### 2.2.1. Quasiadiabatische Heizpulsmethode

Der intuitivste Zugang zur Wärmekapazität $C_p = \frac{\partial U}{\partial T}\big|_p$ ist die adiabatische Zufuhr von Wärmeenergie $\Delta Q$ zu einem System unter Beobachtung der Temperaturänderung $\Delta T$. Der Quotient ist die Wärmekapazität des Systems. Adiabatische Bedingungen können im realen Experiment nur angenähert werden. Man spricht deshalb von der quasiadiabatischen Heizpulsmethode. Der grundlegende Aufbau für Messungen bei tiefen Temperaturen mit einer Plattform zur Montage von Thermometer, Heizelement sowie der Probe ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt. Für die elektrischen Zuleitungen und zur Montage der Plattform werden schwach wärmeleitende Fäden oder Drähte verwendet, um den Wärmewiderstand $R_1$ zu erhöhen. Er darf jedoch auch nicht zu groß werden, da nur über ihn Kühlleistung zur Probenplattform gelangt, die ansonsten nicht heruntergekühlt werden kann. Der Wärmewiderstand $R_2$ zwischen Plattform und Probe ist hingegen zu minimieren. Er macht sich in einer internen Relaxationszeit $\tau_2$ der Temperaturen der Plattformkomponenten untereinander bemerkbar.

Idealisiert ($R_1 \to \infty$ und $R_2 \to 0$) erfolgt durch eine adiabatische Wärmezufuhr $\Delta Q$ eine Temperaturerhöhung $\Delta T$. Sind die Bedingungen nicht adiabatisch, fließt jedoch einerseits während dem Heizen bereits ein Teil der Wärme an die Umgebung ab, andererseits tritt wegen der internen Relaxation eine rasche Temperaturrelaxation nach dem Heizpuls auf, die schließlich in eine weitere (meist) langsamere Relaxation übergeht. Der typische Temperaturverlauf ist in Abb. 2.4 in rot dargestellt. Die externe Relaxation gegen das Bad mit einer Zeitkonstanten $\tau_1$ ist überlagert mit einer internen Relaxation $\tau_2$ unmittelbar nach dem Ausschalten des Heizers. Die gemessene Temperatur direkt nach dem Heizpuls entspricht nun nicht mehr dem ideal adiabatischen $\Delta T$. Der Wert von $\Delta T$ für eine idealisierte adiabatische Heizkurve kann aber durch eine Extrapolation des gemessenen Temperaturverlaufes nach dem Heizpuls rechnerisch gefunden werden. Eine Betrachtung der Wärmebilanz von Probenplattform und Umgebung ergibt für die abgegebene Wärmemenge des Heizers [5]

$$Q_{\text{Heiz}} = \frac{1}{R_1} \int_0^\infty (T(t) - T_0)\ dt.$$

Dabei ist $T(t)$ die zeitliche Entwicklung der Probentemperatur und $T_0$ die Basistemperatur vor dem Heizpuls. Das Ergebnis ist unabhängig von internen Relaxationsprozessen, so dass aus der Fläche unter der Kurve $T(t)$ multipliziert mit $K_1 = \frac{1}{R_1}$ immer die vom Heizer abgegebene Wärme bestimmt werden kann. Die Formel gilt auch für eine fiktive Heizkurve $T_{id}(t)$ ohne interne Relaxation, aber mit einer externen Relaxation über den Wärmewiderstand $R_1$ und einem angenommenen instantanen Heizpuls zum Zeitpunkt $t_{id}$. Für sie gilt

$$T_{id}(t) - T_0 \propto e^{-t/\tau} \quad \text{mit} \quad \tau = R_1(C_0 + C_{\text{Probe}}).$$

Die Funktion kann für Zeiten $t \gg \tau_2$, bei denen die internen Relaxationsprozesse bereits abgelaufen sind, an den realen Temperaturverlauf angepasst werden. Der Zeitpunkt $t_{id}$ wird bestimmt aus der Forderung, dass die investierte Energie identisch ist:

$$Q_{\text{Heiz, real}} = Q_{\text{Heiz, ideal}} \Leftrightarrow \int_0^\infty (T(t) - T_0)\ dt = \int_{t_{id}}^\infty (T_{id}(t) - T_0)\ dt$$

