

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ



- Получение криогенных жидкостей;
- Использование криогенных жидкостей для охлаждения (жидкостный криостат);

Безжидкостные методы

- Охладитель на пульсирующих трубках;
- CFMS;
- Криостат растворения BlueFors;



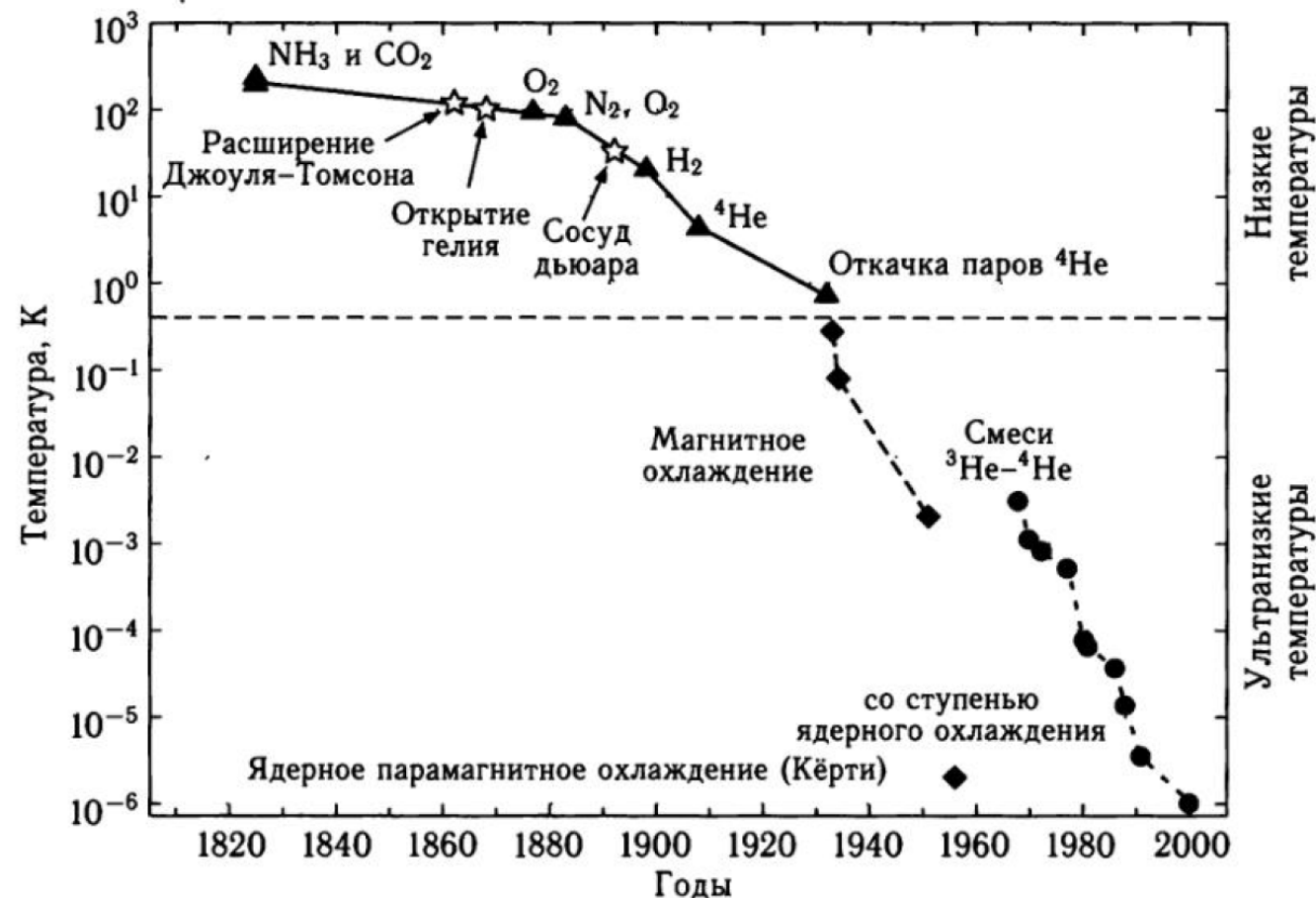
Борисов Андрей (АШ по физике ВШЭ)

Москва, 2024

МФТИ | ЦВСиКМ им. Гинзбурга ФИАН

Введение

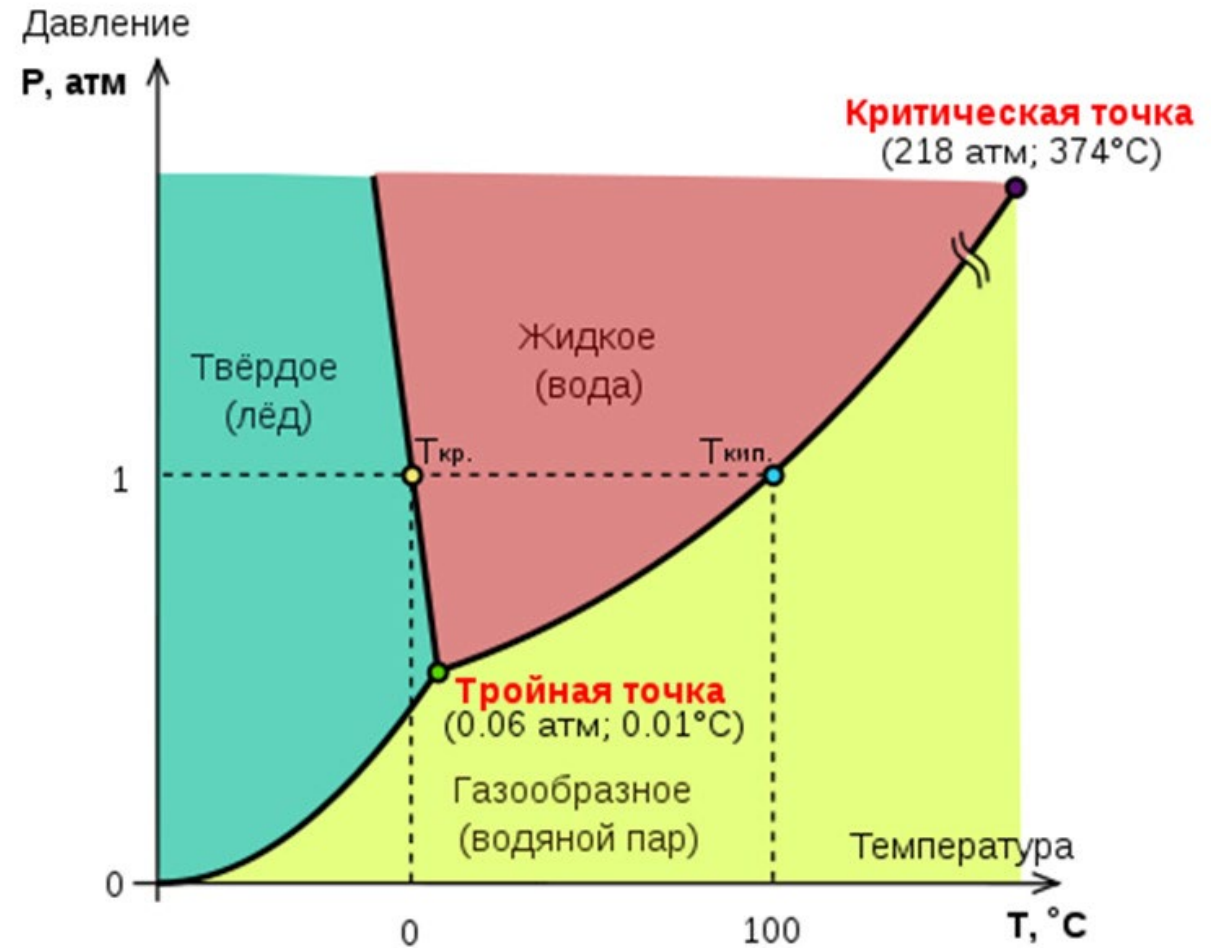
- **Низкие температуры** – до 4.2 К (жидкий He-4);
- **Сверхнизкие температуры** – ниже 4.2 К;
- **Дюар (сосуд Дьюара)** – двустенный сосуд для хранения криогенных жидкостей;
- **He-4 / He-3** – изотопы гелия с 2 и 1 протоном соответственно;
- **Криостат** – установка непрерывного поддержания низкой (сверхнизкой) температуры;
- **Используется температурная шкала Кельвина**



Криогенные жидкости (фазовая диаграмма)

Фазовая диаграмма – графическое изображение условий (температуры, давления, химического состава и др.), при которых в равновесной термодинамической системе, состоящей из одного или нескольких заданных веществ (независимых компонентов системы), существуют однородные состояния вещества (фазы) с различающимися физико-химическими свойствами.

