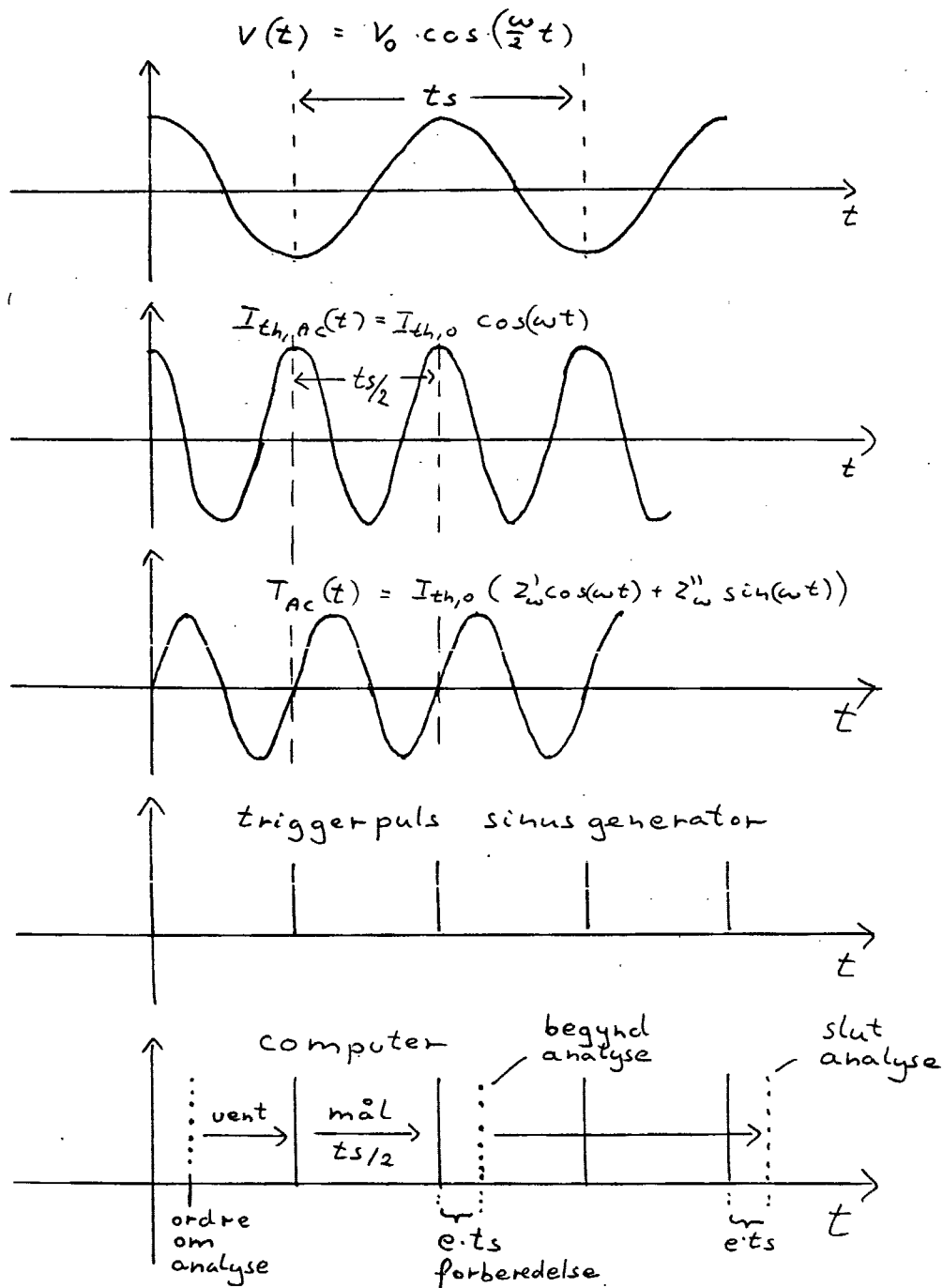
$$(5.3.8) \int_a^b f(t) dt = \frac{h}{3} (f(a) + 4f(a+h) + 2f(a+2h) + 4f(a+3h) + \dots + 4f(b-h) + f(b)) + O(h^4)$$

hvor $O(h^4)$ angiver, at fejlen går (hurtigt) mod 0 som h^4 , når skridtlængden går mod 0. Simuleringer med $f(t) = A \cos(\frac{2\pi}{T}t + \varphi)$ viser, at blot 16 punkter inden for en periode bestemmer A med $\frac{A}{A} \cdot 1\%$ nøjagtighed og $\Delta\varphi =$

$0,06^\circ$, så med mere end 32 delepunkter kan vi se bort fra diskretiseringsfejl på a_2, b_2 .

Procedurens opbygning forstås lettes ved at følge de synkrone forløb af de forskellige signaler (fig.5.3.3) (se også fig 5.2.1)

fig 5.3.3



"analyse" indleder med at kalde proceduren "cyklus". "cyklus" måler tidsrummet mellem to på hinanden følgende pulser fra sinusgeneratoren. De kommer to gange i perioden for det elektriske signal (top og bund) og dermed en gang i perioden for den termiske svingning. Den elektriske svingningstid, benævnt "ts" ($= \frac{2\pi}{\omega/2}$) i programmet, er hermed bestemt. Fourieranalysen udskydes et lille tidsrum $e \cdot ts$, hvor e er valgt på forhånd. Herved bliver der tid til at give en række variable deres startværdier. På forhånd er tidsskridtet (h i (5.3.8)) valgt til omtrent at være "delt" (typisk $\frac{1}{2}$ s). Når "ts" er bestemt sættes tidskridtet "dt" til at være det nærmeste større tal end "delt", der går op i "ts". Dv.s. antallet af intervaller bliver $n = 2 \text{ INT}(ts/\text{delt}/2)$. (INT = "hele del af") og $dt = ts/n$. Med f.eks. $\omega = 25$ mHz bliver $n \approx 100$. Målingerne foregår til tidspunkterne $t_j = j dt + \tau$. I hvert tidsinterval dt mellem målingerne gæes et skridt videre i Simpsonintegrationen (5.3.8) for alle de 10 integraler (realtidsprogrammering). Der er ikke tid til at evaluere de mange sinus og cosinus i det korte tidsrum. Istedet itereres med additionsformlerne

$$\begin{pmatrix} \sin((j+1)h) \\ \cos((j+1)h) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(h) & \sin(h) \\ -\sin(h) & \cos(h) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin(jh) \\ \cos(jh) \end{pmatrix}$$

Matricen $\begin{pmatrix} \cos(h) & \sin(h) \\ -\sin(h) & \cos(h) \end{pmatrix}$ og konstanten $\begin{pmatrix} \sin(2\pi e) \\ \cos(2\pi e) \end{pmatrix}$

er faste tal, der er beregnet i forberedelsestidsrummet $e \cdot ts$.

Variablen "tidsfejl" udskrives. Den må ikke være større end "dt", da integrationerne i så tilfælde ikke har kunnet nås inden for "dt". Efter endt analyse fremtræder koefficienterne på skærbilledet. De kan gemmes på bånd med PROC gemdata, sammen med de indtastede værdier af V_0 , R_{Att} , R_{off}

6. Forsøgsresultater

6.1 Bestemmelse af baggrunden

6.2 Glycerinens varmfylde

6.3 Lineært/ulineært response?

6 Forsøgsresultater

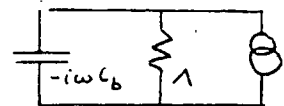
6.1 Bestemmelse af baggrunden

Vi ønsker at kende baggrundens temperatur (og eventuelle frekvens-) afhængighed. Med en spændingsamplitude $V_0 = 0,342 \text{ V}$ fra sinusgenerator til varmeviklingen (fig. 5.2.1) og dermed varmestrømamplituden $I_{th,0} = \frac{1}{2} \frac{(0,342 \text{ V})^2}{30 \Omega} \approx 2 \text{ mW}$ blev den termiske impedans udmålt uden væske i kalorimeteret ved en række temperaturer og frekvenser. For frekvenser $> 3,5 \text{ MHz}$ oversteg temperaturen ikke $1,5 \text{ K}$.

Fourieranalysen giver direkte de to komponenter af temperatursignalet (5.3.1) $I_{th,0} \text{Im}(Z)$ og $I_{th,0} \text{Re}(Z)$. Tallene behandles i PROC regn (App. 6.2.2). Der divideres med $I_{th,0}$ omregnes til enhederne K/W og $Y = 1/2$ beregnes.

Da vi forventer baggrundsadmittansen Y_b (Y , i (4.3.4))

$$(6.1.1.) \quad Y_b = \Lambda - i\omega C_b$$



hvor Λ er den frekvensuafhængige ledningsevne til kryostatens, mens C_b er det tomme kalorimeters varmfylde præsenteres tallene på formen $-\frac{\text{Im} Y}{\omega}$, $\text{Re} Y$. Se tabel (6.1.1). $-\frac{\text{Im} Y}{\omega}$ er kolonnen med betegnelsen $\text{Re} C'$. Temperaturen er både angivet ved modstandsværdien $R_p(T)$ i Ω og direkte i Kelvin. Ved siden af frekvensangivelsen er anbragt det tegn, som benyttes på grafen, hvor frekvensen er parameter.

Kalorimeterets kapacitet C

Sammenhørende værdier ($\text{Re} C', T$) er afbildet på graf 6.1.1. Man ser at $\text{Re} C' = -\frac{\text{Im} Y}{\omega}$ er frekvensuafhængig som ventet idet målepunkter ved samme temperatur, men forskellig frekvens er sammenfaldende. Ud

Tabel 6.1.1.1.

| nr | temp | temp | freqv | Re C | Re C-Cb | Re Y | Re Y-L |
|----|--------|-------|---------|--------|---------|--------|--------|
| | Ohm | | | K | mJ/K | mJ/K | mW/K |
| 1 | 29.244 | 185.1 | 5.993x | 295.0 | 0.3 | 0.685 | 0.685 |
| 2 | 29.241 | 185.1 | 15.609 | 254.0 | -0.6 | 0.469 | 0.469 |
| 3 | 30.500 | 191.6 | 15.611 | 305.1 | 2.4 | 0.485 | 0.485 |
| 4 | 30.506 | 191.7 | 9.515+ | 304.5 | 1.0 | 0.548 | 0.548 |
| 5 | 30.494 | 191.6 | 6.015x | 305.4 | 2.7 | 0.717 | 0.717 |
| 6 | 30.505 | 191.7 | 3.572x | 305.1 | 2.4 | 0.738 | 0.738 |
| 7 | 30.514 | 191.7 | 3.572x | 305.3 | 2.5 | 0.740 | 0.740 |
| 8 | 32.159 | 200.2 | 15.395 | 313.3 | 1.1 | 0.528 | 0.528 |
| 9 | 32.156 | 200.2 | 15.396 | 313.6 | 1.4 | 0.529 | 0.529 |
| 10 | 32.155 | 200.2 | 9.432+ | 313.6 | 1.4 | 0.707 | 0.707 |
| 11 | 32.152 | 200.2 | 6.005x | 312.9 | 0.7 | 0.756 | 0.756 |
| 12 | 25.055 | 163.5 | 15.517 | 273.0 | 2.4 | 0.375 | 0.375 |
| 13 | 25.037 | 163.4 | 2.127x | 272.2 | 0.9 | 0.602 | 0.602 |
| 14 | 25.050 | 163.5 | 9.247+ | 272.6 | 1.2 | 0.526 | 0.526 |
| 15 | 26.808 | 172.6 | 157.080 | -294.1 | -575.6 | 24.898 | 24.898 |
| 16 | 26.801 | 172.5 | 15.384 | 280.0 | -0.6 | 0.391 | 0.391 |
| 17 | 26.800 | 172.5 | 9.415+ | 282.3 | 0.9 | 0.566 | 0.566 |
| 18 | 25.796 | 172.5 | 5.981x | 280.0 | -0.0 | 0.508 | 0.508 |
| 19 | 25.796 | 172.5 | 2.114x | 281.7 | 0.3 | 0.645 | 0.645 |
| 20 | 28.036 | 178.9 | 60.551 | -292.8 | -579.3 | 3.301 | 3.301 |
| 21 | 28.036 | 178.9 | 15.317 | 288.7 | 2.1 | 0.433 | 0.433 |
| 22 | 28.041 | 178.9 | 9.285+ | 288.7 | 2.2 | 0.589 | 0.589 |
| 23 | 28.042 | 178.9 | 5.952x | 287.5 | -1.0 | 0.646 | 0.646 |

den samme betingelser

fra graf 6.1 bestemmes temperaturafhængigheden af baggrundens (kalorimeterets) varmekapacitet c_b til

$$(6.1.2) \quad c_b(T) = 1,11 \text{ mJ/K}^2 \cdot T + 89,5 \text{ mJ/K}$$

eller med T udtrykt i Ω

$$(6.1.3) \quad c_b(T(\Omega)) = 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ J/K}/\Omega \cdot T(\Omega) + 0,1273 \text{ J/K}$$

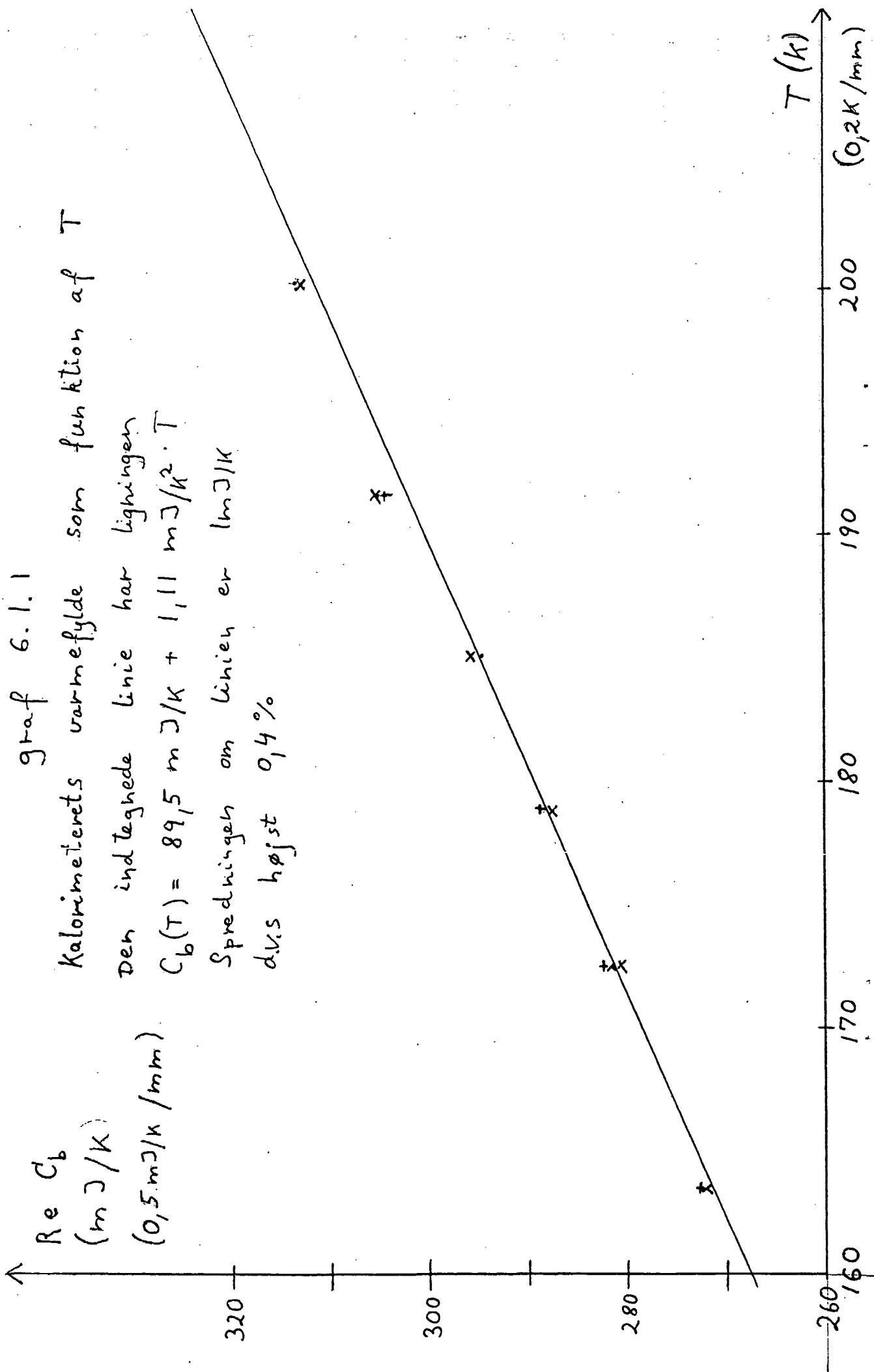
Det er på den sidste form $c_b(T)$ er angivet som programstumpen FUNC cb(tohm). Spredningen om linjen er mindre end 0,4% (lmJ/K) fra 160K til 200K.

Ledning til kryostat Λ

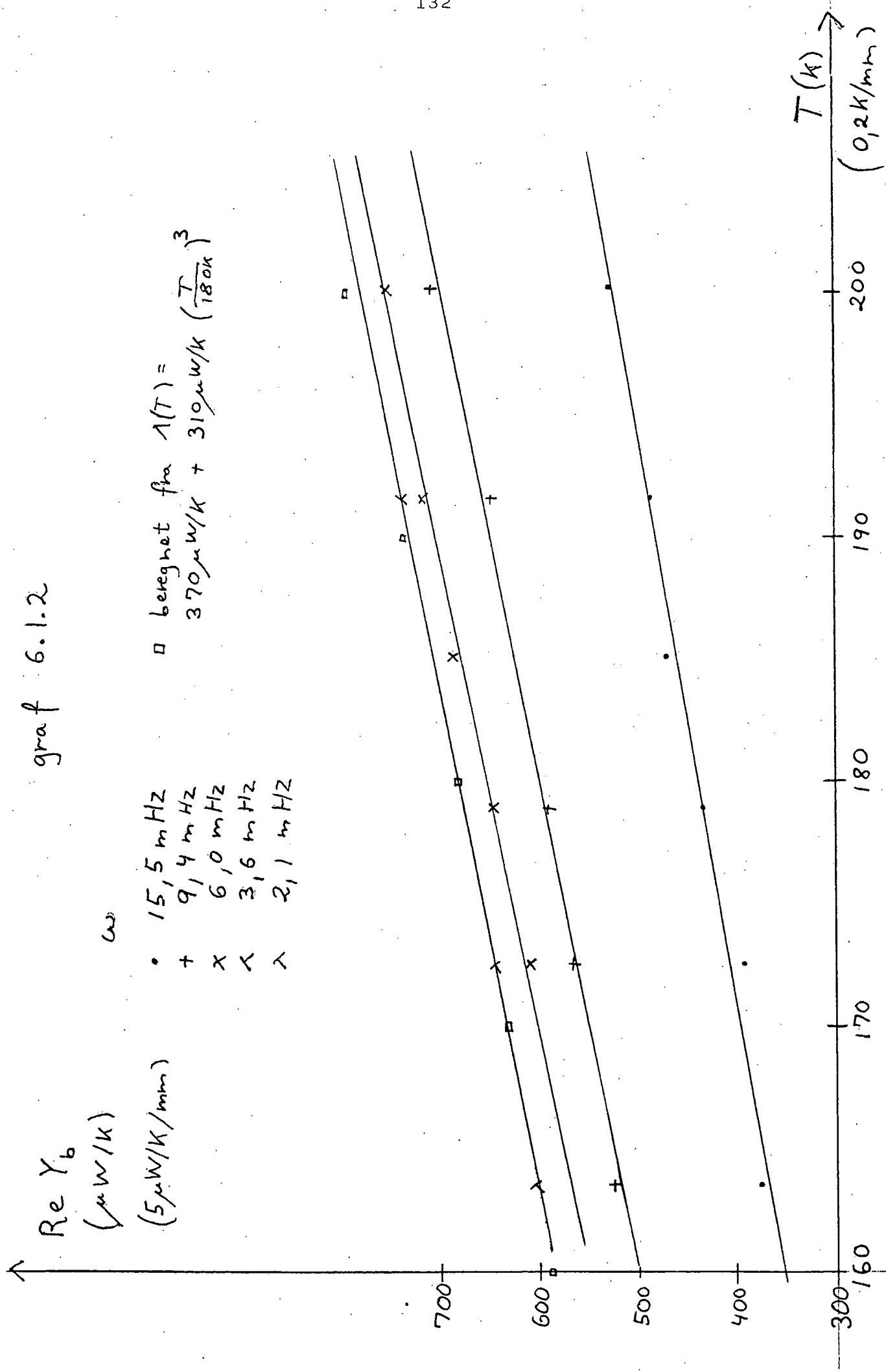
Sammenhørende værdier ($\text{Re}Y, T$) er afbildet på graf (6.1.2) med ω som parameter. Det ses at $\text{Re}Y$ ikke bliver frekvensuafhængig som ventet. Det viser sig, at med væske i kalorimeteret og uden for det temperaturinterval, hvor væsken relaxerer forsvinder denne frekvensafhængighed (se graf 6.2.2, 6.1.3). $\Lambda(T)$ kan derfor bestemmes med væske i kalorimeteret for temperaturer T uden for glastransformationsområdet og dernæst ved extrapolation beregnes i glastransformationsområdet. Det er dog ikke betryggende, dersom oprindelsen til frekvensafhængigheden for $\text{Re}Y$ uden væske i kalorimeteret ikke afdækkes.

Nøglen til forklaringen ligger netop i, at frekvensafhængigheden forsvinder når væsken kommer i kalorimeteret. Uden væske vil der være en termisk modstand mellem termometer og varmevikling, idet varmen skal passere den tynde bund af epoxylim (fig. 5.1.4). Væskens tilstedeværelse vil kortslutte denne modstand. Vi så (fig. 5.1.4), at glycerinens termiske modstand var 3K/W. Epoxylim har en specifik varmeledningsevne af samme størrelsesorden (tabel 5.1.1), men da bunden er 1/15 af højden af glycerinlaget, bliver $R_{\text{lim}} \approx 50\text{K/W}$. Dette er ikke uvæsentligt i forhold til de ydre impedanser \approx

$$\frac{1}{500 \mu\text{W/K}} = 2000\text{K/W}.$$



graf 6.1.2



Ligeledes bliver den indre relaxationstid i kalorimeteret $R_{\omega} \cdot c_b \approx 50 \text{ K/W} \times 0,3 \text{ J/K} = 15 \text{ s}$ nu ikke uvæsentlig ved frekvenserne 2mHz - 25mHz. Med glycerol i kalorimeteret fandt vi typiske tider på 1 s. I App. 6.1.1 er en model opstillet som også kvantitativt forklarer den observerede frekvensafhængighed. Heraf fremgår også at $-\frac{\text{Im} Y}{\omega} = (\text{Re} C)$ er frekvensuafhængig som graf 6.1.1 viser, men c_b er bestemt ca. 1% for stor.

Glastransformationsområdet for de betragtede frekvenser er, som vi skal se, 170 K-200 K. Udenfor dette temperaturinterval giver den relaxerende varmeyldes imaginærdel ingen bidrag til realdelen af Y (graf 6.2.2). I tabel (6.1.2) (del af tabel 6.2.1) er angivet en række målinger af $\text{Re} Y$ med glycerin i kalorimeteret, men uden for glastransformationsområdet og ved forskellige frekvenser.

På graf (6.1.3) er $\text{Re} Y$ afbildet som funktion af $(T/180 \text{ K})^3$.

Den rette linie viser strålingsloven (afsnit 5.1, den ydre varmeledning punkt c)) og liniens ligning bliver

$$(6.1.4) \quad \Lambda(T) = 370 \mu \text{ W/K} + 310 \mu \text{ W/K} \left(\frac{T}{180 \text{ K}} \right)^3$$

Da $|Z| = \frac{1}{|Y|} = \frac{1}{\Lambda^2 + (\omega C)^2}$ giver Λ størst bidrag til den målte impedans ved lave frekvenser. Linien er derfor trukket gennem (Λ, T) punkter målt ved lave frekvenser hvor Λ er bestemt med størst nøjagtighed.

Funktion $\Lambda(T)$ indgår som programstumpen FUNC yb(temp). På graf 6.1.2 er en række punkter beregnet ved (6.1.4) nu indtegnet med symbolet \square . Man ser at $\text{Re} Y$ for det tomme kalorimeter konvergerer mod $\Lambda(T)$ for $\omega \rightarrow 0$ i overensstemmelse med at kalorimeterets indre relaxationstid på 15 s er lille i forhold til

$$\frac{1}{\omega_{\min}} = \frac{1}{2,1 \text{ mHz}} \approx 500 \text{ s}.$$

| ω (mHz) → | | 24 | 15,5 | 9,4 | 6,0 | 3,6 |
|----------------------------|-------|-----|-------------|-----|-----|-----|
| T(K) (T/180K) ³ | | | | | | |
| 149,3 | 0,571 | 584 | 561 | | | 556 |
| 154,3 | 0,761 | | 622 | | | 614 |
| 169,4 | 0,834 | | 664 | | 645 | |
| 201,6 | 1,405 | 780 | 799 | 809 | 816 | 815 |
| 220,5 | 1,838 | | {921 941 | | | 955 |

Tabel 6.1.2

ReY ($\mu\text{W/K}$) ved en række temperaturer og frekvenser med glycerol i kalorimeteret; men uden for glastransformationsområdet. Måling numre {100-103, 108-110, 117-122, 123-125} fra App. 6.2.1

$\lambda(T)$ 10^{-6} W/K graf 6.1.3

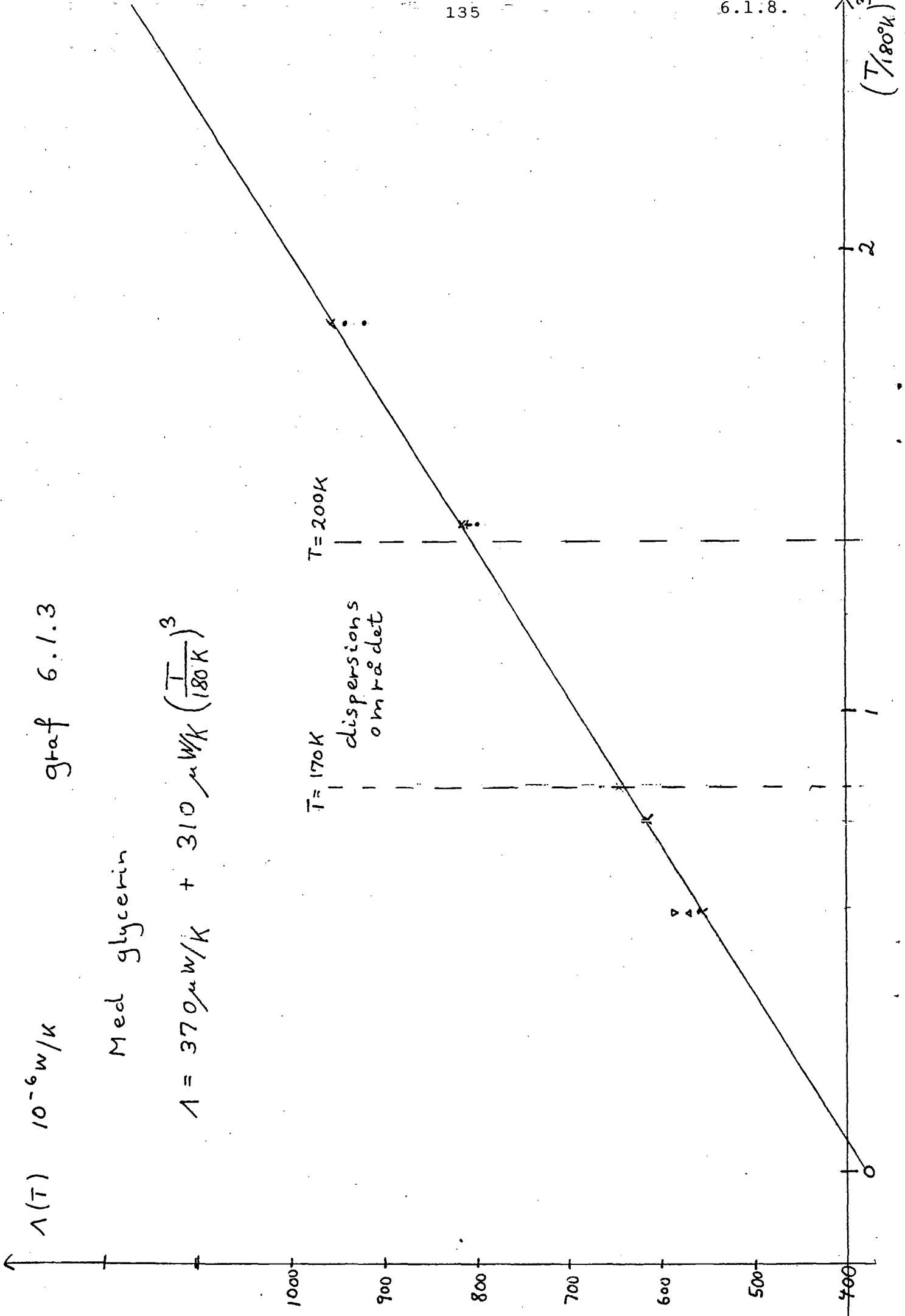
Med glycerin

$$\lambda = 370 \mu\text{W/K} + 310 \mu\text{W/K} \left(\frac{T}{180\text{K}}\right)^3$$

$T = 200\text{K}$

$T = 170\text{K}$

dispersions
området



6.2 Glycerinens varmfylde

Efter bestemmelsen af kalorimeterets varmekapacitet blev kalorimeteret vejet, først uden dernæst med glycerin. Resultatet var

Masse

| Kalorimeter | kalorimeter + glycerin | glycerin |
|-------------|---------------------------|----------|
| 481 mg | 609 mg | 128 mg |

med en nøjagtighed på 4 mg eller 3% på glycerinens masse. Dette vurderet på fluktuationerne ved gentagne målinger.

Dernæst blev kalorimeteret med glycerin loddet fast til sædets tilledninger (fig. 5.2.2) og placeret i kryostaten (fig. 5.2.1). Selv om kalorimeteret er åbent og placeret i vacuum fordamper glycerinene ikke, da damptrykket er meget lille ved de lave temperaturer. I App. 6.2.1 er resultaterne af 129 målinger af den termiske impedans med glycerol i kalorimeteret opført i en tabel. Som under afsnit 6.1 var spændingsamplituden til varmeviklingen $V_0 = 0,342$ V og dermed varme-strømsamplituden ca. 2 mW, medmindre andet er angivet imellem kolonnerne målingnr. og temperatur.

Målingerne forløb på følgende måde. Først valgtes en passende kryostattemperatur $T_{kr,0}$. Dernæst varieredes frekvensen ω for denne fastholdte temperatur. Der-ved bliver middeltemperaturen T_{DC} den samme for alle de målte frekvenser, men temperaturamplituden T_{AC} , som stort set er proportional med $\frac{1}{\omega}$ ((4.2.3) med $\omega \tau \gg 1$) bliver forskellig og størst ved de laveste frekvenser. Denne fremgangsmåde er eksperimentelt lettest, men betyder altså, at varmeimpedansen er målt ved forskellige temperaturamplituder. Dette er i orden blot vi sikrer os, at det er et lineært response, vi

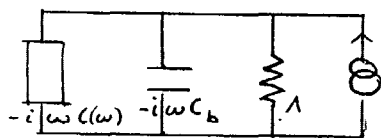
måler (se senere). Man kunne naturligvis ændre amplitude V_0 i takt med ændringen af ω , således at T_{Ac} er nogenlunde konstant, men da skal $T_{R_{T_0}}$ også ændres for at fastholde T_{0c} . Dette er uhensigtsmæssigt p.g.a. de lange indsvingningstider. Ved målingerne med

$V_0 = 0,342V$ var $T_{Ac} < 1,4 K$ ned til frekvensen $\omega = 2,4 \text{ MHz}$. Størrelsen " $f - f_{proj}$ " / " f " (afsnit 5.3) (i programmet kaldet "rlspr") krævedes normalt $< 0,7\%$ for at acceptere resultatet. I de tilfælde den var større, er der angivet en parentes om målingens nummer. For de resultater, hvor kravet er opfyldt, ses ved gentagelsesmålinger f.eks. måling numre $\{30,31\}, \{34,35\}, \{43,44,45\}, \{60,65,66\}, \{74,79\}, \{90,91\}, \{95,96\}, \{121,122\}, \{124,125\}$ at resultaterne reproduceredes med $0,4\%$. Dette vil vi da også regne med er den statistiske usikkerhed i de øvrige tilfælde, hvor der ikke er foretaget gentagelsesmålinger. Samtidig kan vi også anse indsvingningsfænomener ophørt når " $f - f_{proj}$ " / " f " er så lille.

Den detaljerede talbehandling fremgår af udskriverne App. 6.2.2.

Først bestemmes totaladmittansen $Y = 1/2$. Nu forventer vi (4.3.5, (6.1.1))

$$(6.2.1) \quad Y = \Lambda - i\omega C_b - i\omega C' =$$



$$(\Lambda + \omega \operatorname{Im}\{C\}) - i\omega (C_b + \operatorname{Re}\{C\})$$

hvor $C' = \operatorname{Re} C' + i \operatorname{Im} C'$ er glycerinens varmfylde, mens $\Lambda = \Lambda(T)$, $C_b = C_b(T)$ (reelle) er bestemt ved hhv. (6.1.4) og (6.1.3).