Das Erfüllen der Gleichung für $t_{id}$ kommt dem Finden der Flächengleichheit wie in Abb. 2.4 gelb schraffiert gleich. Nun ergibt sich die idealisierte Heizpulshöhe zu

$$\Delta T = T_{exp}(t_{id}) - T_0.$$

Mit bekanntem Heizerwiderstand $R$, der Heizdauer $t$ und dem Heizerstrom $I$ erhält man schließlich die Wärmekapazität:

$$C_p = \Delta Q/\Delta T = \frac{RI^2 \cdot t}{T_{exp}(t_{id}) - T_0}$$

### 2.2.2. Relaxationszeitmethode

Die Relaxationsmethode basiert auf der gezielten Ankopplung der Probe an das Wärmebad und Beobachtung der Probentemperatur als Funktion der Zeit. Die Messung läuft für jeden Messwert folgendermaßen ab:

- Warten auf Stabilität der Probentemperatur $T_0$
- Erhöhung der Heizleistung um $\Delta P$ zum Zeitpunkt $t_1$
- Beobachtung des exponentiellen Aufbaus eines Temperaturgradienten $\Delta T$ zwischen Probe und Umgebung

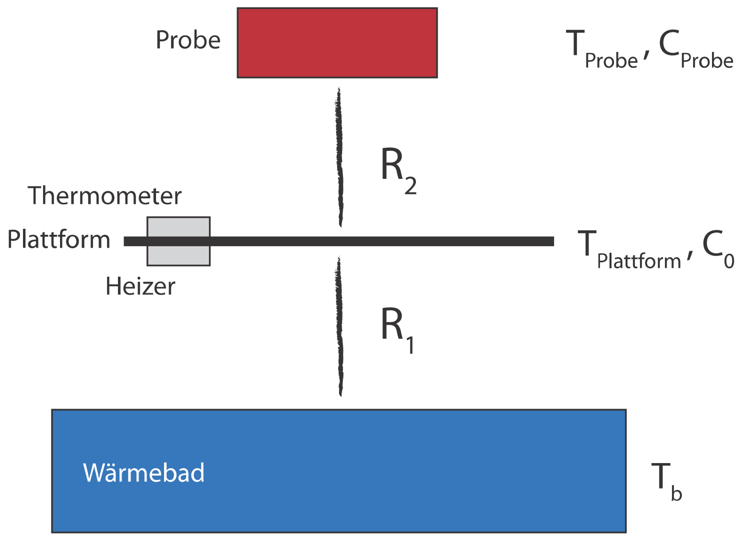


Abbildung 2.3.: Schematischer Aufbau zur Wärmekapazitätsmessung bei tiefen Temperaturen. Die Badtemperatur $T_b$ wird möglichst konstant gehalten. Das Thermometer misst die Temperatur $T_{\mathbf{Plattform}}$ der Probenplattform, die über den Wärmewiderstand $R_2$ in (möglichst gutem) Kontakt mit der Probe steht. Die gemessene Wärmekapazität setzt sich aus $C = C_0 + C_{\mathbf{Probe}}$ zusammen.

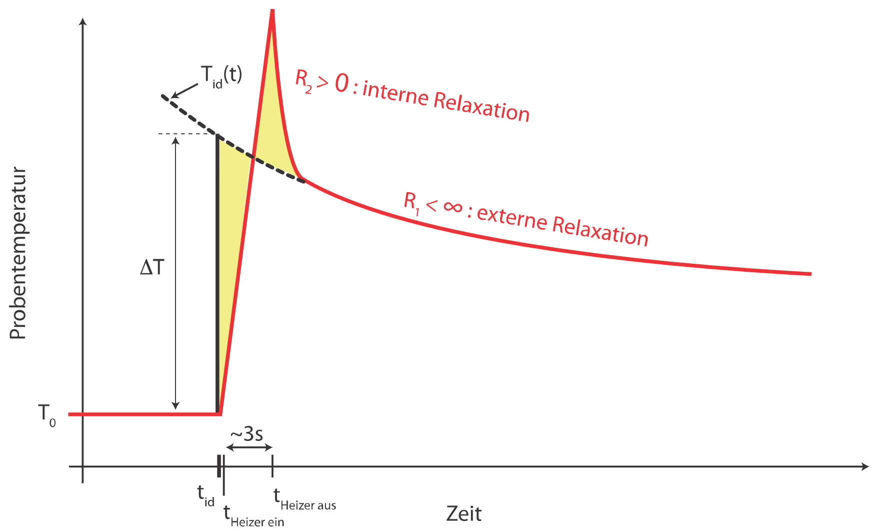


Abbildung 2.4.: Heizpulsmethode – Interpretation der Messkurve mittels Flächenausgleichsmethode. Durch Verlängerung der externen Relaxation zu einem virtuellen Zeitpunkt $t_{id}$ können interne Relaxationseffekte berücksichtigt werden.