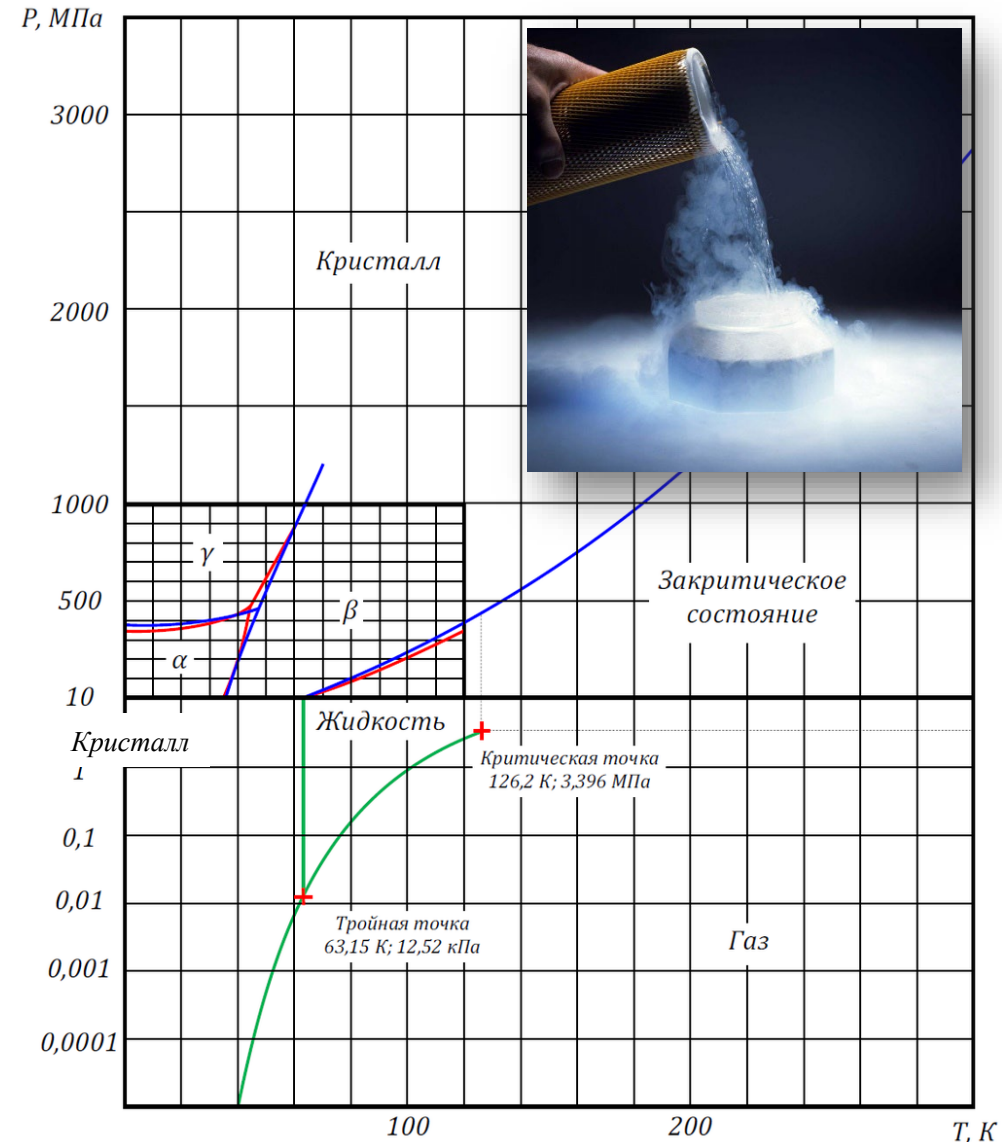
Само понятие фаз как отличных друг от друга состояний однородного (!) вещества требует наличие на фазовой диаграмме точек, в которых вещество может существовать в нескольких вазах одновременно. Совокупность таких точек образует линию (поверхность раздела фаз).



Криогенные жидкости (Азот)

Азот – двухатомный газ (атомный номер 7, атомная масса 14). Химически весьма инертен.

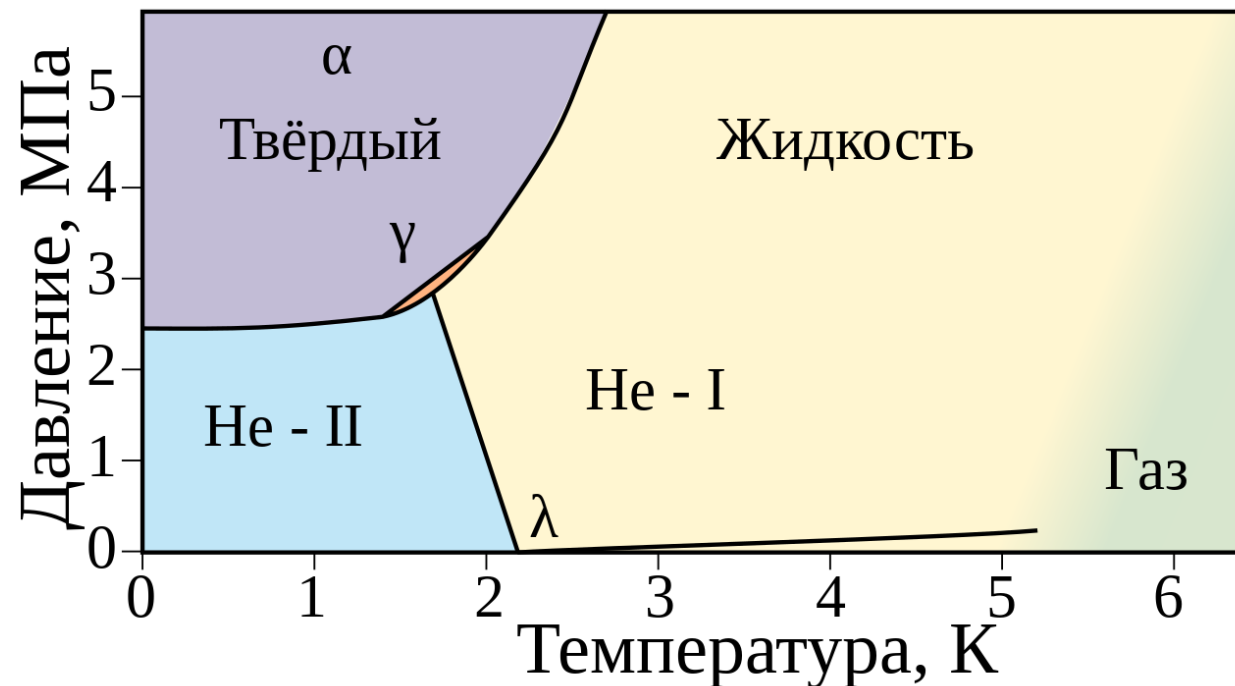
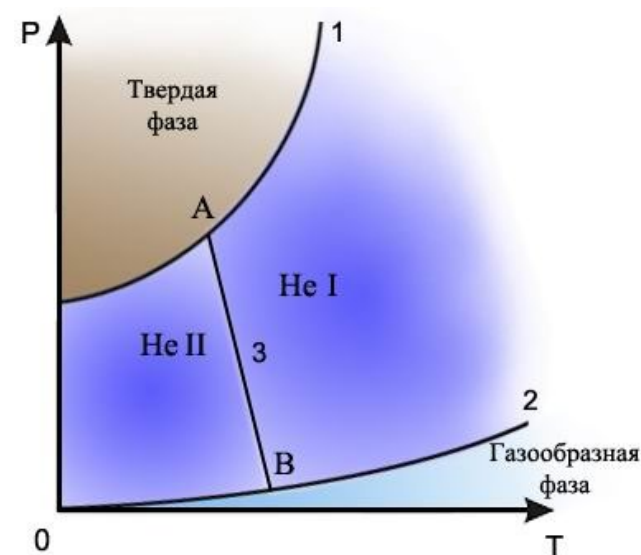
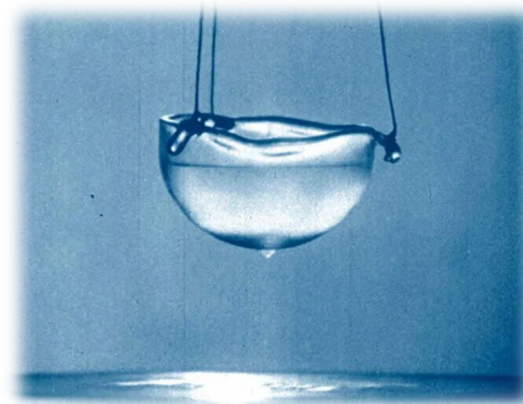
- **Легко доступен** – 75% земной атмосферы;
- Относительно **инертный** и **физиологически безвредный**;
- Высокая теплота испарения (**5,6 кДж/моль**);
- (кислород – 3,4 кДж/моль / водород – 0,9 кДж/моль)
- Температура ожижения (при атм. давлении): **77.4 К**;
- Бесцветная жидкость, быстроиспаряющаяся при соприкосновении с предметами комнатной температуры;
- Требуется соблюдения мер предосторожности, чтобы избежать **«ожогов»** и **кислородного голодания** при разливании.



