

## МАГНИТНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

Е. Амблер и Р. П. Хадсон\*)

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	445
2. Охлаждение методом адиабатического размагничивания . . . . .	447
3. Определение температур ниже $1^\circ\text{K}$ . . . . .	459
4. Свойства парамагнитных солей при температурах ниже $1^\circ\text{K}$ . . . . .	471
5. Теплоизоляция и тепловой контакт при температурах ниже $1^\circ\text{K}$ . . . . .	479
6. Эксперименты при температурах ниже $1^\circ\text{K}$ . . . . .	483
7. Дальнейшее развитие метода магнитного охлаждения . . . . .	491
8. Ориентирование ядер . . . . .	496
Цитированная литература . . . . .	499

## § 1. ВВЕДЕНИЕ

Область температур ниже  $1^\circ\text{K}$  представляет собой широкое и сравнительно новое поле физического исследования. В нее можно эффективно проникнуть только при помощи процесса «магнитного охлаждения». Около 30 лет назад, в 1926 г., Дебай<sup>1</sup> и Джиок<sup>2</sup> независимо друг от друга высказали мысль о том, что обратимые эффекты изменения температуры, наблюдающиеся при намагничивании некоторых парамагнитных солей, могут быть использованы для получения температур, лежащих намного ниже температур, которые можно получить при помощи жидкого гелия. Первые эксперименты, выполненные этим методом, были поставлены Джиоком и Мак-Дугаллом в 1933 г.<sup>3</sup> и с этого времени магнитное охлаждение стало обычной низкотемпературной методикой, используемой как для изучения свойств парамагнитных солей, применяемых в качестве холодильных агентов, так и для проведения опытов с другими веществами в этой новой области температур.

Ланжевен<sup>4</sup> первым показал, что изменения намагниченности парамагнитного вещества в общем случае должны сопровождаться обратимыми изменениями температуры. Теория Ланжевена была основана на предположении, что парамагнитная соль представляет собой совокупность невзаимодействующих магнитных диполей, направления которых в отсутствие магнитного поля распределены хаотически. При наложенном магнитном поле  $H$  энергия заданного диполя зависит от его ориентации относительно направления поля; возникающее статистическое равновесие зависит от температуры  $T$  в соответствии со статистикой Больцмана. Из этой теории следует, что магнитный момент  $M$  должен зависеть от отношения  $H/T$ ; для малых значений это приводит к закону Кюри, согласно которому парамагнитная восприимчивость единицы массы (т. е. магнитный момент единицы

\*) Лаборатория физики низких температур Национального Бюро стандартов США. Report on Progress in Physics, Phys. Soc. (London) 18, стр. 255—303 (1955). Перевод Р. А. Ченцова.

массы, деленный на  $H$ ) обратно пропорциональна абсолютной температуре\*).

Если пренебречь влиянием давления и объема, то можно написать выражение для энтальпии  $E$  в виде  $E=U-HM$ , где  $U$ —внутренняя энергия. Условие того, что  $dE=(T dS-M dH)$  есть полный дифференциал, имеет вид:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H = -\frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \quad (1)$$

где  $C_H=T(\partial S/\partial T)$ —теплоемкость в постоянном магнитном поле. Если  $(\partial M/\partial T)_H$  отрицательно, как в случае веществ, подчиняющихся закону Кюри, изоэнтропическое намагничивание будет сопровождаться нагреванием, а размагничивание—охлаждением.

С точки зрения термодинамики увеличение степени упорядоченности диполей, вызываемое магнитным полем, приводит к уменьшению потенциальной энергии. Поскольку внутренняя энергия, по определению идеального парамагнитного вещества, не зависит от относительной ориентации диполей, энергия намагничивания проявляется в виде тепла. Ланжевен показал, что при обычных температурах, когда  $\partial M/\partial T$  мало и теплоемкость велика, этот эффект должен быть мал.

Положение изменилось коренным образом, когда Вольтер и Камерлинг-Оннес<sup>5</sup> открыли, что некоторые парамагнитные соли, например сульфат гадолиния, ведут себя в соответствии с теорией Ланжевена даже при температуре жидкого гелия. Теперь могли быть выполнены условия для заметного магнито-калорического эффекта, а именно малая теплоемкость и высокие значения  $\partial M/\partial T$ . Осознание этого факта и привело Дебая и Джиока к предложению метода магнитного охлаждения.