- Zurücksetzen der Heizleistung zum Zeitpunkt $t_2$
- Beobachtung der exponentiellen Relaxation gegen $T_0$

Der exponentielle Verlauf der Probentemperatur nach dem Erhöhen und Verringern der Heizleistung wird durch die gesuchte Wärmekapazität und den Wärmeleitwert $K_1$ zum Wärmebad bestimmt. Die theoretische Beschreibung wird für die Annahme $R_2 \to 0$ einfacher, d.h. verschwindende interne Relaxationszeit im Ensemble aus Probe und Probenplattform[1]. Sie haben dann dieselbe Temperatur $T = T_{\text{Probe}} = T_{\text{Plattform}}$ und eine gemeinsame Wärmekapazität $C = C_0 + C_{\text{Probe}}$. Dem Temperaturverhalten liegt der erste Hauptsatz der Thermodynamik zugrunde.

$$\Delta Q = C\ dT$$

$\Delta Q$ ist die durch den Heizer zugeführte und durch den endlichen Wärmewiderstand $R_1$ abgeflossene Wärmemenge.

$$\Delta Q = \Delta Q_{Heiz} + \Delta Q_{R_1}$$

Der Widerstand $R_1$ bzw. der Wärmeleitwert $K_1 = 1/R_1$, über den die thermische Ankopplung an das Wärmebad erfolgt, kann zum Beispiel ein Draht sein, der Plattform und Umgebung verbindet. Aus dem Diffusionsgesetz ($\vec{j} = -\kappa\ \vec{\nabla}\ T$) und der Kontinuitätsgleichung ($\dot{\rho} = -div\ \vec{j}$) folgt im thermodynamischen Gleichgewicht ($\dot{\rho} = 0$) für eindimensionale Wärmeleitung

$$\frac{\dot{Q}_{R_1}}{A} = \kappa(T)\frac{dT}{dx}$$

mit $\dot{Q}_{R_1}$ als der Wärmeenergie, die pro Zeiteinheit durch den Draht mit der Querschnittsfläche $A$ fließt. $\kappa$ ist die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit. Man erhält durch Integration und mit dem Wärmeleitwert $K(T) := A \cdot \kappa(T)/l$ die Lösung

$$\dot{Q}_{R_1} = -\int_{T_b}^{T} K(T)dT.$$

Dabei sind $T_b$ und $T$ die Temperaturen am Anfang und am Ende des Drahtes, über den sich der Temperaturgradient aufgebaut hat. Ändert sich die Probentemperatur $T$ durch das Heizen im Vergleich zur Basistemperatur $T_b$ nur wenig, so kann statt $K(T)$ über ein konstantes mittleres $\bar{K}_1$ integriert werden und es ergibt sich

$$\dot{Q}_{R_1} = -\bar{K}_1(T - T_b).$$

Mit einer konstanten Heizleistung $\Delta P$ kann nun eine Differentialgleichung für das thermische Verhalten aufgestellt werden. Statt der Badtemperatur $T_b$ wird im Folgenden

[1] Eine möglichst kleine interne Relaxationszeit ist auch aus experimenteller Sicht erstrebenswert. Das Berücksichtigen von internen Relaxationsprozessen in der Auswertung ist zwar möglich, liefert jedoch selten mehr Informationen als das Ignorieren der Messpunkte, die von einer internen Relaxation geprägt sind.

aus später ersichtlichen Gründen die Basistemperatur $T_0$ der Probe vor dem Heizen eingesetzt.

$$C\ dT = \Delta P dt - \bar{K}_1(T - T_0)\ dt$$

Die Lösung ist eine Exponentialkurve der allgemeinen Form

$$T(t) - T_0 = \delta T(t) = \frac{\Delta P}{\bar{K}_1} + \left(\delta T(t_0) - \frac{\Delta P}{\bar{K}_1}\right) e^{-\bar{K}_1/C(t-t_0)}.$$