Криогенные жидкости (He-4)

Гелий – одноатомный газ (атомный номер 2, атомная масса 4). Химически абсолютно инертен.

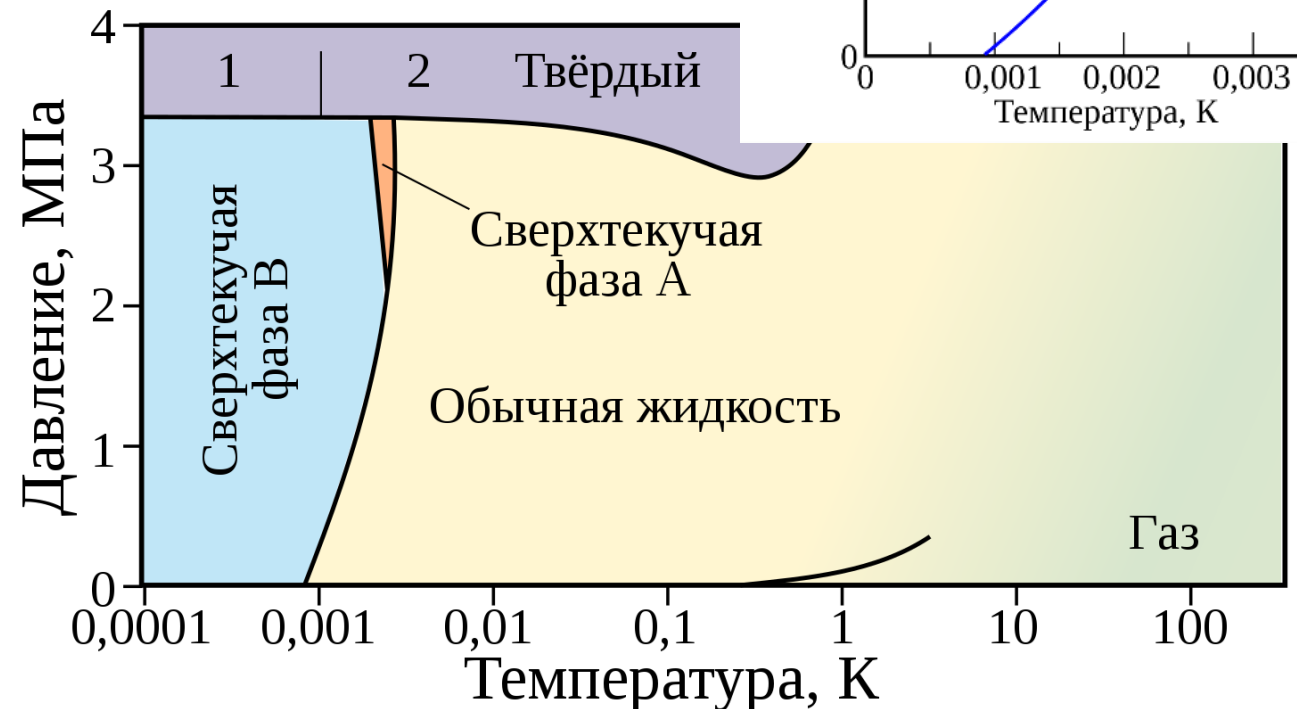
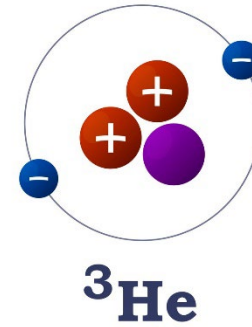
- Попутный газ при добыче природного газа;
- **Инертный и безвредный;**
- Температура ожигения (при атм. давлении): **4.2 К** – самая низкая из всех веществ;
- Бесцветная жидкость, чрезвычайно быстро испаряющаяся при соприкосновении с предметами комнатной температуры;
- Не затвердевает при атмосферном давлении (твёрдая фаза существует после 25 атм.)



Криогенные жидкости (He-3)

Гелий-3 – одноатомный газ (атомный номер 2, атомная масса 3). Химически абсолютно инертен. Чрезвычайный редкий и дорогой.

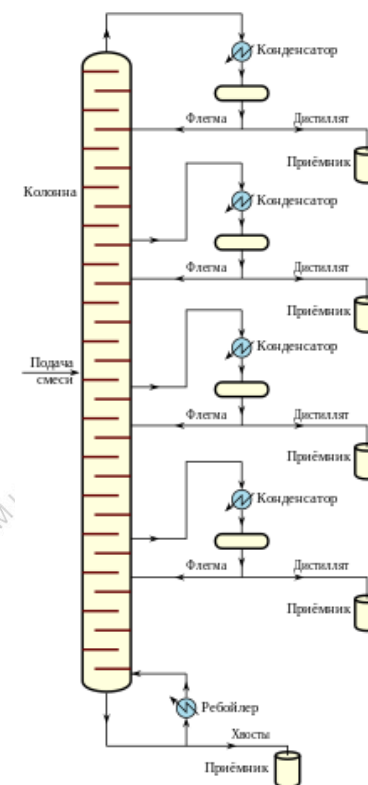
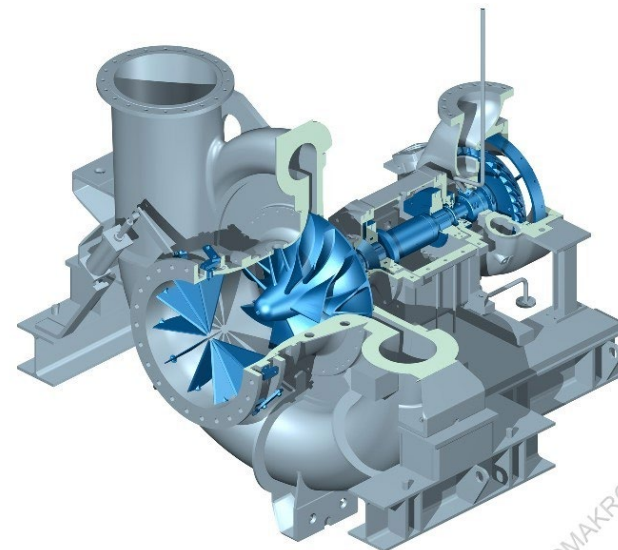
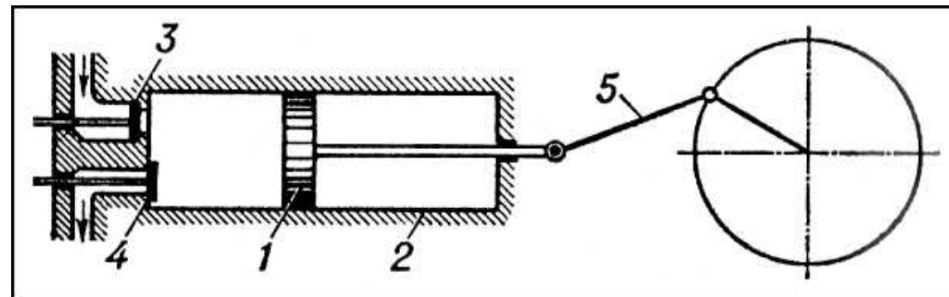
- Создаётся при распаде искусственно полученного трития. **Чрезвычайно дорогой**;
- Температура ожидения (при атм. давлении): **3.2 К**;
- Не затвердевает при атмосферном давлении (твёрдая фаза существует после 34 атм.);
- Используется в основном из-за своих уникальных особенностей (смесь жидких гелия-3 и гелия-4).



