

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

МАГНИТНАЯ МАШИНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
СВЕРХНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Р. А. Ченцов

Хотя принцип магнитного охлаждения известен с 1925 г., когда он был предложен Дебаем¹, и хотя этот метод нашел широкое практическое применение², лишь в самое последнее время удалось создать магнитную холодильную машину непрерывного (циклического) действия. Эта машина, позволяющая получать и использовать для целей экспериментирования температуры ниже 1°K (до $0,25^\circ\text{K}$), основана на использовании больших тепловых эффектов, сопровождающих намагничивание и размагничивание некоторых парамагнитных солей при низких температурах. Чтобы понять, как работает машина, лучше всего обратиться к диаграмме $T-S$ подобной парамагнитной соли (рис. 1; здесь S — энтропия соли, T — абсолютная температура). Две зависимости $S(T)$, изображенные на рисунке, соответствуют двум случаям: когда соль помещена в постоянное магнитное поле $H = H_1$ (нижняя кривая) и когда поле равно нулю (верх-

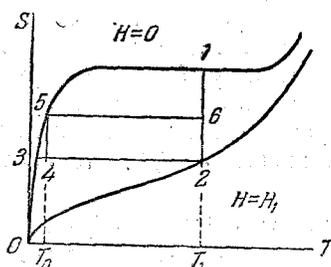


Рис. 1.

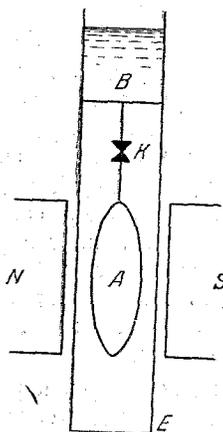


Рис. 2.

няя кривая). При $T = 0$ обе кривые сходятся, и энтропия обращается в нуль в согласии с третьим законом термодинамики.

Сначала рассмотрим, что происходит при однократном намагничивании и размагничивании соли. Подобный процесс осуществляется в установке, очень схематически изображенной на рис. 2. Образец соли A (например, железо-аммониевые или хромокалиевые квасцы, взятые в виде спрессованного порошка либо кристалла) помещается внутри вакуумной рубашки E . За счет теплопроводности материалов, находящихся между A и ванной жидкого гелия B (этот тепловой контакт условно обозначен K), соль поддерживается при температуре этой ванны $T_1 \sim 1^\circ\text{K}$. Через обмотку электромагнита $N-S$ пропускается ток, возбуждающий в пространстве, где помещена соль, магнитное поле. На диаграмме (рис. 1) это соответствует переходу с верхней кривой $S(T)$ на нижнюю. Если тепловой контакт между солью A и ванной

является достаточно хорошим, переход происходит изотермически, по прямой $1 \rightarrow 2$. Энтропия соли при этом уменьшается на величину $\Delta S_1 = S(1) - S(2)$, что согласно термодинамическому равенству $\Delta Q_1 = T \Delta S$ означает, что соль отдает ванне некоторое количество тепла $\Delta Q_1 = T_1 \Delta S_1$; иными словами, намагничивание соли происходит с выделением тепла.

Физический механизм уменьшения энтропии при намагничивании соли (и, следовательно, соответствующего калорического эффекта) легко понять, если вспомнить, что энтропия какой-либо системы является мерой существующего в системе молекулярного «беспорядка». Наложение достаточно сильного магнитного поля (~ 10 килоэрстед) приводит к переходу парамагнитных ионов, ответственных за парамагнетизм соли, из различных состояний, в отсутствие внешнего поля равноценных, в одно состояние, соответствующее ориентации магнитных моментов всех ионов вдоль поля. Очевидно, что это изменение приводит к «увеличению порядка» в соли, т. е. к падению ее энтропии. В реальном приборе вследствие не бесконечной теплопроводности теплового контакта соли с ванной, температура соли при наложении поля несколько повышается и при переходе на кривую $S(T)|_{H=H_1}$ конфигурационная точка на рис. 1 не идет строго по линии $1 \rightarrow 2$, а несколько отклоняется вправо. Для того чтобы соль охладилась до исходной температуры T_1 (точка 2), приходится после намагничивания выждать некоторое время ($\sim 5-10$ мин.), пока теплота намагничивания не будет отведена в гелиевую ванну.

