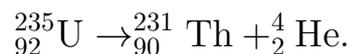


## Глава 4

# Квантовые жидкости $^4\text{He}$ , $^3\text{He}$ . Физика методов охлаждения

### 4.1 He. История открытия, получение, основные свойства

He был открыт в 1868г. (J.Janssen and N. Lockyer), при анализе оптических спектров протуберанцев Солнца. Через 27 лет W. Ramsey и T. Cleve обнаружили присутствие  $^4\text{He}$  в минерале “клевеит” (разновидность уранинита). Гелий образуется в этом минерале путём альфа-распада урана-235:



В начале 19 века Джеймс Дюар в Лондоне и Камерлинг Оннес в Лейдене соревновались в получении все более низких температур. В 1908г. Камерлинг Оннес выиграл эту гонку оживив гелий. Для этого у него имелся большой запас газа добытого из клевеита. В настоящее время газообразный гелий получают на газоперерабатывающих предприятиях из натурального газа.

Электронная оболочка  $1s^2$  атома гелия полностью запол-

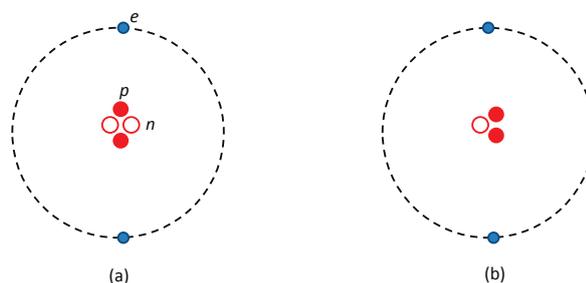
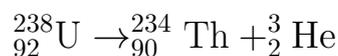


Рис. 4.1: Схематическое изображение атома  ${}^4\text{He}$  (a) и его более легкого изотопа  ${}^3\text{He}$  (b)

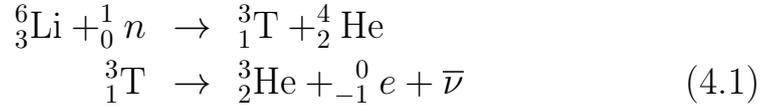
нена и имеет полный электронный спин равный нулю. Такая оболочка обеспечивает его химическую нейтральность, неспособность образовывать связи с другими элементами. По этой же причине гелий способен диффундировать через мельчайшие поры и даже толщу материалов. Это свойство гелия широко используется для поиска течей в масс-спектрометрических гелиевых течеискателях.

Ядро  ${}^4\text{He}$  состоит из двух протонов и 2х нейтронов, а в ядре более легкого изотопа  ${}^3\text{He}$  - на 1 нейтрон меньше (Рис. 4.1. Полный ядерный спин у  ${}^4\text{He}$  равен 0, а у  ${}^3\text{He}$  - 1/2. Соответственно, атомы  ${}^4\text{He}$  являются бозонами, а  ${}^3\text{He}$  - фермионами. В получаемом из натурального газа  ${}^4\text{He}$  содержится небольшая доля ( $10^{-7} - 10^{-6}$ ) изотопа  ${}^3\text{He}$ , который образовался в результате реакции распада урана-238:



С гораздо большей производительностью  ${}^3\text{He}$  получают как побочный продукт в процессе производства трития, согласно

следующим реакциям:



Здесь  $\bar{\nu}$  – электронное анти-нейтрино. Период полураспада трития (нижняя строчка реакции) равен 12.3 лет, так что в принципе,  ${}^3\text{He}$  образуется в процессе хранения трития. Для разделения  ${}^3\text{He}$  от трития используется процесс диффузии, поскольку как упоминалось выше, все изотопы гелия обладают высоким коэффициентом диффузии. Помимо  ${}^3\text{He}$ , существуют еще два изотопа гелия:  ${}^6\text{He}$  и  ${}^8\text{He}$  с периодами полураспада 0.8с и 0.12с, соответственно. Некоторые свойства двух основных изотопов гелия приведены в таблице.

| свойства                               | ${}^3\text{He}$ | ${}^4\text{He}$ |
|--|-----------------|-----------------|
| Температура кипения                    | 3.19К           | 4.21К           |
| Критическая температура                | 3.22К           | 5.2К            |
| Температура сверхтекучего перехода     | 2.5mК           | 2.177К          |
| Плотность (г/см <sup>3</sup> )         | 0.082           | 0.145           |
| Давление затвердевания (атм)           | 34.4            | 25.36           |
| Молярный объем (см <sup>3</sup> /моль) | 36.8            | 27.6            |

#### 4.1.1 Формирование гелия-3

В результате Большого Взрыва и дальнейшего расширения Вселенной, составляющие ее протоны и нейтроны стали образовывать стабильные структуры, химические элементы. первоначально образовались наиболее легкими элементы — водород и гелий, а также их изотопы. Позже стали образовываться звезды первого поколения, которые состояли только из вышеупомянутых элементов. Далее, в результате их взрывов сформировались и более тяжелые элементы, которые позволи-

ли образоваться новым звездам, а также планетам и другим космическим телам.

### 4.1.2 Гелий в Солнечной системе

Мировая коммерческая потребность в тритии составляет ежегодно около 1 кг, и ещё порядка 7 кг требуется для поддержания ядерного арсенала для всех мировых военных потребителей.

Большие количества трития потребуются для термоядерной энергетики: например, для запуска ITER потребовалось около 3 кг трития. Гипотетический тритиевый реактор потреблял бы 56 кг трития на производство 1 ГВт·года электроэнергии, тогда как всемирные запасы трития на 2003 год составляли всего 18 кг.

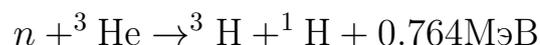
В Солнечной системе наибольший запас гелия-3 имеется в недрах газовых гигантов, таких как Юпитер или Сатурн. Однако, в отличие от звезд, постоянно вырабатывающих данный изотоп, близкие к нам планеты-гиганты получили его на этапе своего формирования, и теперь лишь хранят запасы гелия-3 в своих слоях.

Масса гелия-3 в земной атмосфере оценивается всего в 35,000 тонн, в то время как полная масса атмосферы  $5.2 \times 10^{15}$  тонн. Так как на Луне нет атмосферы, изотопы гелия постоянно попадают на ее поверхность вместе с солнечным ветром. Таким образом, объем гелия-3 в лунном реголите в десятки или даже сотни тысяч раз превышает объем данного изотопа в земной атмосфере

### 4.1.3 Основное применение ${}^3\text{He}$

#### (1) Детекторы радиоактивных веществ

Газовые счётчики, наполненные гелием-3, используются для детектирования нейтронов. Это наиболее распространённый метод измерения нейтронного потока. В этих счётчиках происходит реакция

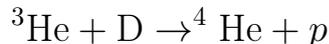


Заряженные продукты реакции — тритон и протон — регистрируются газовым счётчиком, работающим в режиме пропорционального счётчика или счётчика Гейгера-Мюллера.

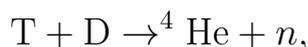
#### (2) Получение сверхнизких температур

#### (3) Термоядерное топливо

Реакция



имеет ряд преимуществ по сравнению с наиболее достижимой в земных условиях дейтериево-тритиевой реакцией



где  $\text{T} \equiv {}^3\text{H}$  - тритий, а  $\text{D} \equiv {}^2\text{H}$  - дейтерий. К этим преимуществам относятся:

Гораздо меньший поток нейтронов из зоны реакции; Получаемые протоны, в отличие от нейтронов, легко улавливаются и могут быть использованы для дополнительной генерации электроэнергии, например, в МГД-генераторе; Исходные материалы для синтеза неактивны и их хранение не требует особых мер предосторожности; При аварии реактора с разгерметизацией активной зоны радиоактивность выброса близка к нулю.