В своем первом эксперименте Джиок и Мак-Дугалл использовали сульфат гадолиния и достигли температуры в  $0,53^\circ \text{K}$  при исходных  $3,4^\circ \text{K}$  и 8 килоэрстед, а затем  $0,25^\circ \text{K}$  при том же начальном поле, но с размагничиванием от  $1,5^\circ \text{K}$ . Конечные температуры оценивались путем измерения магнитной восприимчивости и экстраполяции закона Кюри. За экспериментами Джиока очень скоро последовали эксперименты де-Гааза, Вирсма и Крамерса<sup>6</sup>, которые в своих первых экспериментах пользовались фторидом церия и достигли  $0,27^\circ \text{K}$  при исходных  $1,26^\circ \text{K}$  и 30 килоэрстед. Температура и в этом случае оценивалась по восприимчивости, которая измерялась при помощи весов. Поэтому конечное поле после размагничивания должно было составлять около 1000 эрстед, и это являлось одной из причин, по которой, несмотря на сильное начальное поле, не были достигнуты более низкие температуры. Лучшие результаты были получены при использовании этилсульфатов церия и диспрозия и хромокалиевых квасцов<sup>7</sup>.

Кюрти и Зимон<sup>8</sup> выполнили свои первые эксперименты по адиабатическому размагничиванию, пользуясь марганцевоаммониевым сульфатом. Охлаждая другие вещества, находящиеся в контакте с парамагнитной солью, эти авторы нашли несколько новых сверхпроводников, критические температуры которых лежат ниже  $1^\circ \text{K}$ <sup>8, 9, 10</sup>.

Определение шкалы абсолютной температуры ниже  $1^\circ \text{K}$  вскоре стало одним из главных предметов исследования для авторов, работающих в этой области. Первые эксперименты, в которых использовался чисто

\*) Символ  $\chi$  будет применяться для обозначения объемной восприимчивости, т. е. магнитного момента единицы объема, деленного на  $H$ ;  $\chi$  также подчиняется закону Кюри, если пренебречь тепловым расширением, что возможно в случае низких температур.

термодинамический метод, были выполнены Джиоком и Мак-Дугаллом<sup>11</sup> на фосфомолибдате гадолиния и Кюрти и Зимон<sup>12</sup> на железоаммониевых квасцах; в то же время де-Гааз и Вирсма<sup>13</sup> оценивали температуры, полученные с периевотитановыми квасцами, при помощи «магнитного метода». Знание шкалы абсолютных температур сделало возможным получение более детальных сведений о природе и величине взаимодействий, имеющих место в парамагнитных солях, и обсуждение экспериментальных результатов в свете теоретических работ Ван-Флека<sup>14</sup> и Хебба и Перселла<sup>15</sup>.

Эксперименты по определению теплопроводности парамагнитных солей и изучению релаксационных явлений при температурах ниже  $1^\circ \text{K}$  были начаты в 1936 г. (Кюрти, Роллин и Зимон<sup>16</sup>, Кук и Халл<sup>17</sup>). В период до 1939 г. были выполнены также первые эксперименты с жидким гелием при температурах ниже  $1^\circ \text{K}$  (Кюрти и Зимон<sup>18</sup>), были продолжены работы по исследованию парамагнитных солей (Казимир, де-Гааз и де-Клерк<sup>19, 20</sup>), по теплопередаче и релаксационным явлениям (Шайр и Аллен<sup>21</sup>, Шайр и Баркла<sup>22</sup>) и по исследованию вопроса о наличии в парамагнитных солях при очень низких температурах эффектов коллективного взаимодействия (Кюрти, Лэннэ, Роллин и Зимон<sup>23</sup>, Кюрти, Лэннэ и Зимон).

Начиная с 1946 г., работы по магнитному охлаждению вновь начали проводиться с большой интенсивностью, и в настоящее время известно более десятка лабораторий во всем мире, где практически применяется эта методика.