Перед тем как произвести адиабатическое размагничивание, необходимо создать для соли условия адиабатичности (полной тепловой изоляции). Это достигается применением в подобных установках «тепловой ключа» K_1 , тепловое сопротивление которого должно по произволу экспериментатора меняться в широких пределах. Тепловой ключ «размыкают» и затем магнитное поле медленно уменьшают до нуля. Так как размагничивание происходит в адиабатических условиях, при этом $\Delta Q = T \Delta S = 0$, энтропия в процессе перехода сохраняет постоянное значение, а сам переход изображается на диаграмме рис. 1 прямой $2 \rightarrow 3$. В действительности и здесь условия не являются вполне идеальными: между солью и ванной (через тепловой контакт, практически разрывающийся не до бесконечного сопротивления), а также внутри самой соли происходят необратимые процессы теплообмена и теплопроводности, приводящие к некоторому возрастанию энтропии соли, так что конечной точкой оказывается не 3, а другая точка на кривой $S(T)|_{H=0}$, лежащая несколько выше.

Из рассмотрения рис. 1 видно, что процесс адиабатического размагничивания сопровождается значительным понижением температуры — практически до десятых или сотых долей градуса абсолютной шкалы (рекордное понижение температуры — до $0,0012^\circ \text{K}$ — также было достигнуто подобным путем). Механизм этого эффекта уже ясен из изложенного выше: когда магнитное поле снимается, ориентирующее действие его на магнитные моменты ионов исчезает, и последние вновь получают свободу для распределения по нескольким состояниям. Это «увеличение беспорядка» выражается в заметном возрастании «магнитной» части энтропии соли. Поскольку, однако, энтропия всей соли при адиабатическом размагничивании не меняется, это возрастание должно быть равно по величине падению другой части энтропии, а именно энтропии, связанной с тепловыми колебаниями кристаллической решетки атомов, образующих соль. А это означает, что уменьшается интенсивность тепловых колебаний решетки, температура которой, следовательно, понижается.

Для того чтобы температурный эффект адиабатического размагничивания был значительным и приводил к получению «сверхнизких» температур, диаграмма, изображенная на рис. 1, должна, очевидно, характеризоваться существенным «расхождением» верхней и нижней кривых $S(T)$ в области темпера-

тур $\sim 1^\circ \text{K}$ и ниже. Именно поэтому для магнитного охлаждения приходится применять «магнитно-разбавленные» соли, в которых ионы, обладающие магнитными моментами, находятся в значительном удалении друг от друга. Например, в железо-аммониевых квасцах $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ один парамагнитный ион Fe^{3+} приходится на полсотни «немагнитных» атомов и атомных групп. Это приводит к тому, что при охлаждении соли даже до очень низких температур, когда тепловое движение атомов в значительной мере уже прекращается (горизонтальный участок на кривой $S(T)|_{H=0}$), энергия этого движения все же оказывается достаточной, чтобы преодолеть слабые силы магнитного взаимодействия ионов железа и равномерно распределить парамагнитные ионы по различным возможным состояниям (энтропия соли отлична от нуля). Лишь при понижении температуры до $T \sim 0,1^\circ \text{K}$ и ниже тепловая энергия становится меньше энергии взаимодействия ионов, и число занятых ионами состояний уменьшается (участок падения кривой $S(T)|_{H=0}$)*).

Тепловой эффект адиабатического размагничивания оказывается весьма значительным. Чтобы дать представление об этом эффекте, укажем, что, используя всего 1 г подобной парамагнитной соли, можно было бы охладить от $T \sim 1^\circ \text{K}$ до сверхнизких температур несколько килограммов диамагнитного вещества. Однако в описанном варианте однократного размагничивания метод обладает существенным принципиальным недостатком: сразу же после размагничивания благодаря практически неустраняемым эффектам паразитного теплоподвода, а также выделению мощности, связанному с проводимыми измерениями, соль начинает отогреваться. В результате все измерения приходится делать «на ходу», когда температура меняется, т. е. в заведомо неравновесных условиях. Хотя практически благодаря большой теплоемкости C размагниченной парамагнитной соли (обязанной большой крутизне кривой температурной зависимости энтропии, связанной с C отношением прямой пропорциональности $C = T \frac{dS}{dT}$) весь период отогрева занимает десятки минут или даже часы, уже сравнительно давно³ возникла мысль создать при сверхнизких температурах условия термостатирования, построив установку для адиабатического размагничивания, работающую непрерывным образом (циклически).