I kolonnen $\text{Re}C\omega$ i App. 6.2.2 er vist $-\frac{\text{Im}\{Y\}}{\omega}$, altså $c_b + \text{Re}\{C\}$. I kolonnen $\text{Re}C$ er c_b fratrukket. I afbildninger, hvor T er den uafhængige variabel (abscisse), mens ω er parameter, er valgt følgende symboler for måling ved frekvens ω

| | | | | | | | | |
|----------------|----|----|----|------|-----|-----|-----|-----|
| ω (mHz) | 53 | 36 | 24 | 15,5 | 9,4 | 6,0 | 3,6 | 2,1 |
| symbol | o | Δ | ∇ | • | + | x | ^ | > |

På graf 6.2.1 er realdelen af glycerols varmfylde $\text{Re}C$ afbildet som funktion af T med ω som parameter. Man ser, at overgangen fra væske-til glasvarmfylde med aftagende temperatur, som ventet, indtræder ved lavere temperatur desto lavere en frekvens, der måles ved. For ikke at gøre grafen for uoverskuelig er kun en del af de målte punkter medtaget.

Dispersionen er for det benyttede frekvensspektrum tydeligst ved $T = 187$ K. Det ses, at målespektret ikke er bredt nok til, ved nogen temperatur at nå fra "væskelinien" $c_o(T)$ (den fra høje til lave temperaturer lineært ekstrapolerede varmfylde) til "glaslinien" $c_\infty(T)$ (den fra lave til høje temperaturer lineært ekstrapolerede varmfylde).

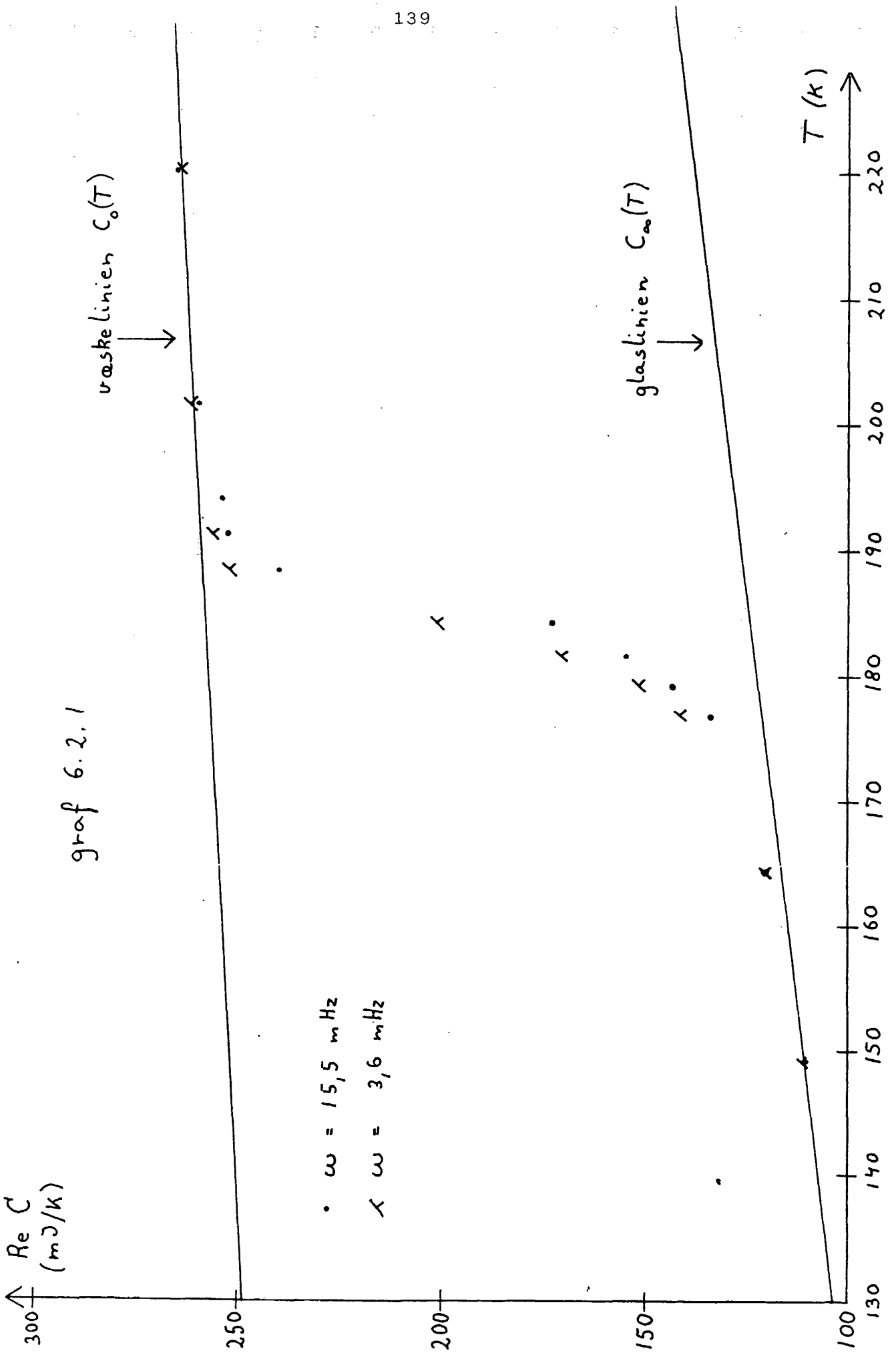
Væskelinien $c_o(T)$ betegnes med index o fordi vi ved enhver temperatur T vil forvente

$$(6.2.1) \quad C(\omega, T) \rightarrow c_o(T) \quad \text{for} \quad \omega \rightarrow 0$$

Ligeså betegnes glaslinien $c_\infty(T)$ fordi vi forventer

$$(6.2.2) \quad C(\omega, T) \rightarrow c_\infty(T) \quad \text{for} \quad \omega \rightarrow \infty$$

I tabellen App. 6.2.1 er $\text{Re}Y$ - altså $\wedge + \omega \text{Im}\{c\}$ ifølge (6.2.1) - opført i en kolonne. Dispersionen vil også vise sig ved $\text{Im}\{c\} > 0$. På graf 6.2.2



er $\operatorname{Re} Y$ afbildet som funktion af T med ω som parameter. Man ser igen dispersionen i temperaturintervallet 170 K-200 K. Denne træder tydeligere frem for høje end for lave frekvenser i overensstemmelse med $\operatorname{Re} Y = \lambda + \omega \operatorname{Im} \{c\}$. Som omtalt i 5.1 bestemmes baggrunden $\lambda(T)$ netop ud fra $\operatorname{Re} \{Y(T)\}$ med glycerol i kalorimeteret, men uden for dispersionsområdet (se tabel 6.1.2, graf 6.1.3). På graf 6.2.2 er $\lambda(T)$ indtegnet ved ekstrapolation af formlen (6.1.4) ind i dispersionsområdet.

I tabellen App. 6.2.1 er endelig kolonnerne $\operatorname{Re} Y - \lambda$ ($\lambda = \lambda$) og $\operatorname{Im} c$ beregnet som $\frac{\operatorname{Re} \{Y\} - \lambda}{\omega}$ opført.

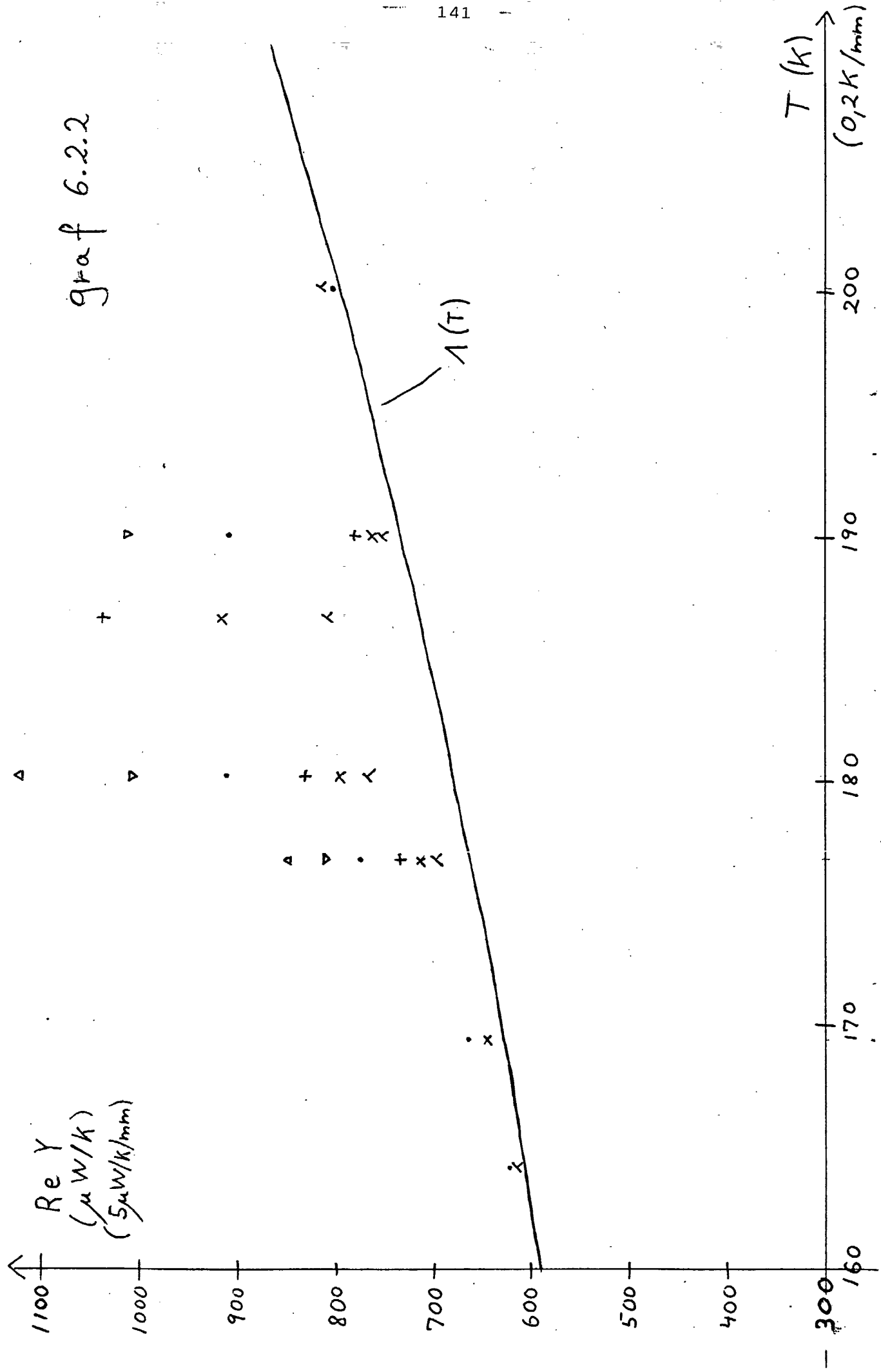
Vi ønsker at bestemme $C(\omega)$ over hele frekvensdispersionsområdet ved én bestemt temperatur, men da målespektret er for smalt må vi ty til princippet om temperatur/tid ækvivalens, som blev omtalt i kap. 1. Der så vi, at det var anvendt til bestemmelsen af kompressibiliteten af glycerol. Vi antager altså

$$(6.2.3) \quad C(\omega, T) = C_{\infty}(T) + (C_0(T) - C_{\infty}(T)) C_N(\omega \tau(T))$$

hvor den normaliserede varmfylde C_N kun afhænger af ω og T gennem $\tilde{\omega} = \omega \tau(T)$, hvor $\tau(T)$ er en funktion af T . Vi kan da, ved også at ændre temperaturen, få udmålt hele funktion $C_N(\tilde{\omega})$ og dermed $C(\omega, T)$.

$C_{\infty}(T)$ og $(C_0(T) - C_{\infty}(T))$ ændres mindre end 5% hen over glasområdet. Ser vi indledningsvis bort fra disse små variationer er $C(\omega, T)$ altså også på formen $C(\tilde{\omega}) = C(\omega \tau(T))$

graf 6.2.2



På graf 6.2.3 ses varmfylden afbildet i et Cole - Cole plot d.v.s. kurven givet ved parameterfremstillingen $(\operatorname{Re}\{c(\tilde{\omega})\}, \operatorname{Im}\{c(\tilde{\omega})\})$. Nu angiver et symbol den temperatur ved hvilken frekvensen er scannet. Dette fremgår af skemaet.

| | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| temperatur | 176,8 | 179,3 | 181,6 | 184,2 | 188,9 | 191,2 (K) |
| symbol | x | Δ | λ | . | ∇ | γ |

for enhver fast temperatur T_0 fås et liniesegment $(\operatorname{Re}\{c(\omega, T_0)\}, \operatorname{Im}\{c(\omega, T_0)\})$ på graf 6.2.3 når ω varieres. Dersom temperatur/tid ækvivalensen gælder, skal disse segmenter for forskellige temperaturer falde på en fælles kurve. Det ses at være tilfældet. Det er dog ikke noget bevis for princippet, idet sammenfaldet af segmenter vil ske blot $(c', c'') = (c'(f(\omega, T)), c''(f(\omega, T)))$ altså c' og c'' er funktion af ω og T gennem samme funktion f . Den højfrekvente del af Cole - Cole kurven ses at være en ret linie. En sådan form ville fremkomme dersom

$$(6.2.4) \quad c(\tilde{\omega}) - c_\infty \rightarrow (-i\tilde{\omega})^{-\beta} \quad \text{for } \tilde{\omega} \rightarrow \infty$$

Da

$$(6.2.5) \quad (-i\tilde{\omega})^{-\beta} = (e^{-i\pi/2} \tilde{\omega})^{-\beta} = \tilde{\omega}^{-\beta} (\cos(\frac{\pi}{2}\beta) + i\sin(\frac{\pi}{2}\beta))$$

ses at $(-i\tilde{\omega})^{-\beta}$ i et Cole - Cole plot netop fremstiller en ret linie med hældningskoefficient $\tan(\frac{\pi}{2}\beta)$.

Liniens hældningskoefficient aflæses til 0,44 hvormed

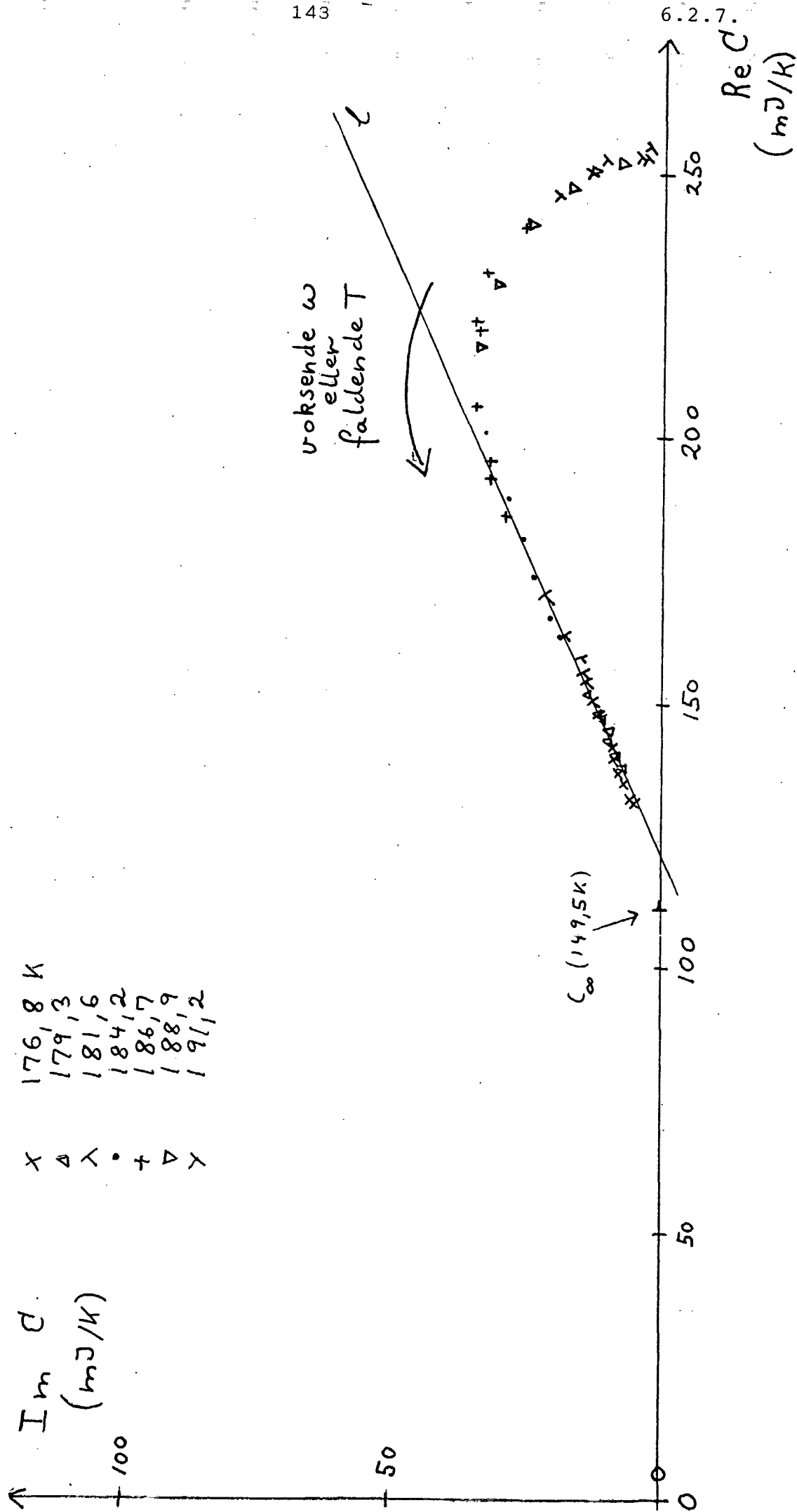
$$(6.2.6) \quad \frac{\beta}{\pi} = \frac{2}{\pi} \operatorname{Arctan}(0,44) = \underline{0,27}$$

Igen er Cole - Cole plottet kun en ledetråd, idet det ikke beviser (6.2.4). F.eks. ville

graf 6.2.3
 Cole - Cole plot af 128 mg glycerins varmfylde

$I_m D$
 (mJ/K)

| | |
|---|---------|
| x | 176,8 k |
| Δ | 179,3 |
| λ | 181,6 |
| • | 184,2 |
| + | 186,7 |
| ▽ | 188,9 |
| γ | 191,2 |



$$(\sinh(-i\tilde{\omega}))^{-\beta} = (-i \sinh \tilde{\omega})^{-\beta} = (\sinh \tilde{\omega})^{-\beta} (\cos(\frac{\pi}{2}\beta) + i \sin(\frac{\pi}{2}\beta))$$

give samme linie .

Vi må derfor se på $Re\{c\}$ og $Im\{c\}$ som funktion af ω , eller snarere $\log(\omega)$ fordi spektret er meget bredt .

Inden vi gør dette vil vi trække temperaturafhængigheden af $C_{\infty}(T)$ og $C_0(T)$ ud , altså finde den normaliserede funktion $C_N(\tilde{\omega})$ i (6.2.3) . Væskelinien $C_0(T)$ findes let ud fra graf 6.2.1 , da dispersion ophører ret brat for lave frekvenser (se også graf 6.2.2) til

$$(6.2.7) \quad C_0(T) = 0,174 \text{ mJ/K}^2 \cdot T + 225,9 \text{ mJ/K}$$

i programmet kaldet FUNC cn(tohm).

$C_{\infty}(T)$ er vanskeligere at bestemme . Den meget lange hale i spektret for $\omega \rightarrow \infty$ betyder , at vi må bruge temperatur/tid ækvivalensen mange gange i denne ende af spektret . Det fremgår af (6.2.3) at med temperaturafhængigheden af $C_0(T)$ og $C_{\infty}(T)$ vil Cole-Cole kurverne hørende til forskellige temperaturer ikke være helt sammenfaldende . Da $Re\{C_N\}$ og $Im\{C_N\}$ multipliceres med samme faktor $(C_0(T) - C_{\infty}(T))$ ændrer det imidlertid ikke på linien C_N 's hældningskoefficient . Blot betyder det ekstra led $C_{\infty}(T)$ en lille parallelforskydning mod venstre med faldende temperatur (da C_{∞} aftager med aftagende T) .

De måleserier , der danner udgangspunkt for linien på graf 6.2.3 er $x = 176,8 \text{ K}$, $\Delta = 179,3 \text{ K}$, $\lambda = 181,6 \text{ K}$
 $\bullet = 184,2 \text{ K}$.

Man ser , at selv ved x er $Im\{c\} > 0$, så vi er stadig i glastransformationsområdet .

For at komme helt under dette område målttes $\lambda = 149,3 \text{ K}$

Her er dispersionen ophørt. Man ser $C_{\infty}(149,3\text{K}) = 111 \text{ mJ/K}$. Linien 1's skæring med abscissen, $C_{\infty} = 123 \text{ mJ/K}$ må tages som glasvarmefylden ved middeltemperaturen $180,5 \text{ K}$ i intervallet $[176,5 \text{ K}, 184,2 \text{ K}]$ altså $C_{\infty}(180,5 \text{ K}) = 123 \text{ mJ/K}$.

Hermed har vi to punkter på glaslinien, så denne kan beregnes til

$$(6.2.8) \quad C_{\infty}(T) = 0,385 \text{ mJ/K}^2 \cdot T + 53,6 \text{ mJ/K}$$

Nu er den normaliserede varmefylde

$$(6.2.9) \quad C_N(\tilde{\omega}) = \frac{C(\omega, T) - C_{\infty}(T)}{C_0(T) - C_{\infty}(T)}$$

beregnet. Tallene er opstillet under kolonnerne $\text{Re}C_N$, $\text{Im}C_N$ i App. 6.2.3. Cole-Cole kurven for $C_N(\tilde{\omega})$ er vist på graf 6.2.4. Hældningen af grænselinien for Cole-Cole kurven for $\omega \rightarrow \infty$ ændres ikke kendeligt af temperaturkorrektionen. D.v.s β er stadig $0,27 \pm 0,02$

På graferne 6.2.5 a-g er afbildet $\text{Re} C_N$ og $\text{Im} C_N$, som funktion af $\log \omega$, hvor ω ligger mellem 36 mHz og $2,4 \text{ mHz}$. Ved at translaterede de enkelte grafer langs $\log \omega$ akse, ser man, at de succesivt kan bringes til at dække hinanden over en halv dekade af gangen. Temperatur/tid ækvivalensen er dermed delvist verificeret

Den samlede masterkurve ses på graf 6.2.5. Vi ønsker at bestemme forskydningsfunktionen $\tau(T)$. I tabel 6.2.1 er forskydningerne i mm angivet, samt usikkerheden σ herpå. Dette er omregnet til $\Delta \log \omega$ og den tilhørende usikkerhed, samt den akkumulerede usikkerhed, når vi går ud fra kurven $\bullet = 184,2 \text{ K}$ som nulpunkt. Endelig er angivet $\frac{1}{T}$. På graf 6.2.6 er $\Delta \log \omega$ afbildet mod $\frac{1}{T}$ med de akkumulerede usikkerheder indtegnet. Ved forskydningen ændres ω og T således samtidigt, at $\tilde{\omega} = \omega \tau(T) = \text{konstant}$, d.v.s

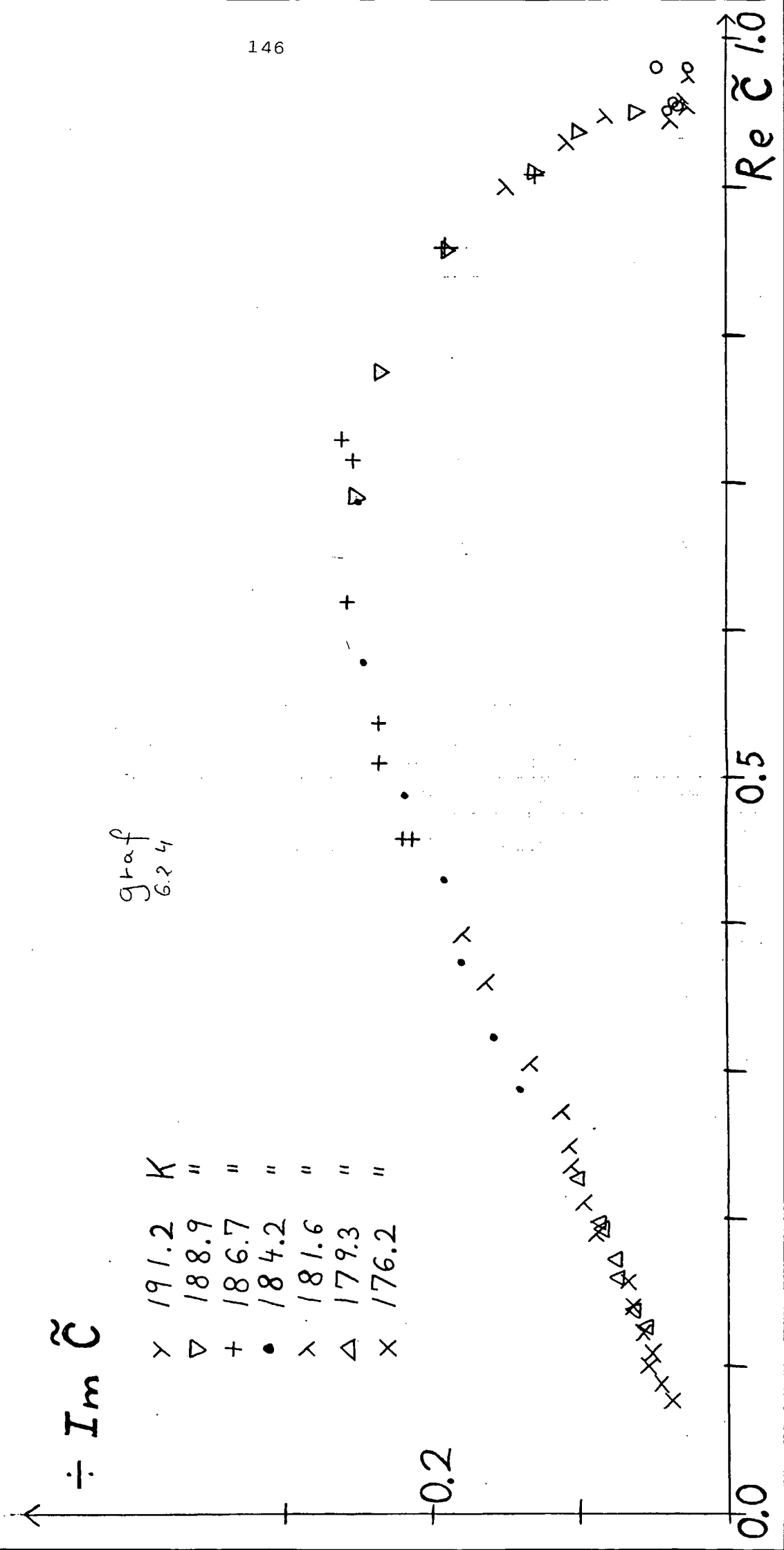
-146-

$\div Im \tilde{C}$

graf
6.24

| | | |
|---|-------|---|
| x | 191.2 | K |
| ∇ | 188.9 | " |
| + | 186.7 | " |
| • | 184.2 | " |
| > | 181.6 | " |
| △ | 179.3 | " |
| x | 176.2 | " |