## § 2. ОХЛАЖДЕНИЕ МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО РАЗМАГНИЧИВАНИЯ

### 2.1. Теория

а. Общие замечания. Целью теории является предсказание различных тепловых и магнитных свойств парамагнитных солей, — таких, как энтропия  $S$  и намагниченность  $M$  — и увязка этих предсказаний с экспериментальными данными. Все эти функции могут быть легко получены из функции состояний  $Z$  системы парамагнитных ионов, содержащихся в соли. Хорошо известные выражения статистической физики дают:

$$\text{и} \quad \left. \begin{aligned} S &= k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \\ M &= kT \frac{\partial}{\partial H_e} (\ln Z), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где  $H_e$  — «внешнее» магнитное поле, т. е. его значение, которое существовало бы в отсутствие образца, и  $k$  — постоянная Больцмана. В предельном случае очень вытянутых образцов, расположенных параллельно полю,  $H_e = H$  — магнитному полю внутри образца, которое входит в определение восприимчивости  $\chi = I/H$ .

Если диполи можно рассматривать как идентичные и не зависящие друг от друга, эта функция состояний может быть записана в виде  $Z = z^N$ , где  $N$  — число диполей и  $z$  — функция состояний для одиночного диполя. В этом случае энтропия дается выражением  $S/R = \partial (T \ln z) / \partial T$ , где  $S/R$  — безразмерная величина, не зависящая от свойств рассматриваемого материала, а  $R$  — универсальная газовая постоянная.

В этом обзоре мы будем иметь дело только с солями группы железа и группы редкоземельных элементов. Парамагнетизм этих солей обусловлен магнитным моментом электронов не полностью заполненной

оболочки иона металла. Удобно начать рассмотрение со случая свободных ионов, к которому применима схема расселл-саундеровской связи. При температурах жидкого гелия необходимо рассматривать лишь низший из кратных уровней. Он характеризуется квантовым числом  $J$ , определяющим результирующий момент количества движения электронов, и квантовым числом  $M_J$ , определяющим проекцию этого углового момента на избранную ось.  $M_J$  может принимать только  $2J+1$  дискретных значений  $J, J-1, \dots, -J$ ; при этом соответствующие значения проекции магнитного момента на избранную ось составляют  $gM_J\beta$ , где  $\beta$  — магнетон Бора и  $g$  — спектроскопический фактор расщепления (фактор Ланде). В отсутствие внешнего поля, когда эти магнитные подуровни вырождены, функцией состояния является  $z = 2J+1$  и  $S/R = \ln(2J+1)$ . В магнитном поле  $H$  имеем:

$$z = \sum_{M_J=-J}^{M_J=+J} \exp(-gM_J\beta H/kT), \quad (3)$$

откуда при помощи дифференцирования получаем:

$$M = M_\infty \left[ \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} a - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{a}{2J} \right], \quad (4)$$

$$S = R \ln(2J+1) + \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (5)$$

где  $M_\infty = NgJ\beta$  — магнитный момент при насыщении. Выражение в правой части равенства (4) представляет собой обычную функцию Бриллюэна. Значения этой функции были протабулированы Халлом и Халл<sup>25</sup> для  $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ , Джиоком, Стаутом, Иганом и Кларком<sup>26</sup> для  $J = \frac{7}{2}$  и Шмидтом и Смарком<sup>27</sup> для  $J = \frac{1}{2}, 1, \dots, \frac{9}{2}$ . Хотя эти функции соответствуют случаю совершенно свободных ионов, они оказываются пригодными для расчета энтропии парамагнитных солей, используемых для магнитного охлаждения, в условиях начала размагничивания (т. е. при температурах, близких к  $1^\circ \text{K}$ ) при надлежащем выборе квантового числа  $J$  (см. 2.16).

Для большинства солей, используемых для магнитного охлаждения, энтропия решетки совершенно незначительна сравнительно с «магнитной энтропией», даже при начальной температуре размагничивания, которая в настоящее время обычно бывает близкой к  $1^\circ \text{K}$ . Поэтому описание процесса путем приравнивания возрастания магнитной энтропии и уменьшения энтропии тепловых колебаний оказывается непригодным. Вместо этого нужно рассматривать абсолютную температуру в ее статистическом аспекте, т. е. как параметр в функции состояний, определяющий распределение по различным состояниям. В этом случае в процессе адиабатического размагничивания температура будет понижаться, пока различные силы внутреннего происхождения не приведут к возникновению в соли такой же степени порядка, как порядок, вызванный внешним магнитным полем при исходной температуре. К уменьшению энтропии в отсутствие магнитного поля приводит совместное действие сил двух различных типов; одна сила обусловлена влиянием электрического поля других ионов, занимающих узлы кристаллической решетки вокруг парамагнитного иона, вторая представляет собой эффект непосредственного взаимодействия между магнитными ионами. На рис. 1 двумя кривыми  $ABO$  и  $ACO$  представлено поведение двух гипотетических солей, в которых наблюдается