Принцип работы такой машины можно уяснить, обратившись к рассмотрению рис. 1 и рис. 3. Прежнее устройство дополняется «резервуаром холода» R , который используется как термостатирующая среда для проведения различных измерений с веществами, приведенными с R в хороший тепловой контакт. Рубашка E окружена ванной жидкого гелия; гелиевый дьюар в свою очередь погружен в дьюар с жидким H_2 или жидким воздухом (на рисунке не показан). A и R соединены между собой вторым «тепловым ключом» K_2 . При $T = T_1 \sim 1^\circ \text{K}$ соль A изотермически — при «открытом» ключе K_1 — намагничивается (линия $1 \rightarrow 2$), затем ключ K_1 размыкается, и производится адиабатическое размагничивание. При этом, однако, поле не доводится до нуля; при некотором промежуточном значении поля, соответствующем температуре T_0 (точка 4 на рис. 1), открывается разомкнутый до этого ключ K_2 , и затем поле уменьшается до нуля при $T = T_0$ (отрезок $4 \rightarrow 5$). При этом соль A отнимает у резервуара R (первоначально также находившегося при $T = T_1$)

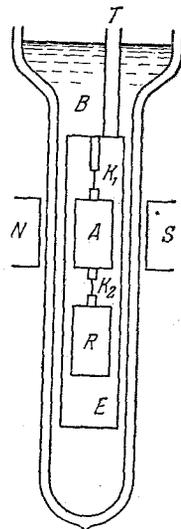


Рис. 3.

*) Картина изменения энтропии с понижением температуры изложена здесь упрощенно. В действительности важную роль играют сложные эффекты взаимодействия магнитных ионов с электрическим полем кристаллической решетки, однако изложение этого вопроса завело бы нас слишком далеко.

тепло $Q_0 = T_0 \Delta S_0$, где $\Delta S_0 = S(5) - S(4)$. После этого тепловой контакт K_2 размыкают, соль намагничивают адиабатически до точки 6 и затем — с открытым ключом K_1 — до максимального значения $H = H_1$ (6→2). Таким образом соль совершает термодинамически наиболее выгодный цикл — цикл Карно 2→4→5→6→2..., каждый раз отнимая у резервуара количество тепла Q_0 . Резервуар постепенно охлаждается до температуры T_0 и в дальнейшем сохраняет эту температуру (с небольшими «пилообразными» отклонениями от цикла к циклу). «Холод» Q_0 при этом идет на компенсацию тепла, получаемого резервуаром R (за цикл) через несовершенную тепловую изоляцию, а также тепла, выделяемого при измерениях.

При практической разработке подобной схемы центр тяжести пришелся на проблему переменных тепловых контактов — «ключей» K_1, K_2 . Совершенно очевидно, что эти контакты должны удовлетворять весьма жестким требованиям. Так, ключ K_1 должен на участках 2→4 и 5→6 обеспечивать полную теплоизоляцию соли A от ванны, несмотря на то, что между ними существуют большие разности температур. Однако на участке 6→2 тот же ключ K_1 должен обладать большой теплопроводностью, обеспечивая отвод в ванну значительного тепла намагничивания соли $Q_1 = T_1 [S(6) - S(2)]$ при малой разности температур между солью и ванной. Такие же требования предъявляются и к ключу K_2 . При однократном размагничивании в качестве теплового ключа K обычно используют «теплообменный газ»: в вакуумную рубашку E вначале допускается небольшое количество газообразного гелия, который затем откачивается. Несмотря на то, что для вакуумирования E обычно используются мощные диффузионные насосы (откачка производится через специальную трубу T на рис. 3), эта операция занимает 10—15 минут. Громоздкость этого метода делает его мало пригодным для машины непрерывного действия. Вторым используемым иногда при однократном размагничивании способом является механический тепловой контакт: для замыкания ключа металлические детали, соединенные, например, с солью A и с ванной жидкого гелия, прижимаются друг к другу соответствующими поверхностями или пружинками, а при размыкании ключа — отжимаются. Однако такой ключ имеет серьезный недостаток: при каждом замыкании и (что более существенно) каждом размыкании на контакте за счет трения выделяется довольно большое количество паразитного тепла.

Практически наиболее удобным для создания циклической машины оказался третий способ⁴, основанный на сильной зависимости теплопроводности сверхпроводника (например, свинца) от величины магнитного поля, в которое он помещен. Достаточно сильное магнитное поле может, как известно, вывести сверхпроводник из состояния сверхпроводимости (при котором его электрическое сопротивление равно нулю) и перевести его в так называемое «нормальное» состояние, отличающееся конечной электропроводностью. Оказалось, что при таком переходе поведение теплопроводности в известном смысле противоположно поведению электропроводности: теплопроводность чистого свинца в сверхпроводящем состоянии меньше его теплопроводности в нормальном состоянии (при сверхнизких температурах) в десятки и сотни раз и достигает весьма малых значений $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ *вт/см·град*. Помещая свинцовую ленту или проволочку в достаточно сильное магнитное поле, создаваемое электромагнитом, можно «разрушить» сверхпроводимость свинца и «замкнуть» тепловой ключ. При выключении поля такой тепловой ключ размыкается.