## 4.2 Квантовые жидкости

Жидкие благородные газы состоят из симметричных атомов и Ван-дер Ваальсовские силы слабы. Поэтому флуктуации атомов велики и амплитуда их нулевых колебаний  $\Delta x$  становятся сопоставимы с межатомными расстояниями. Для обоих изотопов гелия  $\Delta x$  даже превышает межатомное расстояние  $a$  и оба изотопа являются квантовыми жидкостями (также как и квантовыми кристаллами - в твердом состоянии). Действительно,

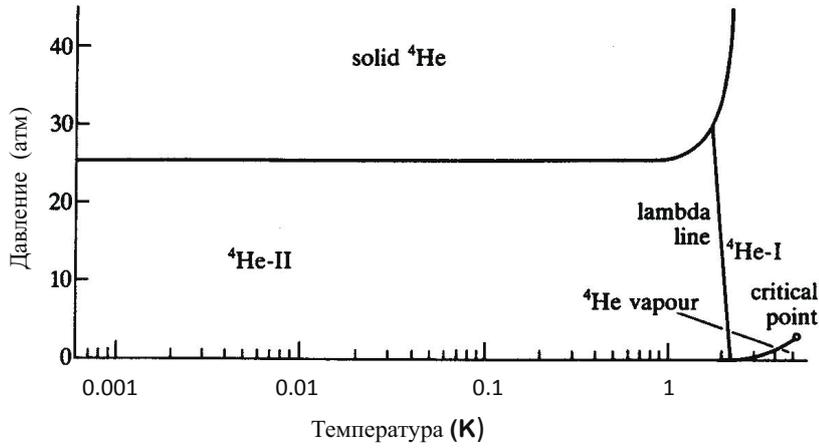
$$\Delta x \propto \frac{\hbar}{\sqrt{M_0}}$$

$$\gamma = \frac{\Delta x}{a} \propto \frac{\hbar}{a\sqrt{M_0}}. \quad (4.2)$$

В твердом кристаллическом состоянии  $\gamma = 0.6$  (тв. Ne), 2.7 (тв.  $^4\text{He}$ ) и 3.1 (тв.  $^3\text{He}$ ). По этой же причине, в частности, гелий не затвердевает вплоть до нулевой температуры. Для того, чтобы получить гелий в твердом виде, надо его сжать до давления около 25 атм.

На рисунках 4.2 и 4.2 приведены фазовые  $P$ - $T$  диаграммы гелия-4 и гелия-3, соответственно.

Как видно, оба вещества затвердевают при  $T \rightarrow 0$  только при повышенном давлении; очевидно, это является следствием большой амплитуды нулевых колебаний. Кривая равновесия между жидкостью и твердым состоянием для  $^4\text{He}$  почти горизонтальная, в то время как для  $^3\text{He}$  она имеет минимум при  $T = 0.32\text{K}$  (на существовании этого минимума основан эффект Померанчука, рассматриваемый далее). Молярный объем для обоих изотопов также необычно большой, в 2-3 раза выше чем у классических жидкостей.

Рис. 4.2:  $P - T$  фазовая диаграмма  $^4\text{He}$ 

Эти особенности гелия являются следствием того, что

1. Силы межатомной связи являются слабыми, ван-дер Ваальсовским. Более того, поляризуемость заполненной  $1s$  электронной оболочки мала, на порядок меньше чем у водорода. Как результат, температура кипения гелия в 5-7 раз ниже, чем у водорода (несмотря на меньшую массу атома водорода). По этой же причине диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) близка к 1,  $\epsilon_{^4\text{He}} = 1.0572$  и  $\epsilon_{^3\text{He}} = 1.0426$ .
2. Большая величина энергии нулевых колебаний в обоих изотопах гелия.

$$E_0 = \frac{h^2}{2Ma^2} \quad (4.3)$$

На рисунке показан вклад потенциальной энергии взаимодействия (ван-дер Ваальс) и энергии нулевых колебаний в полную энергию межатомного взаимодействия в конденсированном состоянии гелия. На рисунке для сравнения приведены

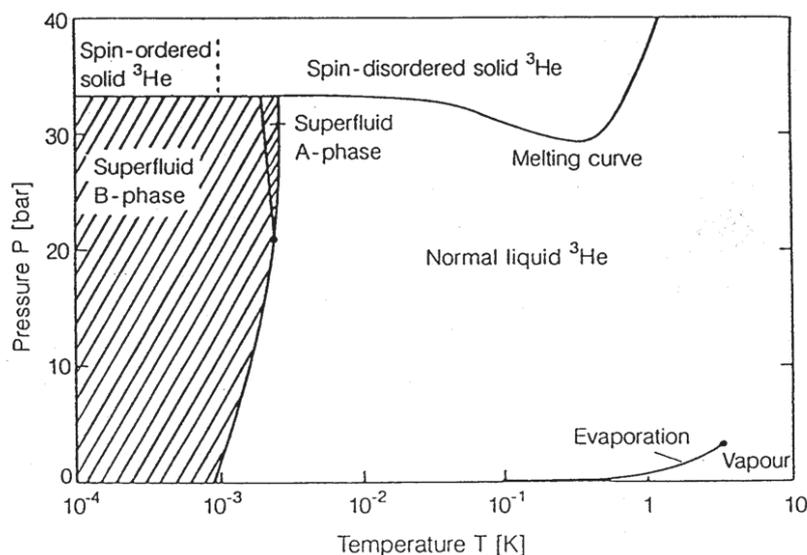


Рис. 4.3:  $P - T$  фазовая диаграмма  $^3\text{He}$

полные энергии межатомного взаимодействия для жидкого и твердого гелия.

В твердом состоянии обменная энергия мала и левая часть ван-дер Ваальсового потенциала менее крутая, чем в жидкости. Энергия дипольного взаимодействия и энергия нулевых колебаний примерно одинаковы для твердого и жидкого состояний. В результате, минимум энергии в твердом теле сдвигается в сторону меньших расстояний, по сравнению с жидким состоянием. Для того, чтобы энергия в минимуме у жидкого состояния стала выше, чем у твердого тела, нужно приложить давление. При этом, за счет увеличения обменной энергии при сближении атомов, кривая  $E(r)$  для жидкости поднимается быстрее, чем у твердого тела и образование твердого состояния становится возможным. Такое поведение кривой плавления контрастирует с обычными классическими жидкостями, у

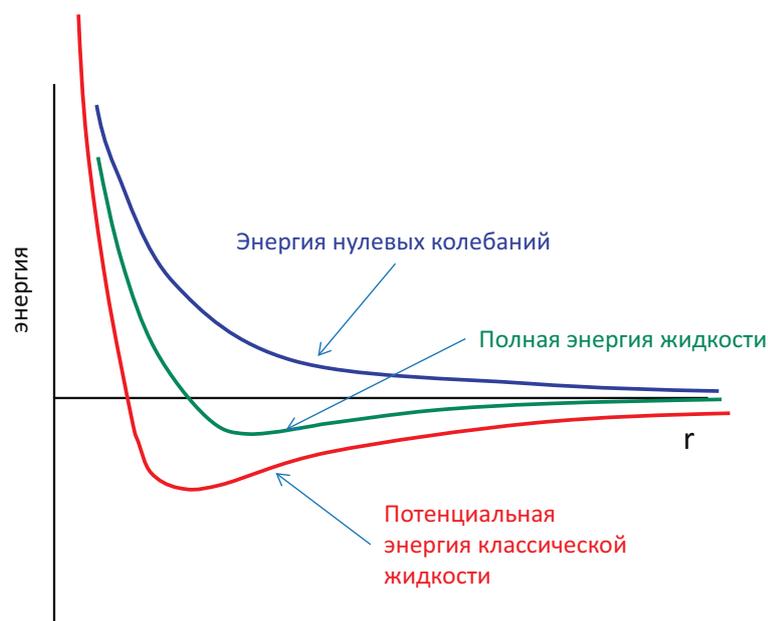


Рис. 4.4: Схематическое изображение различных вкладов в энергию связи атомов гелия

которых энергия нулевых колебаний меньше, и минимум находится при меньших межатомных расстояниях. Поэтому, классические жидкости затвердевают при  $T \rightarrow 0$  при нормальном давлении.

Из рисунка также видно, что квантовая жидкость имеет удельный вес меньше, чем квантовое твердое тело.