уменьшение энтропии до значения  $R \ln 2$ , обусловленное влиянием электрического поля кристалла (см. 2.1в), за которым следует дальнейшее понижение энтропии, обусловленное влиянием взаимодействия ионов. Величина этого взаимодействия меньше в случае соли, представленной кривой  $ABO$ . Числами, нанесенными вдоль ординаты  $1^\circ \text{K}$ , указаны типичные значения магнитного поля в килоэрстедах (грубо соответствующие случаю  $J = \frac{5}{2}$ ), которое необходимо приложить при этой температуре для получения соответствующего уменьшения энтропии.

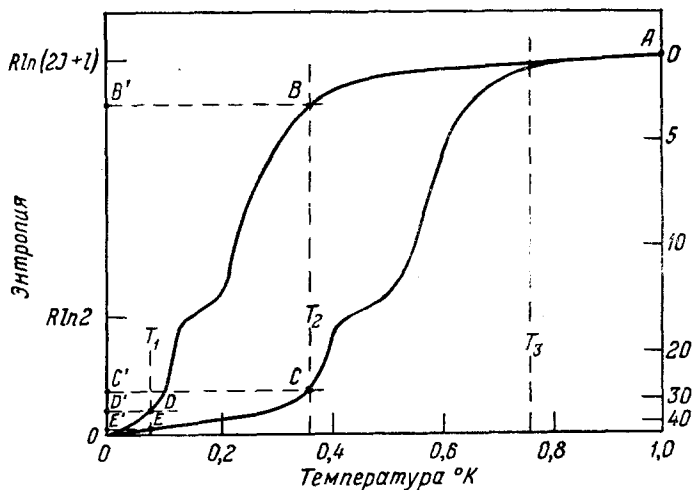


Рис. 1. Энтропия как функция температуры для двух гипотетических парамагнитных солей.

При заданном магнитном поле можно достигнуть наиболее низкой температуры, пользуясь солью, в которой взаимодействия наиболее слабы. Кроме того, поскольку такая соль обладает большим теплосодержанием ( $\int T dS$ ) в низкотемпературной области между  $T_1$  и  $T_2$  (сравни площади  $BB'D'D$  и  $CC'E'E$ ), при этом окажется возможным поддерживать низкую температуру в течение более продолжительного времени. Аналогичным образом соль, представленная кривой  $ACO$ , была бы более подходящей для работы в области температур от  $T_2$  до  $T_3$ , в которой ее энтропия падает более быстро и где ее теплоемкость вследствие этого является наибольшей.

б. Действие электрического поля кристалла. В наиболее часто используемых солях каждый ион металла окружен шестью молекулами воды, расположенными в вершинах октаэдра. Если этот октаэдр правильный, электрическое поле в месте расположения центрального иона обладает кубической симметрией; однако он может быть искаженным, что приводит к появлению составляющих более низкой симметрии. Бете<sup>28</sup> первым рассмотрел задачу о расщеплении вырожденного уровня под влиянием этого электрического поля и показал, каким образом это расщепление зависит от природы терма и от симметрии электрического поля. Эта теория была детализирована применительно к различным парамагнитным солям Казимиром<sup>29</sup>, Пенни и Шлаппом<sup>30</sup>, Ван-Флеком и Пенни<sup>31</sup> и Хеббом и Перселлом<sup>15</sup>. В последней работе специальное внимание уделено методу магнитного охлаждения.