-0.2



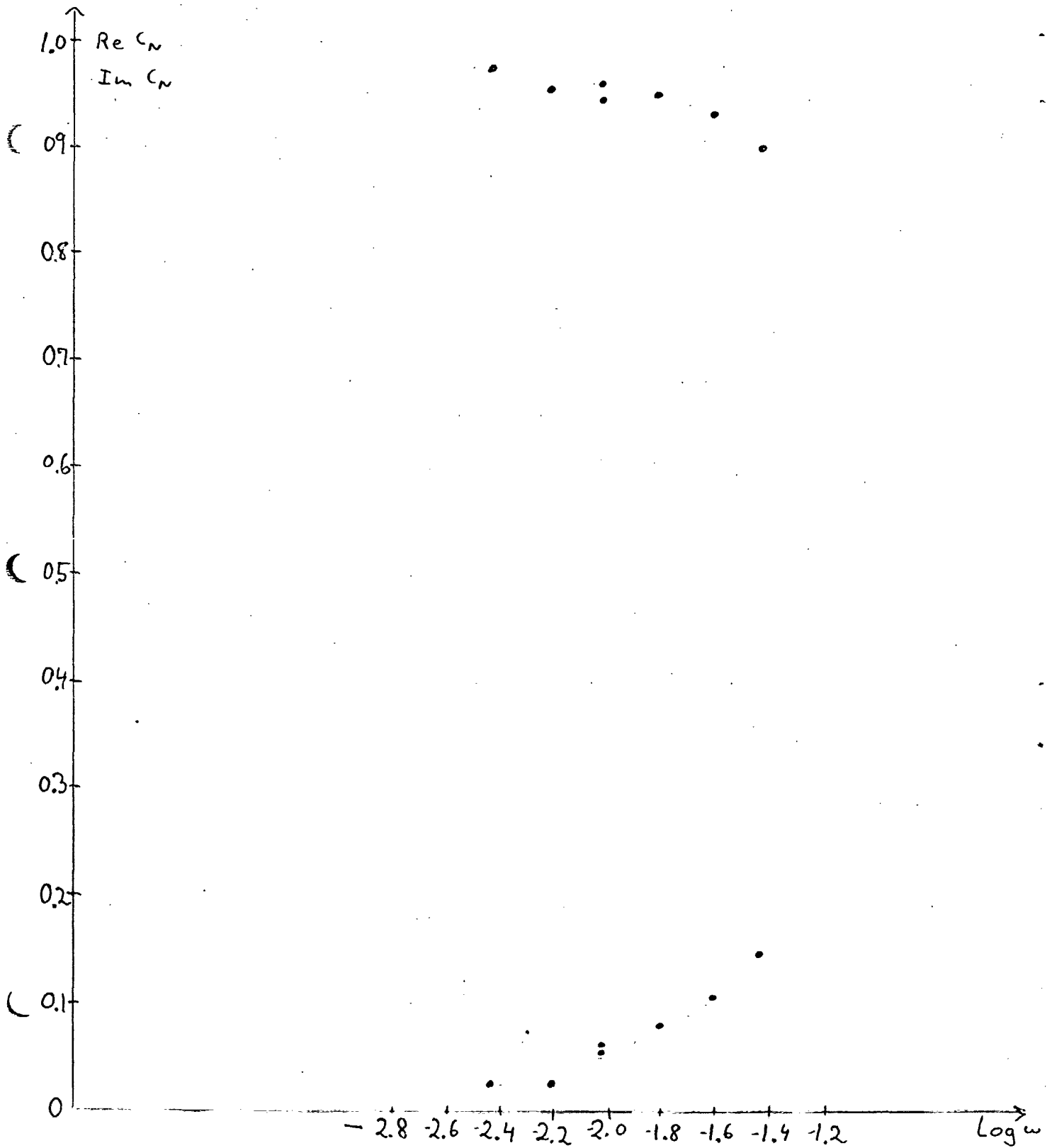
0.0

0.5

Re \tilde{C} 1.0

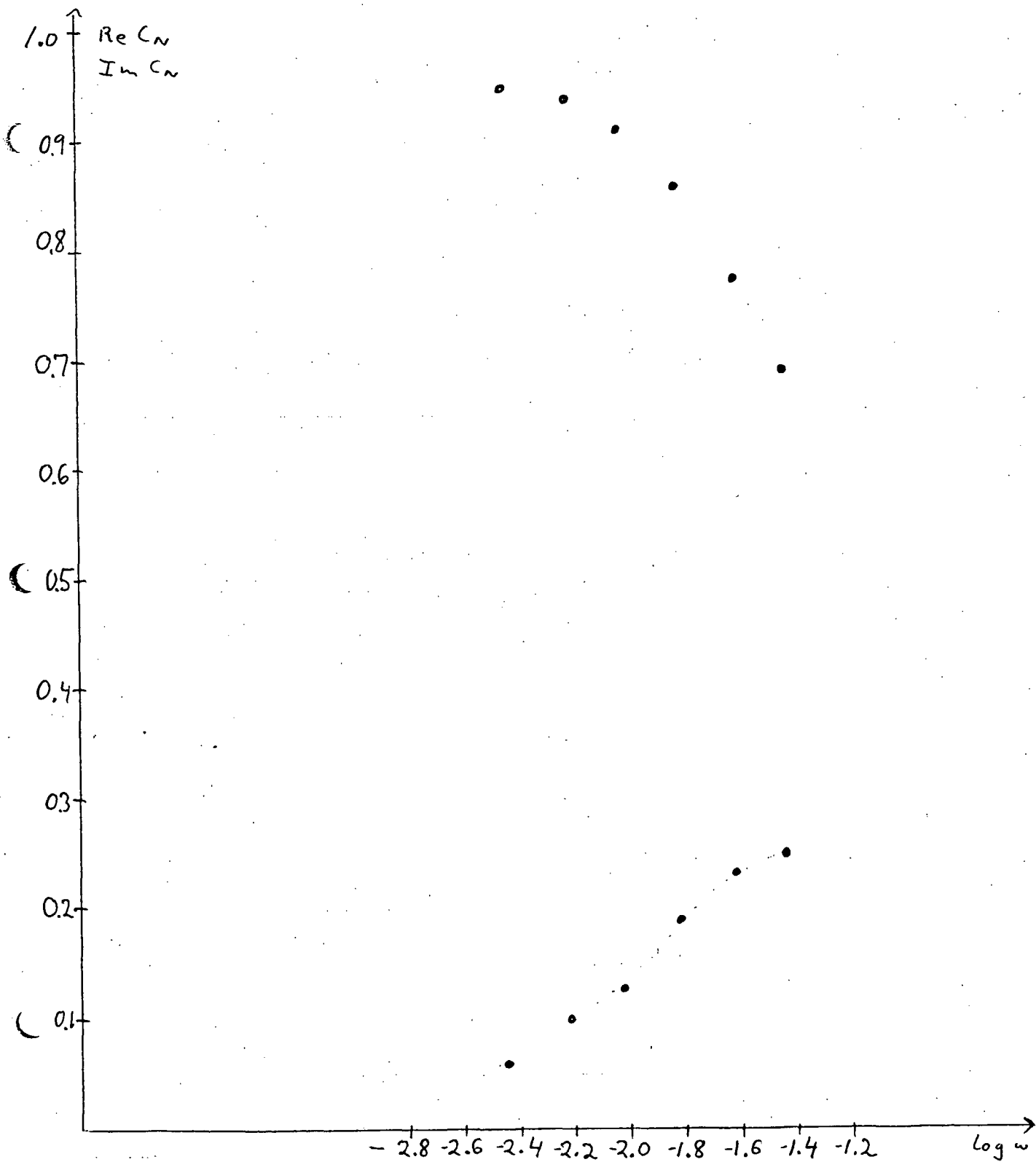
6.2.5 a

Y 191.2 K



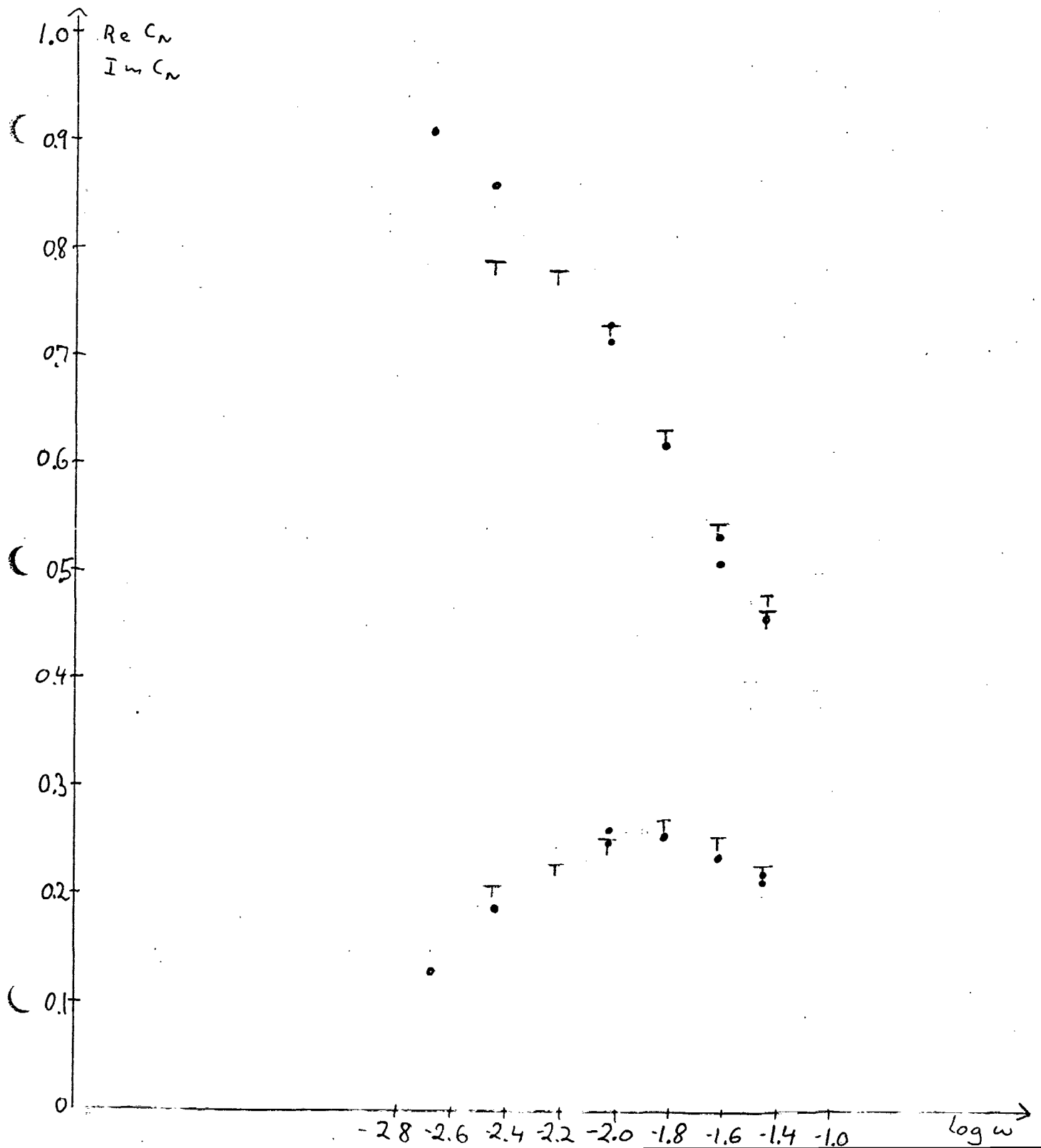
6.2.5 b

▽ 188,9 K



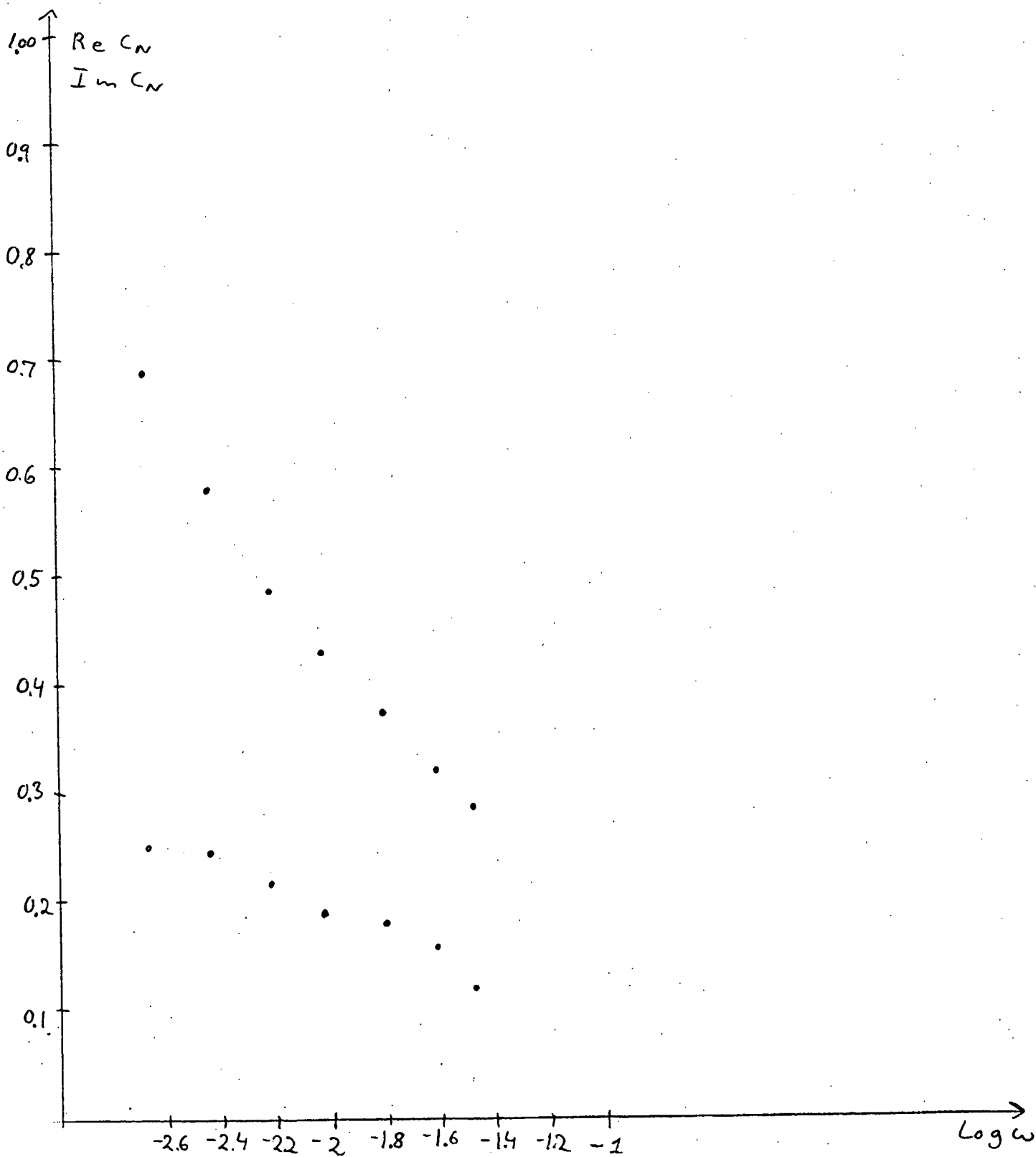
6.2.5 C

+ 186,7 K

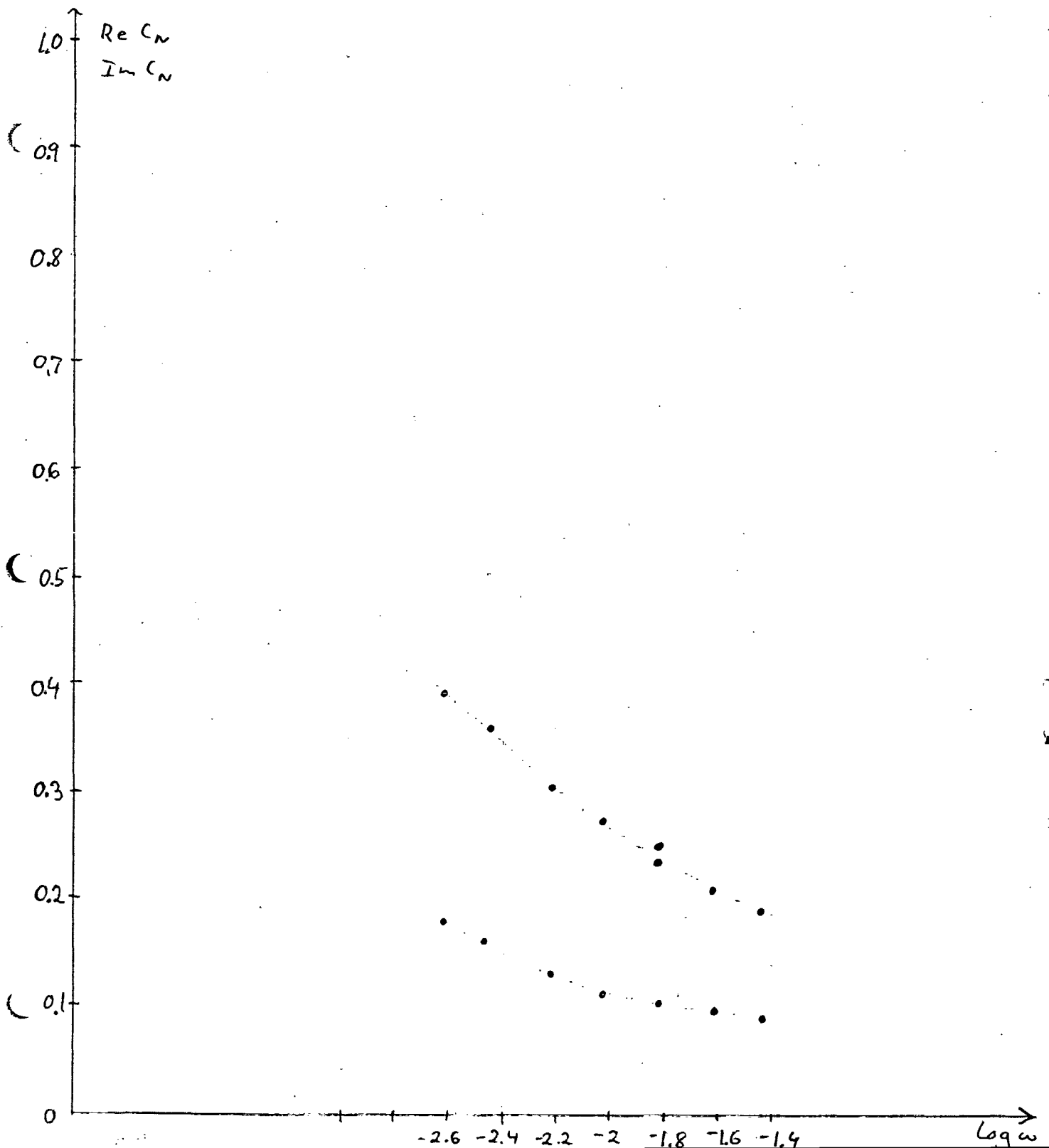
T ulinearitetsundersøgelse, 4 dobbelte
temperaturamplituder

6.2.5 d

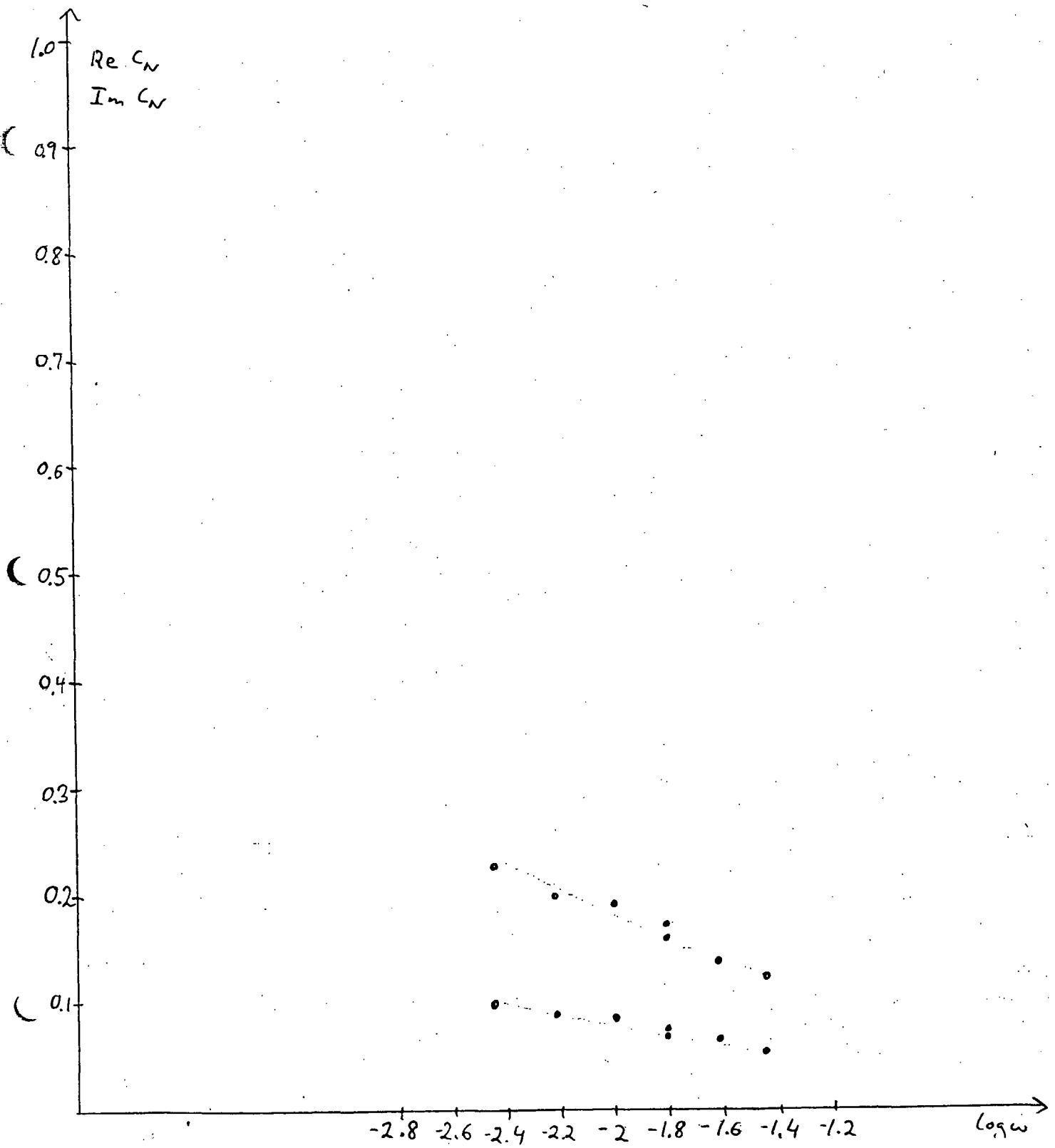
• 184.2 K



6.2.5 e

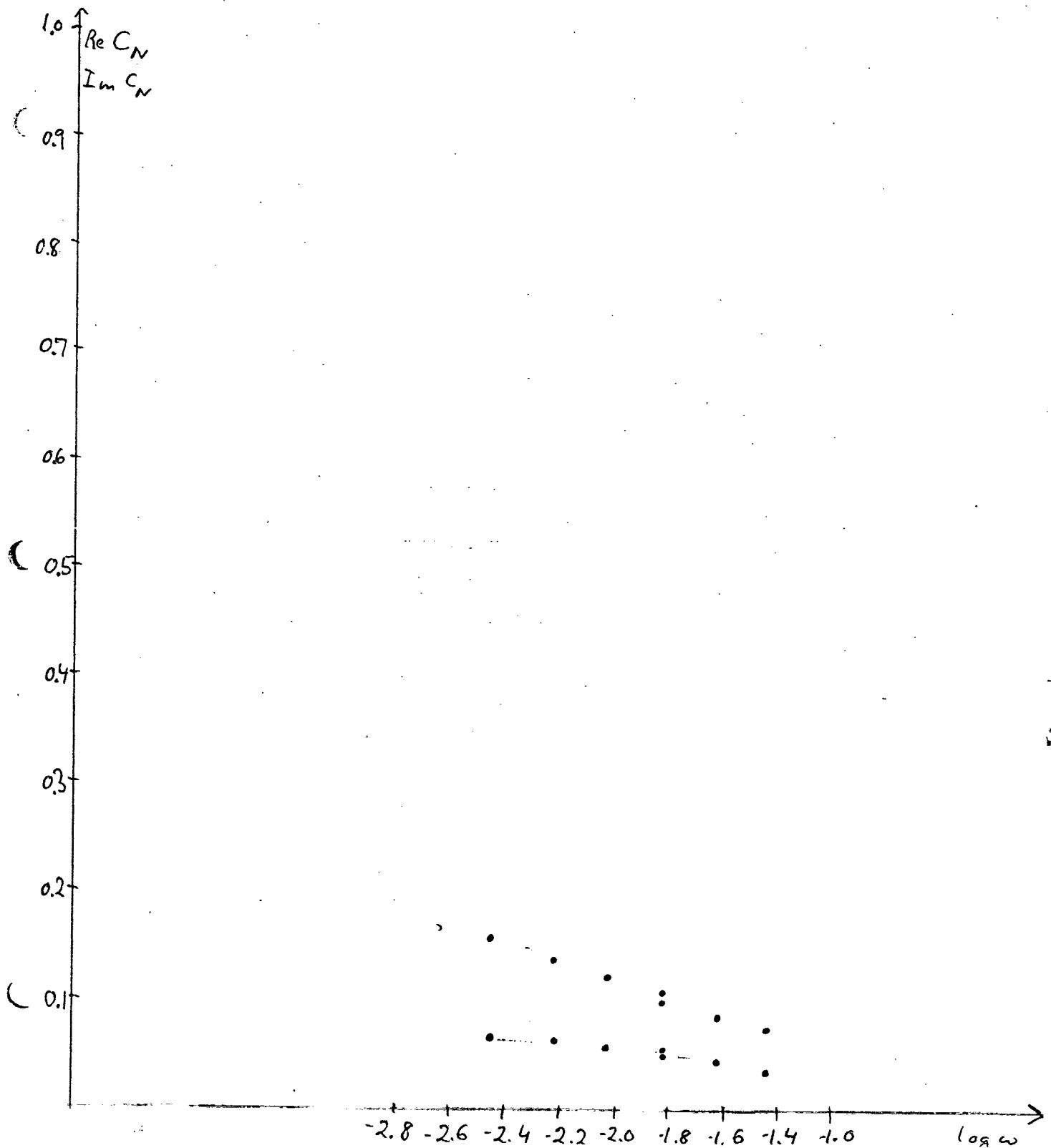
 λ 181.5 - 181.7 K

6.25 f

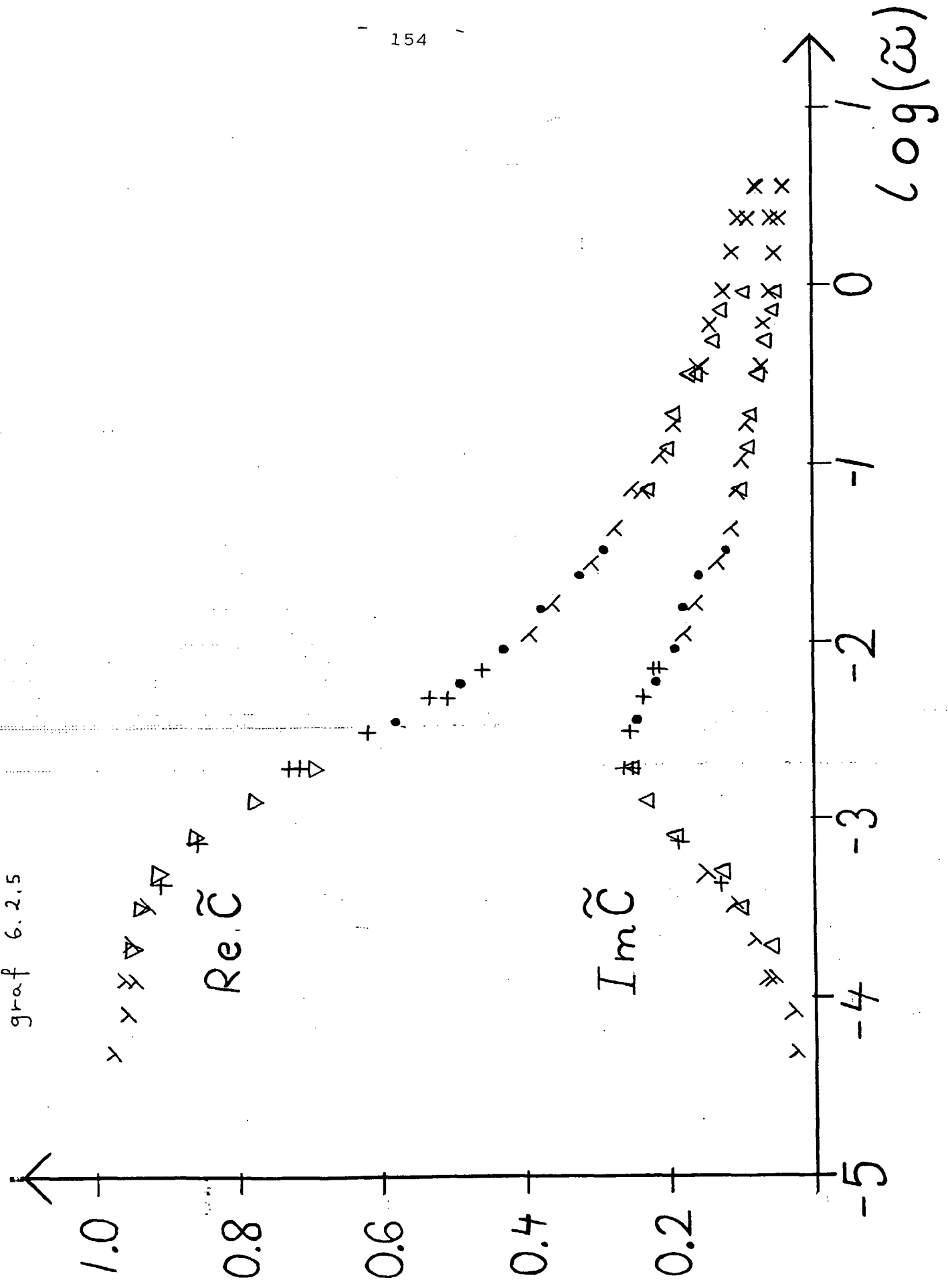
 Δ 179,2 - 179,4 K

6.2.5 g

x 176.8 °K



graf 6.2.5

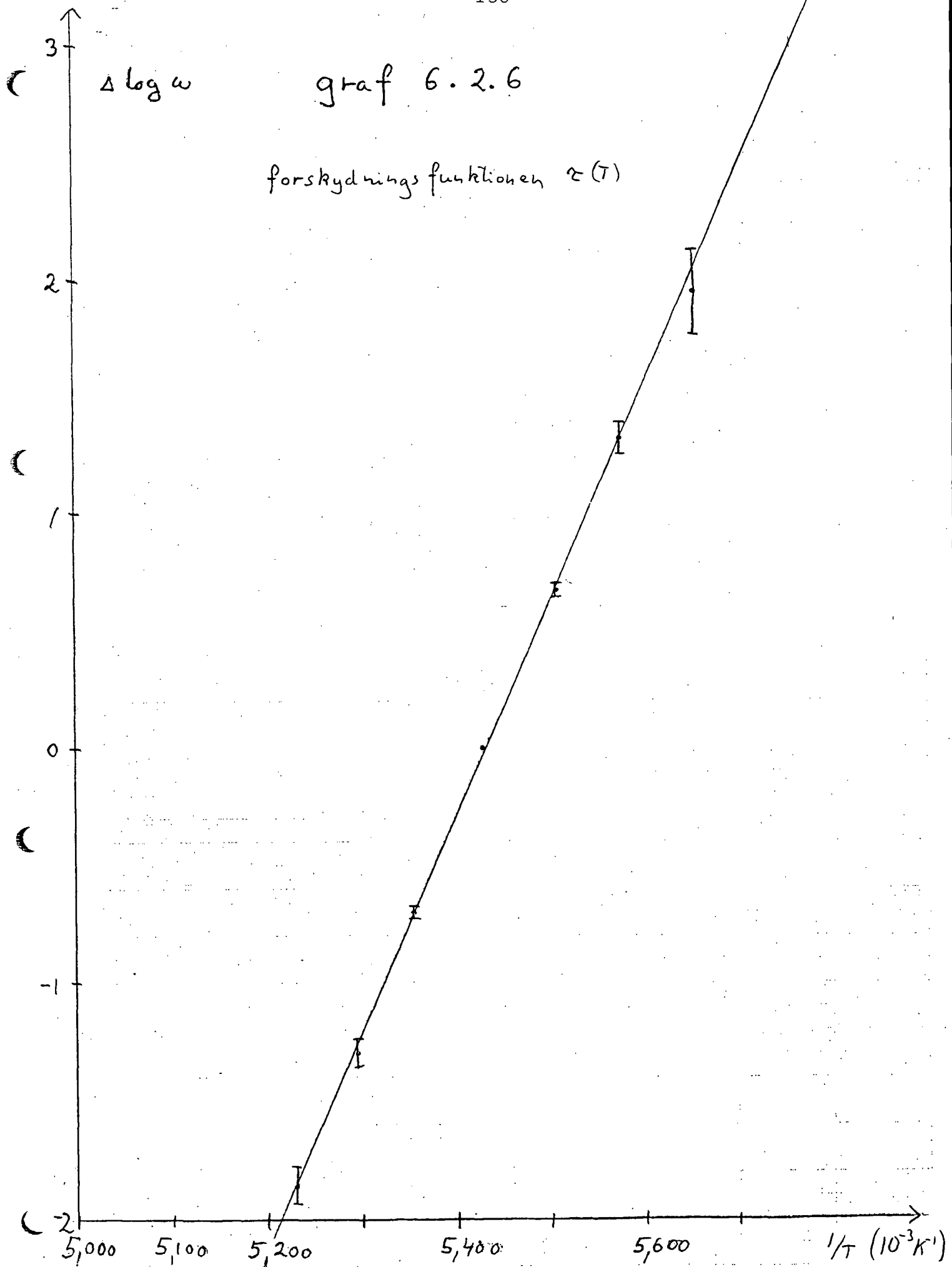


Tabel 6.2.1

Til bestemmelse af forskydnings
funktionen $\tau(\tau)$

| $T(k)$ | Δmm | $\pm \sigma$ | $\Delta \log(w)$ | σ | $akk\sigma$ | $akk\Delta \log w$ | $1/T (10^3 k^{-1})$ |
|--------|-------------|--------------|------------------|----------|-------------|--------------------|---------------------|
| 191.2 | | | | | | | 5.230 |
| | 28 | 1 | 0.56 | 0.02 | 0.08 | -1.86 | |
| 188.9 | | | | | | | 5.294 |
| | 30 | 2 | 0.60 | 0.04 | 0.06 | -1.30 | |
| 186.7 | | | | | | | 5.356 |
| | 35 | 1 | 0.70 | 0.02 | 0.02 | -0.70 | |
| 184.2 | | | | | | | 5.429 |
| | 33.7 | 1.5 | 0.67 | 0.03 | 0.03 | 0.67 | |
| 181.6 | | | | | | | 5.507 |
| | 32.3 | 2 | 0.64 | 0.04 | 0.07 | 1.31 | |
| 179.3 | | | | | | | 5.577 |
| | 31.5 | 2.5 | 0.63 | 0.05 | 0.12 | 1.94 | |
| 176.8 | | | | | | | 5.656 |

$$1mm = 0.02$$



$\Delta \ln \omega = -\Delta \ln \tau(T)$. Da $(\frac{1}{T}, \Delta \log \omega)$ plottet giver en ret linie er

$$(6.2.10) \quad \Delta \ln \omega = \ln(10) \cdot \Delta \log \omega = \frac{A}{T} + B$$

A bestemmes fra hældningskoefficienten til

$$(6.2.11) \quad \underline{A} = \ln(10) \cdot \frac{5}{(5,760 - 5,213) \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}} = \underline{2,1 \cdot 10^4 \text{K}} \cdot (5\%)$$

Inden for temperaturintervallet $[176,5 \text{ K}, 191,2 \text{ K}]$ følger $\tau(T)$ altså en Arrhenius lov med aktiveringsenergien $A = 2,1 \cdot 10^4 \text{ K}$ udtrykt i Kelvin

$$(6.2.12) \quad \tau(T) = \tau_0 \exp\left(+\frac{A}{T}\right)$$

Ved 184,2 K kan masterkurven graf 6.2.5 aflæses i logHz .

Bestemmelse af den nedre brugbare frekvens.

Vi kan nu også tage stilling til, hvor høje frekvenser, vi kan gå op til, inden diffusionseffekter spiller ind. Dersom varmeledningsevne er frekvensafhængig, forventer vi, at den i dispersionsområdet ligger mellem sin "glas"værdi og "væske"værdi.

Dybt under transformationsområdet ved $T = 149,3 \text{ K}$ (måling nr. 106 - 111) ses $\text{Re } C, \text{Im } C$, at være uafhængig af ω fra 3,6 til 53 mHz, idet $\text{Re } C, \text{Im } C$ ikke varierer mere end spredningen ved gentagelsesmålinger (2 mJ/K)

Der er altså ingen diffusionseffekter i "glasområdet" ved disse frekvenser.

Over transformationsområdet ved $T = 201,6 \text{ K}$ (måling nr. 116-122) ses ligeledes, at $\text{Re } C, \text{Im } C$ er konstante indenfor variationen 2 mJ/K for $\omega \leq 24 \text{ mHz}$. Ved 53 mHz er $\text{Re } C$ aftaget 6 mJ/K, så ved denne frekvens begynder diffusionseffekter at optræde.

Den mindre varmfylde ved 53 mHz skyldes ikke dispersion hidrørende fra glasovergangen, thi bruger vi temperatur/tid ækvivalensen ned til 191,2 K, d.v.s en ændring på 10 K, skulle den tilsvarende frekvensændring være ca. 400 gange, eller ned til 0,13 mHz. Ved 191,2 K var den lavest benyttede frekvens 2,4 mHz. Dette målepunkt svarer til den laveste frekvens på masterkurven graf 6.2.5, og man ser, at extrapolerer man masterkurven yderligere 1,5 dekade ned i frekvens må vi være ude af dispersionsområdet.

Dermed kan vi for $\omega \leq 24$ mHz anse dispersionen i den målte responsefunktion udelukkende hidrørende fra den frekvensafhængige varmfylde og ikke fra evt. varmediffusionseffekter.

Usikkerheder

Som nævnt udviste gentagelsesmålinger en reproducerbarhed på 0,4% på ReC_{tot} som typisk var 450 mJ/K, altså 2mJ/K. Den relaxerende del af varmfylden ($C_0 - C_\infty$) er ca. 100 mJ/K. På den normaliserede kurve er den statistiske usikkerhed altså 0,02. Dette fremgår også af de dobbelte målepunkter på nogle af graferne 6.2.4 (0,02 ~ 4 mm).

Der er forskellige systematiske fejl som ikke vil vise sig på den normaliserede kurve. Disse er på

- a) massen af glycerinen 3% (§ 6.2.1)
- b) kalibrering af termometer 0,5 % (App. 5.2.3)
- c) bestemmelse af varmestrømmen 0,6 %, idet $V = 342$ er bestemt med 1 mV nøjagtighed.

b) og c) kan give en fejl i bestemmelsen af kalorimetervarmfylden på 1%. Hertil kommer en fejl på højst 1% fra effekten omtalt i App.6.1.1. Med en kalorimetervarmfylde ca. 290 mJ/K bliver fejlen højst 6 mJ/K. Glycerinens varmfylde 111 mJ/K ved 149 K og 265 mJ/K

ved 220 K kan da have en fejl på hhv 5% og 2,5% . Ved bestemmelsen af den specifikke varmfylde (d.v.s. pr. masse) kan der yderligere komme en fejl på 3% fra massebestemmelsen. Altså er

$$(T = 149 \text{ K}) = 0,87 \text{ J/K/g (8\%)}$$

$$(T = 220\text{K}) = 2,07 \text{ J/K/g (6\%)}$$

Vi understreger, at procenterne angiver mulige systematiske fejl, dersom alle fejl går i samme retning. Relativt , altså for den normaliserede kurve er varmfylden bestemt med en særdeles høj nøjagtighed, nemlig 0,02 (den normaliserede varmfylde er dimensionsløs) på de enkelte punkter.