Ожижение азота

Схема криогенного охлаждения газа:

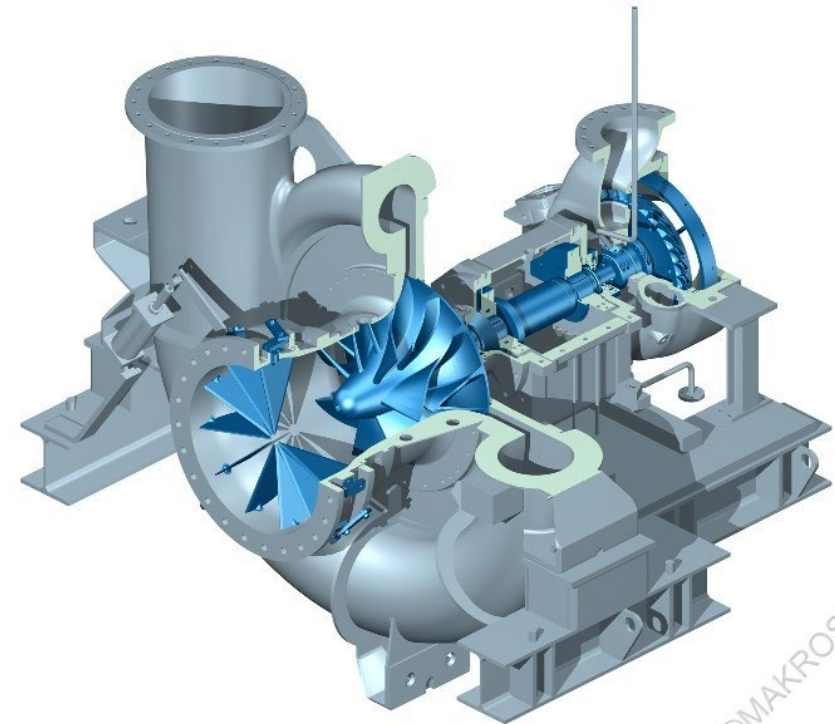
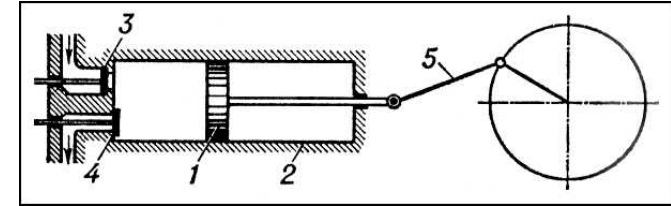
- 1) Изотермическое сжатие;
- 2) Адиабатическое расширение.
- 3) Эффект Джоуля-Томсона
- 4) Ректификационное разделение



Детандер. Турбодетандер

Поршневой детандер (от франц. *détendre* – ослаблять) – машина объёмного периодического действия, в которой потенциальная энергия сжатого газа преобразуется во внешнюю работу при расширении отдельных порций газа, перемещающих поршень.

Турбодетандер – устройство непрерывного действия, переводящее внутреннюю энергию газа в кинетическую энергию вращающегося ротора турбины. Позволяет ожижать воздух без предварительного нагнетания до 200 атм. (как того требуют поршневые детандеры).



©MAKROSISTEM LLC

<https://studfile.net/preview/9500839/page:7/>
<https://habr.com/ru/company/ruvds/blog/555394/>

Ректификация

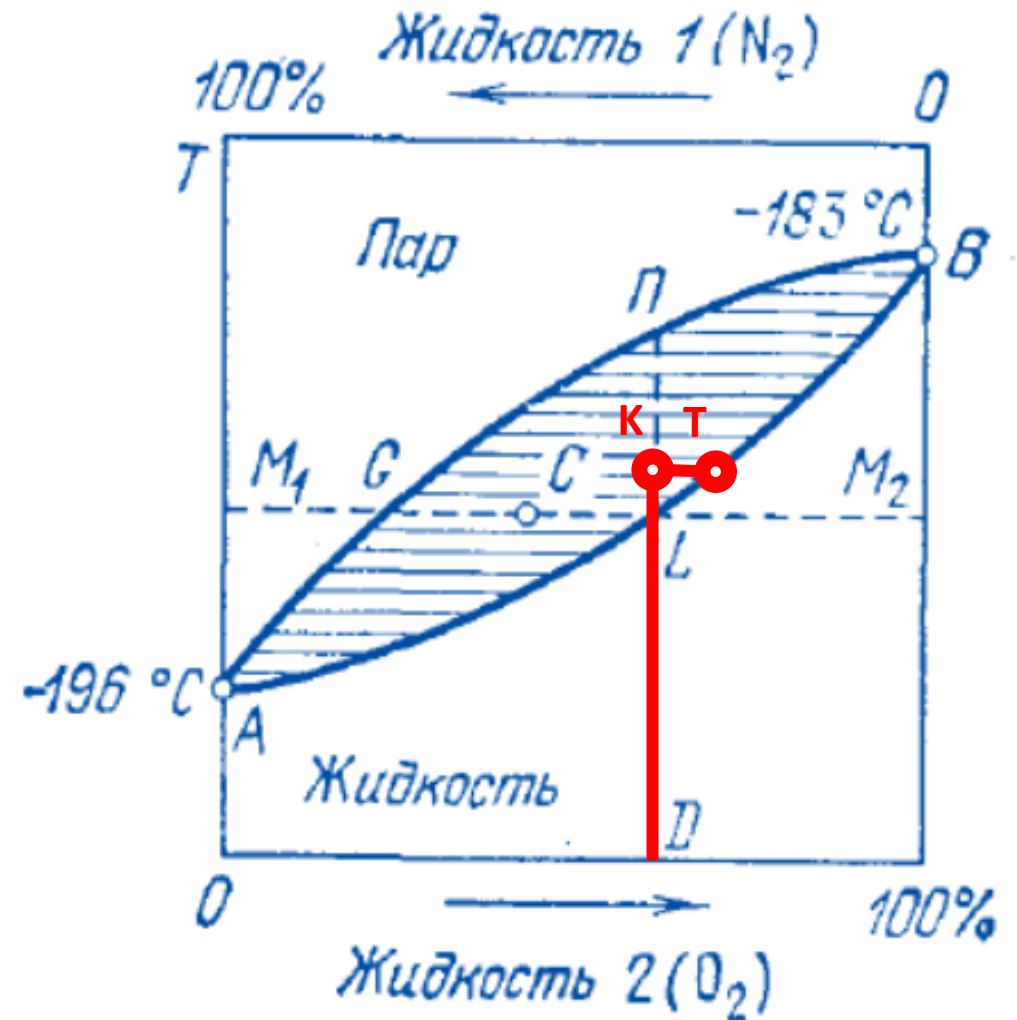
Рассмотрим смесь двух газов (кислород и азот). На картинке изображена фазовая диаграмма смеси в осях температуры и доли кислорода при постоянном атмосферном давлении. Форма «сигары» характерна для большинства двухкомпонентных смесей.