В таблице приведены значения отношения  $\lambda = E_{\text{Kin}}/E_{\text{pot}}$  для нескольких инертных газов.

| жидкость  | Xe   | Kr   | Ar   | Ne   | H <sub>2</sub> | <sup>4</sup> He | <sup>3</sup> He |
|-----------|------|------|------|------|----------------|-----------------|-----------------|
| $\lambda$ | 0.06 | 0.10 | 0.19 | 0.59 | 1.73           | 2.64            | 3.05            |

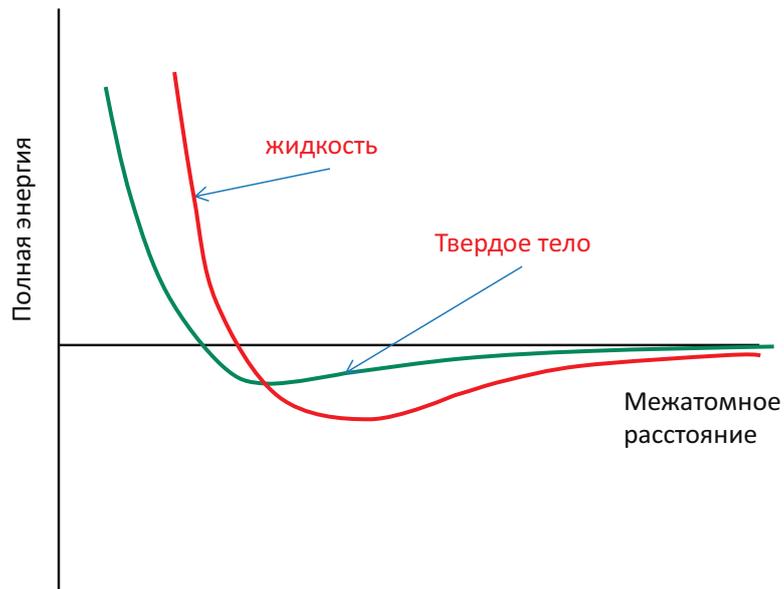


Рис. 4.5: Схематическая зависимость от межатомного расстояния полной энергии межатомного взаимодействия в жидком и твердом гелии при  $T \rightarrow 0$ . Заметим, что обменная энергия на малых расстояниях положительна, а на больших — отрицательна. По этой причине минимум для жидкого состояния расположен на расстояниях больше чем минимум для твердого

**Q:**

Какова причина теплового расширения конденсированных сред ?

Какова физическая природа левой и правой стенок потенциальной ямы для в-д-В кристалла ?

Почему металлы пластичны, а изоляторы хрупки ?

Какой из двух изотопов имеет меньшую плотность, меньшую скрытую теплоту плавления и большее давление паров ?

### 4.2.1 Понижение давления паров жидкости

Для того, чтобы испарить некоторое количество жидкости, нужно затратить энергию, которую исторически принято называть “скрытая теплота испарения”  $L$ . Кривая равновесия жидкость – пар описывается классическим уравнением Клапейрона-Клаузиуса

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{S_{\text{gas}} - S_{\text{liq}}}{V_{m,\text{gas}} - V_{m,\text{liq}}}, \quad (4.4)$$

где  $V_{m,\text{gas}}$ ,  $V_{m,\text{liq}}$  – молярные объемы газа и жидкости, соответственно,  $S$  – энтропия. Разность энтропии двух состояний, по определению есть

$$S = \frac{L}{T}$$

В уравнении (4.4) можно пренебречь молярным объемом жидкости, который много меньше чем  $V_{m,\text{gas}}$ . Для простоты, предположим также, что He – идеальный газ, описываемый уравнением состояния  $PV_{m,\text{gas}} = RT$ , и получим

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} \approx \frac{L(T)P}{RT^2}. \quad (4.5)$$

Интегрируя это уравнение в предположении  $L(T) = \text{Const}$  получаем

$$P_{\text{vap}} \propto \exp(-L/RT). \quad (4.6)$$

Рисунок 4.2.1 показывает, что сделанное предположение  $L = \text{Const}$  довольно реалистично и оправдано.

Если мы используем насос с постоянной производительностью по объему  $v'$ , то скорость потока по массе  $n' \propto P_{\text{vap}}$  и мы получаем мощность охлаждения (т.н. хладопроизводительность)  $Q' = n'L$

$$Q' \propto LP_{\text{vap}} \propto \exp(1/T).$$

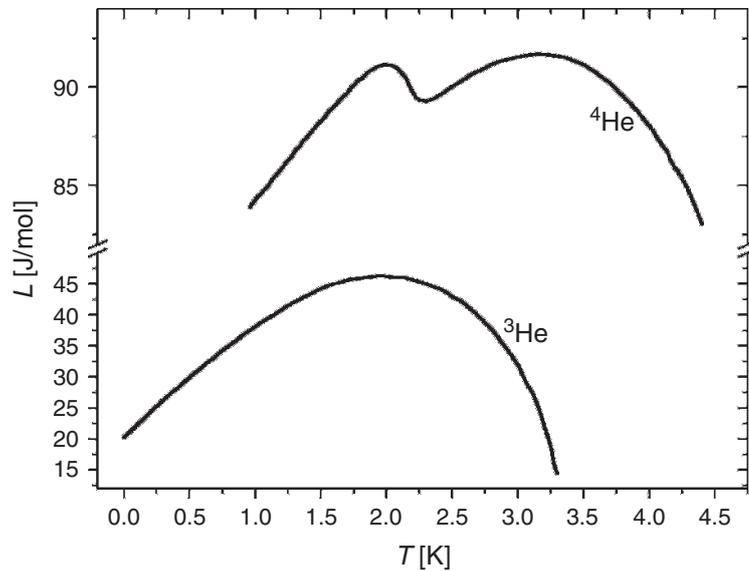


Рис. 4.6: Зависимость скрытой теплоты испарения  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$  от температуры

**Q:**

(1) Почему жидкость охлаждается при понижении давления паров?

(2) Почему жидкий  $^4\text{He}$  кипит с сильными пузырьками при  $T > T_\lambda$ , а при  $T < T_\lambda$  пузырьки исчезают?

На рисунке 4.2.1 изображена зависимость давления паров  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$  от температуры. Экспоненциальное падение давления паров при охлаждении приводит к тому, что охлаждение путем откачки становится неэффективным для любой жидкости ниже некоторой температуры. Видно, что легкий изотоп  $^3\text{He}$  имеет намного большее давление паров; путем откачки его паров можно понижать температуру до  $T \approx 0.3\text{K}$ , тогда как с  $^4\text{He}$  минимально достижимая температура (с помощью тех же

насосов откачки) равна  $\sim 1.4\text{K}$ .

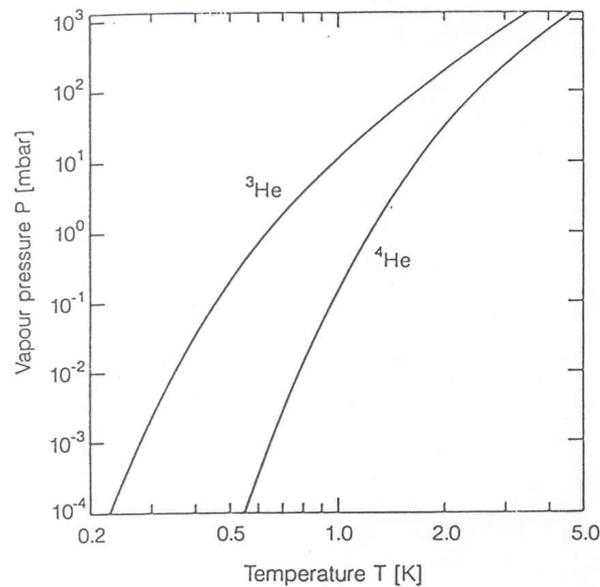


Рис. 4.7: Зависимость давления паров от температуры

Обычно, в лабораториях, откачивая криостат с  $^4\text{He}$  форвакуумными насосами получают температуру около  $1.4\text{K}$ . Более низкую температуру можно получить с помощью более сложной конструкции типа “дюар в дюаре” и предпринимая всяческие меры по снижению потока тепла к внутреннему дюару. Камерлинг-Оннес по-видимому это хорошо понимал, поскольку получал в Лейдене температуру около  $0.7\text{K}$  !