Für den Einschaltvorgang mit $\Delta P > 0$, Zeiten $t > t_1$ und der Relaxationszeit $\tau := C/\bar{K}_1$ entspricht der Temperaturverlauf dem Aufladevorgang eines Kondensators.

$$T_{\text{Heiz}}(t) = T_0 + \underbrace{\frac{\Delta P}{\bar{K}_1}}_{=:\Delta T}\left(1 - e^{-(t-t_1)/\tau}\right)$$

Für die Relaxation nach dem Reduzieren der Heizleistung ($t > t_2$) ergibt sich

$$T_{\text{Relax}}(t) = T_0 + \frac{\Delta P}{\bar{K}_1} e^{-(t-t_2)/\tau}.$$

Der Wert von $\bar{K}_1$ ist zunächst nicht bekannt, kann jedoch aus der Aufheizkurve gewonnen werden. Durch langes Heizen stellt sich ein Temperaturgradient $\Delta P/\bar{K}_1 = \Delta T$ ein:

$$T_{\text{Heiz}}(t \to \infty) = T_0 + \frac{\Delta P}{\bar{K}_1}$$

Die Heizleistung $\Delta P$ und die stabilisierte Basistemperatur $T_0$ sind bekannt, so dass $\bar{K}_1$ berechnet werden kann. Praktisch kann jedoch nicht beliebig lange geheizt werden. $\Delta T$ kann trotzdem durch Extrapolation der Aufheizkurve zu langen Zeiten bestimmt werden. Der typische Verlauf der Aufheiz- und Abkühlkurve sowie eine Skizze der Extrapolation zu langen Zeiten ist in Abb. 2.5 dargestellt. Eine rechnerische Anpassung von $T_{\text{Relax}}$ an die Abkühlkurve ergibt einen Wert für die Relaxationszeit $\tau = C/\bar{K}_1$. Die Relaxationsmethode liefert also für jede gemessene Temperatur die Relaxationszeit sowie den Wärmeleitwert und damit die Wärmekapazität

$$C = \tau \cdot \bar{K}_1.$$

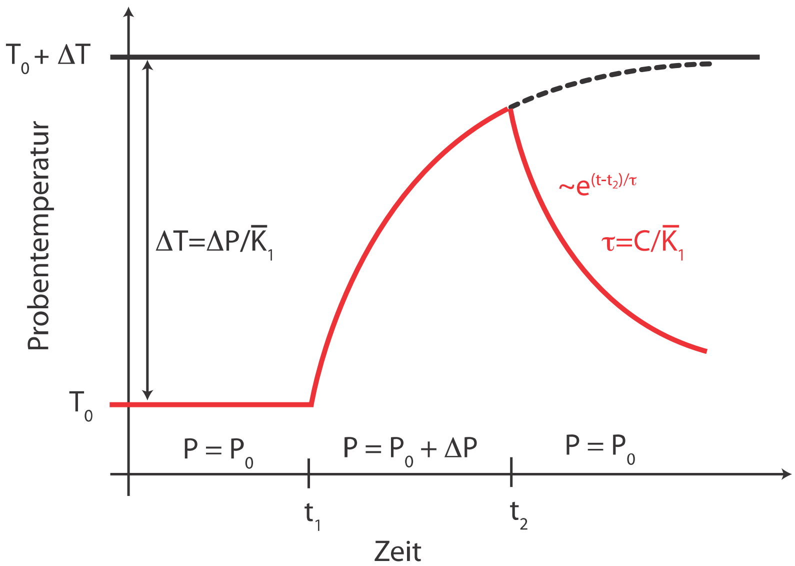


Abbildung 2.5.: Relaxationszeitmethode – Die rote Kurve zeigt den typischen Verlauf von Aufheiz- und Abkühlkurven in den Bereichen erhöhter und reduzierter Heizleistung. Gestrichelt dargestellt ist die extrapolierte Aufheizkurve, die gegen einen Grenzwert $T_0 + \Delta T$ geht. Aus dem Zusammenhang $\Delta T = \Delta P/\bar{K}_1$ kann so die Wärmeleitung zur Umgebung bestimmt werden.