Величина этих расщеплений может быть совсем малой ( $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$ ) в случае ионов, находящихся в состояниях  $S$ , например для  $\text{Fe}^{3+}$ , или же

может быть очень большой ( $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ) в случае, когда имеется результирующий орбитальный момент количества движения, например для  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Однако в любом случае результат обычно таков, что имеется группа низколежащих уровней, настолько отдаленных по энергии от выше лежащих уровней, что лишь они являются занятыми при температурах, являющихся исходными в экспериментах по адиабатическому размагничиванию. Эта низко лежащая группа уровней обычно не может быть охарактеризована теми же самыми квантовыми числами, которые используются для спецификации состояний свободного иона, и их поведение в магнитном поле может быть чрезвычайно сложным.

Если картина расщепления известна, составление функции состояний становится довольно простой задачей. Для иллюстрации общих принципов метода расчета можно взять интересный в историческом плане случай нитробензолсульфата гадолиния, исследовавшийся экспериментально Джинком и Мак-Дугаллом<sup>11</sup> и Мак-Дугаллом и Джинком<sup>32</sup> и теоретически Хеббом и Перселлом<sup>15</sup>. Если принять, что поле обладает кубической симметрией, уровень  $^8S$  иона гадолиния расщепляется на два двукратно вырожденных уровня и один четырехкратно вырожденный уровень, лежащий между ними\*). Расстояния между квадрупольным уровнем и двумя дублетами находятся в отношении 5 : 3, однако, поскольку теория не предсказывает, к какому из дублетов относится большее расстояние, функцией состояний в магнитном поле, равном нулю, может быть либо

$$z_c = 2 [1 + 2 \exp(-3\delta/8kT) + \exp(-\delta/kT)], \quad (6a)$$

либо

$$z_c = 2 [1 + 2 \exp(-5\delta/8kT) + \exp(-\delta/kT)], \quad (6b)$$

где  $\delta$  — полное расстояние по энергии. Хебб и Перселл нашли, что определенная экспериментально кривая температурной зависимости энтропии лучше согласуется с теоретической кривой, вычисленной при помощи (6a);  $\delta/k$  было найдено равным  $1,4^\circ$ .

Для вычисления восприимчивости необходимо знать, каким образом расщепляются уровни при наложении магнитного поля небольшой величины. Хебб и Перселл рассматривают с этой целью матрицу магнитного момента в представлении, в котором энергия диагональна. Элементы этой матрицы подставляются в стандартные формулы для вычисления магнитной восприимчивости (см., например, Ван-Флек<sup>36</sup>). Таким путем Хебб и Перселл находят:  $\chi = \gamma\tau/3T$ , где  $\tau = Ng^2J(J+1)/k$ ,  $g=2$ ,  $J=S=\frac{7}{2}$ ,  $N$  — число электронов в  $1 \text{ см}^3$ ;  $\gamma$  представляет собой функцию от  $\delta/kT$ , о которой здесь говорить не будет.

Примерно до 1946 г. эксперименты по адиабатическому размагничиванию являлись наиболее важным источником информации относительно этих небольших расщеплений энергетических уровней, наблюдающихся в парамагнитных солях. Однако в более позднее время микроволновая спектроскопия дала значительно более мощный инструмент для определения картины расщепления и его параметров и для предсказания уменьшения энтропии, вызванного электрическим полем кристалла. Этот метод особенно полезен в том отношении, что он позволяет определить, имеются ли в элементарной ячейке кристалла, как это часто бывает, различные системы ионов, характеризующиеся разными осями симметрии и различными картинами расщепления. Результаты экспериментов по микроволно-

\*) Однако эксперименты по парамагнитному резонансу, выполненные на других солях гадолиния (Блини, Эллиотт, Сквилл и Тренам<sup>33</sup>, Тренам<sup>34</sup>, Богль и Хейне<sup>35</sup>), показывают, что истинная картина расщепления состоит из четырех дублетов.