### 4.3 Сверхтекучесть $^4\text{He}$ и $^3\text{He}$

Хотя мы и не обсуждаем здесь физику сверхтекучести изотопов He, но для полноты представлений о свойствах этих квантовых жидкостях приведем температурные зависимости

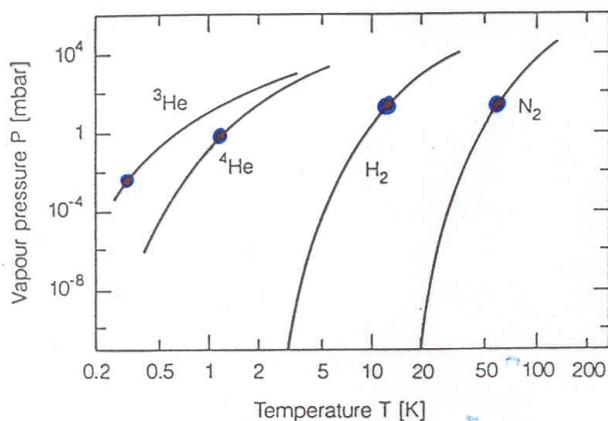


Рис. 4.8: Зависимость давления паров от температуры для 4х газов. Точками отмечены минимальные значения температуры, практически достижимые при откачке паров.

удельной теплоемкости (Рис. 4.3), которые недвусмысленно показывают фазовый переход первого рода в сверхтекучее состояние в  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$ . Обратите внимание на масштаб температур по горизонтальной оси: переход в сверхтекучее состояние в  $^3\text{He}$  происходит при температурах порядка мК, а не К, как в случае  $^4\text{He}$ .

#### 4.4 Как понижать температуру и ожижать газы

Начнем с классической термодинамики одноатомной Ван-дер-Ваальсовой жидкости (газа). Внутренняя энергия газа может измениться за счет подводимого извне тепла или совершаемой над телом работы внешними силами. Запишем это в виде уравнения

$$\delta U = \delta Q + \delta A \quad (4.7)$$

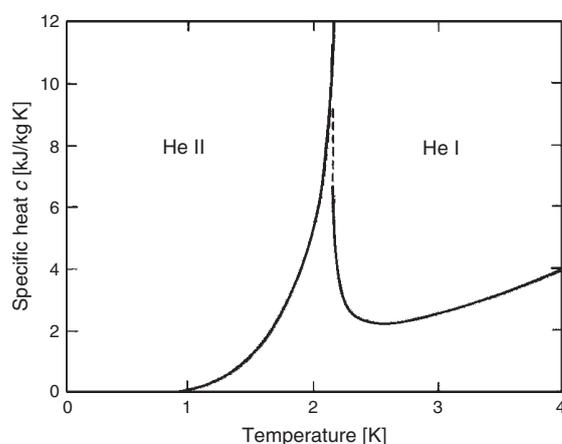


Рис. 4.9: Температурная зависимость удельной теплоемкости  $^4\text{He}$

Это, фактически, первый закон термодинамики. Первый член означает, что энергия может передаваться системе без изменения ее объема или формы, т.е. без всякого силового воздействия.

Мы рассматриваем равновесные процессы, т.е. работа внешних сил происходит при внешнем давлении равном равновесному давлению газа в системе  $\delta A = -P\delta V$ .

**Q:** Что такое равновесное состояние?

**A:** Это такое состояние, которое само по себе не изменяется и может измениться только в результате воздействия на систему извне. Неравновесное состояние - это такое, которое может измениться самопроизвольно. Равновесное состояние остается

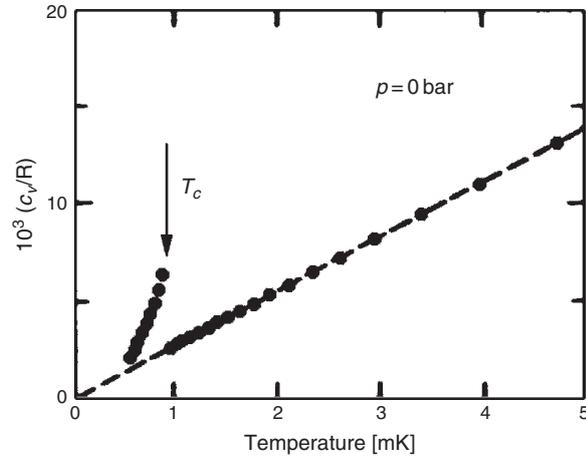


Рис. 4.10: Температурная зависимость удельной теплоемкости  $^3\text{He}$

неизменным со временем, если система изолирована.

Тепло, полученное газом в равновесных условиях, приводит к изменению энтропии

$$\delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \delta U \quad (4.8)$$

Но по определению, термодинамическая температура есть

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (4.9)$$

Кстати, отсюда видно, что температура имеет размерность энергии, поскольку энтропия - это безразмерная величина. Учитывая, что изменение энергии при постоянном объеме связано только с теплотой  $Q$ , подводимой к системе, из (4.7) мы получаем

$$\delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \delta U = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \delta Q = \frac{\delta Q}{T} \quad (4.10)$$

При равновесном изменении объема других причин для изменения энтропии, кроме получения тепла нет. Т.о.

$$\begin{aligned}\delta Q &= T\delta S \quad \text{и, окончательно,} \\ \delta U &= T\delta S - P\delta V\end{aligned}\quad (4.11)$$

Это равенство является термодинамическим тождеством и справедливо для любых равновесных процессов.

Теперь вспомним **свободную энергию**.

Она возникает если над газом совершается изотермический процесс. Работа, совершаемая при изотермическом процессе, как следует из (4.7) при  $T = const$

**Q: что такое частная производная?**

$$dF = dU - dQ \equiv dU - TdS = d(U - TS) \quad (4.12)$$

$F = U - TS$  называется свободной энергией. Ее дифференциал

$$dF = (dU) - TdS - SdT = (TdS - PdV) - TdS - SdT = -PdV - SdT \quad (4.13)$$

Отсюда, очевидно,

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (4.14)$$

Из равенства вторых производных получаем

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (4.15)$$

По определению, теплёмкость есть производная от передаваемого тепла по изменению температуры, вычисленная при определенных условиях

$$C_{v,p} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,p} \quad (4.16)$$

#### 4.4.1 Циклы

Каждый процесс, в котором газ расширяется или сжимается надо понимать как процесс перехода тепловой энергии в механическую или обратно. Процесс называется **обратимым**, если можно допустить изменение направления процесса на обратное, с одновременным приведением всех взаимодействующих тел к их исходному состоянию. В ином случае - процесс **необратимый**.

На рисунке 4.4.1 изображен произвольный цикл в координатах  $P - V$ . Работа  $W_1$ , получаемая при расширении газа по ветви  $1 \rightarrow a - \rightarrow 2$  равна площади  $1 - a - 2 - 2' - 1'$ . Работа  $W_2$ , затрачиваемая на сжатие газа по ветви  $2 - b - 1$  равна площади  $2 - b - 1 - 1' - 2'$ . Совершенная полезная работа  $W = W_1 - W_2$ . Из первого начала термодинамики

$$Q_1 - Q_2 = W, \quad (4.17)$$

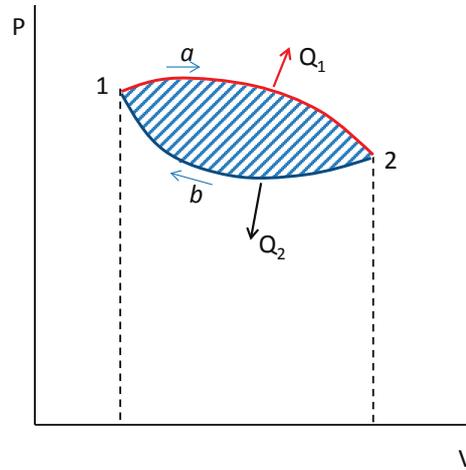
где  $Q_1$  - тепло подведенное на верхнем температурном уровне и  $Q_2$  - тепло отведенное на нижнем уровне. Коэффициент полезного действия

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (4.18)$$

На рисунке схематически изображены принципы действия различных механических циклов с двухфазной системой газ-жидкость

#### 4.4.2 Свободное расширение газа в пустоту

Применим теперь наши знания к процессу расширения газа. Газ, находившийся в первом сосуде под большим давлением  $P$  быстро (нестационарно) расширяется во второй сосуд, пока

Рис. 4.11: Схематический круговой цикл в координатах  $P - V$ 

давления в обоих сосудах не сравниваются. Этот процесс нестационарен. Пусть газ (жидкость) расширяется в предварительно откачанный сосуд с идеально теплоизолированными и абсолютно жесткими стенками. При расширении газа в пустоту  $P = 0$  его внутренняя энергия  $U$  сохраняется, так как потерь на стенках нет и трения нет. Но беспорядок и энтропия возрастает. Если в результате нашего процесса газ остался однофазным, то изменение температуры легко найти из уравнения состояния. не будем заниматься его выводом, решение имеется в §18 статфизики Ландау:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V} \left[ P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] \quad (4.19)$$

Изменение температуры для идеального газа равно нулю, а для неидеального - есть ненулевой эффект !