6.3 Lineært/ulineært response ?

For at kontrollere hvorvidt responset, vi har målt, er lineært, blev målingerne (nr.38 - 43, App.6.2.3) ved 186,7 K, hvor temperaturafhængigheden ifølge graf 6.2.1 er størst, gentaget (nr. 26 - 35, App.6.2.3) med den 4 dobbelte varmestrøm og dermed 4 dobbelte temperaturamplitude.

I tabel 6.3.1 er temperaturamplituderne for de to måleserier opført. Den normaliserede varmfylde for begge serier er indtegnet på graf 6.2.5 c.

Da hele glastransformationsområdet (for en fast frekvens) kun er 15 - 20 K bredt, er det overraskende at man ikke kan spore ulineariteter før amplituder over 2 K. $\tau(T)$ ændres en faktor $\tau(T_2)/\tau(T_1) = \exp -A(T_2 - T_1) \approx \exp(A \frac{\Delta T}{T^2}) = \exp(2,1 \cdot 10^4 K \frac{2K}{(187K)^2}) = 3,3$ ved 2 K temperaturændring.

Alle graferne 6.2.5 og masterkurven 6.2.5 er tegnet for målinger med $\omega \geq 2,4$ MHz og for disse var $T_{A,0} < 1,4$ K. Vi tror derfor på, at vi er inden for det lineære område. Et andet check på dette er, at masterkurven overhovedet kan konstrueres. Ved forskydningen langs $\log(\omega)$ -aksen bringes målepunkter målt ved forskellige frekvenser, og dermed forskellige temperaturamplituder sammen på en fælles kurve. Det ville jo ikke kunne gøres, hvis responset var afhængigt af amplituden.

En delvis forståelse af den overraskende linearitet for selv relativt store temperaturamplituder, kan vi få ved at opstille en Volterra teori for det ulineære response [6.3.1]. I en sådan teori rækkeudvikles en ulineær operator i en art Taylorrække :

$$(6.3.1) \quad T(t) = \int_{-\infty}^t Z(t-t') \dot{I}(t') dt' \\ + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t Z_2(t-\eta, t-\xi) \dot{I}(\eta) \dot{I}(\xi) d\eta d\xi \\ + \dots$$

Vi kan omskrive 2.ordensleddet til

$$(6.3.2) \quad T_2(t) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} Z_2(u, v) \dot{I}(t-u) \dot{I}(t-v) du dv$$

For et periodisk signal $I(t) = I_0 \cos(\omega t)$ med $\dot{I}(t) = -\frac{1}{\omega} I_0 \sin(\omega t)$ fås

$$(6.3.3) \quad T_2(t) = \frac{1}{2} I_0^2 \frac{1}{\omega^2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} Z_2(u, v) \sin(\omega(t-u)) \sin(\omega(t-v)) du dv$$

Nu er

$$(6.3.4) \quad \sin(\omega(t-u)) \sin(\omega(t-v)) = \\ \frac{1}{2} \{ \cos(\omega(u-v)) - \cos(2\omega t) \cos(\omega(u+v)) - \sin(2\omega t) \sin(\omega(u+v)) \}$$

Heraf aflæses umiddelbart at $T_2(t)$ for et periodisk input $I(t) = I_0 \cos(\omega t)$ kan opløses

$$(6.3.5) \quad T_2(t) = A(\omega) + B(\omega) \cos(2\omega t) + C(\omega) \sin(2\omega t)$$

hvor

$$A(\omega) = \frac{I_0^2}{\omega^2} \frac{1}{4} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} Z_2(u, v) \cos(\omega(u-v)) du dv$$

$$B(\omega) = -\frac{I_0^2}{\omega^2} \frac{1}{4} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} Z_2(u, v) \cos(\omega(u+v)) du dv$$

$$C(\omega) = -\frac{I_0^2}{\omega^2} \frac{1}{4} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} Z_2(u, v) \sin(\omega(u+v)) du dv$$

(6.3.5) viser at 2.ordensleddet ikke giver bidrag til de harmoniske $\cos(\omega t)$, $\sin(\omega t)$ i grundfrekvensen ω . Ved vor bestemmelse af Fourierkoefficienterne er 2.ordensleddet derfor skilt ud. Først 3.ordensleddet i (6.3.1) vil give bidrag til grundfrekvensen.

7. Diskussion af måleresultater

- 7.1 Sammenligning af den absolutte varmfylde uden for dispersionsområdet med andre målinger.
- 7.2 Den tilsyneladende aktiveringsenergi sammenlignet med den extrapolerede aktiveringsenergi for τ .
- 7.3 Relaxationsdelen af varmfylden sammenlignet med relaxationsdelen for kompressibiliteten ved temperatur/tid transformation over 9 dekader.
- 7.4 Opstilling af analogmodel, der fitter til data.
- 7.5 Sammenligning med alternativt eksperiment til bestemmelse af $c(\omega)$.

7.1 Sammenligning af den absolutte varmfylde uden for dispersionsområdet med andre målinger

Ved en absolut sammenligning af den målte varmfylde med andre målinger må vi vælge temperaturen langt uden for dispersionsområdet 170-200K.

I tabel 7.1 er angivet vor måling og Gibson og Giaque's [1.3.1] måling aflæst fra kurven fig. 1.3.1.

| Temperatur T (K) | Vor måling c_p J/K/g | Gibson/Giaque c_p J/K/g | afvigelse |
|------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------|
| 220,5 | 2,07 | 2,00 | 3,5% |
| 149,5 | 0,87 | 0,85 | 2,4% |

Ved en omregning af Gibson og Giaque værdien er benyttet at $1\text{ cal} = 4,186\text{ J}$ og molvægten af glycerol $M = 92,11\text{ g}$. Ved vore egne tal er benyttet en masse af glycerin på 128 mg . Afvigelsen er inden for både den usikkerhed Gibson og Giaque kurve kan aflæses med og den usikkerhed, vi har skønnet på egne absolutte målinger. Vi finder forholdet mellem den extrapolerede væskelinie ($C_o(T)$) og glaslinie $C(T)$ ved 184 K til $c_o/c_\infty = \frac{258\text{ mJ/K}}{122,5\text{ mJ/K}} = 2,1$ noget større end den normalt angives $c_o/c_\infty = \frac{0,46\text{ cal/K/g}}{0,25\text{ cal/K/g}} = 1,84$ [7.1.1] (Afvigelse 14%). Dette skyldes, at i [7.1.1] sammenlignes $C_o(T)$ og $C_\infty(T)$ for tæt på glasområdet. På grund af den højfrekvente hale i $C(\omega)$ skal man langt under glastransformationsområdet før alle bidrag til den relaxerede varmfylde er forsvundet. Vi ser jo netop at vore resultater stemmer godt overens med de statiske målinger, når blot vi er langt fra dispersionsområdet.

7.2 Den tilsyneladende aktiveringsenergi sammenlignet med den extrapolerede aktiveringsenergi for η .

Som nævnt i afsnit 1.2 fittes shear viskositeten η 's temperaturafhængighed ofte med en Vogel-Fulcher lov $\eta = A \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right)$ (1.2.9). Det er en empirisk formel. Man har forventet, at viskositeten fulgte en Arrhenius lov $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{T}\right)$, men da η vokser hurtigere op med faldende temperatur, har man så tilpasset resultaterne med (1.2.9). Fitteloven indeholder 3 konstanter, hvilket da også fører til ret forskellige angivelser af A, B, T_0 i litteraturen. Litovitz [7.2.1], Slie og Madigosky [7.2.2] angiver istedet at viskositeten kan fittes til

$$(7.2.1) \quad \eta = \eta_0 \exp\left(\frac{a}{T^3}\right)$$

I [7.2.2] er kun målt ned til $T = 0^\circ\text{C}$, mens to grafer for forskellige temperaturområder ikke hænger kontinuert sammen i [7.2.1]. Schulz [7.2.3] fig. 7.2.1 har angivet de målinger (af Meissner [7.2.4]) jeg har set, som går længst ned i temperatur for glycerol. Viskositeten er her målt over 4 dekader fra -40°C - $+60^\circ\text{C}$. På fig. 7.2.2, [7.2.3] er tillige angivet middelrelaxationstiden $\tau_d(T)$ for dielektrisk relaxation som funktion af tiden. De to kurver ses at følges meget nøje. På fig. 7.3 er Meissners målinger af η plottet som $(\log \eta, 1/T^3)$. De målte punkter ligger på en ret linie med formlen

$$(7.2.2) \quad \ln(\eta(\text{poise})) = -6,32 + \frac{2,26 \cdot 10^8 \text{K}^3}{T^3}$$

Man ser, at den extrapolerede kurve giver $\eta = 10^{13}$ poise ($= 10^{12}$ Pa·s) ved 184K (sammenlign afsnit 1.2). Formlen (7.2.1) har en fitteteknisk fordel idet to konstanter kan bestemmes på en graf mens tre konstanter som i Vogel Fulcherloven kræver en iterativ procedure til bestemmelse.

fig.7.2.1

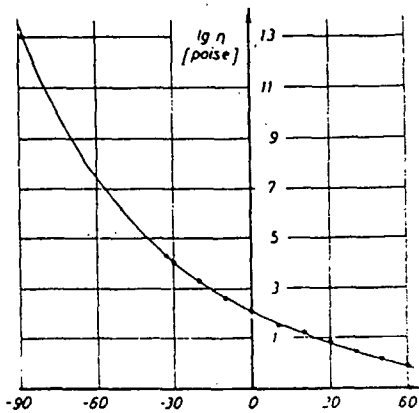


Abb. 5. Die Viskosität von Glycerin in Abhängigkeit von der Temperatur nach W. Meißner. Die Kurve ist auf $\eta = 10^{13}$ Poise extrapoliert

fig.7.2.2

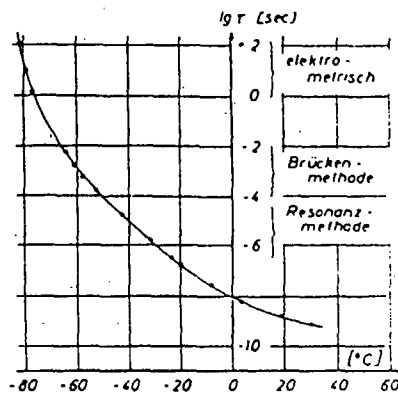


Abb. 6. Der Logarithmus der dielektrisch ermittelten Relaxationszeit (sec) von Glycerin in Abhängigkeit von der Temperatur

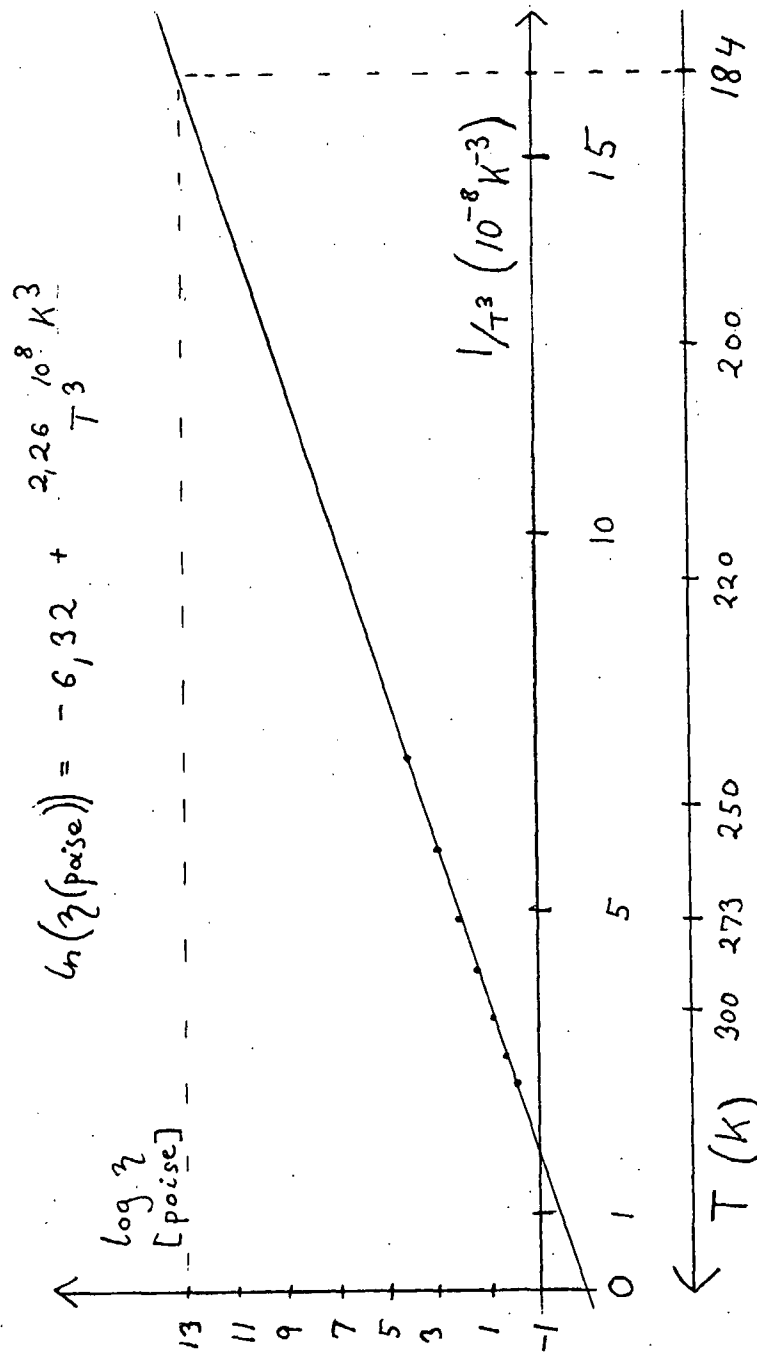


fig.7.2.3

Den tilsyneladende aktiveringsenergi ved temperaturen T_0 bliver

$$(7.2.3) \quad A = \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial 1/T} \right)_{T_0} = \left(\frac{\partial}{\partial 1/T} \right)_{T_0} (\ln \tau_0 + a/T^2) \\ = \frac{3a}{T_0^2}$$

Med $T_0 = 184\text{K}$ bliver

$$\underline{A} = \frac{3 \cdot 2,26 \cdot 10^8 \text{ K}^3}{(184\text{K})^2} = \underline{\underline{2,0 \cdot 10^4 \text{ K}}}$$

hvilket stemmer godt overens med den i (6.2.11) fundne $A = 2,1 \cdot 10^4 \text{ K}$, især eftersom vi har extrapoleret τ -kurven. Der er dog god grund til at tro, at τ er extrapoleret rigtigt, netop fordi den dielektriske relaxationstid τ_d følger τ i temperaturintervallet, hvor begge størrelser er målt, og fordi teorier [7.2.5, 7.2.6] knytter den dielektriske relaxationstid $\tau_d(T)$ til $\tau(T)$.

7.3 Relaxationsdelen af varmfylden sammenlignet med relaxationsdelen af kompressibiliteten ved temperatur/tids transformation over 9 dekader

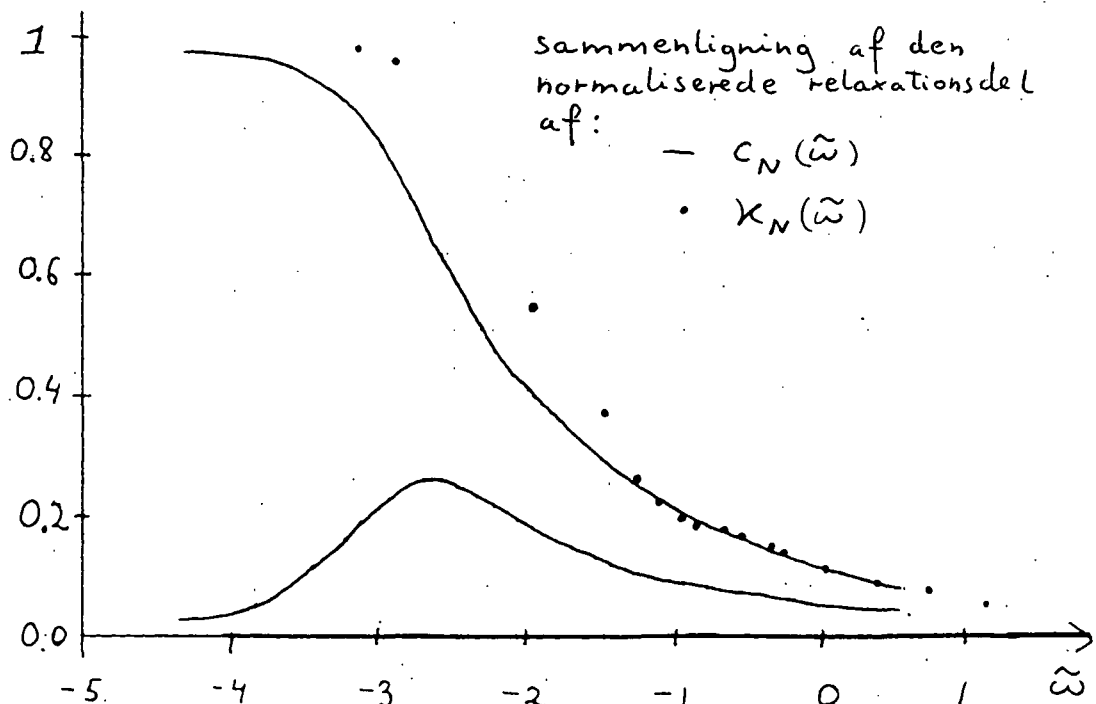
I afsnit 1.3 så vi (fig. 1.2.11), at den normaliserede relaxationsdel af kompressibiliteten i højfrekvensgrænsen var

$$(7.3.1) \quad \chi_N(\omega) \rightarrow (-i\omega)^{-\beta}$$

med $\beta = 0,27 (\pm 0,02)$, altså samme eksponent som vi har fundet for $c_N(\omega)$. Dette tyder på en nær sammenhæng mellem disse to susceptibiliteter.

På fig. 7.3.1 er vist $c_N(\omega)$ som en glat kurve trukket gennem masterkurvens punkter graf 6.2.5. På samme fig. er indtegnet punkterne $\chi_N(\omega)$ fra fig. 1.2.10. Der ses en nøje overensstemmelse i det højfrekvente område. Læg mærke til, at $c_N(\omega)$ er målt ved frekvenser 10^9 gange lavere end $\chi_N(\omega)$.

fig. 7.3.1



Som nævnt side 1.2.12 angiver Piccirelli at $\chi_N = 0,26$ ved $\omega = 2\pi \cdot 22\text{MHz} = 138\text{MHz}$ og $T = -18^\circ\text{C} = 255\text{K}$. Jeg finder ved $T = 184,2\text{K}$, hvor masterkurven kan aflæses absolut, at $c_N = 0,26$ ved $\omega = 5,2 \cdot 10^{-2}\text{Hz}$. Forholdet mellem de to frekvenser er

$$\frac{\omega_{\text{termisk}}(T=184,2\text{K})}{\omega_{\text{lyd}}(T=255\text{K})} = \frac{138 \cdot 10^6}{5,2 \cdot 10^{-2}} = \underline{\underline{2,6 \cdot 10^9}}$$

Temperatur/tids ækvivalensen ville forudsige

$$\frac{\tau(T_2)}{\tau(T_1)} = \exp \left\{ a \left(\left(\frac{1}{T_2} \right)^3 - \left(\frac{1}{T_1} \right)^3 \right) \right\}$$

eller

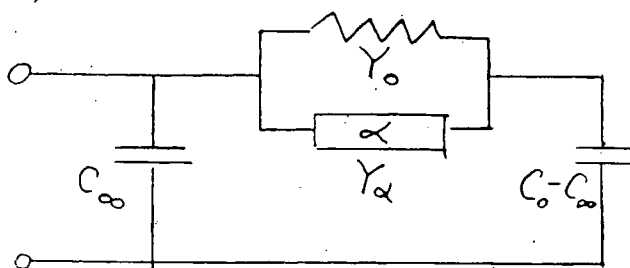
$$\begin{aligned} \frac{\tau(184,2\text{K})}{\tau(255\text{K})} &= \exp \left\{ 2,26 \cdot 10^8 \text{K}^3 \left(\left(\frac{1}{184,2\text{K}} \right)^3 - \left(\frac{1}{255\text{K}} \right)^3 \right) \right\} \\ &= \underline{\underline{6,1 \cdot 10^9}} \end{aligned}$$

Da temperatur/tid ækvivalensen giver den rigtige transformation over 9 dekader inden for en faktor 2, bestyrkes vi yderligere i, at opførslen af $c_N(\omega)$ og $\chi_N(\omega)$ har en fælles fysisk forklaring.

7.4 Opstilling af analogmodel, der fitter til data

I afsnit 1.3 opstillede vi en elektrisk analogmodel fig. 1.3.6 til beskrivelse af glasovergangen. Vi kan nu forbedre modellen i den lineære grænse med modellen fig 7.4.1

fig. 7.4.1



Vi beholder DC-elementer fra modellen fig. 1.3.6, men angiver det blot ved admittansen $Y_0(T) = 1/R(T)$.[†]

$$(7.4.1) \quad \mathcal{Z}(T) = \frac{C_0 - C_\infty}{Y_0(T)}$$

er funktionen, der angiver forskydningsloven for temperatur/tid transformationen.

Vi har fundet en varmfylderrelaxation, der fulgte en potenslov for høje frekvenser. Dette modelleres nu ved at lade det element, der transporterer energien fra de hurtige til de langsomme frihedsgrader have en frekvensafhængig del Y_α . For at temperatur/tid ækvivalensen kan være opfyldt må Y_α kun afhænge af T gennem $\mathcal{Z}(T)$ ligesom Y_0 , dvs.

[†] $\frac{1}{Y_0(T)}$ ville være bulkviskositeten, som vi definerede den i (1.2.22), hvis modellen fig. 7.4.1 benyttes for kompressibiliteten: erstat $c_\infty \sim \chi_\infty$, $c_0 \sim \chi_0$.

$$(7.4.2) \quad Y_{\alpha}(\omega, \tau) = q Y_0(\tau) (-i\omega\tau)^{\alpha}$$

hvor q er et dimensionsløst tal, $\alpha > 0$. Nu bliver

$$(7.4.3) \quad Y_0(\tau) + Y_{\alpha}(\omega, \tau) = Y_0(\tau) (1 + q (-i\omega\tau)^{\alpha})$$

Den totale admittansfunktion bliver

$$(7.4.4) \quad Y(\omega) = -i\omega C_{\infty} + \frac{1}{\frac{1}{Y_0(\tau)(1+q(-i\omega\tau)^{\alpha})} + \frac{1}{-i\omega(C_0 - C_{\infty})}}$$

Den frekvensafhængige varmfylde $c(\omega)$ er det samme som krybefunktionen $J(\omega) = \frac{Y(\omega)}{-i\omega}$. Den normaliserede varmfylde $c_N(\omega)$ bliver da

$$(7.4.5) \quad c_N(\omega) = \frac{\frac{Y(\omega)}{-i\omega} - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} = \frac{1 + q(-i\omega\tau)^{\alpha}}{1 + (-i\omega\tau) + q(-i\omega\tau)^{\alpha}}$$

For $\omega\tau \rightarrow \infty$ vil $-i\omega\tau$ dominere i tælleren (for $\alpha < 1$) så $c_N(\omega) \rightarrow q(-i\omega\tau)^{-\beta}$, hvor $\beta = 1 - \alpha$.

For $\omega\tau \rightarrow 0$ vil $c_N(\omega) \rightarrow 1 + q(-i\omega\tau)^{\alpha} - ((-i\omega\tau) + q(-i\omega\tau)^{\alpha}) = 1 - (-i\omega\tau)$. Altså et cut off som en enkeltrelaxationstidsmodel.

På graf 7.4.1 er denne funktion vist for $1/q$ hhv. 1; 2; 3,5 og $\beta = 0,27$. Funktionen for $1/q = 2$ er indtegnet på graf 7.4.2 sammen med punkterne, der udgjorde masterkurven graf 6.2.4. Det ses at funktionen fitter godt til data.

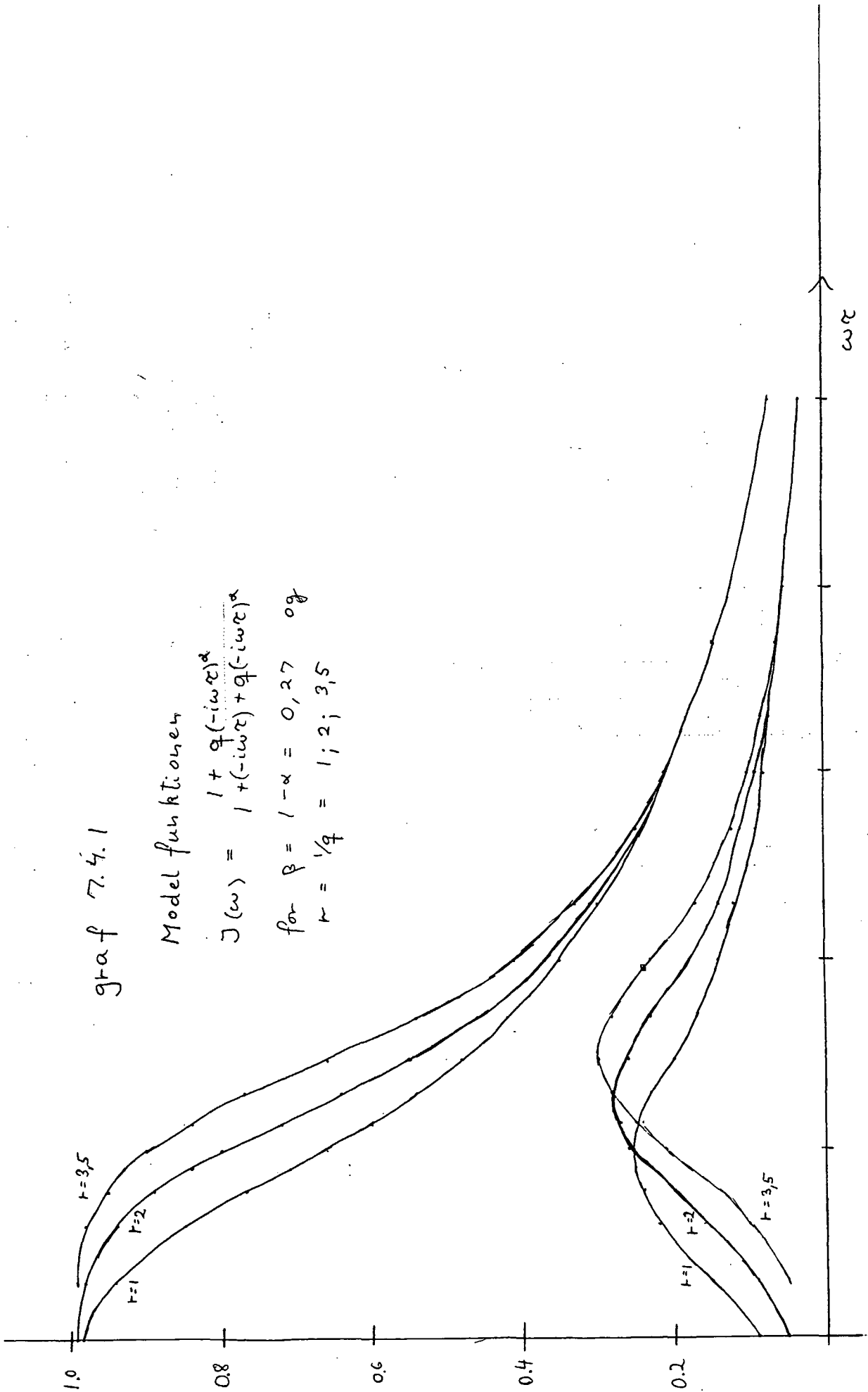
graf 7.4.1

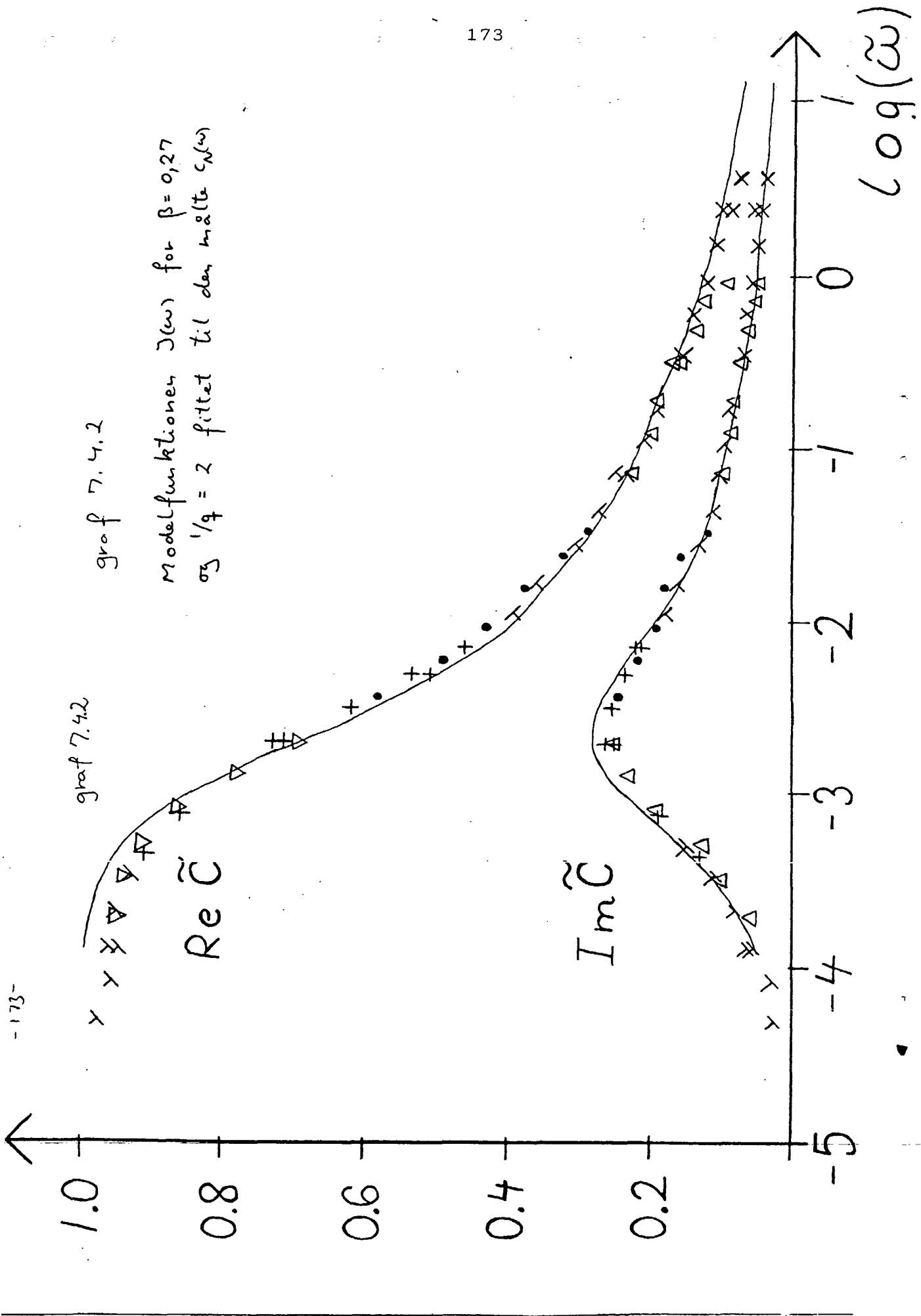
Model funktioner

$$J(\omega) = \frac{1 + q(-i\omega\tau)^{\alpha}}{1 + (-i\omega\tau) + q(-i\omega\tau)^{\alpha}}$$

for $\beta = 1 - \alpha = 0,27$ og

$$\tau = \frac{1}{q} = 1; 2; 3,5$$





7.5 Sammenligning med et alternativt eksperiment til bestemmelse af $c(\omega)$.

N.O. Birge og S.R. Nagel [7.5.1] har målt $c(\omega)$ ved en anderledes fremgangsmåde.