В 1953—1954 гг. были опубликованы сообщения о первой осуществленной магнитной холодильной машине циклического действия, построенной Доунтом с сотрудниками⁵. Установка имела следующие параметры. Рабочее тело (парамагнитная соль) — 15 г железо-аммониевых квасцов в виде спрессованного порошка (для механического связывания, удержания воды и улучшения теплопроводности к соли примешивалось небольшое количество силиконовой замаз-

ки и мелко нарубленной медной проволоки). Магнитное поле, производящее работу намагничивания соли, создается электромагнитом, питаемым током до 75 а и дающим поле до 7000 эрстед. Тепловые ключи K_1 , K_2 изготовлены из свинца и управляются вспомогательными электромагнитами (на рис. 3 не показаны). Все магниты снабжены экранами из железа, уменьшающими рассеянное поле. Ванна жидкого гелия поддерживается при 1°K . «Резервуаром холода» R служили 15 г хромокалиевых квасцов, для повышения теплоемкости обычно находившиеся в поле напряженностью 3000 эрстед. Период циклов 2 минуты. Переключения производились автоматически от часового механизма.

Рабочие показатели установки следующие. Время охлаждения резервуара R до $0,3^\circ \text{K}$ — 40 минут (если поле убрано — менее 10 минут). Холодопроизводительность (в эргах на цикл) при $0,65^\circ \text{K}$ — $6,2 \cdot 10^{-4}$, при $0,55^\circ \text{K}$ — $4,2 \cdot 10^{-4}$, при $0,45^\circ \text{K}$ — $3,6 \cdot 10^{-4}$, при $0,35^\circ \text{K}$ — $2,0 \cdot 10^{-4}$. При еще более низких температурах холодопроизводительность начинает падать более быстро и при $0,26^\circ$ составляет $8,5 \cdot 10^{-5}$ эргов на цикл. Таким образом эта экспериментальная холодильная машина позволяла проводить исследования приблизительно при изотермических условиях при более низких температурах, чем это было возможно ранее (известно, что откачкой паров обычного жидкого гелия — He^4 — не удавалось понизить температуру ниже $0,7^\circ \text{K}$). При этом экспериментатор может выделять в части прибора, находящейся при сверхнизкой температуре, мощности, вполне достаточные для проведения большого числа электрических, магнитных и других измерений.

Наконец, недавно было опубликовано краткое сообщение⁶ о начавшемся серийном выпуске подобной магнитной холодильной машины фирмой Arthur D. Little, Inc. (Кембридж, США). В сообщении указано, что машина является техническим вариантом установки Доунта и сотрудников⁵. Можно полагать, что ее рабочие характеристики близки к приведенным выше. Вакуумная рубашка E (рис. 3) удлинена книзу, так что образовано «экспериментальное пространство» (диаметром $\sim 2,5 \text{ см}$, длиной $\sim 25 \text{ см}$), где можно располагать исследуемые материалы, находящиеся в тепловом контакте с «резервуаром холода». Все ее элементы (магниты, насосы, питание, криостат, управление и т. д.) удобно соединены в одном передвижном агрегате.

Создание машин непрерывного действия для получения сверхнизких температур является большим достижением криогенной техники. Несомненно, что эти машины будут развиваться и совершенствоваться и помогут в разрешении многих вопросов сверхпроводимости, сверхтекучести и других проблем физики очень низких температур.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, Ann. Phys. **81**, 1154 (1926).
2. Garrett, Magnetic Cooling. New York, 1954.
3. J. G. Dount, C. V. Heer, Phys. Rev. **76**, 985 (1949).
4. C. J. Gorter, Les phénomènes cryomagnétiques, Paris, 1948, стр. 76.
5. C. V. Heer, C. B. Barnes, J. G. Dount, Phys. Rev. **91**, 412 (1953); **93**, 362 (1954); Rev. Sci. Instr. **25**, 1088 (1954).
6. New ADL Magnetic Refrigerator, Rev. Sci. Instr. **26**, 793 (1955).