Найдем изменение энтропии при этом процессе. Для этого подставим вместо левой части нуль и вспомним ур.(4.15) для

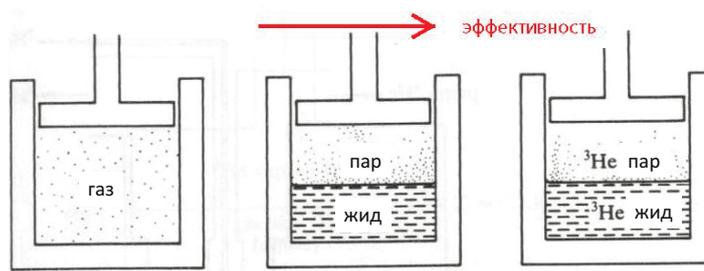


Рис. 4.12: Сопоставление эффективности охлаждения с помощью различных циклов (слева направо): (1) адиабатическое расширение газа в пустоту, (2) испарение жидкости, (3) охлаждение путем испарения жидкого  $^3\text{He}$

сопряженных частных производных.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_U = \frac{P}{T}. \quad (4.20)$$

Как и должно быть, энтропия возрастает при расширении.

#### 4.4.3 Изоэнтропийное расширение сжатого газа

Газ расширяется совершая работу. Процесс обратимый и адиабатический. Этот процесс можно представить себе как расширение газа в теплоизолированном цилиндре с поршнем, который медленно движется без трения. В таком процессе

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4.21)$$

Для монокатомного идеального газа отсюда получается

$$T_{final} = T_i (V_i/V_{final})^{2/3} \quad (4.22)$$

#### 4.4.4 Процесс Джоуля-Томпсона

В этом процессе газ медленно (квазистационарно) переводится из сосуда с давлением  $P_1$  в другой сосуд с давлением  $P_2$ . Для того чтобы была стационарность процесса давления  $P_1$  и  $P_2$  поддерживаются неизменными. Схема процесса изображена на рисунке. Для обеспечения стационарности введена пористая перегородка, которая гасит скорости истечения газа в сосуд с меньшим давлением, а для постоянства давлений поршни движутся. Если поры перегородки малы, то скорости прохождения молекул через нее можно считать равными нулю. Теплоизолируем газ от внешней среды. Этот процесс необратим, поскольку мы ввели перегородку с большим трением.

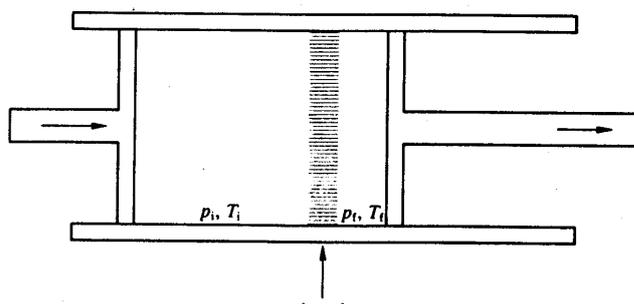


Рис. 4.13: Схема устройства, через которое имеется поток газа. Стрелка показывает дроссель.

Пусть газ занимал объем  $V_1$  при давлении  $P_1$  в левом сосуде и перешел в правый сосуд с объемом  $V_2$  и давлением  $P_2$ . Во время этого процесса изменение энергии равно совершенной над ним работе (так как мы теплоизолировали газ). Надо взять работу произведенную над газом и вычесть работу, со-

вершенную самим газом:

$$dU \equiv U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2, \quad (4.23)$$

т.е.  $U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$ .

Т.о. в процессе Дж.-Т. сохраняется энтальпия (или тепловая функция)  $W = U + PV$ . Чтобы найти изменение температуры надо вычислить  $dT/dP$  при постоянной энтальпии. Это упражнение проделано, в частности, в параграфе 18 Статфизики Ландау и Лифшица. Не будем его повторять и запишем ответ

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] \quad (4.24)$$

Процесс Дж.-Т. не изоэнтروпийный и изменение энтропии можно найти из соотношения  $dW = TdS + VdP$ , откуда  $dS = dW/T - VdP/T$ . Но  $dW = 0$  в этом процессе. Окончательно получаем для изменения энтропии

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = -\frac{V}{T} < 0 \quad (4.25)$$

Отрицательный знак изменения энтропии правилен, поскольку переход газа от большего давления к меньшему путем необратимого процесса Дж.-Т. сопровождается увеличением энтропии.

#### 4.4.5 Импульсная труба

Это - один из самых популярных процессов, который широко используется в лабораторных криостатах замкнутого цикла для получения температур 4.2К.

Цикл работы импульсной трубы поясняется рисунками. Этот процесс является темой отдельного доклада на нашем семинаре, или предметом самостоятельного изучения.

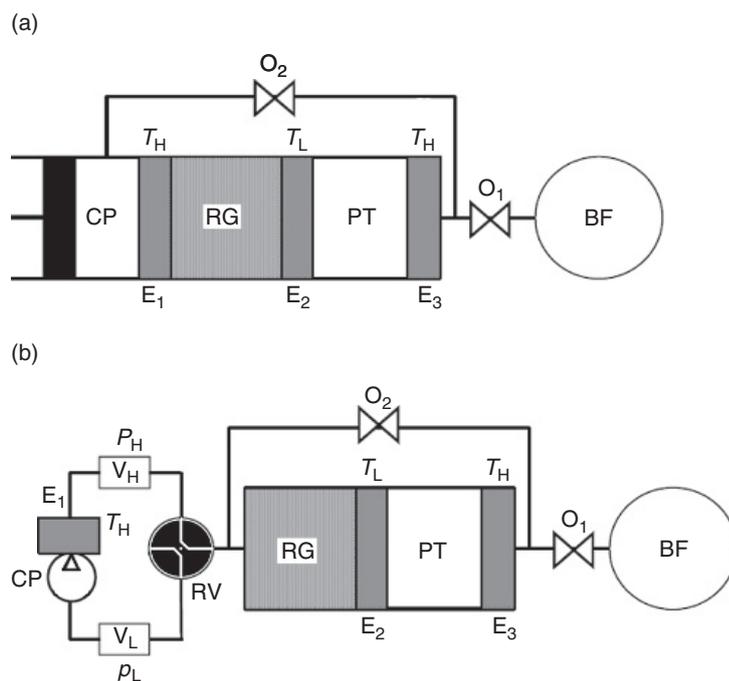


Рис. 4.14: Схематическое устройство импульсной трубы

#### 4.4.6 Адиабатическое размагничивание парамагнетика

Нам совершенно не надо представлять себе кристалл. Все что нужно - это ансамбль атомных или ядерных спинов. Наиболее известные материалы для размагничивания

- CMN (церий-магний нитрат)- сильный электронный парамагнетик,
- медь (ядерный парамагнетик),
- PrNi<sub>5</sub> -интерметаллическое соединение с ядерным парамагнетизмом, усиленным за счет сверхтонкого взаимодействия.