Ниже «сигары» равновесная жидкость, выше – равновесный газ, штрихованная область – обе фазы.

Рассмотрим точку **С**: кипящая жидкость с паром; отношение масс компонентов:

$$\frac{m_{O_2}}{m_{N_2}} = \frac{M_1 C}{M_2 C}; \quad \frac{m^g}{m^l} = \frac{LC}{GC}.$$

Отдельно жидкость и пар при этом находятся в состояниях **L** и **G** соответственно.



Эффект Джоуля-Томсона

Адиабатическое дросселирование

При поддержании давления слева и справа постоянным процесс также оказывается **изоэнтальпийным** ($I = U + PV = \text{const}$).

При переходе через **дрозсель** некоторого количества газа (объёма V_1), для него выполняется:

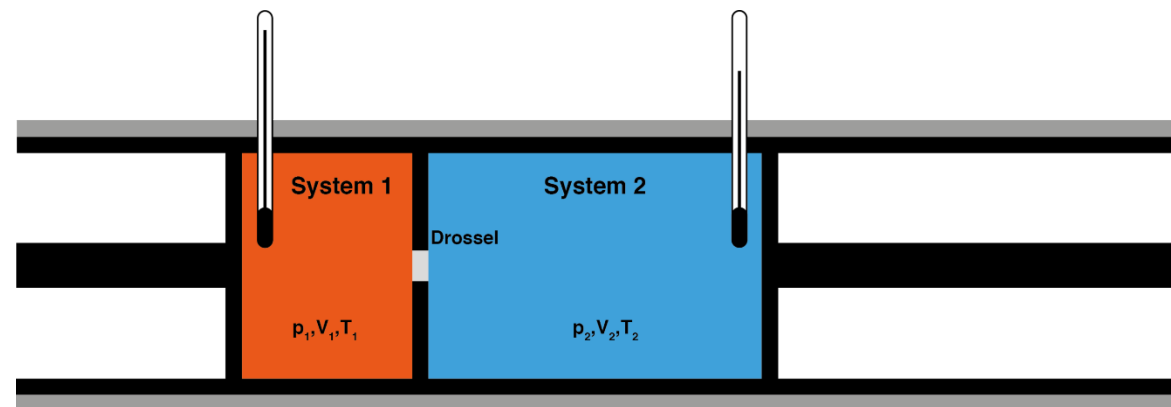
$$\Delta Q = \Delta U + A = (U_2 - U_1) + P_2V_2 - P_1V_1 = 0$$

$$I_2 = U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1 = I_1$$

Заметим, что

$$dI = (dU + PdV) + VdP = \delta Q + VdP = TdS + VdP.$$

$$\text{Тогда } \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V.$$



Эффект Джоуля-Томсона

Термодинамический потенциал Гиббса

$$\Phi = U - TS + PV;$$
$$d\Phi = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

Перегруппируем слагаемые

$$d\Phi = (dU + PdV - TdS) - SdT + VdP$$
$$d\Phi = VdP - SdT \Rightarrow \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -S; \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T = V$$

$\Rightarrow$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

$$dI = \delta Q + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P = C_P$$

$$I = I(P, T)$$

Пренебрегая высшими порядками, запишем для малых изменений температуры и давления:

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T \Delta P + \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P \Delta T = 0$$

Т.о., получается

$$\mu_{JT} = \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}$$

Каков коэффициент Джоуля-Томсона для идеального газа?

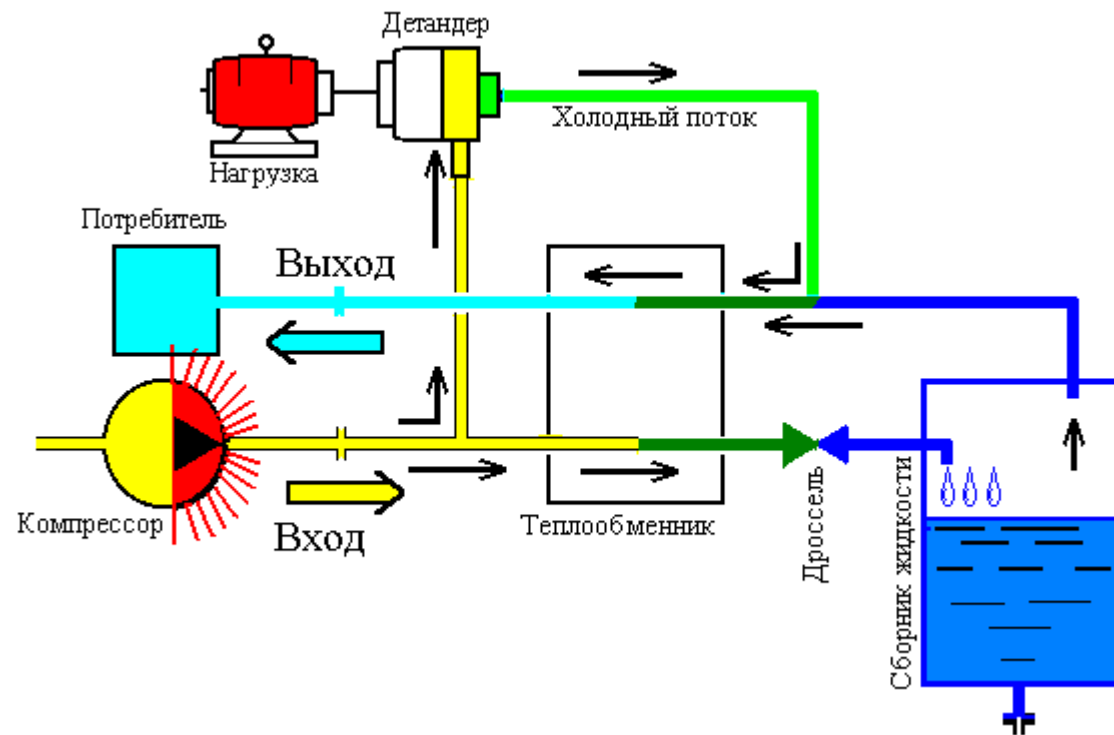
Ожижение гелия

Для ожижения гелия упомянутых при обсуждении азота методов недостаточно.