En metalfilm på en glasplade er nedsænket i glycerinen og metalfilmen varmes periodisk op med en oscillerende strøm sendt gennem filmen. Derved sendes

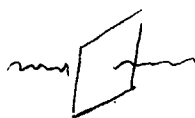


fig. 7.5.1

termiske bølger ud i væsken, fig. 7.5.1. Ved at måle modstanden af metalfilmen kan temperaturen ved denne bestemmes. Da den afsatte varmeeffekt også kendes, kan den termiske admittans $Y(\omega)$ findes. Vi fandt denne responsefunktion i kapitel 3 formel (3.20) :

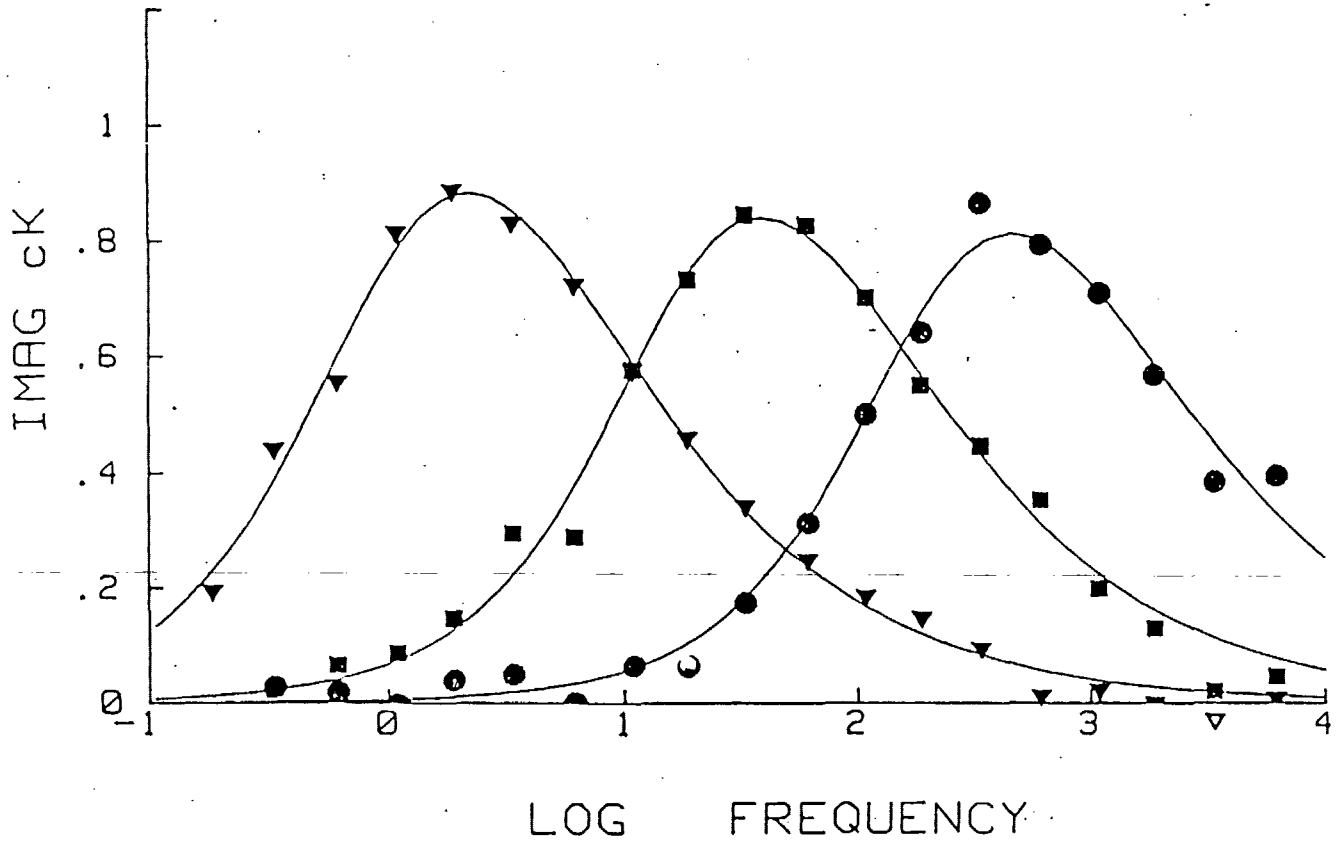
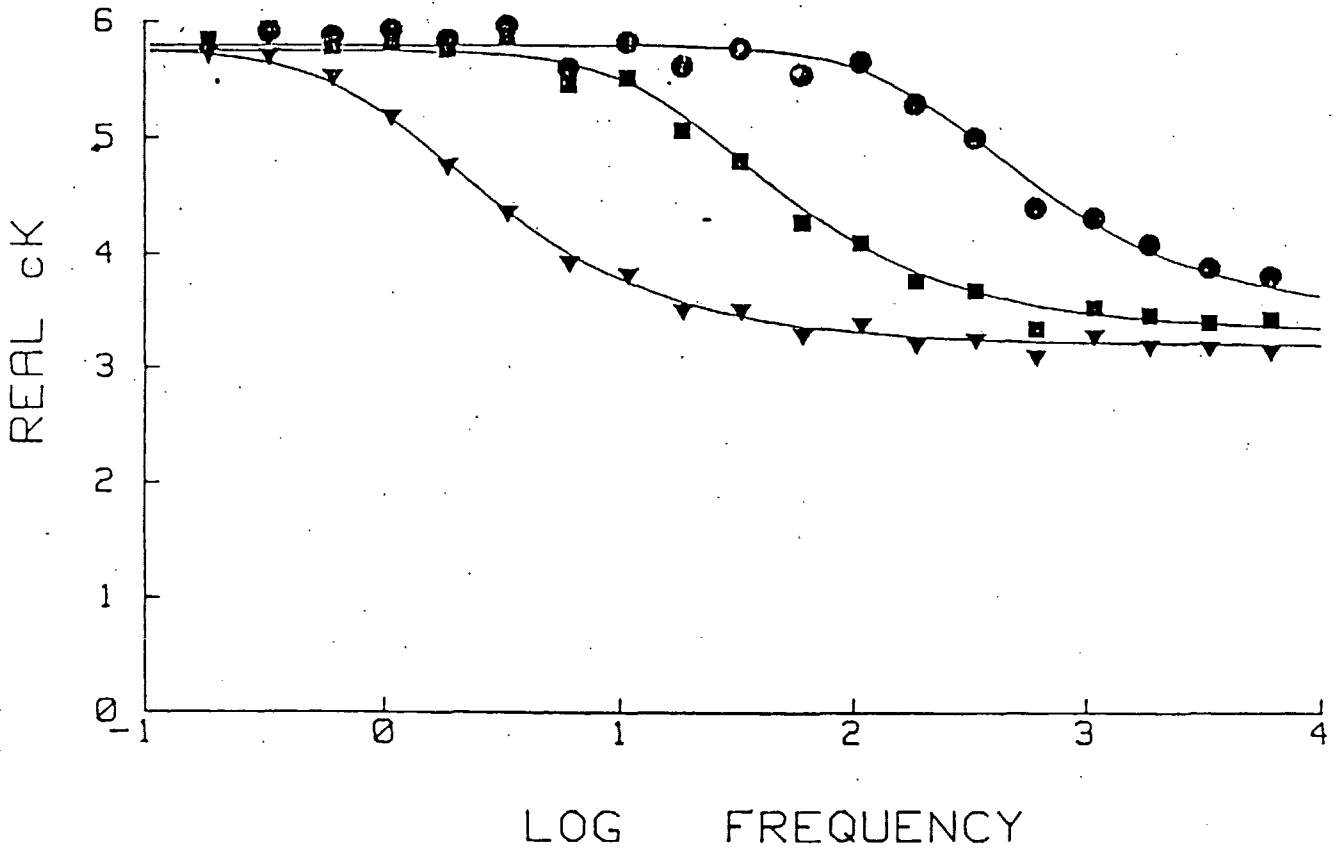
$$(3.20) \quad Y(\omega) = \sqrt{(-i\omega) \rho \cdot c_p(\omega) \lambda(\omega)}$$

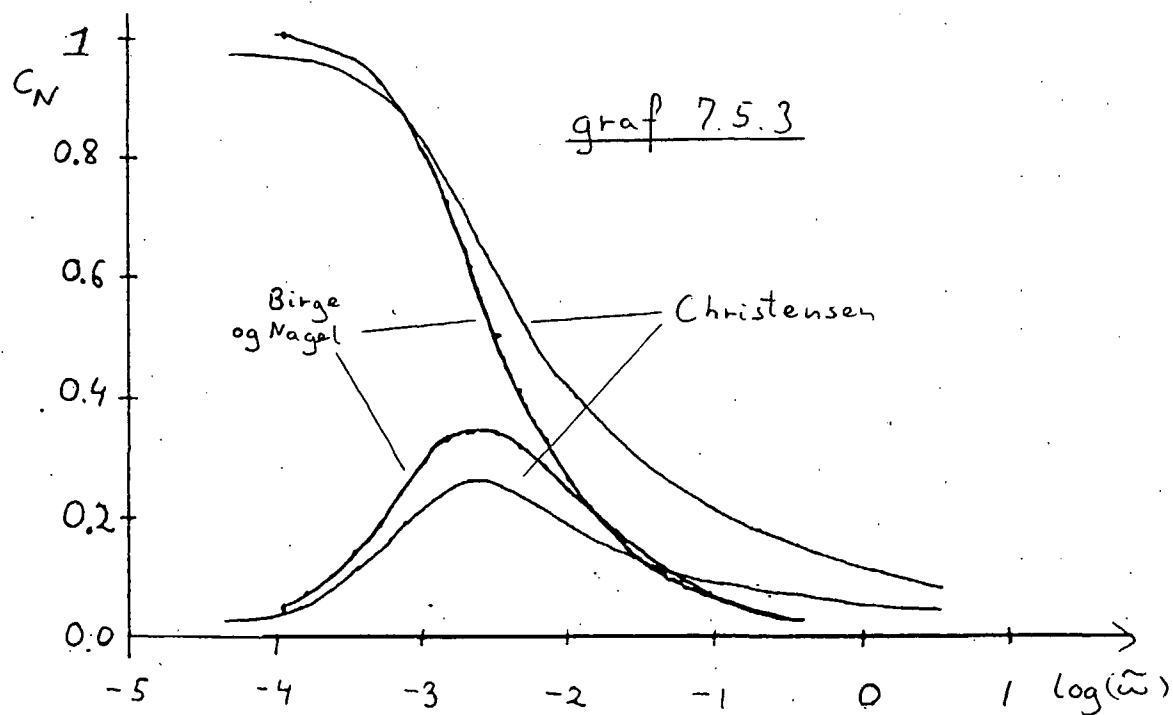
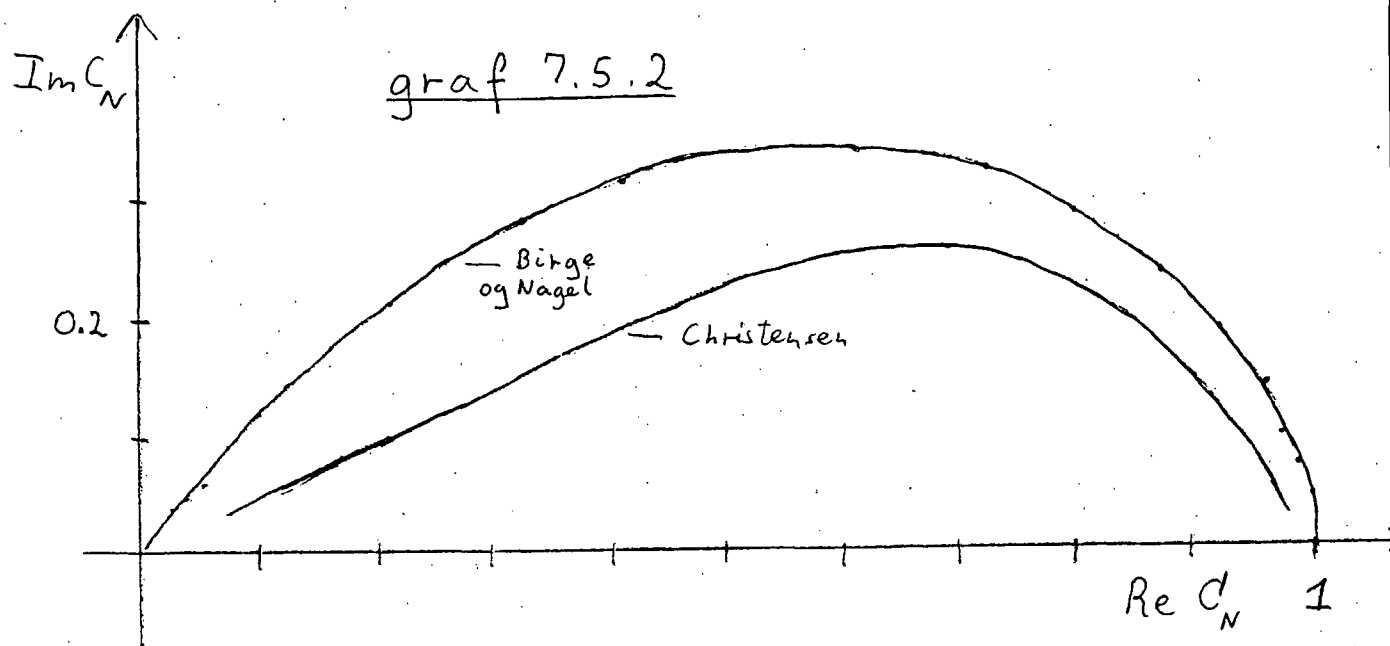
Det fremgår heraf, at det er produktet $c_p(\omega) \lambda(\omega)$ der kan findes. Birge og Nagel antager $\lambda(\omega)$ er konstant, således at frekvensafhængigheden alene skyldes den relaxerende varmfylde. I så fald skulle vi få et sammenfald af den normaliserede varmfylde målt i [7.5.1] og vort forsøg.

På graf 7.5.1 er kopieret Birge og Nagels resultater. Der måles ved højere frekvenser end ved vort forsøg og temperatur/tidækvivalensen ses at gælde, idet Birge og Nagel kan fitte alle normaliserede kurver med samme funktion..

På graf 7.5.2 har jeg sammenlignet de to eksperimenters resultater i et Cole-Cole plot. Der ses

graf 7.5.1





at være en signifikant uoverensstemmelse. Det samme fremgår af graf 7.5.3, hvor $Re c$ hhv. $Im c$ er afbildet mod $\log(\omega)$ for de to forsøg.

Det er ikke klart, hvorfra diskrepansen stammer. Birge og Nagel antager, at varmeledningsevnen ikke udviser dispersion. Dette er ikke udmålt, men der findes målinger, fig 1.3.8 og 1.3.9 af λ i glas og væskefasen. Dersom λ antager forskellige værdier i disse to områder kan vi være sikre på, at der er dispersion i glastransformationsområdet, men som nævnt i afsnit 1.3 har de forskellige eksperimenter givet forskelligt svar på dette. Dersom λ er frekvensafhængig må én af målemetoderne være forkerte. Vi tror naturligvis på vor egen måling uden at det dog er et argument.

Det skal bemærkes, at man skal være påpasselig med dimensioneringen for at det målte response ved forsøget fig. 7.5.1 virkelig skal være givet ved (3.20)

Dette kan vi ikke kontrollere, da Birge og Nagel ikke giver detaljerede oplysninger om forsøgsopstillingen.

8. Resume

Indledende er beskrevet hvorledes glasovergangen manifesterer sig i en underafkølet væskes egenskaber, især de viskoelastiske.

I kapitel 2 blev der redegjort for de termodynamiske forhold ved mekanisk og termisk påvirkning af en relaxerende væske og endvidere den lineære responsteori, hvor den generaliserede susceptibilitet (= krybefunktionen) defineredes. Hovedpointen i dette kapitel var tolkningen af imaginærdelen af varmeyfylden, som værende proportional med entropiproduktionen over en periode. Hermed er det etableret, at varmeyfylden kan betragtes som en generaliseret susceptibilitet fuldstændig på linie med f. eks. kompressibiliteten. Der blev givet en detaljeret beskrivelse af oversættelsen til elektriske netværks analogier (skemaet s. 2.7.3)

I kapitel 3 blev teorien for overføringsmatricen for en éndimensional varmeleder gennemgået. Der var to formål. For det første skulle den benyttes til at opstille en simpel model for det ikke-diabatiske kalorimeter i kap. 4. For det andet kunne vi v.h.a. overføringsmatricen behandle problemet med varmetransport i et medium, hvor både varmeyfælde og varmeledningsevne er frekvensafhængige. Heraf udledtes den formel som et alternativt eksperiment [2.6.4] er baseret på.

I kapitel 4 blev den ikke-adiabatiske kalorimetri og AC-teknikken gennemgået. Der blev opstillet en række krav - udtrykt ved diverse tidskonstanter og frekvenser - for at metoden kan anvendes. Et kalorimeter, designet i overensstemmelse med de nævnte krav blev konstrueret.

Dette og den øvrige måleopstilling blev beskrevet

i kapitel 5. Ved at bruge en computer til dataopsamling og foretage en Fourieranalyse kunne varmfylden bestemmes med lille usikkerhed.

I kapitel 6 præsenteredes måledata. Baggrundsadmittansen bestående af $(-i\omega) \times$ kalorimeterkapaciteten og ydre varmeledning blev bestemt og fratrukket. Pga. det begrænsede eksperimentelle frekvensområde måtte princippet om temperatur-tid ækvivalens benyttes for at konstruere en masterkurve. Princippet er kun eftervist stykvis for $\frac{1}{2}$ dekade af gangen, men da princippet af eksperimentel erfaring ofte er opfyldt for en lang række egenskaber af underafkølede væsker, antages det også at gælde her. Frekvensafhængigheden havde to karakteristika: et lavfrekvens cut off og en dispersion over mange dekader i det højfrekvente område. Her var $(C(\omega) - C_\infty) \propto (-i\omega)^{-\beta}$ med $\beta = 0,27$ ($\pm 0,02$). En elektrisk analogmodel som indeholdt disse karakteristika og som fitter data blev givet.

I kapitel 7 sammenlignedes målingerne med resultaterne fra et alternativt eksperiment [2.6.4]. Som vist i kap. 3 giver dette eksperiment ikke varmfylden direkte, men produktet af varmfylden og varmeledningsevnen. Forfatterne antager imidlertid at varmeledningsevnen ikke udviser dispersion. Dette er dog stadig et åbent spørgsmål. Dersom deres antagelser er korrekte skulle de normaliserede kurver fra de to eksperimenter stemme overens, men de er signifikant forskellige. Der ligger en fremtidig opgave i at afklare denne diskrepans.

Til gengæld giver en sammenligning af måling af den normaliserede varmfylde og kompressibilitet en imponerende overensstemmelse, idet begge har et lavfrekvens cut off og højfrekvens-

afhængigheden
$$\begin{matrix} (C(\omega) - C_\infty) \\ (\chi(\omega) - \chi_\infty) \end{matrix} \propto (-i\omega)^{-\beta}$$
 med samme eksponent

$\beta = 0,27 (\pm 0,02)$. $\chi(\omega)$ er bestemt ved frekvenser $10^9 \times$ højere end de, benyttet til bestemmelse af $c_p(\omega)$. Da tidstransformationer, der bringer de to kurver overens, stemmer med viskositetens extrapole-rede temperaturafhængighed hen over 9 dekader, kan sammenfaldet ikke være nogen tilfældighed. Der findes ingen termodynamiske krav om, at de to susceptibiliteter skal have samme form. Det er en fremtidig opgave dels at undersøge om denne sammenhæng også gælder for andre væsker, dels at opstille en fysisk model til en forklaring.

| | | |
|-----|--------------------------|---|
| | Tids response | $G(t)$ |
| App | Frekvensresponse | $\hat{G}(z)$, $z = is = \omega + i\varepsilon$ |
| 2.1 | Relaxationstids spektrum | $H(\tau)$ |

Lad $G(t)$ være en dimensionsløs normeret response funktion med $G(t=0) = 1$ og $G(t=\infty) = 0$

Relaxationstidsspektret $H(\tau)$ defineres ved

$$G(t) = \int_0^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d\tau$$

a) Sættes $s = \frac{1}{\tau}$, $d\tau = -\frac{1}{s^2} ds$, $L(s) = \frac{1}{s^2} H\left(\frac{1}{s}\right)$ bliver

$$G(t) = \int_0^{\infty} L(s) e^{-st} ds$$

$G(t)$ er altså den Laplace transformerede af $L(s)$

b) Den omvendte vej: fra frekvensspektrum til relaxationsstidsfordeling:

Pr. definition er $\hat{G}(z) \equiv \tilde{G}(s) \equiv s \mathcal{L}\{G(t), s\}$

$$\equiv s \int_0^{\infty} G(t) e^{-st} dt = s \int_0^{\infty} \left\{ \int_0^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \right\} e^{-st} dt$$

$$= s \int_0^{\infty} \left\{ \int_0^{\infty} H(\tau) e^{-t(\frac{1}{\tau} + s)} dt \right\} d\tau$$

$$= s \int_0^{\infty} H(\tau) \left[\frac{-1}{\frac{1}{\tau} + s} e^{-t(\frac{1}{\tau} + s)} \right]_{t=0}^{t=\infty} d\tau$$

$$= s \int_0^{\infty} H(\tau) \frac{1}{\frac{1}{\tau} + s} d\tau = s \int_0^{\infty} \frac{H(\tau) \tau}{1 + s\tau} d\tau$$

$$= -iz \int_0^{\infty} \frac{H(\tau) \tau}{1 - iz\tau} d\tau = -i\omega \int_0^{\infty} \frac{H(\tau) \tau}{1 - i\omega\tau} d\tau$$

Normalt tænker vi på $\hat{G}(z)$ som funktion af

en reel Fourier frekvens ω ($z = \omega + i\varepsilon$ hvor $\varepsilon = 0$)

Kikker vi i stedet på den ^{negative} imaginære akse dvs

sætter $z = -v + i\delta$ $v, \delta > 0$ $\delta = 0^+$

eller $s = -iz = -v + i\delta$ finder man

$$\begin{aligned}\hat{G}(z) &= s \int_0^{\infty} \frac{H(\tau) \tau}{1+s\tau} d\tau = (-v + i\delta) \int_0^{\infty} \frac{H(\tau) \tau}{1 - v\tau + i\delta\tau} d\tau \\ &= (-v + i\delta) \int_0^{\infty} H(\tau) \tau \frac{1 - v\tau - i\delta\tau}{(1 - v\tau)^2 + (\delta\tau)^2} d\tau \\ &= (-v + i\delta) \int_0^{\infty} H(\tau) \frac{\frac{1}{\tau} - v - i\delta}{(\frac{1}{\tau} - v)^2 + \delta^2} d\tau\end{aligned}$$

Imaginær - delen af $\hat{G}(z)$ på den negative imaginære akse ($\delta \rightarrow 0^+$) bliver da

$$\begin{aligned}\text{Im } \hat{G}(z) &= \int_0^{\infty} H(\tau) \frac{1}{\tau} \frac{\delta}{(\frac{1}{\tau} - v)^2 + \delta^2} d\tau \\ &= \int_0^{\infty} H(\tau) \frac{1}{\tau} \delta \left(\frac{1}{\tau} - v \right) d\tau\end{aligned}$$

idet $\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{\delta}{(x-v)^2 + \delta^2} = \pi \delta(x-v)$

Endvidere er $\delta(\varphi(x) - a) = \frac{1}{|\varphi'(x)|} \delta(x - \alpha)$ hvis $\varphi(\alpha) = a$

d.v.s $\delta\left(\frac{1}{\tau} - v\right) = \frac{1}{\left|-\frac{1}{\tau^2}\right|_{\tau=\frac{1}{v}}} \delta\left(\tau - \frac{1}{v}\right) = \frac{1}{v^2} \delta\left(\tau - \frac{1}{v}\right)$

Så nu bliver

$$\text{Im } \hat{G}(z) = \pi \int_0^{\infty} H(\tau) \frac{1}{\tau} \frac{1}{v^2} \delta\left(\tau - \frac{1}{v}\right) d\tau = \frac{\pi}{v} H\left(\frac{1}{v}\right)$$

Kalden vi nu $\tau = \frac{1}{v}$ har vi altså

$$H\left(\frac{1}{v}\right) = \frac{1}{\pi v} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \text{Im } \hat{G}\left(z = -i\frac{1}{v} - \delta\right)$$

Relaksationstids spektret er givet ved $\frac{1}{\tau}$ gange imaginær del af frekvensresponsfunktionen på den negative imaginære frekvensakse

App 5.1.1 Bygning af kalorimeteret

1

Det er ikke simpelt, at bygge et kalorimeter, der er så lille (udviklingen af det tog flere uger). For at videregive erfaringen skal fremgangsmåden kort skitseres.

Først blev der udtænkt et hjælpeinstrument, en viklelærer (fig. 1). Det er en hul cylinder med et skaft, der kan opsættes i en boremaskines borepatron.

På denne kan en kobbertråd vikles til en spole. Viklelæreren blev fremstillet i 3 eksemplarer med ydre diametre 12 mm, 12,6 mm og 13 mm. Der er 4 slidser i cylinderens hule del således, at beviklingen kan tages af cylinderen ved at presse dens 4 flanger sammen. En prop sørger for at disse ikke presses sammen under opviklingen. Endvidere vikles der ikke direkte på messingoverfladen, men på et lag Teflon tape, der er sat uden om viklelæreren. Dette har to formål, dels kan diameteren finjusteres (tapens tykkelse 0,1 mm), dels har Teflon en meget lille friktionskoefficient, så den færdige spole er forholdsvis let at tage af. Lim hæfter heller ikke på det.

For den indre spoles vedkommende blev først kobbertråden viklet forsigtigt (0,05 mm Cu-tråd knækker meget let) uden på den Teflonbelagte cylinderoverflade i 8 mm's bredde. Disse blev sammenlimet med en meget tyndtflydende og hurtigtørrende tekompont lim. Dernæst blev 8mm bredt og 0,06 mm tykt Al-folie limet uden på kobberviklingerne. Al-foliet var forsynet med 8 snipper (fig. 5.1.3). Denne inderste væg i kalorimeteret blev taget af viklelæreren og de 8 snipper foldet 90° ind mod centrum og fastlimet en Al-skive af 0,06 mm folie med 12 mm diameter.

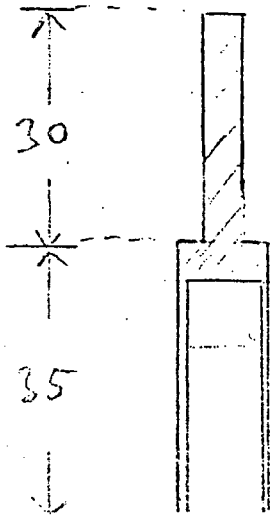
For den yderste vægs vedkommende gik jeg frem i modsat rækkefølge. Først blev der lagt Al-folie uden på den Teflonbelagte cylinderoverflade i 8 mm's bredde. Dernæst vikledes 0,05 mm Cu-tråd uden på. Al-folie og Cu-tråde sammenlimes og den færdige ydre væg blev taget af viklelæreren.

Efter et par forsøg havde jeg en inder-og ydervæg med 0,3 mm forskel mellem hhv. ydre og indre diameter.

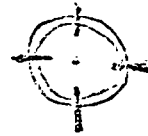
To lag Teflontape med klistersiderne vendt mod hinanden blev formet til en cylinder, der lige præcis kunne smyges imellem de to cylindre. På den nederste $\frac{1}{2}$ mm var der ingen tape og dette mellemrum fyldtes med tyktflydende epoxylim (Araldit). Teflon-tapens funktion var at holde de to cylindre på plads under størkningen, samt sørge for at limen ikke trængte længere op i beholderen. Efter størkningen kunne Teflonlaget fjernes, og kalorimeteret var færdigt efter montering af tilledninger (se fig. 5.1.2).

3 vikle lærer med forskellig diameter

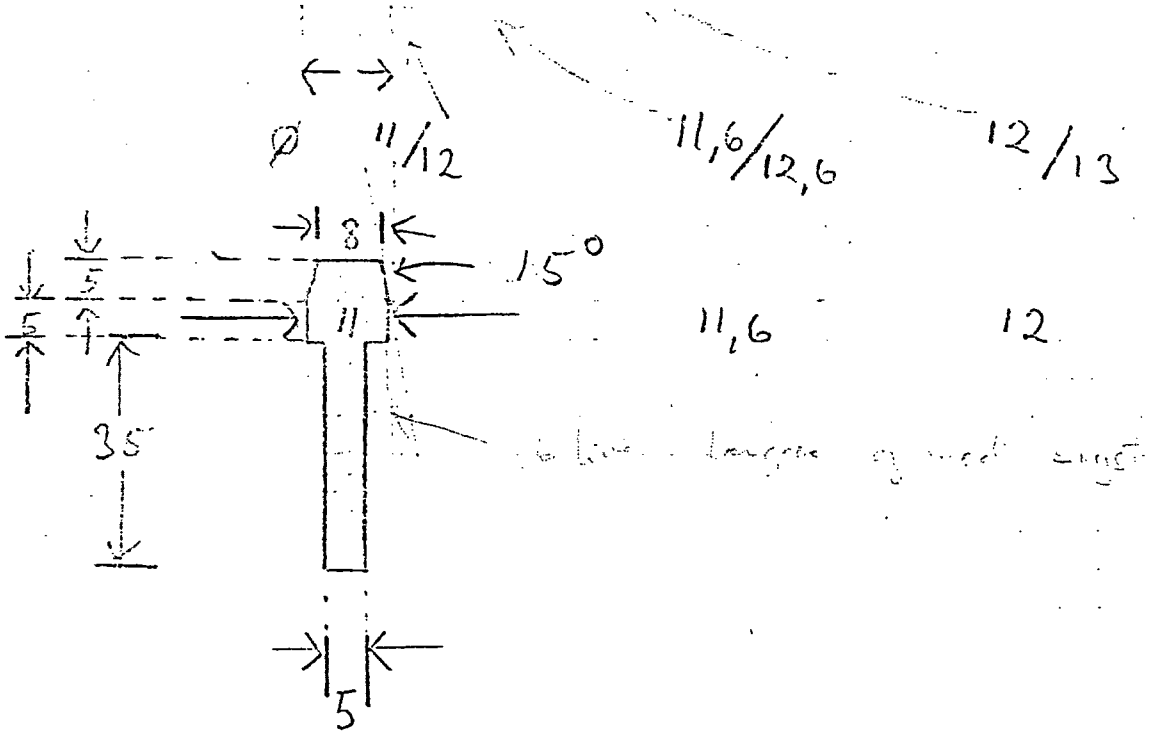
snit



bund:



4 stidsen i den hule del

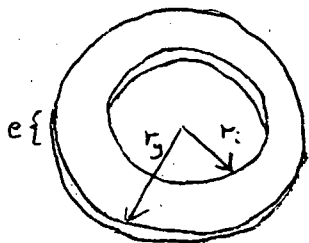


Appendix 5.1.2

Overføringsmatricen for radiel varmeledning på cirkel i lavfrekvensgrænsen

Lad et materiale med specifik varmeledningsevne λ , specifik varmekapacitet c_p og massefylde ρ være udformet som en cirkelskive med indre radius r_i og ydre radius r_o samt tykkelse e , fig.1.

fig.1



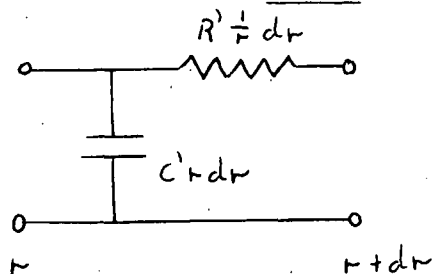
Antag randbetingelserne på r_i og r_o uafhængige af azimuthalvinklen, således at varmemønstrene løber radielt. Problemet er da essentielt én-dimensionalt og kan behandles med en overføringsmatrix $A(r_o, r_i)$, der angiver $\begin{pmatrix} T \\ J \end{pmatrix}_{(r_o)} = A(r_o, r_i) \begin{pmatrix} T \\ J \end{pmatrix}_{(r_i)}$.

Den differentielle overføringsmatrix bliver r-afhængig

$$(1) \quad d\underline{A}(r) = \begin{pmatrix} 1 & -R' \frac{1}{r} dr \\ i\omega C' r dr & 1 \end{pmatrix}$$

idet modstanden af laget $(r, r+dr)$ bliver $dR(r) = \frac{1}{\lambda e 2\pi} \frac{1}{r} dr = R' \frac{1}{r} dr$ og kapaciteten bliver $dC(r) = c_p \rho e 2\pi r dr = C' r dr$ fig.2. Diffusionskonstanten bliver $D = \frac{1}{R' C'}$

fig.2



$$R' = \frac{1}{\lambda e 2\pi}$$

$$R' C' = \frac{c_p \rho}{\lambda} = \frac{1}{D}$$

$$C' = c_p \rho e 2\pi$$

Der må gælde funktionalligningen

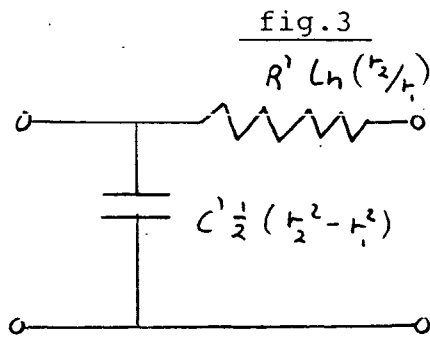
$$(2) \quad \underline{A}(r_3, r_1) = \underline{A}(r_3, r_2) \underline{A}(r_2, r_1)$$

for $r_1 \leq r_2 \leq r_3 \leq r_y$

Ved brug af (1) og (2) føres vi ligesom i kap 3 til en differentiaalligning, der bestemmer \underline{A} , nu blot en kompleks Besseldifferentiaalligning. Imidlertid skal vi kun bruge løsningen i lavfrekvensgrænsen. Derfor ønsker vi at finde betingelsen for, at vi blot kan "klumpe" modstandene sammen i én modstand og kapaciteterne sammen i én kapacitet, så

$$(3) \quad A_a(r_2, r_1) = \begin{pmatrix} 1 & -R' \ln(r_2/r_1) \\ i\omega C' \frac{1}{2}(r_2^2 - r_1^2) & 1 \end{pmatrix}$$

hvor index a angiver, at \underline{A}_a er en approximation, se fig.3.