Для иллюстрации принципа охлаждения на рисунке показана энтропия CMN в зависимости от температуры для несколь-

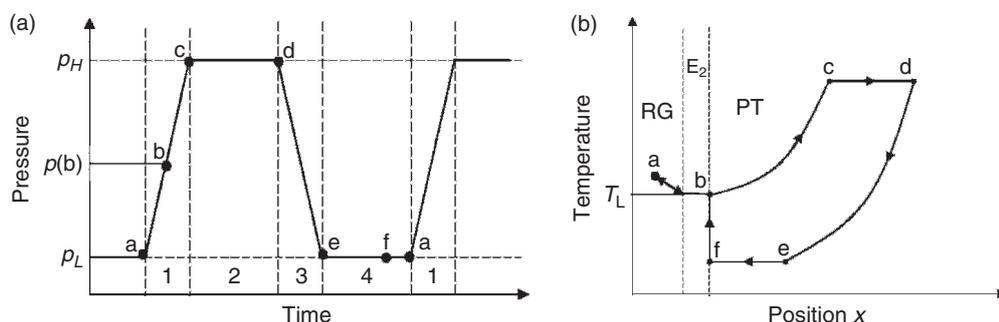


Рис. 4.15: Диаграммы работы импульсной трубы

ких значений внешнего поля. На этом примере размагничивание из точки А ( $B=0.1\text{Тл}$ ) при начальной температуре  $0,1\text{К}$  до  $B=0$  снижает температуру до примерно  $3\text{мК}$ . Для осуществления этого процесса нужен тепловой ключ, для того чтобы удалить тепло в процессе намагничивания. Затем надо разомкнуть тепловой ключ и выключить магнитное поле. Не вдаваясь в детали рассмотрим термодинамику этого процесса. Две стадии описываются, соответственно, двумя уравнениями. Вначале теплота намагничивания выделяемая при увеличении внешнего поля, от  $0$  до  $B_i$  при постоянной температуре  $T_i$ :

$$Q_{mag} = T_i [S(0, T_i) - S(B_i, T_i)] \quad (4.26)$$

Затем, количество отнимаемого тепла можно найти путем интегрирования уравнения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_B \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = - \frac{TV}{C_B} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \quad (4.27)$$

#### 4.4.7 Парамагнитные соли 3d-переходных элементов

CMN:  $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$   $T_c \approx 2\text{мК}$

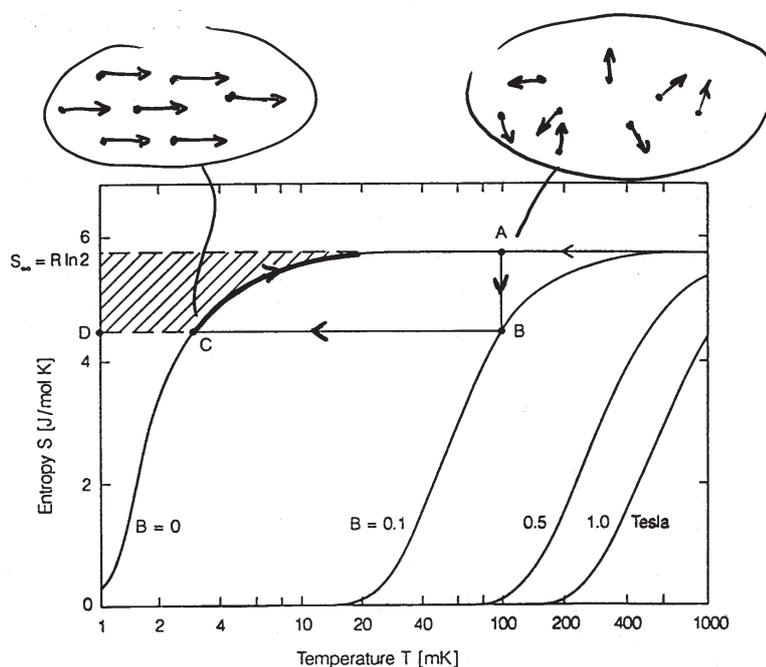
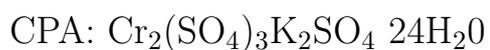
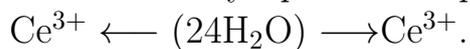


Рис. 4.16: Энтропия кристаллического CMN от температуры для нескольких значений приложенного магнитного поля (вдоль оси  $a$ )



$$T_c \approx 10 \text{ мК.}$$

Спиновое устройство первой из них таково:



24 молекулы воды это большое образование размером в  $10 \text{ \AA}$ .

3d-облочка ионов Ce имеет орбитальный момент  $J = 1/2$  и у этого момента есть  $2J + 1 = 2$  возможных ориентаций.

## 4.5 Адиабатическое размагничивание ядерных спинов

Метод адиабатического размагничивания был предложен Дебаем (P. Debye) в 1926г. и впервые реализован де Гаазом (de Haas) и независимо W. Giaque в 1933г. на солях.

Рассмотрим систему спинов в твердом теле. Для парамагнитных солей - это спины Се или Ст. Для ядерного размагничивания - спины ядер меди,  $^{141}\text{Pr}^{3+}$ .

### 4.5.1 Ядерное размагничивание

Применительно к ядерным спинам метод размагничивания был предложен Гортером (C.J. Gorter) в 1934г. и реализован в 1956г. в Окфорде Курти, Робинсоном и Саймонм (N. Kurti, F. Simon) на ядрах меди. Последние получили 1мкК. Идея этого предложения состоит в том, что ядерный магнетон мал  $\mu_n \sim (1/2000)\mu_B$ , где  $\mu_B$  - магнетон Бора. Поэтому:

1. Температура упорядочения спинов  $T_c \propto (\mu_n)^2 \sim 0.1\text{мкК}$ .
2. Можно использовать металлы с хорошей теплопроводностью.
3. Плотность ядерных спинов (моментов) гораздо выше, чем плотность электронных моментов в разбавленных солях. Это обеспечивает большую величину плотности ядерной энтропии.

### 4.5.2 Термодинамика размагничивания

Энтропия системы спинов при высоких температурах  $T \gg T_c$  в отсутствие поля не зависит от  $T$ :

$$S(0)/nk_B = \ln(2J + 1),$$

где  $J$  – проекция спина. При понижении температуры энергия обменного взаимодействия становится больше  $kT$  и тогда спины начинают коррелировать. Это приводит к уменьшению энтропии и стремлению ее в 0 при  $T \rightarrow 0$ . При увеличении магнитного поля спины начинают ориентироваться. Это приводит к уменьшению энтропии. Оценим это уменьшение из соображений размерности:

$$[S(0) - S(B)]/nk_B \propto B^2/T^2.$$

Здесь  $B^2$  возникает поскольку  $S$  – это скаляр. Поскольку этот эффект по сути зеемановский, то в числителе стоит квадрат зеемановской энергии  $(g\mu_n B)^2$ . Магнитную энергию надо обезразмерить. Единственная относящаяся к делу энергия – это температура  $T$ . Действительно, в физике магнитная энергия как правило масштабируется как  $(B/T)^2$ . Это, конечно, только в пределе высоких температур. Более точно процесс описывается экспонентами. Таким образом, при заданной температуре (ниже температуры при которой  $S$  насыщается) энтропия в присутствии поля становится меньше. При повышении температуры  $kT \gg g\mu B$ ,  $S(B)$  будет стремиться к тому же значению  $R \ln(2J + 1)$ .

### 4.5.3 Материалы для ядерного размагничивания с усилением за счет сверхтонкого взаимодействия

В  $^{141}\text{Pr}^{3+}$  индукция магнитного поля

$$B_{\text{total}} = B_{\text{ext}} + B_{\text{ext}}K \approx 12 \times B_{\text{ext}}$$

где электроны 4f оболочек обеспечивают усиление поля за счет сверхтонкого взаимодействия (сдвиг Найта - Knight shift).

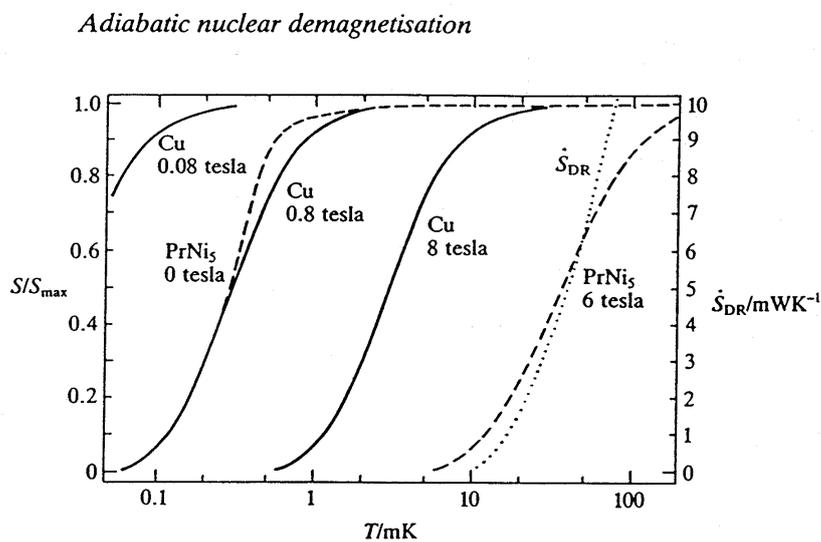


Рис. 4.17: Энтропия ядерных спинов Cu и PrNi<sub>5</sub>, в зависимости от температуры