вой спектроскопии обычно выражаются в виде значений определенных констант в «спин-гамильтониане» (Абрагам и Прайс<sup>37</sup>), являющемся функцией оператора момента количества движения  $S$ . Значения  $S$  полагают, полагая  $2S+1$  равным полному числу уровней (с учетом вырождения) в наиболее низко лежащей группе уровней; оно может быть равно и может быть не равно действительному числу электронных спинов свободного иона. Значения энергии различных состояний парамагнитного иона (как функция приложенного внешнего магнитного поля) совпадают с собственными значениями спин-гамильтониана. Превосходное детальное изложение этого вопроса, включающее вывод спин-гамильтониана для многих специальных случаев, было дано недавно Блини и Стивенсом<sup>38</sup>. Здесь будет достаточным рассмотреть в качестве иллюстрации один пример, а именно случай иона  $\text{Cr}^{3+}$  ( $L=3$ ,  $S=\frac{3}{2}$ ) в квасцах. Электрическое поле кристалла обладает в основном кубической симметрией и расщепляет семикратно вырожденный орбитальный уровень на два триплета и одиночный уровень, лежащий примерно на  $10^4 \text{ см}^{-1}$  ниже ближайшего триплета. При этих условиях орбитальное движение дает лишь очень малый вклад в восприимчивость (орбитальный момент количества движения, как говорят в этом случае, «заморожен») и значение  $g$  лишь совсем немного меньше значения 2, соответствующего свободному спину. Однако четырехкратное спиновое вырождение низшего орбитального уровня снимается совместным действием спин-орбитальной связи и небольшой составляющей электрического поля кристалла, обладающей тригональной симметрией; это приводит к двум дублетам, разделенным по энергии на расстояние  $\delta$ . Спин-гамильтониан дается выражением:

$$g^2 \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + D \left( S_z^2 - \frac{5}{4} \right),$$

где  $S=1/2$ . Второй член учитывает расщепление спиновых уровней под действием поля кристалла; можно видеть, что  $\delta = D \left[ \left( \frac{3}{2} \right)^2 - \left( \frac{1}{2} \right)^2 \right] = 2D$ . Здесь осью  $z$  является тригональная ось электрического поля кристалла. Необходимо заметить, что в квасцах имеются четыре системы не эквивалентных ионов; каждая система обладает своей осью  $z$ , расположенной в одном из четырех направлений, соответствующих пространственным диагоналям элементарного куба. В общем случае спин-гамильтониан является несколько более сложным; например,  $g$ -фактор может быть анизотропным, либо поле кристалла может обладать более низкой симметрией, что вызывает необходимость введения членов с  $S_x^2$  и с  $S_y^2$ . Однако по нему всегда можно составить матрицу энергии и, в принципе, получить функцию состояний, а следовательно, и вывести выражения для  $S/R$  и  $\chi$ .

При экспериментах по адиабатическому размагничиванию интересуются, вообще говоря, а) выражением для энтропии образца в исходном состоянии, намагниченного при температурах, близких к  $1^\circ \text{ K}$ , и б) выражениями для энтропии и восприимчивости в отсутствие поля при температурах ниже  $1^\circ \text{ K}$ . Первое обычно требует вычисления небольшой поправки к выражению (5). Это вычисление было проведено для важного случая иона  $\text{Cr}^{3+}$  в квасцах как для монокристалла, помещенного в магнитное поле, направленное вдоль ребра куба [т. е. таким образом, что магнитное поле образует один и тот же угол с каждой из тригональных осей указанных выше четырех систем ионов (Хадсон<sup>39</sup>)], так и для случая порошкообразного образца (Даниелс и Кюрти<sup>40</sup>). Случай меднокалиевого сульфата, в котором ион  $\text{Cu}^{2+}$  обладает слегка анизотропным  $g$ -фактором, был рассмотрен Гарреттом<sup>41</sup>.

В принципе выражения для энтропии в отсутствие поля и для восприимчивости могут быть получены непосредственно из спин-гамильтониана. Однако практически пригодными оказываются только значения, рассчитанные для области более высоких температур; причина заключается в усложняющих эффектах, связанных с непосредственным взаимодействием между ионами (которое будет рассмотрено в следующем разделе). В высокотемпературной области восприимчивость можно представить в виде разложения в степенной ряд по  $1/T$ , например, разлагая вначале в такой ряд функцию состояний. Первый член в этом разложении дает постоянную Кюри, а второй дает вклад в кюри-вейссовскую постоянную  $\Delta$ , что можно видеть, записывая закон Кюри—Вейсса в виде

$$\chi = \frac{c}{T - \Delta} = \frac{c}{T} + \frac{c\Delta}{T^2} + \dots$$

Необходимо отметить, что для веществ, обладающих изотропным  $g$ -фактором, среднее значение  $\Delta$  для порошкообразных образцов становится равным нулю, так же как и для монокристаллов веществ, подобных квасцам, в которых неэквивалентные ионы обладают осями, расположенными с симметрией куба (Пенни и Шлапп<sup>30</sup>). Например, для восприимчивости иона  $\text{Cr}^{3+}$  в квасцах первая часть разложения, учитывающая только влияние электрического поля кристалла, имеет вид

$$\chi = \frac{5N\beta^2}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{\delta^2}{30T^3} \right).$$