$A(r_2, r_1)$ i lavfrekvensgrænsen

$$\frac{\omega}{D} \frac{1}{2} (r_y^2 - r_1^2) \ln(r_y/r_1) \ll 1$$

$$r_1 \leq r_2 \leq r_3 \leq r_y$$

En udregning giver

$$(4) \quad A_a(r_3, r_2) A_a(r_2, r_1) = \begin{pmatrix} 1 + \ln(r_3/r_2) \frac{1}{2} (r_2^2 - r_1^2) \frac{i\omega}{D} & -R' \ln(r_3/r_1) \\ i\omega C' \frac{1}{2} (r_3^2 - r_1^2) & 1 + \ln(r_2/r_1) \frac{1}{2} (r_3^2 - r_2^2) \frac{i\omega}{D} \end{pmatrix}$$

\underline{A}_a opfylder altså funktionalligningen sålænge

$|\ln(r_3/r_2) \frac{1}{2} (r_2^2 - r_1^2) \frac{i\omega}{D}| \ll 1$, $|\ln(r_2/r_1) \frac{1}{2} (r_3^2 - r_2^2) \frac{i\omega}{D}| \ll 1$
 Begge led kan vurderes opad, således at betingelsen opfyldes overalt på skiven:

$$(5) \quad \ln(r_3/r_1) \frac{1}{2} (r_3^2 - r_1^2) \frac{\omega}{D} \ll 1$$

eller for $r_3 \gg r_1$ blot

$$(6) \quad \frac{\omega}{D} \frac{1}{2} r_3^2 \ln\left(\frac{r_3}{r_1}\right) \ll 1$$

\underline{A}_a er den korrekte approximation til \underline{A} i denne grænse, idet \underline{A}_a opfylder funktionalligningen og stemmer overens med det differentielle udtryk $d\underline{A}_a(r) = d\underline{A}(r)$

Appendix 5.1.3

Øvrige fysiske egenskaber af kalorimeteret (overslag)

Massen m_{Cu} af de to kobberviklinger vurderedes ud fra modstanden af ydre og indre tråd $38\Omega + 48\Omega = 86\Omega$.

Med en diameter $d_{Cu} = 0,05$ mm, specifik elektrisk modstand $\rho_{el} = 17 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot m$ og længde l_{Cu} er $R_{el} = \rho_{el} \frac{4 l_{Cu}}{\pi d_{Cu}^2}$ og dermed $l_{Cu} = \frac{\pi}{4} d_{Cu}^2 R_{el} \frac{1}{\rho_{el}}$ hvorved massen bliver

$$m_{Cu} = \rho_{Cu} \frac{\pi^2}{16} (d_{Cu})^4 R_{el} \frac{1}{\rho_{el}} = \underline{17,4 \text{ mg}}$$

varmefylden

$$C_{Cu} = c_p m_{Cu} = 67 \text{ mJ/K}$$

Massen $m_{Al,1}$ af Al-væggene

$$m_{Al,1} = 2\pi d h e \rho = 2\pi \cdot 12 \cdot 10^{-3} \cdot 8 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{-5} \cdot 2,7 \cdot 10^3 = \underline{98 \text{ mg}}$$

Massen $m_{Al,2}$ af Al-skiven

$$m_{Al,2} = \frac{\pi}{4} d^2 (2e) \rho = \frac{\pi}{4} (12 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot 2,7 \cdot 10^3 = \underline{37 \text{ mg}}$$

Ialt $m_{Al} = m_{Al,1} + m_{Al,2} = \underline{135 \text{ mg}}$

varmefylde $C_{Al} = c_p m_{Al} = 135 \text{ mJ/K}$

$$m_{Cu} + m_{Al} = 309 \text{ mg}$$

Det tomme kalorimeter vejede $m_{Kal,0} = 481 \text{ mg}$

så lim o.a. har massen $481 - 309 = \underline{172 \text{ mg}}$

med en tilhørende varmekapacitet ca. 170 mJ/K

Den totale varmefylde forventes da til

$$C_{Kal,0} = C_{Cu} + C_{Al} + C_{lim} = 67 + 135 + 170 = \underline{370 \text{ mJ/K}}$$

Den forventede masse af glycerinen bliver

$$m_{glyc} = \rho \pi d h l = 1,26 \cdot 10^3 \pi \cdot 12 \cdot 10^{-3} \cdot 8 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-4} = \underline{114 \text{ mg}}$$

og dermed varmfylden

$$C_{glyc} = c_p m = 2,43 \cdot 10^3 \cdot 114 \cdot 10^{-6} = 277 \text{ mJ/K}$$

Det fyldte kalorimeter vejede 609 mg, så den rent faktiske mængde glycerin var

$$m_{glyc}^{m\ddot{a}lt} = 609 \text{ mg} - 481 \text{ mg} = 128 \text{ mg}$$

Den samlede varmekapacitet forventes altså at blive af størrelsen

$$C_{total} = 650 \text{ mJ/K}$$

Endvidere har kalorimeter og sample en varmekapacitet af samme størrelse

Appendix 5.1.4

Bidraget fra restgassen til den totale varmeledningsevne

Simpel kinetisk gasteori giver den specifikke varmeledningsevne

$$(1) \quad \lambda = \frac{1}{3} \langle v \rangle \rho c_v$$

hvor:

a) $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}}$ er middelhastigheden af molekylerne (Maxwellfordeling). Ved 20°C er $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot R T}{\pi M}}$

$$= \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{\pi \cdot 28,96 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = \underline{463 \text{ m/s}} \quad \text{for atm.luft}$$

b) $\ell = \frac{1}{n\sigma}$ er den frie middelvejlængde givet ved tværsnittet σ og partikkeltætheden $n = \frac{N}{V}$

c) $\rho = n m = \frac{M p}{R T}$ er massetætheden (tilstandslign.)

d) $c_v = \frac{5 R}{2 M} = 717 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ den specifikke varmeylde af en to-atomig gas

Formel (1) gælder så længe middelvejlængden er meget mindre end beholderdimensionerne d . Idette område ($\ell \ll d$) ses λ at være uafhængig af tætheden og dermed trykket (tilstandsligningen $p = \frac{\rho M}{R T}$) idet ℓ er omvendt proportional med ρ .

Når vi pumper samplerummet lufttomt opnår vi altså til at begynde med kun at fjerne eventuelle konvektive bidrag til varmeledningsevnen. Først når trykket er så lavt, at vi er i Knudsenområdet: ($\ell \gg d$) falder λ proportionalt med ρ idet ℓ i formel (1) nu skal erstattes af den faste længde d .

Vi kan skrive (1)

$$(2) \quad \lambda = \frac{5}{6} \langle v \rangle \ell \frac{p}{T} \Rightarrow p = 1,2 \frac{\lambda T}{\langle v \rangle \ell}$$

Ved 20°C er $\lambda_{\text{luft}} = 0,026 \text{ W/m/K}$ (tabel). Trykket p_{Kn} hvor Knudsenområdet nås er da for $\ell = d = \text{typisk } 10^{-2} \text{ m}$

$$\text{d.v.s } p_{Kn} = 1,2 \frac{0,026 \cdot 293}{463 \cdot 10^{-2}} = 1,97 \text{ Pa} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ torr}$$

Med diffusionspumpen kan vi komme ned til $2 \cdot 10^{-5}$ torr målt ved stuetemperatur. Da $\frac{p}{T} = \text{konstant}$ i Knudsenområdet og $\langle v \rangle \propto \sqrt{T}$ d.v.s $\lambda \propto \frac{p}{T}$ i Knudsenområdet, ser vi, at det er ligemeget om vi beregner λ oppe ved manometeret ved stuetemperatur eller ned ved samplet; men vi skal altså i formel (2) benytte stuetemperatur for T , da p måles ved denne temperatur. Varmeledningsevnen bliver nu

$$\Lambda = \lambda \frac{A}{d} = \frac{5}{6} \langle v \rangle d \frac{p}{T} \frac{A}{d} = \frac{5}{6} \langle v \rangle \frac{p}{T} A$$

A er et typisk tværsnitsareal $A = 10^{-4} \text{ m}^2$

$$\text{dvs } \Lambda = \frac{5}{6} \cdot 463 \text{ m/s} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 133 \text{ Pa}}{293 \text{ K}} \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ W/K} \\ \approx 0,5 \mu\text{W/K}$$

Konklusion: Ved $2 \cdot 10^{-5}$ torr kan vi se bort fra restgassens varmeledning $\approx \frac{1}{2} \mu\text{W/K}$ sammenlignet med

$$\Lambda = 1 \text{ mW/K}$$

Appendix 5.1.5

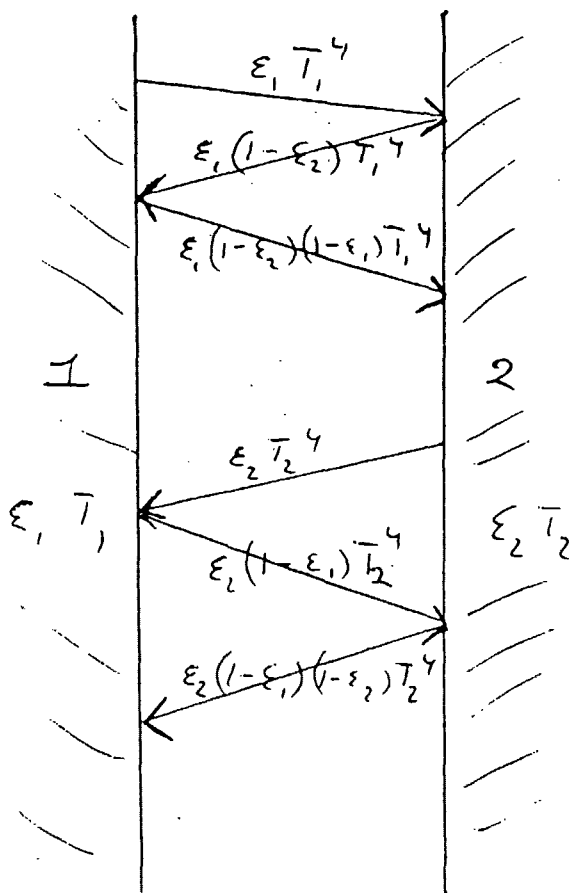
Strålingsloven

Stefan-Boltzmanns lov angiver den totale intensitet I [W/m^2] udsendt fra et sort legeme ved temperaturen T [K] ved

$$(1) \quad I = \sigma T^4$$

Stefan-Boltzmanns konstant σ bestemmes ud fra Plancks strålingslov [2.5.1, s 162-169]

fig. 1



Den faktisk udsendte stråling fra et stof med emissivitet (udstrålingsevne) ϵ bliver $\epsilon \sigma T^4$. Ifølge Kirchhoffs lov er emissiviteten ϵ lig med absorptionsevnen a (den brøkdel af den indfaldende stråling, der absorberes). Da legemerne (metaller) ikke er gennemsigelige i det frekvensområde, vi taler om bliver reflektiviteten $r = 1 - a = 1 - \epsilon$.

Lad os se på to planparallelle flader med samme areal og med temperatur og emissivitet T_1, ϵ_1 hhv T_2, ϵ_2 fig.1. De to flader stråler til hinanden og ingen andre steder hen.

Flade 1 udsender $A \varepsilon_1 \sigma T_1^4$, men heraf reflekteres $A \varepsilon_1 \sigma T_1^4 (1 - \varepsilon_2)$ fra 2 (genskinnet får jo ikke temperaturen T_2). Heraf reflekteres igen $A \varepsilon_1 \sigma T_1^4 (1 - \varepsilon_2) (1 - \varepsilon_1)$ fra 1 o.s.v. Den totale udstråling $J_{1,2}(T_1)$ [W] med strålings-temperatur T_1 fra 1 bliver da

$$(2) \quad J_{1,2}(T_1) = A \sigma T_1^4 \varepsilon_1'$$

hvor

$$\begin{aligned} (3) \quad \varepsilon_1' &= \varepsilon_1 \left(1 - (1 - \varepsilon_2) + (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2) - \dots \right) \\ &= \varepsilon_1 \left(1 + (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2) + \{(1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)\}^2 + \dots \right. \\ &\quad \left. - (1 - \varepsilon_2) \left(1 + (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2) + \dots \right) \right) \\ &= \varepsilon_1 \varepsilon_2 \left(1 + (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2) + \dots \right) \\ &= \varepsilon_1 \varepsilon_2 \frac{1}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \end{aligned}$$

Fladen 1 modtager et tilsvarende beløb fra flade 2 så den totale varmestrøm fra 1 er

$$(4) \quad J_1 = J_{1,2}(T_1) - J_{2,1}(T_2) = A \sigma \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} (T_1^4 - T_2^4)$$

Dette resultat angives også af White [5.1.1] s. 220.

Vi har ikke helt denne situation i forsøget, idet arealerne ikke er lige store, og det ikke sikkert, at reflektionerne fra kryostatvæggen rammer kalorimeteret direkte, men måske først efter flere reflektioner mod kryostatvæggen

Imidlertid viser eksemplet, hvorledes vi skal argumentere. Strålingen fra kalorimeteret 1 plus minus de multiple genskin af denne stråling vil være proportional med det oprindeligt udsendte $J_{1,2}(T_1) = k_1 A_1 \varepsilon_1 \sigma T_1^4$

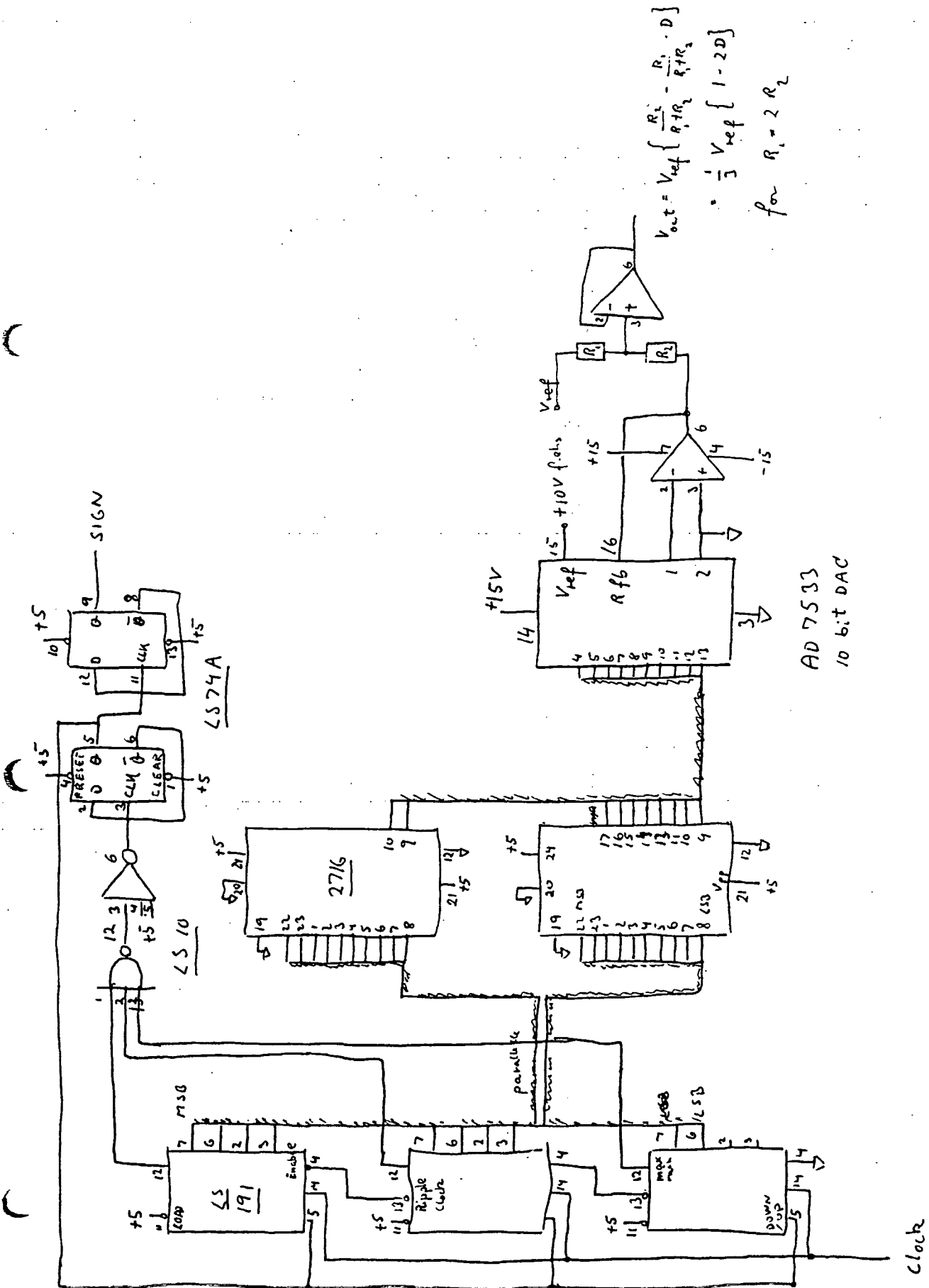
Ligeledes vil den stråling fra kryostatvæggen 2 og dens multiple genskin, der rammer kalorimeteret være

$$J_{2,1}(T_2) = k_2 A_2 \varepsilon_2 \sigma T_2^4$$

Strålingslignevægt for $T_1 = T_2$ giver $k_1 A_1 \varepsilon_1 = k_2 A_2 \varepsilon_2$. Kaldes vi denne fælles faktor $A_{eff} \varepsilon_{eff}$ er altså

$$(5) \quad J_1 = J_{1,2}(T_1) - J_{2,1}(T_2) = \varepsilon_{eff} A_{eff} \sigma (T_1^4 - T_2^4)$$

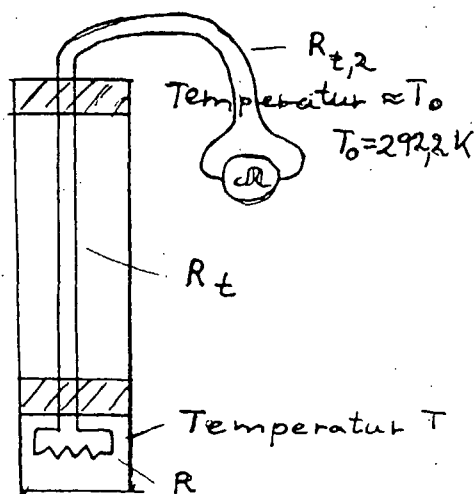
App 5.2.1



App 5.2.2

Korrektioner hidrørende fra tilledningernes modstand i bestemmelsen af temperaturkoefficient α og den afsatte effekt i varmevikling

fig. 1

I. Temperaturkoefficienten α

Modstanden R (enten R_s , termometer i sædet; R_f , termometer i kalorimeter eller R_v , varmevikling i kalorimeter) sidder nede i kryostaten og vi "ser" gennem tilledningerne R_t og $R_{t,2}$. $R_{t,2}$ kan vi se bort fra, da det er to tykke ledninger.

R_t kan vi ikke se bort fra. Den er lige stor i de tre tilfælde, $R_t(T_0) = 1,96 \Omega$. Lad $\alpha(T_0)$ være temperaturkoefficienten for Cu med udgangspunkt i T_0 . Da er

$$(1) \quad R(T) = R(T_0) (1 + \alpha(T_0)(T - T_0))$$

Det vi måler er imidlertid

$$(2) \quad R'(T) = R(T) + R_t(T)$$

hvor et mærke fremover vil angive at tilledningsmodstanden er medtaget. Med en (lineær) temperaturgradient $T - T_0$ over R_t overbeviser man sig let om at temperaturafhængigheden er

$$(3) \quad R_t(T) = R_t(T_0) \left(1 + \frac{\alpha(T_0)}{2} (T - T_0) \right)$$

Dermed kan (2) skrives

$$(4) \quad R'(T) = R'(T_0) \left(1 + \alpha'(T_0)(T - T_0) \right)$$

med

$$(5) \quad R'(T_0) = R(T_0) + R_t(T_0)$$

og den effektive temperaturkoefficient

$$(6) \quad \alpha'(T_0) = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{R_t(T_0)}{R'(T_0)} \right) \alpha(T_0)$$

II . Korrektionsfunktion $\rho_{R_{0 \rightarrow v}}(T)$ til beregning af den afsatte effekt i varmevikling

Strøamplituden igennem varmetræden R_v er $\frac{V_0}{R_v + R_t}$
Dermed bliver effekten afsat

$$(7) \quad \bar{I}_{t_{h,0}} = \frac{1}{2} \left(\frac{V_0}{R_v + R_t} \right)^2 R_v$$

Forholdene mellem modstandene og deres tilledningers modstande er små (højst 5%) og kaldes hhv

$$(8) \quad r_v(T) \equiv \frac{R_t(T)}{R_v(T)} \quad , \quad r_f(T) \equiv \frac{R_t(T)}{R_f(T)}$$

Der rækkeudvikles i disse størrelser. Nu bliver

$$(9) \quad \bar{I}_{t_{h,0}} = \frac{1}{2} \frac{V_0^2}{R_v(T)} (1 - 2r_v(T)) = \frac{1}{2} \frac{V_0^2}{R_f(T)} (1 - 2r_v(T))$$

hvor

$$(10) \quad \mu = \frac{R_v(T)}{R_f(T)} = \frac{R_v(T_0)}{R_f(T_0)} \quad \text{er temperatur uafhængig}$$

Der er målt $R'_v(T_0) = 39,66 \Omega$ og $R'_f(T_0) = 49,96 \Omega$
ved $T_0 = 292,2$ K. Definér

$$(11) \quad \mu'(T_0) = \frac{R'_v(T_0)}{R'_f(T_0)} = \mu (1 + r_v(T_0) - r_f(T_0))$$

Dermed er $\mu'(T_0) = \frac{39,66 \Omega}{49,96 \Omega} = 0,7938$
 Effekten ønskes udtrykt ved $R'_f(T)$, da det er denne, der måles. Den bliver nu

$$(12) \quad I_{th,0} = \frac{1}{2} \frac{V_0^2}{\mu'(T_0) R'_f(T)} (1 + r_v(T_0) - r_f(T_0))(1 + r_f(T))(1 - 2r_v(T))$$

$$= \frac{1}{2} \frac{V_0^2}{\mu'(T_0) R'_f(T)} P_{korr}(T)$$

hvor

$$(13) \quad P_{korr}(T) = 1 + r_v(T_0) - r_f(T_0) + r_f(T) - 2r_v(T)$$

Her er $r_f(T) = \frac{R_t(T)}{R_f(T)} = \frac{R_t(T_0)}{R_f(T_0)} \frac{1 + \alpha/2 (T - T_0)}{1 + \alpha (T - T_0)}$

$$= r_f(T_0) \frac{1 + \alpha/2 (T - T_0)}{1 + \alpha (T - T_0)}$$

hvormed $r_f(T) - r_f(T_0) = r_f(T_0) \frac{-\alpha/2 (T - T_0)}{1 + \alpha (T - T_0)}$

Ligeledes findes

$$2r_v(T) - r_v(T_0) = r_v(T_0) \frac{1}{1 + \alpha (T - T_0)}$$

Da $\frac{r_v(T_0)}{r_f(T_0)} = \frac{R_p(T_0)}{R_v(T_0)} = \frac{1}{\mu}$ bliver

$$(14) \quad P_{korr}(T) = 1 - r_v(T_0) \left(\frac{1}{1 + \alpha (T - T_0)} - \mu \frac{-\alpha/2 (T - T_0)}{1 + \alpha (T - T_0)} \right)$$

Heri kan μ erstattes af $\mu'(T_0)$ (2.ordens korrektion), så

$$(15) \quad P_{korr}(T) = 1 - r_v(T_0) \left(\frac{1 + \mu'(T_0) \alpha/2 (T - T_0)}{1 + \alpha (T - T_0)} \right)$$

Appendix 5.2.3

Kalibrering af Cu-tråd-termometer mod termoelement af jern-konstantan.

Bestemmelse af Cu's modstandstemperaturkoefficient

α

Referencetemperaturen for termoelementet var N_2 's kogepunkt T_{N_2} . Barometerstanden på kalibreringstidspunktet var 751 mmHg, hvor $T_{N_2} = 77,25 \text{ K} = \pm 195,9^\circ\text{C}$

$$[5.1.1] \quad \text{s. 367} \quad \left(\frac{dT}{dp} = 1,1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{K}}{\text{mmHg}} \right)$$

Det er modstanden R_t af kobbertråden viklet om sædets yderside, der kalibreres. Den blev bestemt med en nøjagtighed på $0,1 \mu$ incl. tilledningerne fra kryo-stattop til bund ved række temperaturer. Tilledningernes modstand R_t er målt til $1,96 \mu$ ved $292,2 \text{ K}$ (For sammenhængen mellem temperaturkoefficienten α og effektiv temperaturkoefficient α' , se App. 5.2.2)

Resultaterne er angivet i tabel 1. Termospændingerne er omregnet til temperaturer ved tabel 2. For at bruge denne tabel fratrækkes $8,038 \text{ mV}$ svarende til termospændingen fra 0°C til $\pm 195,9^\circ\text{C}$.

Tabel 2 angiver de absolutte termospændinger med (højst) $10 \mu\text{V}$'s nøjagtighed svarende til $0,3 \text{ K}$ ved lave og $0,2 \text{ K}$ ved høje temperaturer. så vi kan ikke angive temperaturen bedre end $0,5 \text{ K}$ absolut.

Ved den laveste temperatur $77,7 \text{ K}$ var termospændingen stadig $16 \mu\text{V}$ samtidigt med at sædetermometeret var $7,66 \mu$. Dette må skyldes en offset fejl i termostatforstærkeren, thi ved direkte nedsænkning af sædet i N_2 var sædetermometeret stadig $7,66 \mu$, så termospændingen burde have været 0. Derfor er temperaturerne formodentlig systematisk $0,5 \text{ K}$ for høje.

Af andre problemer ved kalibreringen kan nævnes, at luftens O_2 med kogepunkt 90 K kan tænkes at for-

| modstand R_s | termoelement Fe-konstantan | temperatur |
|----------------|-------------------------------|------------|
| Ω | μV | K |
| 51,15 | 9038 | 292,2 |
| 47,32 | 8017 | 272,7 |
| 43,80 | 7109 | 254,9 |
| 40,24 | 6214 | 237,3 |
| 36,59 | 5330 | 219,0 |
| 32,76 | 4440 | 199,7 |
| 29,73 | 3769 | 184,5 |
| 26,53 | 3096 | 168,3 |
| 23,13 | 2422 | 150,8 |
| 19,49 | 1755 | 132,4 |
| 15,25 | 1057 | 111,5 |
| 10,38 | 358 | 89,1 |
| 7,56 | 16 | 77,7 |

Tabel 1

Tabelle 2

201

App 5.2.3

Temperatur der Vergleichsstelle (Bezugstemperatur) 0 °C

Tabel 2

Fe-CuNi
(Fe-Köns^t)

Med 77 K som reference skal der adderes 8,038 mV

Kennfarbe blau
RAL 5009

| °C | mV | mV/°C | °C | mV | mV/°C | °C | mV | mV/°C |
|------|--------|-------|------|--------|-------|------|--------|-------|
| -200 | - 8,15 | 0,029 | +200 | +10,95 | 0,056 | +600 | +33,67 | 0,059 |
| 190 | 7,86 | 0,030 | 210 | 11,51 | 0,056 | 610 | 34,26 | 0,059 |
| 180 | 7,56 | 0,031 | 220 | 12,07 | 0,056 | 620 | 34,85 | 0,059 |
| 170 | 7,25 | 0,032 | 230 | 12,63 | 0,056 | 630 | 35,44 | 0,060 |
| 160 | 6,93 | 0,033 | 240 | 13,19 | 0,056 | 640 | 36,04 | 0,060 |
| 150 | 6,60 | 0,034 | 250 | 13,75 | 0,056 | 650 | 36,64 | 0,061 |
| 140 | 6,26 | 0,036 | 260 | 14,31 | 0,057 | 660 | 37,25 | 0,060 |
| 130 | 5,90 | 0,037 | 270 | 14,88 | 0,056 | 670 | 37,85 | 0,062 |
| 120 | 5,53 | 0,038 | 280 | 15,44 | 0,056 | 680 | 38,47 | 0,062 |
| 110 | 5,15 | 0,040 | 290 | 16,00 | 0,056 | 690 | 39,09 | 0,063 |
| -100 | - 4,75 | 0,042 | +300 | +16,56 | 0,056 | +700 | +39,72 | 0,063 |
| 90 | 4,33 | 0,044 | 310 | 17,12 | 0,056 | 710 | 40,35 | 0,063 |
| 80 | 3,89 | 0,045 | 320 | 17,68 | 0,056 | 720 | 40,98 | 0,064 |
| 70 | 3,44 | 0,046 | 330 | 18,24 | 0,056 | 730 | 41,62 | 0,065 |
| 60 | 2,98 | 0,047 | 340 | 18,80 | 0,056 | 740 | 42,27 | 0,065 |
| 50 | 2,51 | 0,048 | 350 | 19,36 | 0,056 | 750 | 42,92 | 0,065 |
| 40 | 2,03 | 0,050 | 360 | 19,92 | 0,056 | 760 | 43,57 | 0,066 |
| 30 | 1,53 | 0,051 | 370 | 20,48 | 0,056 | 770 | 44,23 | 0,066 |
| 20 | 1,02 | 0,051 | 380 | 21,04 | 0,056 | 780 | 44,89 | 0,066 |
| 10 | 0,51 | 0,051 | 390 | 21,60 | 0,056 | 790 | 45,55 | 0,067 |
| ± 0 | ± 0 | 0,052 | +400 | +22,16 | 0,056 | +800 | +46,22 | 0,067 |
| 10 | 0,52 | 0,053 | 410 | 22,72 | 0,057 | 810 | 46,89 | 0,068 |
| 20 | 1,05 | 0,053 | 420 | 23,29 | 0,057 | 820 | 47,57 | 0,068 |
| 30 | 1,58 | 0,053 | 430 | 23,86 | 0,057 | 830 | 48,25 | 0,069 |
| 40 | 2,11 | 0,054 | 440 | 24,43 | 0,057 | 840 | 48,94 | 0,069 |
| 50 | 2,65 | 0,054 | 450 | 25,00 | 0,057 | 850 | 49,63 | 0,069 |
| 60 | 3,19 | 0,054 | 460 | 25,57 | 0,057 | 860 | 50,32 | 0,070 |
| 70 | 3,73 | 0,054 | 470 | 26,14 | 0,057 | 870 | 51,02 | 0,070 |
| 80 | 4,27 | 0,055 | 480 | 26,71 | 0,057 | 880 | 51,72 | 0,071 |
| 90 | 4,82 | 0,055 | 490 | 27,28 | 0,057 | 890 | 52,43 | 0,071 |
| +100 | + 5,37 | 0,055 | +500 | +27,85 | 0,058 | +900 | +53,14 | |
| 110 | 5,92 | 0,055 | 510 | 28,43 | 0,058 | | | |
| 120 | 6,47 | 0,056 | 520 | 29,01 | 0,058 | | | |
| 130 | 7,03 | 0,056 | 530 | 29,59 | 0,058 | | | |
| 140 | 7,59 | 0,056 | 540 | 30,17 | 0,058 | | | |
| 150 | 8,15 | 0,056 | 550 | 30,75 | 0,058 | | | |
| 160 | 8,71 | 0,056 | 560 | 31,33 | 0,058 | | | |
| 170 | 9,27 | 0,056 | 570 | 31,91 | 0,058 | | | |
| 180 | 9,83 | 0,056 | 580 | 32,49 | 0,059 | | | |
| 190 | 10,39 | 0,056 | 590 | 33,08 | 0,059 | | | |

*) Handelsname der Fa. VDM

Rose-Innes

tættes og give en kogepunktsforhøjelse. (Rose-Innes [5.2.1] s 118 har fundet, at N_2 kogepunkt ændres mindre end 0,5 K over 24 timer i åbent Dewar)

$R_s'(T)$ er afbildet grafisk som funktion af T (graf 1). Sammenhængen er imponerende lineær og med 0,5% nøjagtighed findes $\frac{\Delta R_s'}{\Delta T} = 0,1984 \Omega/K$ ud fra grafen. Det giver temperaturkoefficienten $\alpha_s'(292,2K) = \frac{0,198 \Omega/K}{51,15 \Omega} = 3,877 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ og dermed den sande temperaturkoefficient α for Cu korrigeret for tilledning (App.5.2.2)

$$\alpha(292,2K) = \left(1 + \frac{1}{2} \frac{1,96}{51,15}\right) \alpha_s' = 3,951 \cdot 10^{-3} K^{-1}$$

Ved temperaturen 292,2 K fandtes de sammenhørende værdier af sædeterminometer R_s' , kalorimetertermometer R_f' og kalorimetervarmevikling R_v' alle incl. tilledninger til

| | | |
|----------------|----------------|----------------|
| R_s' | R_v' | R_f' |
| 51,15 Ω | 39,66 Ω | 49,96 Ω |

Den effektive temperaturkoefficient hørende til termometeret bliver $\alpha_f' = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{1,96}{49,96}\right) \alpha(292,2K) = 3,873 \cdot 10^{-3} K^{-1}$

Dermed bliver den vigtige sammenhæng $R_f'(T)$ som temperaturmålingen i kalorimeteret baseres på

$$\begin{aligned} R_f'(T) &= R_f'(292,2K) \left(1 + \alpha_f'(292,2K) (T - 292,2K)\right) \\ &= 49,96 \Omega + 0,1935 \Omega/K (T - 292,2K) \end{aligned}$$

og omvendt

$$T = 5,167 K/\Omega \cdot R_f' + 34,04 K$$

Denne funktion hedder FUNC tk(tohm) i programmet.

$R_f'(T)$ er også afbildet på grafen.