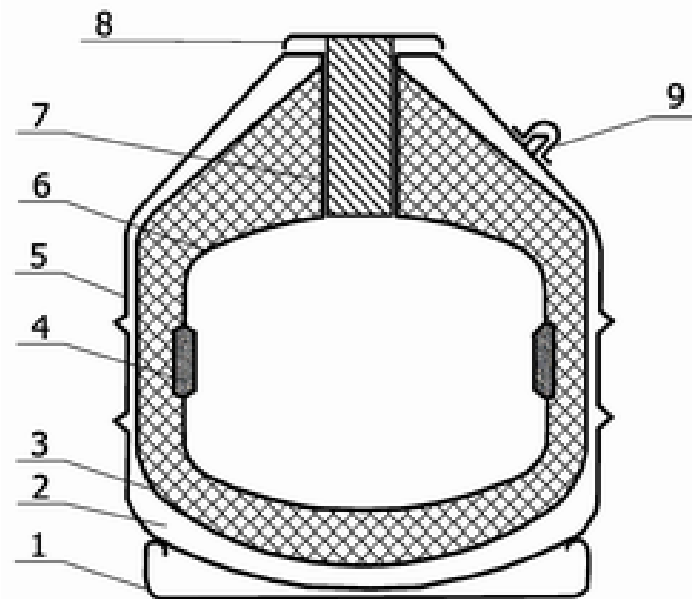
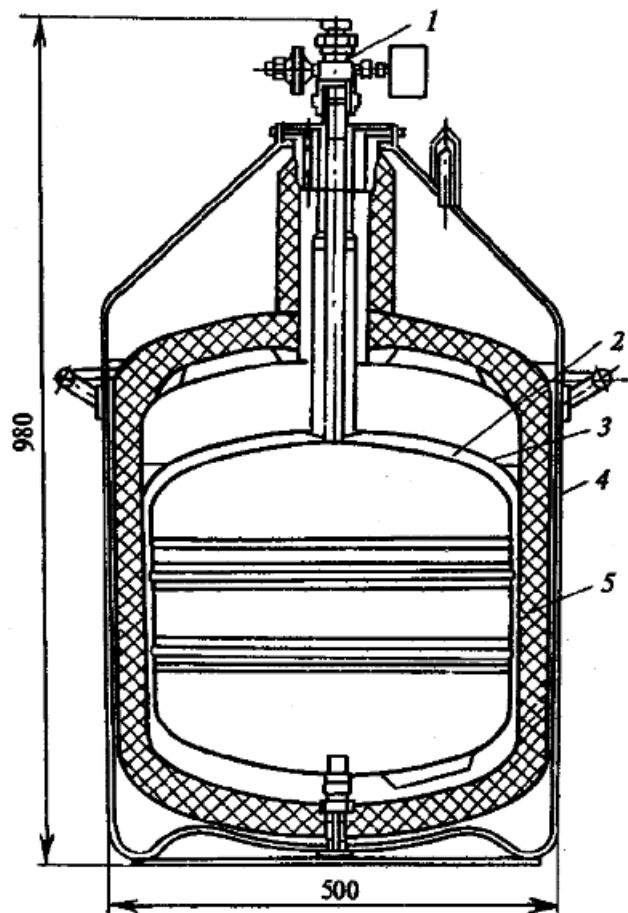
Однако эффект Джоуля-Томсона позволяет достигать необходимой температуры (4.2 К). Однако предварительно необходимо достичь температуры ниже инверсионной (40 К).

Использование нескольких методик последовательно:

- 1) Охлаждение жидким азотом;
- 2) Турбодетандер;
- 3) Дросселирование.



Транспортные дюары



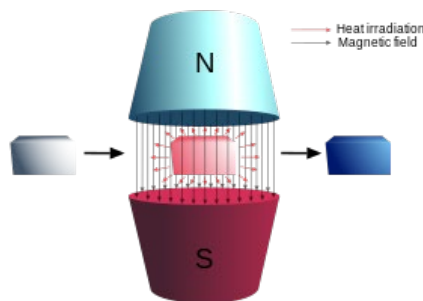
Методы охлаждения до низких и сверхнизких температур

Термостатические:

- Жидкостный криостат
- Безжидкостный криостат
 - PulseTube
 - Криостат растворения
 - Дросселирование

Одношаговые:

- Ядерное размагничивание
- Эффект Померанчука



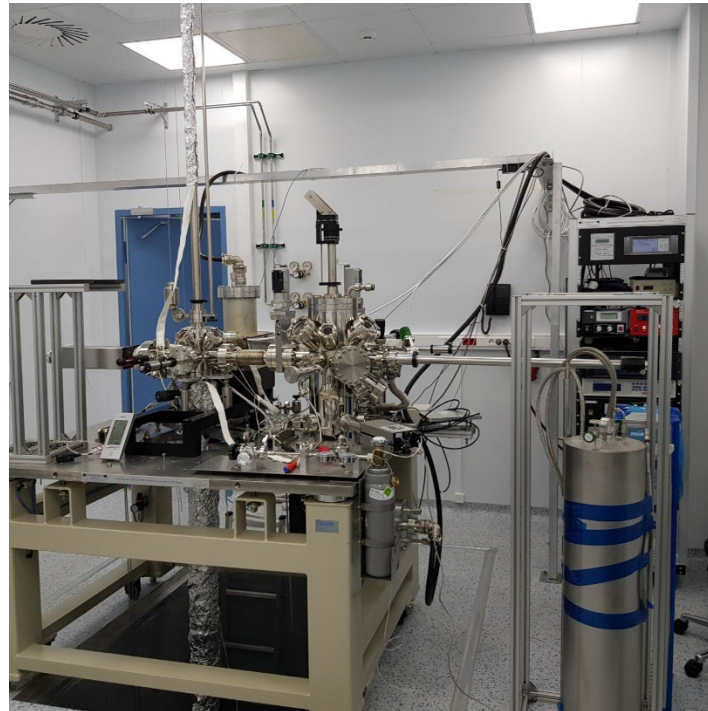
Твёрдый
Жидкий

Жидкостные криостаты

Жидкостный криостат – установка для длительного поддержания низкой (сверхнизкой) температуры в камере, требующая постоянного притока криогенной жидкости (азота, гелия) извне. Установки требуют хорошо рассчитанную программу измерений для оптимального использования хладагента, количество которого обычно ограничено.



Система 21 Т



CTM Unisoku-1300



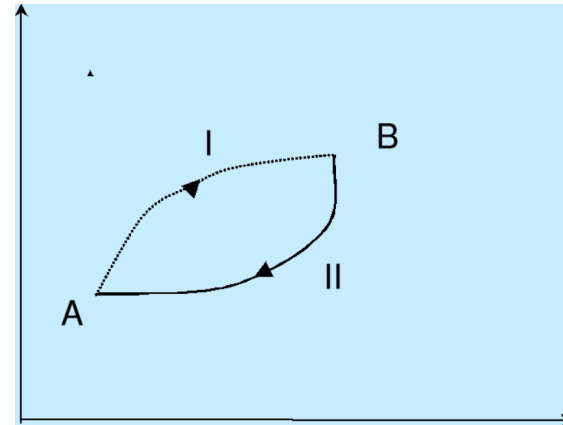
Quantum Design MPMS

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

1. Рассмотрим круговой процесс AIBIA: BIA (AIB) – обратимый процесс. Запишем неравенство Клаузиуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{AIB} \frac{\delta Q}{T} + \int_{BIA} \frac{\delta Q}{T} \leq 0; \quad S_B - S_A = \Delta S = - \int_{BIA} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\int_{AIB} \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S$$



2. Для термодинамического потенциала Гиббса:

$$d\Phi = d(U + PV - TS) = (dU + PdV) - \boxed{TdS + VdP} - SdT$$

3. Для системы **при постоянных давлении и температуре**:

$$d\Phi = dU + PdV - TdS = T \left(\frac{\delta Q}{T} - dS \right) \leq 0,$$

т.е. если система **НЕ** находится в ТД равновесии, и с ней что-то происходит (необратимо), то потенциал Гиббса убывает и достигает минимума в точке ТД равновесия.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

1. Представим двухфазную систему. Вещество может переходить из одной фазы в другую;
2. На диаграмме P-T существует линия, каждая точка которой – равновесное состояние двух фаз;
3. Пусть φ_1, φ_2 – удельные потенциалы Гиббса для двух разных фаз массами m_1, m_2 .