#### 4.5.4 Минимальная температура, до которой данный материал охлаждался методом ЯРМ

|                                       |                              |
|---------------------------------------|------------------------------|
| l-( <sup>3</sup> He- <sup>4</sup> He) | 0,15 мК                      |
| l- <sup>3</sup> He                    | 0,1 мК                       |
| Металлы                               | 12 мК (Pobell и др. 1988)    |
| Ядерные моменты в металлах            | 12 мК (Lounasmaa, 1990)      |
| Электроны в GaAs/AlGaAs               | 1-5 мК (Xiu, Störmer, 2006). |

### 4.6 Эффект Померанчука: Охлаждение путем затвердевания

Этот красивый эффект был предсказан советским теоретиком Исаком Яковлевичем Померанчуком (1950) [1] и экспериментально обнаружен американцами Фейрбенком и Уолтерсом (1957). На рисунке 4.6 изображена полная фазовая диаграмма <sup>3</sup>He, на которой виден немонотонный участок кривой плавления. Этот участок изображен в более крупном масштабе на Рис. 4.7 (а).

Кривая плавления описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dP_m}{dT} = \frac{S_l - S_s}{V_l - V_s} \Big|_m$$

Индекс  $m$  - означает “при плавлении”. Знак  $dP_m/dT < 0$  аномален! Знак  $dP_m/dT < 0$  аномален также и у воды, однако по другой причине.

$$\frac{\text{Для } ^3\text{He}}{V_l > V_s.}$$

$$\frac{\text{Для воды}}{V_l < V_s.}$$

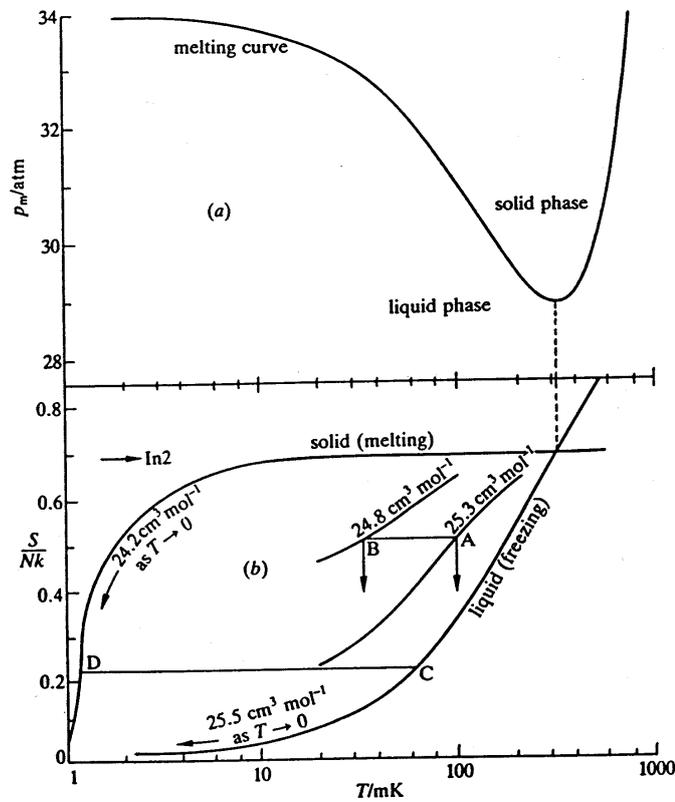


Рис. 4.18: Кривая плавления  $^3\text{He}$

$$S_l < S_s$$

$$S_l > S_s.$$

Дело в том, что твердый  $^3\text{He}$  - это Ферми газ, в котором отсутствует обменное взаимодействие между ядерными спинами. Ядерные спины полностью разупорядочены и энтропия твердого  $^3\text{He}$  составляет  $R \ln 2$  вплоть до температур порядка 1 мК, при которых начинает сказываться слабое диполь-дипольное взаимодействие и энтропия далее начинает падать (см. рисунок).

В жидком  $^3\text{He}$  атомы свободно перемещаются и происходит

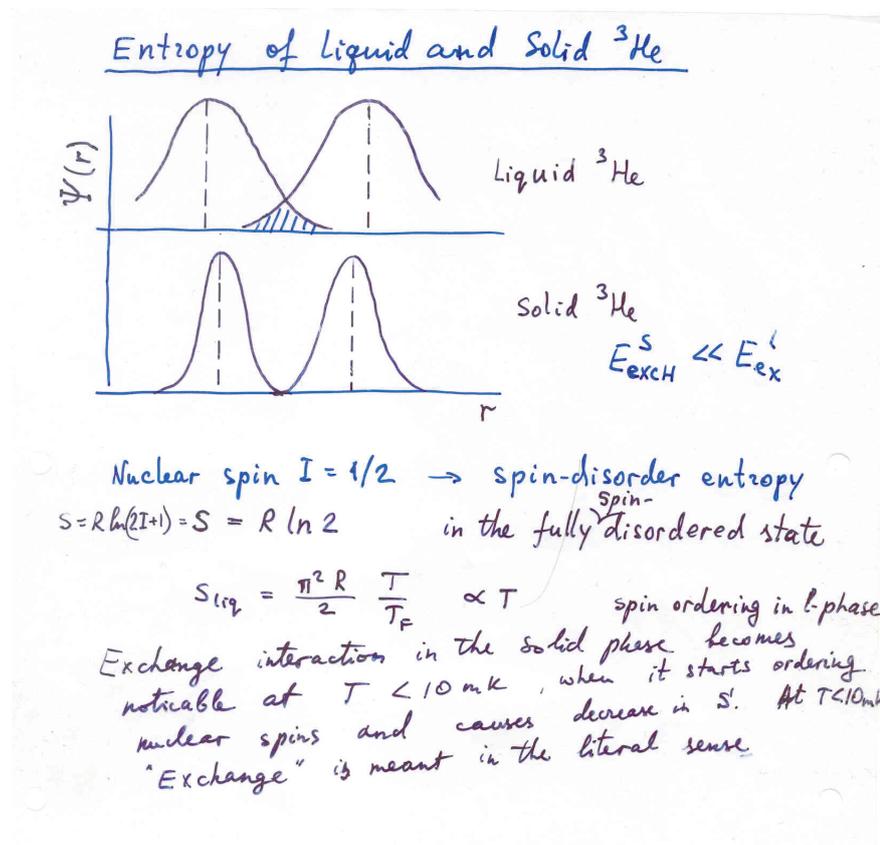


Рис. 4.19: Качественное сопоставление перекрытия волновых функций атомов в жидком и твердом  $^3\text{He}$

заметное перекрытие их волновых функций. Вследствие этого ядерные спины стремятся коррелировать попарно навстречу друг другу. С точки зрения принципа Паули это энергетически выгодно, так как уменьшает вдвое объем Ферми сферы (по сравнению со случаем параллельной ориентации). Т.о. кинетическая энергия Ферми жидкости уменьшается. Это упорядочение происходит не в пространстве, а динамически. В результате упорядочения энтропия падает как  $R(T/T_F) \ln 2 = 4.7/\text{K}$

( $T_F = 0.15\text{ К}$ ). Обменное взаимодействие стремится ориентировать спины параллельно друг другу, однако оно не так сильно. В реальной ситуации атомы  $^3\text{He}$  в твердом теле совершают нулевые колебания и обменная энергия не так мала. Она приводит к появлению упорядочения при гораздо более высоких температурах  $T \sim 1\text{ мК}$ . Возможно, что в твердом  $^3\text{He}$  при охлаждении ниже  $1\text{ мК}$  произойдет антиферромагнитное упорядочение спинов.

Хладопроизводительность такого процесса определяется скрытой теплотой затвердевания

$$\dot{Q} = \dot{n}_{\text{sol}} T (S_l - S_s)_m,$$

где  $\dot{n}$  – скорость затвердевания (количество атомов  $^3\text{He}$ , переходящих из жидкой в твердую фазу в единицу времени). Формально, это выражение точно такое же как и для процесса растворения  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$ , но при одинаковой скорости  $\dot{n}$  разность энтропий (скрытая теплота затвердевания) при температурах ниже  $50\text{ мК}$  у процесса затвердевания больше чем у процесса растворения.