Modstand (Ω)
 0,2 Ω /mm
 Kalibrering af Cu-tråd modstands-
 termometer mod termoelement

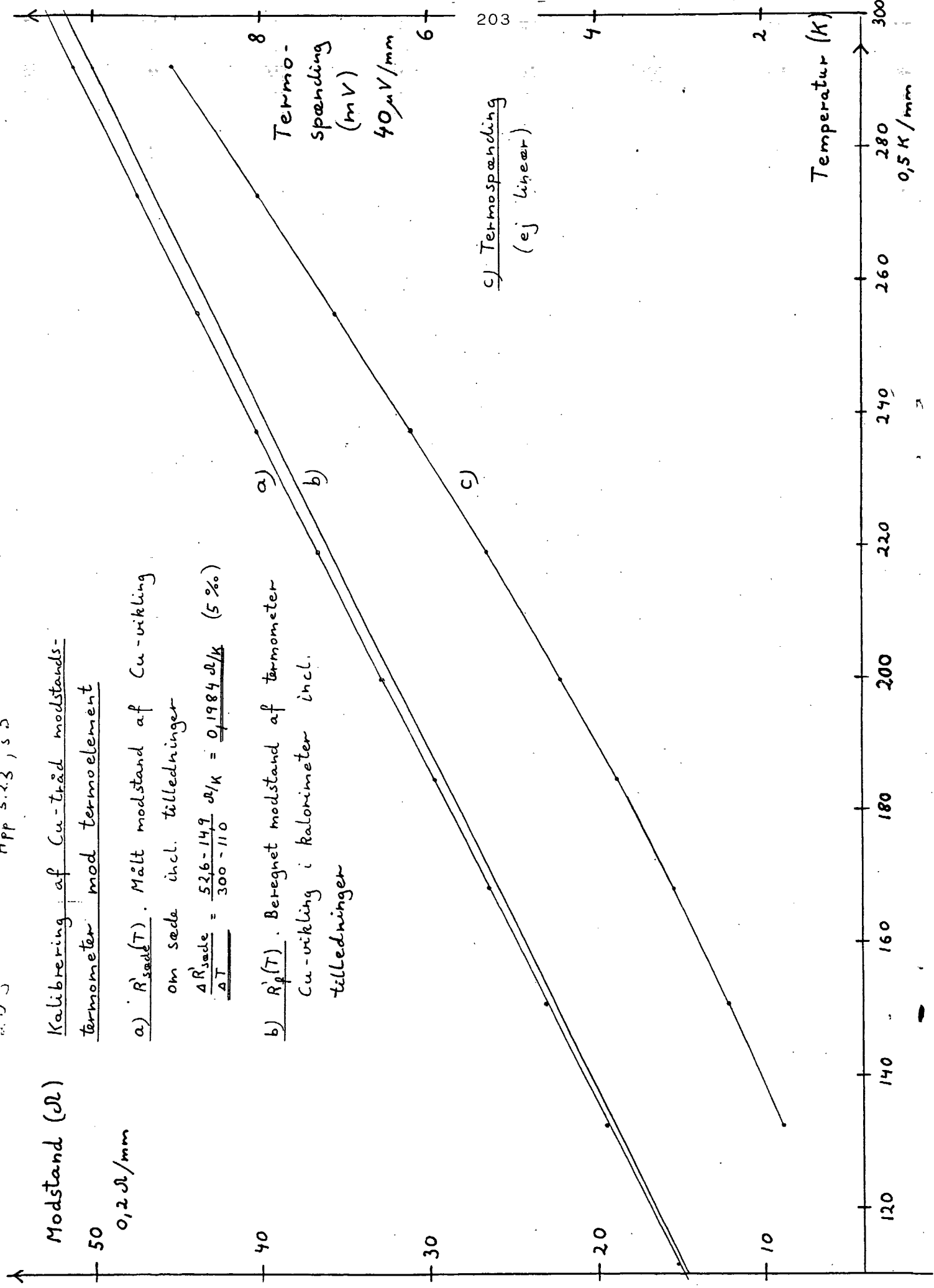
a) $R_{sæde}(T)$. Målt modstand af Cu-vikling
 om sæde incl. tilledninger

$$\frac{\Delta R_{sæde}}{\Delta T} = \frac{52,6 - 14,9}{300 - 110} \Omega/K = 0,1984 \Omega/K \quad (5\%)$$

b) $R_p(T)$. Beregnet modstand af termometer
 Cu-vikling i kalorimeter incl.
 tilledninger

Termo-
 spænding
 (mV)
 40 μ V/mm

c) Termospænding
 (ej lineær)

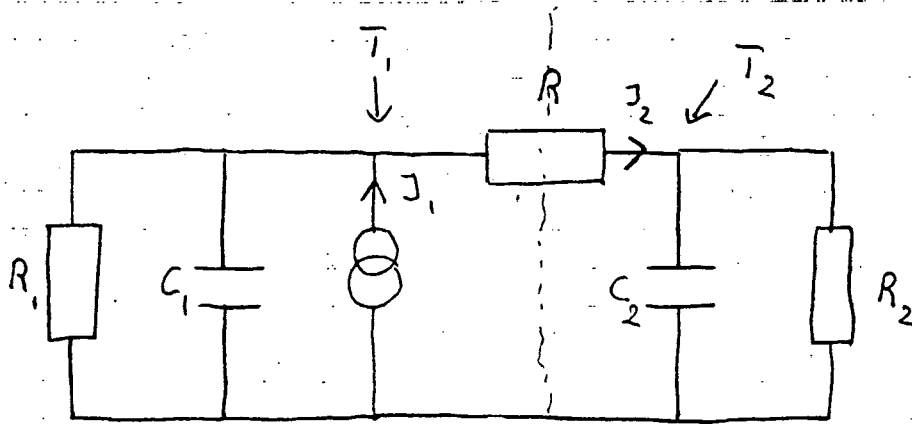


App. 5.3
COMAL '80 programmet.

En udskrift af programmet kan rekvireres hos
forfatteren.

App 6.1.1.

1



varmen siden

temperaturføler siden

$1/R_1$ hidspær dels
fra stråling dels for ledning

$1/R_2$ varmaleddning udelukkende
hidspærnde fra stråling

J_1 er varmestrommen
den afgives

T_2 er temp, der måles

R er varme modstanden mellem "varmen" siden og
"føler" siden.

Vi har $C_1 \approx C_2 \approx 150 \text{ J/K}$, $R \approx 50 \text{ K/W}$ $\ll R_1 \approx R_2 \approx 3000 \text{ K/W}$

Vi ønsker en rækkeudvikling af den målte
admittans $Y \equiv J_1/T_2$ i R til 1. orden

Vi kan finde $Y_1 \equiv J_1/T_1$ og $Y_2 \equiv J_2/T_2$ og vi
har $J_2 = \frac{1}{R}(T_1 - T_2)$ så Y findes

$$Y_2 = J_2/T_2 = \frac{1}{R} \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right) = \frac{1}{R} \left(\frac{T_1}{J_1} \frac{J_1}{T_2} - 1 \right) = \frac{1}{R} \left(\frac{1}{Y_1} Y - 1 \right)$$

$$\Downarrow$$

$$Y = Y_1 (1 + R Y_2)$$

Man ser (med $s = -i\omega$)

$$Y_2 = (-i\omega) C_2 + 1/R_2 = s C_2 + 1/R_2$$

$$Y_1 = s C_1 + 1/R_1 + \frac{1}{R + \frac{1}{s C_2 + 1/R_2}}$$

App 6.1.1

2

$$Y_1 = sC_1 + 1/R_1 + \frac{sC_2 + 1/R_2}{1 + sRC_2 + R/R_2}$$

 \Downarrow

$$Y_1 \approx s(C_1 + C_2) + 1/R_1 + 1/R_2 - \frac{1}{R_2} \frac{R}{R_2} - sC_2 \left(\frac{R}{R_2} + \frac{R}{R_2} \right) - s^2 RC_2^2$$

Endelig er

$$Y = Y_1 \left(1 + sRC_2 + R/R_2 \right)$$

$$\approx s(C_1 + C_2) \left(1 + \frac{R}{R_2} \right) + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{R}{R_2} \frac{1}{R_1} + s^2 RC_2 C_1$$

hvorved

$$\operatorname{Re} Y = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{R}{R_2} \frac{1}{R_1} - \omega^2 RC_2 C_1$$

bliver frekvensafhængig.

App 6.2.1

Tabel 6.2.1
Ad grøferne
6.2.1 6.2.2

| nr | temp Onm | temp K | frekV mHz | ReCtot mJ/K | Re C mJ/K | Im C mJ/K | Re Y-L mW/K | Re Y mW/K |
|---------------------|-------------|-----------|--------------|----------------|--------------|--------------|----------------|--------------|
| (1) | 30.953 | 194.0 | 15.266 | 551.9 | 256.6 | -4.9 | 0.074 | 0.532 |
| 2 | 30.954 | 194.0 | 15.268 | 558.9 | 253.6 | -4.4 | 0.067 | 0.525 |
| (3) | 30.955 | 194.0 | 23.982 | 562.6 | 257.3 | -5.5 | 0.155 | 0.914 |
| (4) | 30.970 | 194.1 | 23.983 | 563.3 | 257.9 | -6.8 | 0.164 | 0.922 |
| 5 | 30.975 | 194.1 | 35.829 | 558.6 | 253.2 | -5.2 | 0.186 | 0.944 |
| (6) | 30.973 | 194.1 | 60.454 | 558.5 | 253.1 | -6.6 | 0.398 | 1.157 |
| (7) | 30.958 | 194.0 | 9.354 | 562.4 | 257.1 | -3.5 | 0.033 | 0.791 |
| 8 | 30.957 | 194.0 | 9.353 | 551.7 | 256.4 | -3.0 | 0.036 | 0.794 |
| 9 | 30.971 | 194.1 | 2.124 | 559.4 | 254.0 | -4.3 | 0.010 | 0.768 |
| (10) | 29.062 | 184.2 | 15.478 | 489.3 | 173.9 | -24.6 | 0.380 | 1.083 |
| 11 | 29.062 | 184.2 | 15.471 | 467.0 | 173.4 | -24.2 | 0.374 | 1.076 |
| 12 | 29.058 | 184.2 | 24.077 | 460.7 | 166.3 | -21.2 | 0.510 | 1.212 |
| 13 | 29.050 | 184.1 | 35.938 | 455.9 | 161.5 | -18.9 | 0.679 | 1.381 |
| (14) | 29.055 | 184.2 | 52.941 | 453.4 | 159.1 | -19.2 | 0.858 | 1.560 |
| 15 | 29.057 | 184.2 | 9.313 | 475.3 | 180.9 | -25.8 | 0.240 | 0.942 |
| 16 | 29.065 | 184.2 | 6.003 | 483.0 | 188.6 | -29.3 | 0.176 | 0.878 |
| 17 | 29.055 | 184.2 | 1.529 | 516.2 | 221.8 | -31.1 | 0.048 | 0.750 |
| 18 | 29.070 | 184.2 | 2.120 | 510.2 | 215.7 | -33.6 | 0.071 | 0.774 |
| 19 | 29.068 | 184.2 | 3.584 | 495.5 | 201.0 | -33.0 | 0.118 | 0.821 |
| 20 | 29.038 | 184.1 | 15.415 | 462.3 | 168.0 | -21.6 | 0.333 | 1.035 |
| (21) $V_0 = 0.1715$ | 29.074 | 184.3 | 1.535 | 515.2 | 220.7 | -36.0 | 0.055 | 0.758 |
| (22) | 29.064 | 184.2 | 5.964 | 481.2 | 186.7 | -26.8 | 0.160 | 0.862 |
| (23) | 29.063 | 184.2 | 15.301 | 469.5 | 175.1 | -26.4 | 0.404 | 1.107 |

| nr | temp Ohm | temp K | freqV mHz | ReDtot mJ/K | Re C mJ/K | Im C mJ/K | Re Y-L mW/K | Re Y mW/K |
|------|-------------|-----------|--------------|----------------|--------------|--------------|----------------|--------------|
| 24 | 29.542 | 186.7 | 24.045 | 489.5 | 192.4 | -31.7 | 0.762 | 1.478 |
| (25) | 29.534 | 186.6 | 2.112 | 543.6 | 246.5 | -19.9 | 0.042 | 0.758 |
| 26 | 29.548 | 186.7 | 3.574 | 536.8 | 239.6 | -25.7 | 0.092 | 0.800 |
| 27 | 29.535 | 186.6 | 2.113 | 543.2 | 246.1 | -17.4 | 0.037 | 0.752 |
| (28) | 29.543 | 186.7 | 5.978 | 527.8 | 230.6 | -33.2 | 0.199 | 0.914 |
| (29) | 29.550 | 186.7 | 5.978 | 529.1 | 231.9 | -32.3 | 0.193 | 0.905 |
| 30 | 29.560 | 186.8 | 9.388 | 519.3 | 222.0 | -35.0 | 0.329 | 1.045 |
| 31 | 29.569 | 186.8 | 9.388 | 517.5 | 220.2 | -33.9 | 0.318 | 1.035 |
| 32 | 29.569 | 186.8 | 15.212 | 504.5 | 207.2 | -34.5 | 0.525 | 1.242 |
| 33 | 29.566 | 186.8 | 23.948 | 493.3 | 196.0 | -31.7 | 0.759 | 1.475 |
| 34 | 29.536 | 186.7 | 35.911 | 482.4 | 185.3 | -29.5 | 1.061 | 1.777 |
| 35 | 29.537 | 186.7 | 35.911 | 482.4 | 185.2 | -28.7 | 1.029 | 1.745 |
| 36 | 29.535 | 186.6 | 52.904 | 476.1 | 179.0 | -26.8 | 1.420 | 2.136 |
| 37 | 29.571 | 186.8 | 52.837 | 475.6 | 178.3 | -26.7 | 1.410 | 2.127 |
| 38 | 29.535 | 186.6 | 3.560 | 527.1 | 230.0 | -27.9 | 0.099 | 0.815 |
| 39 | 29.560 | 186.8 | 5.985 | 526.4 | 229.1 | -30.6 | 0.183 | 0.900 |
| 40 | 29.566 | 186.8 | 9.335 | 519.0 | 221.7 | -34.2 | 0.319 | 1.035 |
| 41 | 29.572 | 186.8 | 15.331 | 505.8 | 209.5 | -36.2 | 0.555 | 1.272 |
| 42 | 29.575 | 186.9 | 23.942 | 494.6 | 197.2 | -34.5 | 0.826 | 1.543 |
| 43 | 29.569 | 186.8 | 35.802 | 485.5 | 188.2 | -30.6 | 1.096 | 1.812 |
| 44 | 29.574 | 186.8 | 35.790 | 484.6 | 187.3 | -30.9 | 1.105 | 1.822 |
| 45 | 29.574 | 186.9 | 35.795 | 483.9 | 186.5 | -30.8 | 1.102 | 1.819 |
| 46 | 29.572 | 186.8 | 52.763 | 475.7 | 179.3 | -26.8 | 1.412 | 2.129 |
| 47 | 29.569 | 186.8 | 94.936 | 464.5 | 167.2 | -18.9 | 1.795 | 2.511 |
| 48 | 29.574 | 186.8 | 156.104 | 455.0 | 157.6 | -10.0 | 1.558 | 2.275 |
| 49 | 29.574 | 186.8 | 156.039 | 455.6 | 158.3 | -11.5 | 1.793 | 2.509 |

 $\gamma_0 = 0,684$

T

| nF | temp Dhm | temp K | freqV mHz | ReCtot mJ/K | Re C mJ/K | Im C mJ/K | Re Y-L mW/K | Re Y mW/K |
|----|-------------|-----------|--------------|----------------|--------------|--------------|----------------|--------------|
| 50 | 27.634 | 176.8 | 53.180 | 415.2 | 129.0 | -3.9 | 0.208 | 0.872 |
| 51 | 27.633 | 176.8 | 53.180 | 413.7 | 127.5 | -3.6 | 0.194 | 0.857 |
| 52 | 27.631 | 176.8 | 15.299 | 421.5 | 135.3 | -7.0 | 0.107 | 0.771 |
| 53 | 27.629 | 176.8 | 24.001 | 418.4 | 132.2 | -6.0 | 0.145 | 0.809 |
| 54 | 27.626 | 176.8 | 35.938 | 417.0 | 130.8 | -5.1 | 0.184 | 0.847 |
| 55 | 27.626 | 176.8 | 93.546 | 411.8 | 125.6 | -0.1 | 0.009 | 0.673 |
| 56 | 27.636 | 176.8 | 3.561 | 428.1 | 141.9 | -9.3 | 0.033 | 0.697 |
| 57 | 27.632 | 176.8 | 5.995 | 425.7 | 139.5 | -8.7 | 0.052 | 0.716 |
| 58 | 27.634 | 176.8 | 9.278 | 423.2 | 137.0 | -7.8 | 0.072 | 0.736 |
| 59 | 27.631 | 176.8 | 15.364 | 420.4 | 134.2 | -7.4 | 0.114 | 0.778 |
| 60 | 28.118 | 179.3 | 15.364 | 431.8 | 142.8 | -10.1 | 0.156 | 0.832 |
| 61 | 28.136 | 179.4 | 9.268 | 436.5 | 147.4 | -11.4 | 0.106 | 0.783 |
| 62 | 28.108 | 179.3 | 5.975 | 437.0 | 148.1 | -12.0 | 0.072 | 0.748 |
| 63 | 28.105 | 179.3 | 3.557 | 441.0 | 152.1 | -13.7 | 0.049 | 0.725 |
| 64 | 28.133 | 179.4 | 9.382 | 436.1 | 147.0 | -11.1 | 0.105 | 0.782 |
| 65 | 28.131 | 179.4 | 15.339 | 433.8 | 144.7 | -10.3 | 0.157 | 0.834 |
| 66 | 28.094 | 179.2 | 15.340 | 432.4 | 143.5 | -9.2 | 0.142 | 0.817 |
| 67 | 28.093 | 179.2 | 24.110 | 428.8 | 140.0 | -8.6 | 0.208 | 0.884 |
| 68 | 28.093 | 179.2 | 35.924 | 427.2 | 138.4 | -7.6 | 0.273 | 0.949 |
| 69 | 28.102 | 179.2 | 52.918 | 423.1 | 134.2 | -6.6 | 0.348 | 1.024 |
| 70 | 28.122 | 179.2 | 52.918 | 424.0 | 135.1 | -7.4 | 0.391 | 1.057 |
| 71 | 28.585 | 181.7 | 52.937 | 435.3 | 143.6 | -10.3 | 0.546 | 1.235 |
| 72 | 28.585 | 181.7 | 35.833 | 439.4 | 147.7 | -12.0 | 0.431 | 1.120 |
| 73 | 28.583 | 181.7 | 23.936 | 442.2 | 150.5 | -13.2 | 0.316 | 1.005 |
| 74 | 28.583 | 181.7 | 15.250 | 445.6 | 153.9 | -14.3 | 0.218 | 0.907 |
| 75 | 28.577 | 181.7 | 2.383 | 466.9 | 175.3 | -24.3 | 0.058 | 0.747 |
| 76 | 28.583 | 181.7 | 3.573 | 462.5 | 170.8 | -21.9 | 0.078 | 0.767 |
| 77 | 28.562 | 181.6 | 5.993 | 454.8 | 163.3 | -17.9 | 0.107 | 0.796 |
| 78 | 28.548 | 181.5 | 9.345 | 450.3 | 158.9 | -15.3 | 0.143 | 0.831 |
| 79 | 28.544 | 181.5 | 15.350 | 447.3 | 155.8 | -14.7 | 0.225 | 0.913 |

X

A

X

| nr | temp | temp | freqv | ReCtot | Re C | Im C | Re Y-L | Re Y |
|-----|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|
| | Ohm | K | mHz | mJ/K | mJ/K | mJ/K | mW/K | mW/K |
| 80 | 29.917 | 184.0 | 53.064 | 454.0 | 159.9 | -16.7 | 0.886 | 1.587 |
| 81 | 29.919 | 184.0 | 53.064 | 452.8 | 158.6 | -14.6 | 0.775 | 1.475 |
| 82 | 29.920 | 184.0 | 23.950 | 461.2 | 167.0 | -21.0 | 0.502 | 1.204 |
| 83 | 29.974 | 188.9 | 53.163 | 508.6 | 208.9 | -32.6 | 1.732 | 2.460 |
| 84 | 29.979 | 188.9 | 36.015 | 516.9 | 217.2 | -33.6 | 1.209 | 1.937 |
| 85 | 29.979 | 188.9 | 24.014 | 528.3 | 228.6 | -31.3 | 0.752 | 1.481 |
| 86 | 29.981 | 188.9 | 15.246 | 539.5 | 239.8 | -25.3 | 0.385 | 1.114 |
| 87 | 29.978 | 188.9 | 9.300 | 546.5 | 246.8 | -17.0 | 0.158 | 0.887 |
| 88 | 29.972 | 188.9 | 3.572 | 551.8 | 252.1 | -8.1 | 0.029 | 0.757 |
| 89 | 29.971 | 188.9 | 6.003 | 550.2 | 250.5 | -13.3 | 0.080 | 0.908 |
| 90 | 30.408 | 191.2 | 24.295 | 552.2 | 250.1 | -14.4 | 0.350 | 1.092 |
| 91 | 30.408 | 191.2 | 24.295 | 551.9 | 249.8 | -14.4 | 0.350 | 1.091 |
| 92 | 30.407 | 191.2 | 35.996 | 548.0 | 245.9 | -19.7 | 0.708 | 1.449 |
| 93 | 30.406 | 191.1 | 53.054 | 539.9 | 237.7 | -23.1 | 1.225 | 1.966 |
| 94 | 30.406 | 191.1 | 15.320 | 554.7 | 252.5 | -10.9 | 0.167 | 0.908 |
| 95 | 30.408 | 191.2 | 9.322 | 553.9 | 251.8 | -4.9 | 0.046 | 0.787 |
| 96 | 30.407 | 191.2 | 9.322 | 555.9 | 253.7 | -3.9 | 0.036 | 0.778 |
| 97 | 30.405 | 191.1 | 5.989 | 555.3 | 253.1 | -3.5 | 0.021 | 0.762 |
| 98 | 30.389 | 191.1 | 3.658 | 557.9 | 255.9 | -3.5 | 0.012 | 0.753 |
| 99 | 26.197 | 169.4 | 53.357 | 399.8 | 121.8 | -1.5 | 0.079 | 0.708 |
| 100 | 26.197 | 169.4 | 15.323 | 402.4 | 124.4 | -2.3 | 0.036 | 0.664 |
| 101 | 26.198 | 169.4 | 3.993 | 402.8 | 124.6 | -2.7 | 0.016 | 0.645 |
| 102 | 25.197 | 164.3 | 3.669 | 392.8 | 120.7 | -2.3 | 0.008 | 0.614 |
| 103 | 25.212 | 164.3 | 15.358 | 393.1 | 120.9 | -1.1 | 0.016 | 0.622 |
| 104 | 25.219 | 164.3 | 53.172 | 389.5 | 117.2 | 0.9 | -0.047 | 0.559 |
| 105 | 25.222 | 164.4 | 95.604 | 386.9 | 114.6 | 2.1 | -0.198 | 0.407 |

| nr | temp Ohm | temp K | f _{rekv} mHz | ReC _{tot} mJ/K | Re C mJ/K | Im C mJ/K | Re Y-L mW/K | Re Y mW/K |
|-----|-------------|-----------|--------------------------|----------------------------|--------------|--------------|----------------|--------------|
| 106 | 22.305 | 149.3 | 36.002 | 366.5 | 110.9 | -0.6 | 0.023 | 0.570 |
| 107 | 22.303 | 149.3 | 53.232 | 366.1 | 110.6 | -0.1 | 0.006 | 0.553 |
| 108 | 22.301 | 149.3 | 24.015 | 367.2 | 111.7 | -1.5 | 0.037 | 0.584 |
| 109 | 22.301 | 149.3 | 15.344 | 366.1 | 110.6 | -0.9 | 0.014 | 0.561 |
| 110 | 22.272 | 149.1 | 3.576 | 366.6 | 111.4 | -2.7 | 0.010 | 0.556 |
| 111 | 22.290 | 149.2 | 36.057 | 366.4 | 110.9 | -0.5 | 0.019 | 0.565 |
| 112 | 25.639 | 166.5 | 96.374 | 390.4 | 115.7 | 1.3 | -0.126 | 0.490 |
| 113 | 25.641 | 166.5 | 157.170 | -388.6 | -663.3 | 2.2 | -0.342 | 0.274 |
| 114 | 25.637 | 166.5 | 53.129 | 393.3 | 118.6 | -1.2 | 0.064 | 0.680 |
| 115 | 25.642 | 166.5 | 36.022 | 393.8 | 119.0 | -3.1 | 0.111 | 0.726 |
| 116 | 32.419 | 201.6 | 53.028 | 567.5 | 253.7 | 2.5 | -0.134 | 0.671 |
| 117 | 32.414 | 201.5 | 3.571 | 575.7 | 262.0 | -2.8 | 0.010 | 0.815 |
| 118 | 32.422 | 201.6 | 6.004 | 574.8 | 261.0 | -1.7 | 0.010 | 0.816 |
| 119 | 32.426 | 201.6 | 9.322 | 573.5 | 259.7 | -0.3 | 0.003 | 0.809 |
| 120 | 32.436 | 201.6 | 15.372 | 573.1 | 259.3 | 0.4 | -0.007 | 0.799 |
| 121 | 32.435 | 201.6 | 24.095 | 572.5 | 258.7 | 0.3 | -0.006 | 0.800 |
| 122 | 32.435 | 201.7 | 24.091 | 572.7 | 258.9 | 1.6 | -0.039 | 0.767 |
| 123 | 36.079 | 220.5 | 3.596 | 598.3 | 263.6 | -4.4 | 0.016 | 0.955 |
| 124 | 36.086 | 220.5 | 15.354 | 600.4 | 265.6 | 1.2 | -0.018 | 0.921 |
| 125 | 36.087 | 220.5 | 15.354 | 599.9 | 265.1 | -0.1 | 0.001 | 0.941 |
| 126 | 22.495 | 150.3 | 52.741 | 366.7 | 110.1 | 9.0 | -0.473 | 0.077 |
| 127 | 27.636 | 176.8 | 52.807 | 412.7 | 125.5 | 7.5 | -0.395 | 0.269 |
| 128 | 27.637 | 176.8 | 24.050 | 416.9 | 130.7 | 0.5 | -0.013 | 0.651 |
| 129 | 22.474 | 152.2 | 52.770 | 364.8 | 108.3 | 7.1 | -0.373 | 0.177 |

$V_0 = 0.7493$

Y

X

*

chok

App 6.2.2

```

0570 PROC initb
0580   ft:=1
0590   beta:=5.167 // dT/dR for foeler (K/Ohm)
0600   tk0:=34.04 // tk(tohm=0) (K)
0610   fdek:=10011.1 // formodst. til dek.modst. (Ohm)
0620   ka1:=1.17e+09 // kalibreringskonstant
0630   ka12:=1/ka1/fdek
0640   my0:=.7938 // varmer/foeler ved temp0
0650   temp0:=292.2 // stuetemp tref=9.039mV
0660   rvt0:=.0494 // tilledn/varmer ved temp0
0670   alf:=3.292e-03 // rel tempkoeff. for kobber er.modst (1/K)
0680   acb:=5.75e-03 // temp.koeff. tom beh. (J/K/Ohm)
0690   bcb:=.12731 // cb(tohm=0) (J/K)
0700   yba:=5.316e-11 //temp.koeff. bas. adm. (T>3 1eV) (W/K+4)
0710   ybb:=3.7e-04 //yb(temp=0) (W/K)
0720   cua:=1.667e-03 // (J/K/Ohm)
0730   cub:=.07433 // (J/K)
0740   cna:=9e-24 // (J/K/Ohm)
0750   cnb:=.2318 // (J/K)
0760 ENDPROC initb

0790 FUNC gamma(att,off)
0800   RETURN (fdek+off)*2*(att+1)*ka12
0810 ENDFUNC gamma
0820 //
0830 //
0840 FUNC pkorr(temp)
0850   alff:=alf*(temp-temp0)
0860   RETURN 1-rvt0*(1+my0*alff/2)/(1+alff)
0870 ENDFUNC pkorr
0880 //
0890 //
0900 FUNC tk(tohm) // temp til Kelvin.
0910   RETURN beta*tohm+tk0
0920 ENDFUNC tk
0930 //
0940 //
0950 FUNC cb(tohm) //baserundskapacitet
0960   RETURN acb*tohm+bcb
0970 ENDFUNC cb
0980 //

```

```

0990 //
1000 FUNC yb(temp) //baserundsadmittans
1010   RETURN yba*temp+3+ybb
1020 ENDFUNC yb
1030 //
1040 //
1050 FUNC cu(tohm) // c-uendelis
1060   RETURN cua*tohm+cub
1070 ENDFUNC cu
1080 //
1090 //
1100 FUNC cn(tohm) // c-nul
1110   RETURN cna*tohm+cnb
1120 ENDFUNC cn
1130 //
1140 //
1150 PROC ns //nulsætnings, d.v.s. C normeres ej
1160   cua:=0; cub:=0; cna:=0; cnb:=1
1170   PRINT "C normeres ikke ,normeringsudfoer initb "
1180 ENDPROC ns

```

```

3430 PROC rean
3440   sam:=gamma(atts(i,j),offs(i,j))
3450   foeler:=(offs(i,j)+dcb(i,j)*sam)/10
3460   t0:=tk(foeler)
3470   p0:=vacb(i,j)+2/2/my0/foeler*pkorr(t0)
3480   lsd:=SQR(reb(2,i,j)+2+imb(2,i,j)+2)
3490   tac:=lsd*beta*sam/10
3500   adm:=p0/tac
3510   fi:=ATN(imb(2,i,j)/reb(2,i,j))
3520   rey:=adm*COS(fi)
3530   imy:=adm*SIN(fi)
3540   omega:=2*PI/svtb(i,j)
3550   omega2:=omega*omega
3560   rec:=imy/omega
3570   imc:=-rey/omega
3580   recs:=rec-cb(foeler)
3590   reys:=rey-yb(t0)
3600   imcs:=-reys/omega
3610   csr:=cn(foeler)-cu(foeler)
3620   recs:=(recs-cu(foeler))/csr
3630   imcs:=imcs/csr
3640   crecs:=1-recs
3650 ENDPROC rean