Пусть $\varphi_1 < \varphi_2 \Rightarrow m_2 \nearrow \Rightarrow \Phi \nearrow$

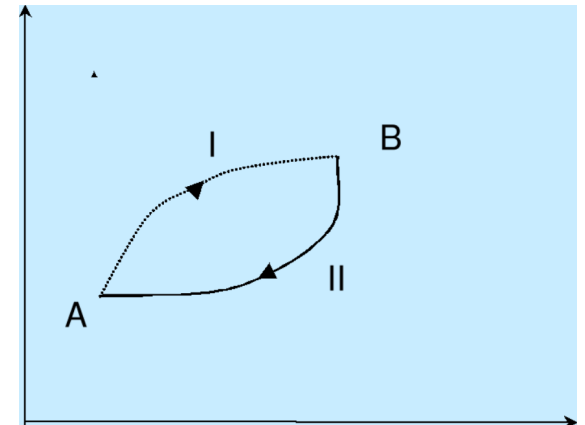
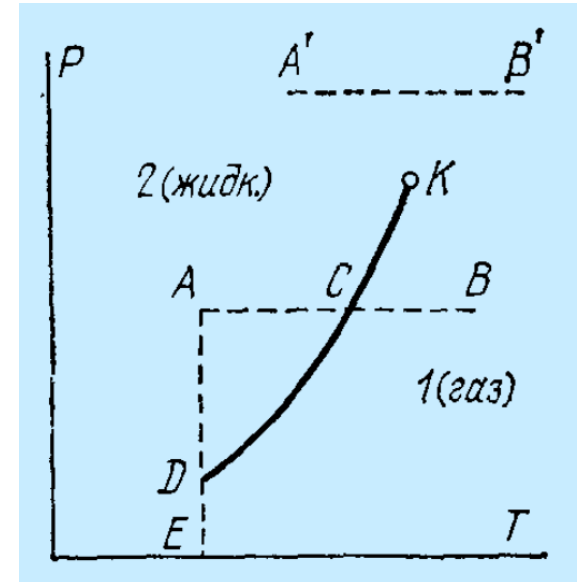
$\varphi_1 = \varphi_2$

4. Начнём (обратимо: $d\Phi = (dU + PdV - TdS) + VdP - SdT$) двигаться вдоль линии равновесия. Потенциалы должны оставаться равными:

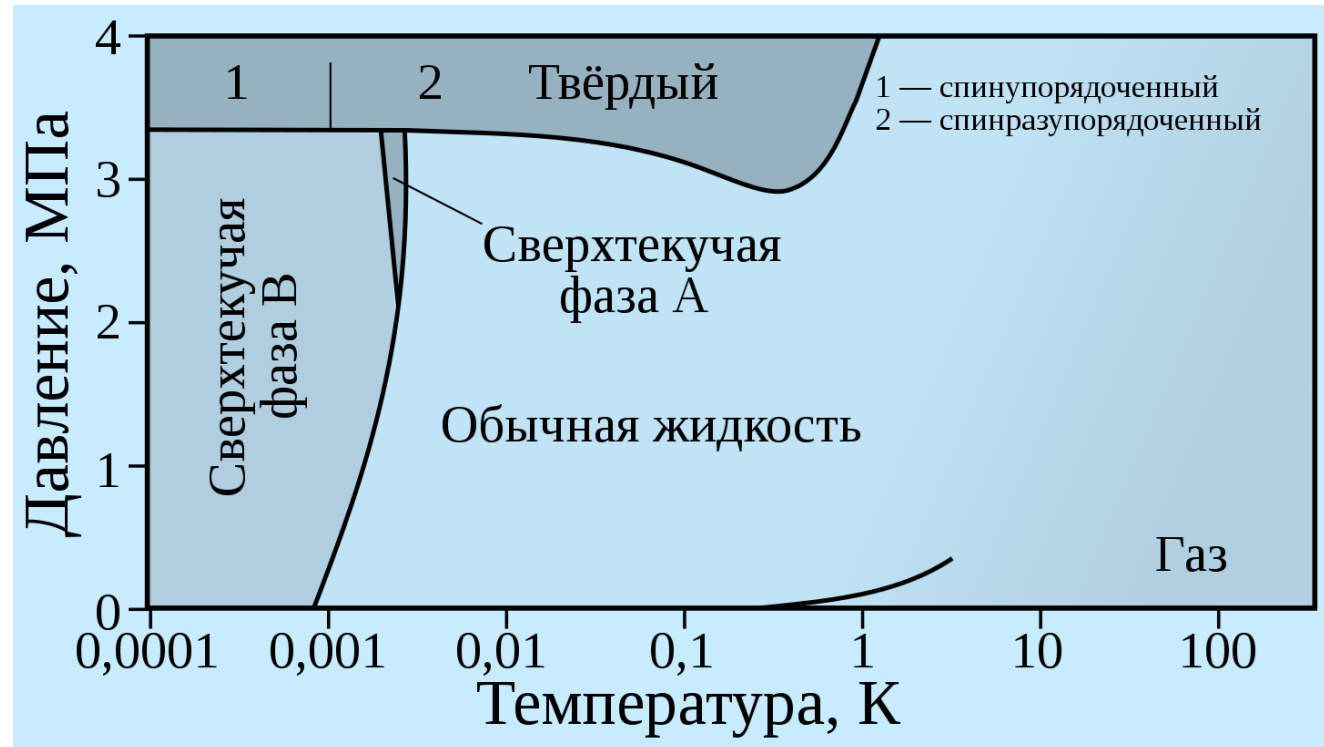
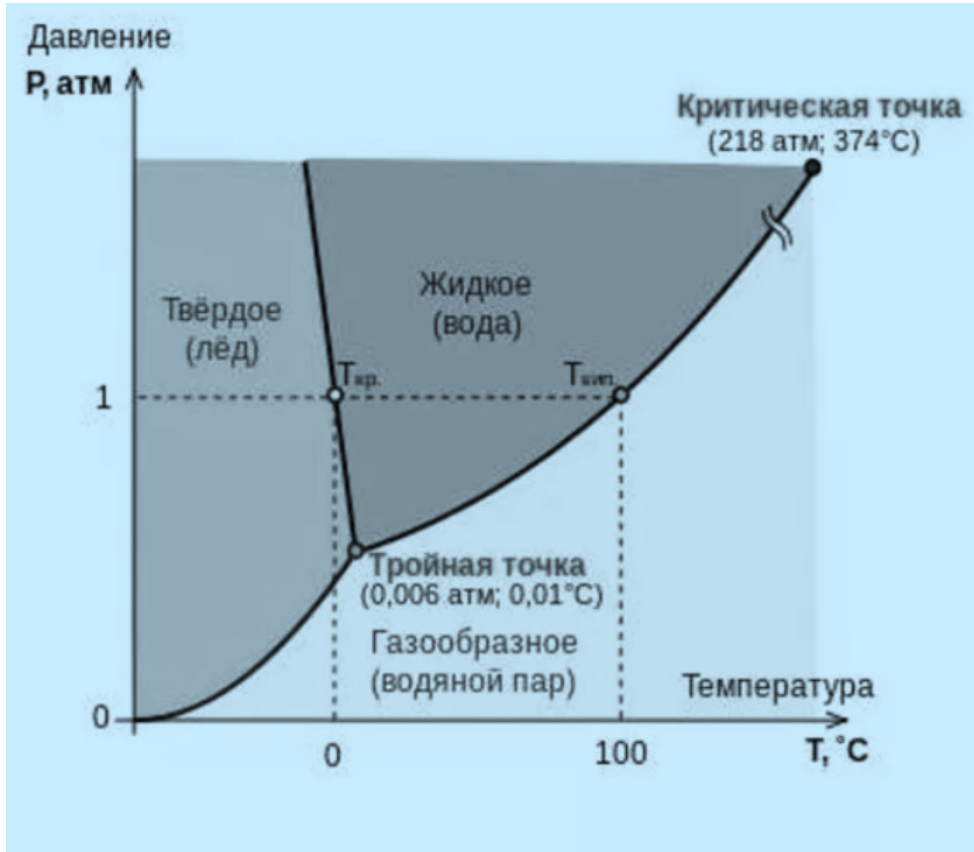
$$d\varphi_1 = d\varphi_2 \Rightarrow v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