Вооружившись этими знаниями можно было бы сконструировать машину охлаждения изображенную на рисунке. В ней сжатый газ  $^3\text{He}$  подается по трубке в криостат, ожижается после предварительного охлаждения до температуры ниже  $1\text{ К}$  и далее, после охлаждения ниже  $0,32\text{ К}$  и повышении давления жидкость должна затвердевать. Однако, такая конструкция работать не будет. Почему?

Надо избежать трубок с градиентом температуры, так как в них при достижении  $T = 0.32\text{ К}$  жидкость затвердевает и блокирует дальнейшее поступление газа. Работающая конструкция должна иметь объем, целиком находящийся при низкой

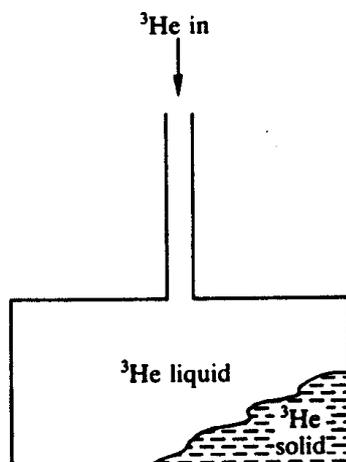


Рис. 4.20: Простая, но не работающая конструкция охладителя Померанчука

температуре и сжимаемый путем перемещения сиффона, приводимого в действие в отдельном контуре с сиффоном, например с помощью  $^4\text{He}$ .

Вопрос:

почему нельзя охлаждать воду, сжимая ее до затвердевания?

Действительно, на фазовой диаграмме плавления льда I виден участок с отрицательным наклоном  $dP/dT < 0$  между 260С и 270С. Казалось бы, повышая давление адиабатически мы будем идти вдоль кривой плавления и понижать температуру системы. Однако, энтропия жидкой фазы (воды) выше энтропии льда, поэтому при таком процессе тепло будет не поглощаться, а выделяться:

$$\dot{Q} = \dot{n}_{\text{sol}} T (S_l - S_s)_m,$$

где  $\dot{n}$  – скорость затвердевания. Если мы станем понижать, а

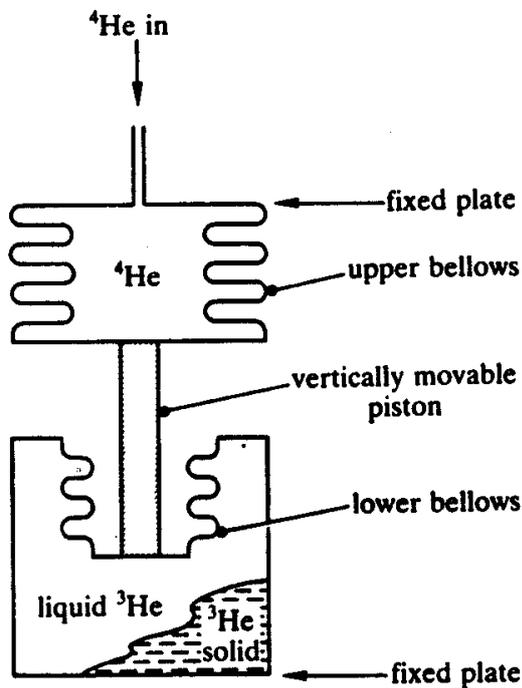


Рис. 4.21: Более сложная, но зато работающая конструкция охладителя Померанчука

не повышать давление, то при этом температура смеси будет ограничена кривой плавления, которая при понижении давления растет. Таким образом, охладить воду с помощью кривой плавления не удастся.

#### Заключение.

Работы по конструированию криостатов на эффекте Померанчука развивались активно в 1970-1980 гг. Однако, в дальнейшем, прогресс в криостатах с адиабатическим размагничиванием полностью вытеснил эти конструкции с неудобными механическими узлами.

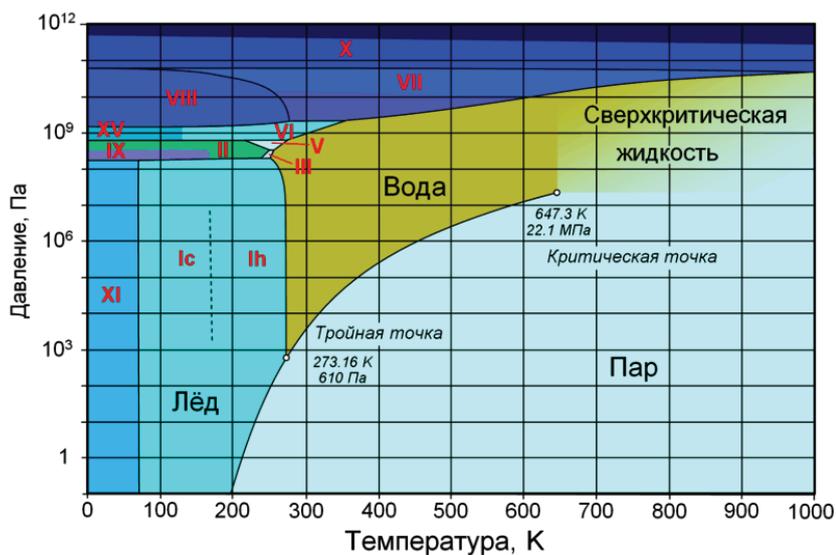


Рис. 4.22: Фазовая диаграмма воды

#### 4.6.1 Растворение $^3\text{He}$ в $^4\text{He}$

#### 4.6.2 Ответы

4.3.2 (1) При откачке, во-первых, насос удаляет наиболее “горячие” атомы из жидкости, поэтому средняя энергия жидкости понижается. Во-вторых, при откачке паров понижается температура кипения жидкости, что поддерживает кипение при охлаждении жидкости.

(2) Из-за низкой теплопроводности  $^4\text{He}$  выше  $\lambda$ -точки объем жидкости горячее чем поверхность, что вызывает взрывной рост пузырей в объеме и их лопание на поверхности. Ниже  $\lambda$ -точки жидкость становится сверхтекучей и сверхтеплопроводной, т.е. ее теплопроводность становится бесконечной.

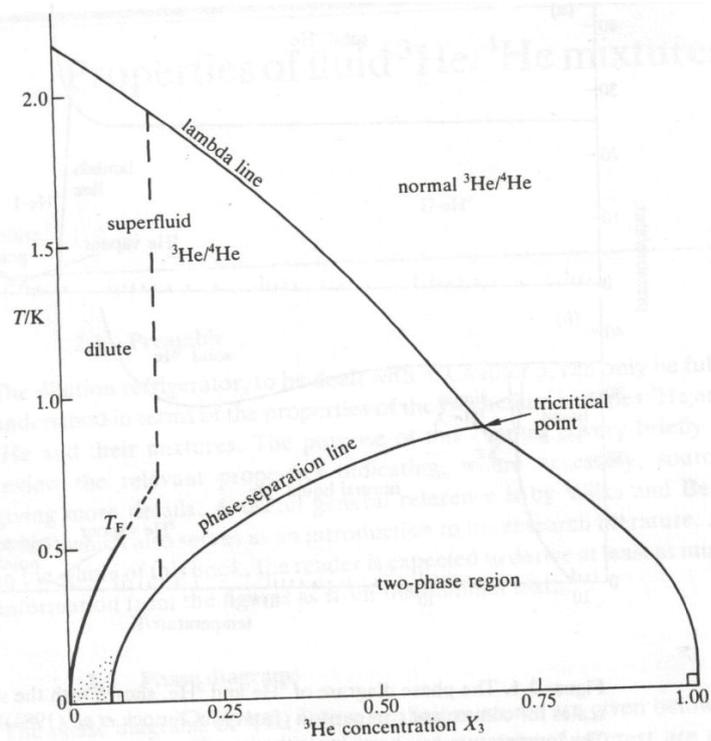


Рис. 4.23: Диаграмма состояния раствора  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$

## Литература

- [1] И.Я. Померанчук , К теории жидкого He-3. ЖЭТФ **20**, 919. (1950).