```

App 6.2.3

| nr | temp Dnm | temp K | frekv mHz | log f logHz | ReCtot mJ/K | Re NC | In NC |
|------|-------------|-----------|--------------|----------------|----------------|-------|--------|
| (1) | 30.953 | 194.0 | 15.266 | -1.816 | 551.9 | 0.977 | -0.036 |
| 2 | 30.954 | 194.0 | 15.268 | -1.816 | 559.9 | 0.955 | -0.033 |
| (3) | 30.956 | 194.0 | 23.982 | -1.620 | 562.6 | 0.982 | -0.049 |
| (4) | 30.970 | 194.1 | 23.983 | -1.620 | 563.3 | 0.987 | -0.051 |
| 5 | 30.975 | 194.1 | 35.829 | -1.446 | 558.6 | 0.952 | -0.039 |
| (6) | 30.973 | 194.1 | 60.454 | -1.215 | 558.5 | 0.951 | -0.049 |
| (7) | 30.958 | 194.0 | 9.354 | -2.029 | 562.4 | 0.981 | -0.026 |
| 8 | 30.957 | 194.0 | 9.353 | -2.029 | 561.7 | 0.976 | -0.023 |
| 9 | 30.971 | 194.1 | 2.124 | -2.673 | 555.4 | 0.958 | -0.034 |
| (10) | 29.062 | 184.2 | 15.476 | -1.810 | 468.3 | 0.379 | -0.182 |
| 11 | 29.062 | 184.2 | 15.471 | -1.810 | 467.8 | 0.374 | -0.179 |
| 12 | 29.058 | 184.2 | 24.077 | -1.616 | 460.7 | 0.322 | -0.157 |
| 13 | 29.050 | 184.1 | 35.938 | -1.444 | 455.9 | 0.287 | -0.140 |
| (14) | 29.055 | 184.2 | 52.941 | -1.276 | 453.4 | 0.269 | -0.120 |
| 15 | 29.057 | 184.2 | 9.313 | -2.331 | 475.3 | 0.430 | -0.191 |
| 16 | 29.066 | 184.2 | 6.023 | -2.222 | 483.0 | 0.487 | -0.217 |
| 17 | 29.055 | 184.2 | 1.529 | -2.815 | 516.2 | 0.732 | -0.230 |
| 18 | 29.070 | 184.2 | 2.120 | -2.674 | 510.2 | 0.688 | -0.249 |
| 19 | 29.063 | 184.2 | 3.584 | -2.446 | 495.5 | 0.579 | -0.244 |
| 20 | 29.038 | 184.1 | 15.415 | -1.812 | 462.3 | 0.335 | -0.160 |
| (21) | 29.074 | 184.3 | 1.535 | -2.814 | 515.2 | 0.725 | -0.267 |
| 22 | 29.054 | 184.2 | 5.954 | -2.224 | 481.2 | 0.473 | -0.198 |
| (23) | 29.063 | 184.2 | 15.301 | -1.815 | 463.5 | 0.387 | -0.195 |

| nr | temp Ohm | temp K | freqV mHz | log f logHz | ReCtot mJ/K | Re NC | Im NC |
|----|-------------|-----------|--------------|----------------|----------------|------------|--------|
| 24 | 29.542 | 186.7 | 24.046 | -1.619 | 489.5 | 2314 0.510 | -0.235 |
| 25 | 29.534 | 186.6 | 2.112 | -2.675 | 543.6 | 3075 0.912 | -0.148 |
| 26 | 29.548 | 186.7 | 3.574 | -2.447 | 536.8 | 3147 0.880 | -0.190 |
| 27 | 29.535 | 186.6 | 2.113 | -2.675 | 543.2 | 3175 0.909 | -0.129 |
| 28 | 29.543 | 186.7 | 5.979 | -2.223 | 527.9 | 3177 0.794 | -0.246 |
| 29 | 29.550 | 186.7 | 5.979 | -2.223 | 529.1 | 3177 0.803 | -0.239 |
| 30 | 29.560 | 186.8 | 9.388 | -2.027 | 519.3 | 3177 0.730 | -0.260 |
| 31 | 29.569 | 186.8 | 9.388 | -2.027 | 517.5 | 3177 0.716 | -0.252 |
| 32 | 29.569 | 186.8 | 15.212 | -1.818 | 504.5 | 3177 0.622 | -0.256 |
| 33 | 29.566 | 186.8 | 23.949 | -1.621 | 493.3 | 3177 0.537 | -0.235 |
| 34 | 29.536 | 186.7 | 35.911 | -1.445 | 482.4 | 3177 0.458 | -0.219 |
| 35 | 29.537 | 186.7 | 35.911 | -1.445 | 482.4 | 3177 0.457 | -0.213 |
| 36 | 29.533 | 186.6 | 52.824 | -1.277 | 475.1 | 0.411 | -0.199 |
| 37 | 29.571 | 186.8 | 52.827 | -1.277 | 475.5 | 2.405 | -0.199 |
| 38 | 29.535 | 186.6 | 3.569 | -2.443 | 527.1 | 0.785 | -0.207 |
| 39 | 29.560 | 186.8 | 5.985 | -2.223 | 526.4 | 0.782 | -0.227 |
| 40 | 29.566 | 186.8 | 9.336 | -2.030 | 519.0 | 0.728 | -0.253 |
| 41 | 29.572 | 186.8 | 15.331 | -1.814 | 506.3 | 0.637 | -0.265 |
| 42 | 29.576 | 186.9 | 23.942 | -1.621 | 494.6 | 0.546 | -0.256 |
| 43 | 29.589 | 186.8 | 35.802 | -1.446 | 485.5 | 0.479 | -0.227 |
| 44 | 29.574 | 186.8 | 35.798 | -1.446 | 484.6 | 0.472 | -0.229 |
| 45 | 29.574 | 186.9 | 35.795 | -1.446 | 483.9 | 0.466 | -0.228 |
| 46 | 29.572 | 186.9 | 52.763 | -1.279 | 475.7 | 0.405 | -0.199 |
| 47 | 29.589 | 186.8 | 94.936 | -1.023 | 454.5 | 0.323 | -0.140 |
| 48 | 29.574 | 186.8 | 156.104 | -0.807 | 453.0 | 0.252 | -0.074 |
| 49 | 29.574 | 186.8 | 156.039 | -0.807 | 453.6 | 0.257 | -0.085 |

| nr | temp | temp | freqV | log f | ReCtot | Re NC | Im NC |
|----|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|
| | Dhm | K | mHz | logHz | mJ/K | | |
| 50 | 27.634 | 176.8 | 53.180 | -1.274 | 415.2 | 0.053 | -0.029 |
| 51 | 27.633 | 176.8 | 53.180 | -1.274 | 413.7 | 0.052 | -0.027 |
| 52 | 27.631 | 176.8 | 15.299 | -1.815 | 421.5 | 0.109 | -0.051 |
| 53 | 27.629 | 176.8 | 24.001 | -1.620 | 418.4 | 0.087 | -0.044 |
| 54 | 27.626 | 176.8 | 35.539 | -1.444 | 417.0 | 0.076 | -0.037 |
| 55 | 27.626 | 176.8 | 93.546 | -1.029 | 411.8 | 0.039 | -0.001 |
| 56 | 27.635 | 176.8 | 3.561 | -2.446 | 428.1 | 0.158 | -0.058 |
| 57 | 27.632 | 176.8 | 5.995 | -2.222 | 425.7 | 0.140 | -0.054 |
| 58 | 27.634 | 176.8 | 9.278 | -2.033 | 423.2 | 0.122 | -0.057 |
| 59 | 27.631 | 176.8 | 15.354 | -1.813 | 420.4 | 0.101 | -0.054 |
| 60 | 28.118 | 179.3 | 15.364 | -1.814 | 431.8 | 0.159 | -0.075 |
| 61 | 28.136 | 179.4 | 9.262 | -2.033 | 436.5 | 0.193 | -0.084 |
| 62 | 28.108 | 179.3 | 5.575 | -2.224 | 437.0 | 0.199 | -0.088 |
| 63 | 28.105 | 179.3 | 3.557 | -2.445 | 441.0 | 0.228 | -0.101 |
| 64 | 28.133 | 179.4 | 5.382 | -2.028 | 435.1 | 0.189 | -0.082 |
| 65 | 28.131 | 179.4 | 15.339 | -1.814 | 433.9 | 0.173 | -0.075 |
| 66 | 28.094 | 179.2 | 15.340 | -1.814 | 432.4 | 0.164 | -0.069 |
| 67 | 28.093 | 179.2 | 24.110 | -1.618 | 428.8 | 0.138 | -0.054 |
| 68 | 28.093 | 179.2 | 35.524 | -1.445 | 427.2 | 0.127 | -0.055 |
| 69 | 28.102 | 179.2 | 52.918 | -1.276 | 423.1 | 0.095 | -0.048 |
| 70 | 28.102 | 179.2 | 52.918 | -1.276 | 424.0 | 0.102 | -0.054 |
| 71 | 28.585 | 181.7 | 52.937 | -1.276 | 435.3 | 0.159 | -0.076 |
| 72 | 28.585 | 181.7 | 35.683 | -1.445 | 439.4 | 0.190 | -0.089 |
| 73 | 28.583 | 181.7 | 23.936 | -1.621 | 442.2 | 0.211 | -0.097 |
| 74 | 28.583 | 181.7 | 15.250 | -1.817 | 445.6 | 0.236 | -0.105 |
| 75 | 28.577 | 181.7 | 2.383 | -2.623 | 455.9 | 0.353 | -0.179 |
| 76 | 28.583 | 181.7 | 3.573 | -2.447 | 452.5 | 0.350 | -0.162 |
| 77 | 28.562 | 181.6 | 5.993 | -2.222 | 454.8 | 0.385 | -0.182 |
| 78 | 28.548 | 181.5 | 9.345 | -2.029 | 450.3 | 0.273 | -0.113 |
| 79 | 28.544 | 181.5 | 15.350 | -1.814 | 447.3 | 0.250 | -0.108 |

| nr | temp | temp | freqv | log f | ReCtot | Re NC | Im NC |
|------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Ohm | K | mHz | logHz | mJ/K | | |
| 80 | 29.017 | 184.0 | 53.064 | -1.275 | 454.0 | 0.275 | -0.123 |
| 81 | 29.019 | 184.0 | 53.064 | -1.275 | 452.0 | 0.265 | -0.108 |
| 82 | 29.020 | 184.0 | 23.950 | -1.621 | 461.2 | 0.327 | -0.155 |
| (83) | 29.974 | 188.9 | 53.163 | -1.274 | 508.6 | 0.629 | -0.242 |
| 84 | 29.979 | 188.9 | 36.015 | -1.444 | 516.9 | 0.591 | -0.250 |
| 85 | 29.979 | 188.9 | 24.014 | -1.620 | 520.3 | 0.776 | -0.233 |
| 86 | 29.981 | 188.9 | 15.246 | -1.817 | 539.5 | 0.859 | -0.180 |
| 87 | 29.978 | 188.9 | 9.300 | -2.031 | 546.5 | 0.911 | -0.127 |
| 88 | 29.972 | 188.9 | 3.572 | -2.447 | 551.8 | 0.951 | -0.060 |
| 89 | 29.971 | 188.9 | 6.003 | -2.222 | 550.2 | 0.939 | -0.099 |
| 90 | 30.408 | 191.2 | 24.295 | -1.614 | 552.2 | 0.932 | -0.107 |
| 91 | 30.408 | 191.2 | 24.295 | -1.614 | 551.9 | 0.930 | -0.107 |
| 92 | 30.407 | 191.2 | 35.996 | -1.444 | 540.0 | 0.901 | -0.147 |
| 93 | 30.406 | 191.1 | 53.054 | -1.275 | 539.9 | 0.840 | -0.172 |
| 94 | 30.406 | 191.1 | 15.320 | -1.815 | 554.7 | 0.950 | -0.081 |
| 95 | 30.408 | 191.2 | 9.322 | -2.031 | 553.9 | 0.945 | -0.037 |
| 96 | 30.407 | 191.2 | 9.322 | -2.031 | 555.0 | 0.959 | -0.029 |
| 97 | 30.405 | 191.1 | 5.989 | -2.223 | 555.3 | 0.955 | -0.025 |
| 98 | 30.389 | 191.1 | 3.558 | -2.449 | 557.9 | 0.976 | -0.026 |
| 99 | 26.197 | 169.4 | 53.357 | -1.273 | 399.9 | 0.028 | -0.011 |
| 100 | 26.197 | 169.4 | 15.323 | -1.815 | 422.4 | 0.047 | -0.017 |
| 101 | 26.198 | 169.4 | 9.393 | -2.222 | 402.9 | 0.049 | -0.020 |
| 102 | 25.197 | 164.2 | 3.569 | -2.447 | 392.6 | 0.031 | -0.017 |
| 103 | 25.212 | 164.3 | 15.358 | -1.814 | 393.1 | 0.033 | -0.008 |
| 104 | 25.219 | 164.3 | 53.172 | -1.274 | 389.5 | 0.006 | 0.206 |
| 105 | 25.222 | 164.4 | 95.604 | -1.020 | 386.9 | -0.013 | 0.015 |

| nr | temp Ohm | temp K | freqV mHz | log f logHz | ReCtot mJ/K | Re NC | Im NC |
|-----|-------------|-----------|--------------|----------------|----------------|--------|--------|
| 105 | 22.305 | 149.3 | 35.002 | -1.444 | 355.5 | -0.004 | -0.005 |
| 107 | 22.303 | 149.3 | 53.232 | -1.274 | 355.1 | -0.007 | -0.001 |
| 108 | 22.301 | 149.3 | 24.015 | -1.620 | 357.2 | 0.021 | -0.011 |
| 109 | 22.301 | 149.3 | 15.344 | -1.814 | 355.1 | -0.006 | -0.007 |
| 110 | 22.272 | 149.1 | 3.976 | -2.447 | 355.8 | -0.000 | -0.019 |
| 111 | 22.290 | 149.2 | 35.057 | -1.443 | 355.4 | -0.004 | -0.004 |
| 112 | 25.639 | 165.5 | 95.374 | -1.016 | 390.4 | -0.010 | 0.005 |
| 113 | 25.641 | 165.5 | 157.178 | -0.804 | -358.6 | -5.553 | 0.016 |
| 114 | 25.637 | 165.5 | 53.129 | -1.275 | 393.3 | 0.011 | -0.009 |
| 115 | 25.642 | 165.5 | 35.022 | -1.443 | 393.8 | 0.014 | -0.022 |
| 116 | 32.419 | 201.6 | 53.028 | -1.275 | 557.5 | 0.545 | 0.019 |
| 117 | 32.414 | 201.5 | 3.571 | -2.447 | 575.7 | 1.008 | -0.021 |
| 118 | 32.422 | 201.6 | 5.004 | -2.222 | 574.8 | 1.000 | -0.013 |
| 119 | 32.425 | 201.6 | 9.322 | -2.030 | 573.5 | 0.991 | -0.002 |
| 120 | 32.435 | 201.6 | 15.372 | -1.813 | 573.1 | 0.987 | 0.003 |
| 121 | 32.435 | 201.6 | 24.095 | -1.610 | 572.5 | 0.983 | 0.002 |
| 122 | 32.439 | 201.7 | 24.091 | -1.610 | 572.7 | 0.984 | 0.012 |
| 123 | 35.079 | 220.5 | 3.595 | -2.444 | 598.3 | 0.995 | -0.034 |
| 124 | 35.085 | 220.5 | 15.354 | -1.814 | 600.4 | 1.011 | 0.009 |
| 125 | 35.087 | 220.5 | 15.354 | -1.814 | 595.9 | 1.005 | -0.001 |
| 126 | 22.495 | 150.3 | 52.741 | -1.270 | 355.7 | -0.013 | 0.054 |
| 127 | 27.535 | 175.8 | 52.807 | -1.277 | 412.7 | 0.045 | 0.055 |
| 128 | 27.537 | 175.8 | 24.050 | -1.610 | 415.9 | 0.075 | 0.004 |
| 129 | 22.474 | 150.2 | 52.770 | -1.273 | 354.9 | -0.025 | 0.050 |

Referenceliste:

Referencenumre angivet i kantede paranteser i teksten

- 1.1.1 Tamman, G., Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903
- 1.1.2 Jensen, K.A., Almen Kemi, Gjellerup, København 1971
- 1.1.3 Stevels, J.M., Handbuch der Physik Bd. XIII s. 510, Springer Verlag 1962
- 1.1.4 Turnbull, D., Contemp. Phys. 10, 473 (1969)

- 1.2.1 Sommerfeld, A., Vorlesungen über Theoretische Physic II, Mechanik der deformierbaren Medien. Verlag Harri Deutsch (1978)
- 1.2.2 Landau, L. og Lifschitz, E.M, Fluid Mechanics
- 1.2.3 Christensen, R.M., Theory og Viscoelasticity, Academic Press 1971
- 1.2.4 Herzfeld, K.F., Litovitz, T.A., Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Academic Press 1959
- 1.2.5 Litovitz, T.A., Davies, C.M. s. 281 i Physical Acoustics IIA, ed. Mason W.P., Academic Press 1965
- 1.2.6 Harrison, G., The Dynamic Properties og Super-cooled Liquids, Academic Press 1976
- 1.2.7 Piccirelli, R., Litovitz, T.A., J. Acoust. Soc. Am. 29, 1009 (1957)

- 1.3.1 Gibson, Giaque, J. Am. Chem. Soc. 45, 93 (1923)
- 1.3.2 Tool, A.G., Eichlin, C.G., J. Amer. Ceram. Soc. 14, 276 (1931)
- 1.3.3 Davies, R.O., Jones, G.O., Adv. Phys. 2, 370 (1953)
- 1.3.4 Moynihan, C.T., et al, Ann. N.Y. Acad. Sci. 279, 15 (1976)

- 1.3.5 Ubbelohde, A.R., The molten state of matter in melting and crystal structure, Wiley 1978
- 1.3.6. Schulz, Kolloid Zeitschrift 138, 75 (1954)
- 1.3.7 Sandberg, O. et al, J. Phys. E 10, 477 (1977)
- 2.3.1 Meixner, J., Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Handbuch der Physik Bd III/2, s. 413 Springer Verlag 1959
- 2.3.2 Christiansen, P.V., IMFUFA tekst 8, "Dynamik og diagrammer", RUC 1978; IMFUFA tekst 22, "Semiotik og systemegenskaber", RUC 1979
- 2.3.3 Andresen, Bjarne, Gamma 51
- 2.5.1 Landau og Lifschitz V
- 2.5.2 " " VIII
- 2.6.1 Kubo, J. Phys. Soc. Jap. 12, 1203 (1957)
- 2.6.2 Donth, E.-J., Glasübergang, Akademik Verlag Berlin 1981
- 2.6.3 Dyre, J., privat kommunikation
- 2.6.4 Birge, N.O., Nagel, S.R., Phys. Rev. Lett. 54, 2674 (1985)
- 2.8.1 Gundermann, J., Energibandsmodeller (bond-grafer) i de grundlæggende fysikdiscipliner, Speciale KU 1976
- 2.8.2 De Groot, S.R., Mazur, P., Non equilibrium Thermodynamics, North Holland 1962
- 4.1.1. Gmelin, E., Thermochemica Acto 29, 1 (1979)
- 4.1.2 Lakshmikumar, S.T., Gopal E.S.R., J Indian Inst. Sci. 63A, 277 (1981)
- 4.1.3 Hudson, R.P., Rev. Sci. Instrum. 51, 871 (1980)
- 4.1.4 Sullivan, P.F., Seidel, G., Phys. Rev. 173, 679 (1968)
- 4.1.5 Handler, P. et al, Phys. Rev. Lett. 19, 356 (1967)

- 4.3.1 Reitz, J.R., Milford, F.J., Foundations of electromagnetic Theory, Addison Wesley 1967, 2. ed.
- 4.4.1 = 2.6.4
- 4.4.2 Christensen, T., J. d. Physique C8, 635 (1985).
- 5.1.1 White, G.K., Experimental techniques in low-temperature physics, Oxford 1968
- 5.2.1 Rose-Innes, A.C., Low Temperature Techniques, London 1964
- 5.3.1 Østergård, Poul, Programmering i Comal 80, Teknisk Forlag 2. udgave 1984
- 5.3.2 Comal manual for Comal-80, kapsel til Commodore 64
- 5.3.3 Madsen, T.G., MAT 212, KU Matematisk Institut 1975
- 6.3.1 Schetzen, M., The Volterra and Wiener Theories of Nonlinear Systems, John Wiley & Sons 1980
- 7.1.1 = 1.3.3
- 7.2.1 Litovitz, T.A., J. Chem. Phys. 20, 1088 (1952)
- 7.2.2 Slie W.M., Madigosky W.M., J. Chem. Phys 48 (1968)
- 7.2.3 = 1.3.6
- 7.2.4 Meissner, W.Z., Z. Angew. Phys. Heft 1-2, 75 (1948)
- 7.2.5 Debye, P., Polar Molecular, Dover 1929
- 7.2.6 Kreinøe, G., Dielektrisk relaxation, IMFUFA tekst 28, RUC 1980
- 7.5.1 = 2.4.6

Liste over tidligere udsendte tekster kan ses på IMFUFA's hjemmeside: <http://mmf.ruc.dk>
eller rekvireres på sekretariatet, tlf. 46 74 22 63 eller e-mail: imfufa@ruc.dk.

- 332/97 ANOMAL SWELLING AF LIPIDE DOBBELTLAG
Specialrapport af: Stine Korremann
Vejleder: Dorte Posselt
- 333/97 Biodiversity Matters
an extension of methods found in the literature on monetisation of biodiversity
by: Bernd Kuemmel
- 334/97 LIFE-CYCLE ANALYSIS OF THE TOTAL DANISH ENERGY SYSTEM
by: Bernd Kuemmel and Bent Sørensen
- 335/97 Dynamics of Amorphous Solids and Viscous Liquids
by: Jeppe C. Dyre
- 336/97 Problem-orientated Group Project Work at Roskilde University
by: Kathrine Legge
- 337/97 Verdensbankens globale befolkningsprognose
- et projekt om matematisk modellering
af: Jørn Chr. Bendtsen, Kurt Jensen, Per Pauli Petersen
- 338/97 Kvantisering af nanolederes elektriske ledningsevne
Første modul fysikprojekt
af: Søren Dam, Esben Danielsen, Martin Niss,
Esben Friis Pedersen, Frederik Resen Steenstrup
Vejleder: Tage Christensen
- 339/97 Defining Discipline
by: Wolfgang Coy
- 340/97 Prime ends revisited - a geometric point of view -
by: Carsten Lunde Petersen
- 341/97 Two chapters on the teaching, learning and assessment of geometry
by: Mogens Niss
- 342/97 A global clean fossil scenario DISCUSSION PAPER prepared by Bernd Kuemmel
for the project LONG-TERM SCENARIOS FOR GLOBAL ENERGY DEMAND
AND SUPPLY
- 343/97 IMPORT/EKSPORT-POLITIK SOM REDSKAB TIL OPTIMERET UDNYTTELSE
AF EL PRODUCERET PÅ VE-ANLÆG
af: Peter Meibom, Torben Svendsen, Bent Sørensen

- 344/97 Puzzles and Siegel disks
by: Carsten Lunde-Petersen
- 345/98 Modeling the Arterial System with Reference to an Anesthesia Simulator
Ph.D. Thesis
by: Mette Sofie Olufsen
- 346/98 Klyngedannelse i en hukatode-forstevningsproces
af: Sebastian Horst
Vejledere: Jørn Borggren, NBI, Niels Boye Olsen
- 347/98 Verificering af Matematiske Modeller
- en analyse af Den Danske Eulerske Model
af: Jonas Blomqvist, Tom Pedersen, Karen Timmermann, Lisbet Øhlenschläger
Vejleder: Bernhard Booss-Bavnbek
- 348/98 Case study of the environmental permission procedure and the environmental impact
assessment for power plants in Denmark
by: Stefan Krüger Nielsen
Project leader: Bent Sørensen
- 349/98 Tre rapporter fra FAGMAT - et projekt om tal og faglig matematik i
arbejdsmarkedsuddannelserne
af: Lena Lindenskov og Tine Wedge
- 350/98 OPGAVESAMLING - Bredde-Kursus i Fysik 1976 - 1998
Erstatter teksterne 3/78, 261/93 og 322/96
- 351/98 Aspects of the Nature and State of Research in Mathematics Education
by: Mogens Niss
- 352/98 The Herman-Swiatec Theorem with applications
by: Carsten Lunde Petersen
- 353/98 Problemløsning og modellering i en almindende matematikundervisning
Specialrapport af: Per Gregersen og Tomas Højgaard Jensen
- 354/98 A Global Renewable Energy Scenario
by: Bent Sørensen and Peter Meibom
- 355/98 Convergence of rational rays in parameter spaces
by: Carsten Lunde Petersen and Gustav Ryd

- 356/98 Terrænmodellering
Analyse af en matematisk model til konstruktion af digitale terrænmodeller
Modelprojekt af: Thomas Frommelt, Hans Ravnkjær Larsen og Arnold Skimminge
Vejleder: Johnny Ottesen
- 357/98 Cayleys Problem
En historisk analyse af arbejdet med Cayleys problem fra 1870 til 1918
Et matematisk videnskabsfagsprojekt af: Rikke Degn, Bo Jakobsen, Bjarke K.W.
Hansen, Jesper S. Hansen, Jesper Udesen, Peter C. Wulff
Vejleder: Jesper Larsen
- 358/98 Modeling of Feedback Mechanisms which Control the Heart Function in a View to an
Implementation in Cardiovascular Models
Ph.D. Thesis by: Michael Danielsen
-
- 359/99 Long-Term Scenarios for Global Energy Demand and Supply
Four Global Greenhouse Mitigation Scenarios
by: Bent Sørensen (with contribution from Bernd Kuemmel and Peter Meibom)
- 360/99 SYMMETRI I FYSIK
En Meta-projekt-rapport af: Martin Niss, Bo Jakobsen & Tune Bjarke Bonné
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen
- 361/99 Symplectic Functional Analysis and Spectral Invariants
by: Bernhard Booss-Bavnbek, Kenro Furutani
- 362/99 Er matematik en naturvidenskab? - en udspænding af diskussionen
En videnskabsfagsprojekt-rapport af: Martin Niss
Vejleder: Mogens Nørgaard Olesen
- 363/99 EMERGENCE AND DOWNWARD CAUSATION
by: Donald T. Campbell, Mark H. Bickhard, and Peder V. Christiansen
- 364/99 Illustrationens kraft - Visuel formidling af fysik
Integreret speciale i fysik og kommunikation
af Sebastian Horst
Vejledere: Karin Beyer, Søren Kjærup
- 365/99 To know - or not to know - mathematics, that is a question of context
by: Tine Wedege
- 366/99 LATEX FOR FORFATTERE - En introduktion til LATEX
og IMPUFA-LATEX
af: Jørgen Larsen

- 367/99 Boundary Reduction of Spectral Invariants and Unique Continuation Property
by: Bernhard Booss-Bavnbek
- 368/99 Kvarterrapport for projektet SCENARIER FOR SAMLET UDNYTTELSE AF
BRINT SOM ENERGIBÆRER I DANMARKS FREMTIDIGE ENERGISYSTEM
Projektleder: Bent Sørensen
- 369/99 Dynamics of Complex Quadratic Correspondences
by: Jacob S. Jørgensen
Supervisor: Carsten Lunde Petersen
- 370/99 OPGAVESAMLING - Bredde-Kursus i Fysik 1976 - 1999
Eksamensopgaver fra perioden 1976 - 1999. Denne tekst erstatter
tekst nr. 350/98
- 371/99 Bevisets stilling - beviser og bevisførelse i en gymnasial matematik
undervisning
Et matematikspeciale af: Maria Hermansson
Vejleder: Mogens Niss
- 372/99 En kontekstualiseret matematikhistorisk analyse af ikke-lineær programmering:
Udviklingshistorie og multipel opdagelse
Ph.d.-afhandling af Tine Hoff Kjeldsen
- 373/99 Criss-Cross Reduction of the Maslov Index and a Proof of the Yoshida-Nicolaescu
Theorem
by: Bernhard Booss-Bavnbek, Kenro Furutani and Nobukazu Otsuki
- 374/99 Det hydrauliske spring - Et eksperimentelt studie af polygoner og hastighedsprofiler
Specialeafhandling af: Anders Marcussen
Vejledere: Tomas Bohr, Clive Ellegaard, Bent C. Jørgensen
- 375/99 Begrundelser for Matematikundervisningen i den lærde skole hhv. gymnasiet 1884-
1914
Historiespeciale af Henrik Andreassen, cand.mag. i Historie og Matematik
- 376/99 Universality of AC conduction in disordered solids
by: Jeppe C. Dyre, Thomas B. Schrøder
- 377/99 The Kuhn-Tucker Theorem in Nonlinear Programming: A Multiple Discovery?
by: Tine Hoff Kjeldsen
-
- 378/00 Solar energy preprints:
1. Renewable energy sources and thermal energy storage
2. Integration of photovoltaic cells into the global energy system
by: Bent Sørensen

- 389/00 University mathematics based on problemoriented student projects: 25 years of experience with the Roskilde model
By: Mogens Niss
Do not ask what mathematics can do for modelling. Ask what modelling can do for mathematics!
Vejleder: Johnny Ottesen
-
- 390/01 SCENARIER FOR SAMLET UDNYTTELSE AF BRINT SOM ENERGIBÆRER I DANMARKS FREMTIDIGE ENERGISYSTEM Slutrapport, april 2001
Projektleder: Bent Sørensen
Projektdeltagere: DONG: Aksel Hauge Petersen, Celia Juhl, Elkraft System[#]; Thomas Engberg Pedersen[#]; Hans Ravn, Charlotte Søndergren, Energi 2[#]; Peter Simonsen, RISØ Systemanalyseafd.: Kaj Jørgensen, Lars Henrik Nielsen, Helge V. Larsen, Poul Erik Morthorst, Lotte Schleisner, RUC: Finn Sørensen^{**}, Bent Sørensen^{**}
[#]Indtil 1/1-2000 Elkraft, ^{**} fra 1/5-2000 Cowi Consult
^{*} Indtil 15/6-1999 DTU Bygninger & Energi, ^{**} fra 1/1-2001 Polypeptide Labs.
Projekt 1763/99-0001 under Energistyrelsens Brintprogram
- 391/01 Matematisk modelleringskompetence – et undervisningsforløb i gymnasiet
3. semesters Nat.Bas. projekt af: Jess Tolstrup Boye, Morten Bjørn-Mortensen, Sofie Inari Castella, Jan Lauridsen, Maria Gøtzsche, Ditte Mandee Andreasen
Vejleder: Johnny Ottesen
- 392/01 "PHYSICS REVEALED" THE METHODS AND SUBJECT MATTER OF PHYSICS
an introduction to pedestrians (but not excluding cyclists)
PART III: PHYSICS IN PHILOSOPHICAL CONTEXT
by: Bent Sørensen.
- 393/01 Hilberts matematikfilosofi
Specialrapport af: Jesper Hasmark Andersen
Vejleder: Stig Andur Pedersen
- 394/01 "PHYSICS REVEALED" THE METHODS AND SUBJECT MATTER OF PHYSICS
an introduction to pedestrians (but not excluding cyclists)
PART II: PHYSICS PROPER
by: Bent Sørensen.
- 395/01 Menneskers forhold til matematik. Det har sine årsager!
Specialafhandling af: Anita Stark, Agnete K. Ravnborg
Vejleder: Tine Wedege
- 396/01 2 bilag til tekst nr. 395: Menneskers forhold til matematik. Det har sine årsager!
Specialafhandling af: Anita Stark, Agnete K. Ravnborg
Vejleder: Tine Wedege

- 379/00 EULERS DIFFERENTIALREGNING
Eulers indførelse af differentialregningen stillet over for den moderne
En tredjeesters projektrapport på den naturvidenskabelige basisuddannelse
af: Uffe Thomas Volmer Jankvist, Rie Rose Møller Pedersen, Maja Bagge Pedersen
Vejleder: Jørgen Larsen
- 380/00 MATEMATISK MODELLELING AF HJERTEFUNKTIONEN
Isovolumetriske ventrikulær kontraktion og udpumpning til det cardiovascularsystem
af: Gitte Andersen (3. moduls-rapport), Jakob Hilmer og Stine Weisbjerg (speciale)
Vejleder: Johnny Ottesen
- 381/00 Matematikviden og teknologiske kompetencer hos kortuddannede voksne
- Rekognosceringer og konstruktioner i grænselandet mellem matematikkens didaktik og forskning i voksenuddannelse
Ph. d.-afhandling af Tine Wedege
- 382/00 Den selvundvigende vandring
Et matematisk professionsprojekt
af: Martin Niss, Arnold Skimminge
Vejledere: Viggo Andreasen, John Villumsen
- 383/00 Beviser i matematik
af: Anne K.S.Jensen, Gitte M. Jensen, Jesper Thrane, Karen L.A.W. Wille, Peter Wulff
Vejleder: Mogens Niss
- 384/00 Hopping in Disordered Media: A Model Glass Former and A Hopping Model
Ph.D. thesis by: Thomas B. Schrøder
Supervisor: Jeppe C. Dyre
- 385/00 The Geometry of Cauchy Data Spaces
This report is dedicated to the memory of Jean Leray (1906-1998)
by: B. Booss-Bavnbek, K. Furutani, K. P. Wojciechowski
- 386/00 Neutrale mandatorfordelingsmetoder – en illusion?
af: Hans Henrik Brok-Kristensen, Knud Dyrberg, Tove Oxager, Jens Sveistrup
Vejleder: Bernhard Booss-Bavnbek
- 387/00 A History of the Minimax Theorem: von Neumann's Conception of the Minimax Theorem - - a Journey Through Different Mathematical Contexts
by: Tinne Hoff Kjeldsen
- 388/00 Behandling af impuls ved kilder og dræn i C. S. Peskins 2D-hjertemodell
et 2. moduls matematik modelprojekt
af: Bo Jakobsen, Kristine Niss
Vejleder: Jesper Larsen

- 397/01 En undersøgelse af solvents og kædelængdes betydning for anomal swelling i phospholipiddobbeltlag
2. modul fysikrapport af: Kristine Niss, Arnold Skimminge, Esben Thormann, Stine Timmermann
Vejleder: Dorte Posselt
- 398/01 Kursusmateriale til "Lineære strukturer fra algebra og analyse" (E1)
Af: Mogens Brun Heefelt
- 399/01 Undergraduate Learning Difficulties and Mathematical Reasoning
Ph.D Thesis by: Johan Lithner
Supervisor: Mogens Niss
- 400/01 On Holomorphic Critical quasi circle maps
By: Carsten Lund Petersen
- 401/01 Finite Type Arithmetic
Computable Existence Analysed by Modified Realisability and Functional Interpretation
Master's Thesis by: Klaus Frovin Jørgensen
Supervisors: Ulrich Kohlenbach, Stig Andur Pedersen and Anders Madsen
- 402/01 Matematisk modellering ved den naturvidenskabelige basisuddannelse
- udvikling af et kursus
Af: Morten Blomhøj, Tomas Højgaard Jensen, Tinne Hoff Kjeldsen og Johnny Ottesen
- 403/01 Generaliseringer i integralteori
- En undersøgelse af Lebesgue-integralet, Radon-integralet og Perron-integralet
Et 2. modul matematikprojekt udarbejdet af: Stine Timmermann og Eva Uhre
Vejledere: Bernhelm Booss-Bavnbek og Tinne Hoff Kjeldsen
- 404/01 "Mere spredt fægtning"
Af: Jens Højgaard Jensen
- 405/01 Real life routing
- en strategi for et virkeligt vrp
Et matematisk modelprojekt af: David Heiberg Backchi, Rasmus Brauner Godiksen, Uffe Thomas Volmer Jankvist, Jørgen Martin Poulsen og Nesihihan Saglanmak
Vejleder: Jørgen Larsen
- 406/01 Opgavesamling til dybdekursus i fysik
Eksamensopgaver stillet i perioden juni 1976 til juni 2001
Denne tekst erstatter tekst nr. 25/1980 + efterfølgende tillæg
- 407/01 Unbounded Fredholm Operators and Spectral Flow
By: Bernhelm Booss-Bavnbek, Matthias Lesch, John Phillips

- 408/02 Weak UCP and Perturbed Monopole Equations
By: Bernhelm Booss-Bavnbek, Matilde Marcolli, Bai-Ling Wang
- 409/02 Algebraisk ligningsløsning fra Cardano til Cauchy
- et studie af kombinationers, permutationers samt invariansbegrebets betydning for den algebraiske ligningsløsning /ør Gauss, Abel og Galois
Videnskabsfagsprojekt af: David Heiberg Backchi, Uffe Thomas Volmer Jankvist, Nesihihan Saglanmak
Vejleder: Bernhelm Booss-Bavnbek
- 410/02 2 projekter om modellering af influenzaepidemier
Influenzaepidemier- et matematisk modelleringsprojekt
Af: Claus Jørgensen, Christina Lohfert, Martin Mikkelsen, Anne-Louise H. Nielsen
Vejleder: Morten Blomhøj
Influenza A: Den tilbagevendende plage – et modelleringsprojekt
Af: Beth Paludan Carlsen, Christian Dahmcke, Lena Petersen, Michael Wagner
Vejleder: Morten Blomhøj
- 411/02 Polygonformede hydrauliske spring
Et modelleringsprojekt af: Kåre Stokvad Hansen, Ditte Jørgensen, Johan Rønby Pedersen, Bjørn Toldbod
Vejleder: Jesper Larsen
- 412/02 Hopfbifurkation og topologi i væskestrømning – en generel analyse samt en behandling af strømmingen bag en cylinder
Et matematisk modul III professionsprojekt af: Kristine Niss, Bo Jakobsen
Vejledere: Morten Brøns, Johnny Ottesen