$$= \frac{q}{T(v_2 - v_1)}$$

$$dS = dm(s_2 - s_1); \quad \delta Q = TdS = dm(s_2 - s_1)T = dm q$$



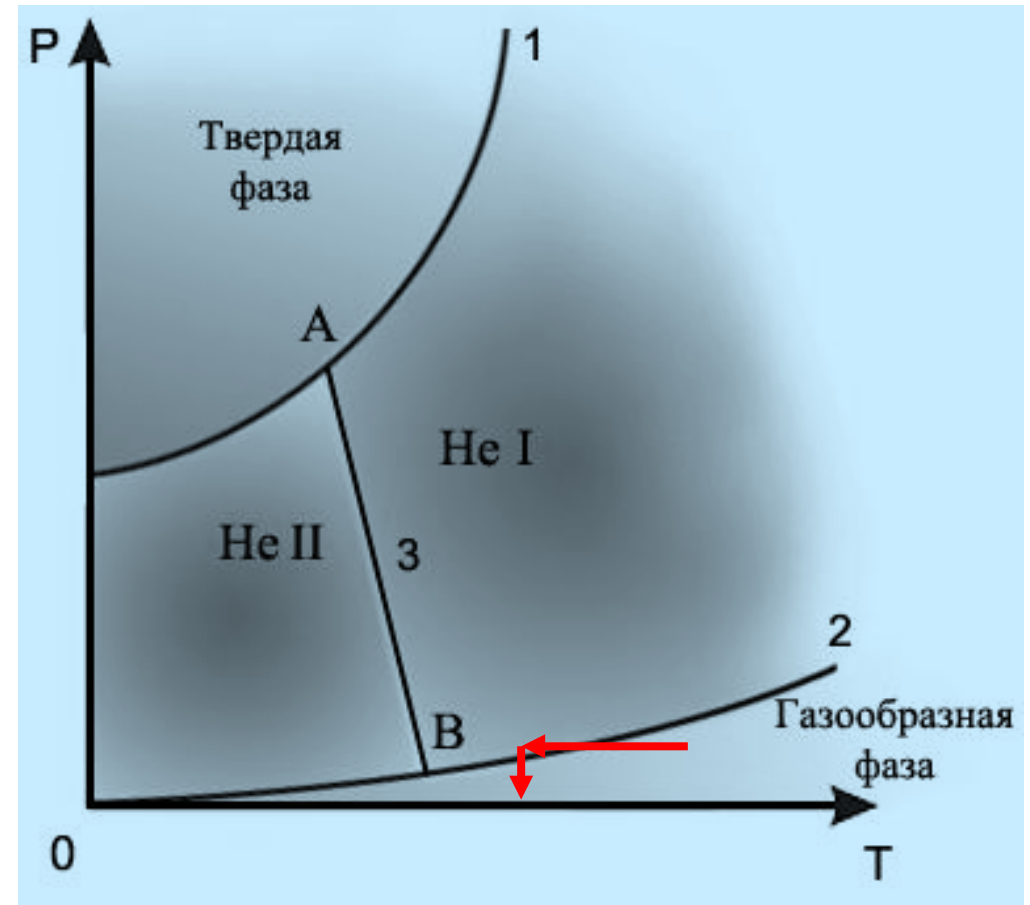
Уравнение Клапейрона-Клаузиуса



Охлаждение ниже 4.2 К

1. Представим себе кипящий He-4 – равновесную смесь газа и жидкости;
2. В закрытом пространстве давление может превысить равновесное. Тогда начнёт расти и температура;
3. Будем поддерживать постоянное регулируемое давление в системе (например, прижмём подвижным поршнем);
4. При понижении давления система начнёт активней испаряться – температура начнёт понижаться;
5. В реальности, конечно, используют откачку насосом;
6. С понижением T давление нас. паров снижается. Эффективность откачки падает.

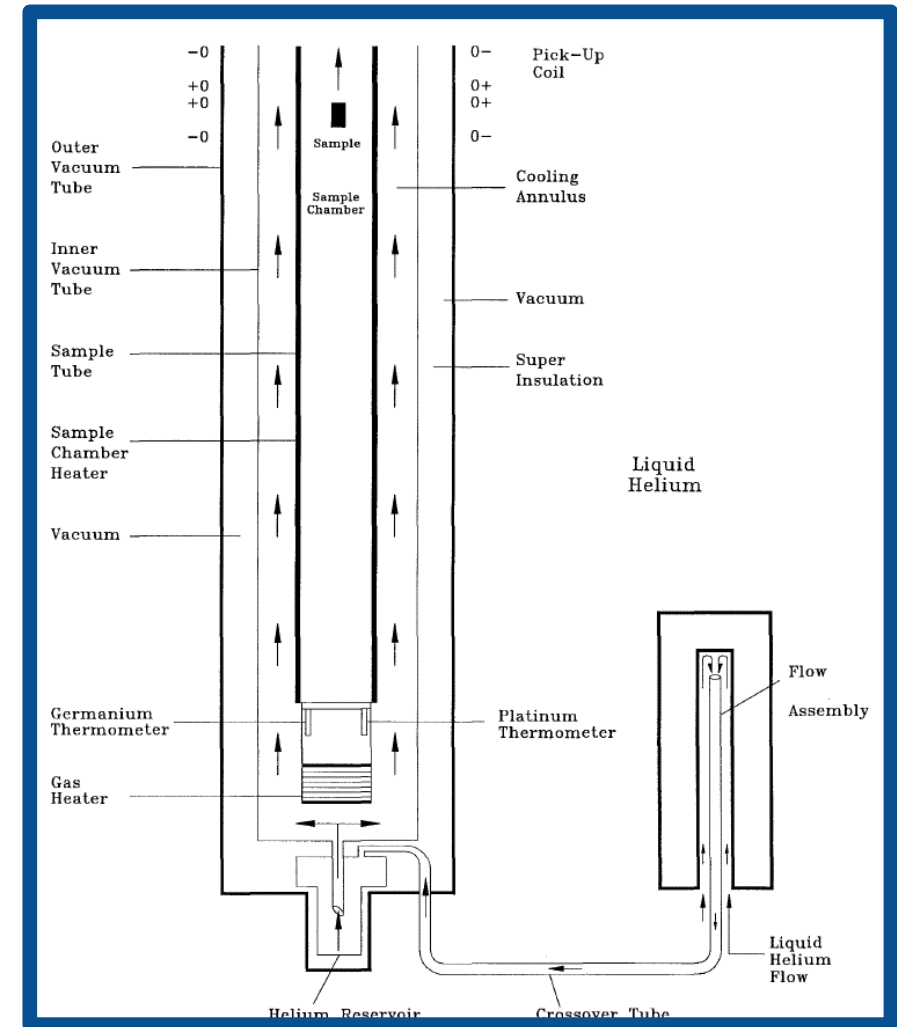
$$\left(-\frac{dQ}{dt}\right) = L \frac{dm}{dt} = L n m_M \frac{dV}{dt} \sim p L \leq P_{\text{прит}}$$



Устройство жидкостного криостата < 4.2 K

Температурный режим: 2 – 400 K

1. Helium Reservoir – гелиевая ванна на дне криостата. Сама система погружена в жидкий He-4;
2. В центральной камере находится образец в атмосфере гелия при низком давлении (тепловой контакт);
3. Следующий слой – поток испарённого гелия из ванны с контролируемой температурой:
 - Выше точки кипения (4.2 K) – подогрев газа;
 - Ниже точки кипения – регулировка давления.
4. Ванна и трубка с потоком газа окружены вакуумной изоляцией;
5. Внизу расположены термометры (резистивные).



Quantum Design MPMS

На дом

Задача 1: Охлаждение азота N_2 за один цикл при сжатии до 6 атмосфер и расширении обратно до 1 атмосферы. Какая будет температура газа после одного цикла?

Задача 2: Найти критическая температура газа Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Задача 3: Вычислить удельную теплоту парообразования жидкого азота при $T = 77$ К. Учесть, что удельный объём жидкости много меньше такового для газа, а так же данные из таблицы:

t, °C	P, мм. рт. ст.
-196	833
-196	741
-197	657