в. Взаимодействие магнитных ионов. Согласно теореме Крамерса<sup>29</sup>, в случае парамагнитных ионов, обладающих нечетным числом электронов (это условие выполнено для всех ионов, применяющихся при магнитном охлаждении), электрическое поле кристалла не может снять вырождение полностью. Остаточное (двукратное) вырождение может быть снято только в результате взаимодействия между самими ионами. Участвующие в этом взаимодействии силы могут быть либо типа взаимодействия магнитных диполей, либо типа обменных сил, либо обоих типов одновременно. В этом случае приходится иметь дело с задачей  $N$  тел ( $N$ —число парамагнитных ионов в кристалле в целом) и будет существовать полоса из  $2^N$  энергетических уровней. Кристалл в своем низшем энергетическом состоянии может быть или ферромагнитным, когда все диполи ориентированы в одном и том же направлении, что приводит к спонтанному намагничиванию, или же антиферромагнитным, когда существует некоторое упорядоченное расположение компенсирующих друг друга диполей. Поведение парамагнитных солей в области явлений коллективного взаимодействия понято не слишком хорошо; обсуждение этого вопроса мы отложим до § 4.5. Сейчас достаточно качественно указать, что в большинстве случаев окончательное уменьшение энтропии до нуля вызывается коллективным взаимодействием диполей и что оно происходит быстрее, чем в случае действия поля кристалла. Это означает, что температура остается в основном постоянной в значительной области изменения энтропии соли или, другими словами, для широкой области значений магнитного поля, используемого для осуществления адиабатического размагничивания.

Однако в области более высоких температур влияние этих взаимодействий хорошо изучено, и именно эту область мы будем преимущественно рассматривать в данном разделе. Здесь существует три основных приближения. В методе Лорентца магнитное взаимодействие диполей представляется при помощи локального поля  $nI$ , где для кубической решетки  $n=4\pi/3$ . Формально это приближение совпадает с вейссовским рассмотрением ферромагнетизма путем введения молекулярного поля и приводит к предска-



знание ферромагнетизма при низких температурах (за исключением случая сферического образца). Однако, как было показано Онзагером<sup>42</sup>, теория Лорентца применима к системе наведенных, а не постоянных диполей. Онзагер, пользуясь классической магнитостатикой и рассматривая среду, окружающую данный диполь, как континуум, сделал попытку подойти к задаче более строго. При малых значениях восприимчивости обе формулы, Онзагера и Лорентца, идентичны, но согласно теории Онзагера восприимчивость будет становиться бесконечно малой только при абсолютном нуле. Пиренне<sup>43</sup> показал, каким образом можно модифицировать теорию, чтобы она допускала существование точки Кюри.

Часто используются выражения, даваемые этими теориями для восприимчивости. Если обозначить через  $\chi_0$  восприимчивость, вычисленную с учетом только влияния электрического поля кристалла, то учет взаимодействия диполей дает для восприимчивости следующие выражения:

по Лорентцу

$$\chi = \chi_0 \left( 1 - \frac{4\pi\chi_0}{3} \right)^{-1}, \quad (7a)$$

по Онзагеру

$$\chi = \chi_0 \left[ \frac{3}{4} - \frac{3}{10\pi\chi_0} + \left( \frac{9}{16} + \frac{3}{32\pi\chi_0} + \frac{9}{256\pi^2\chi_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (7b)$$

Оба эти приближения являются феноменологическими, в отличие от третьего — квантовомеханического метода, развитого Валлером<sup>44</sup> и особенно Ван-Флеком<sup>14</sup>. Ван-Флек рассматривает гамильтониан системы

$$H = \sum_i \Phi_i + \sum_{j>i} W_{ij} - H_e \sum_i (\mu_i)_z, \quad (8)$$

где  $\mu_i$  — магнитный момент  $i$ -го иона,  $\Phi_i$  — энергия, обусловленная электрическим полем кристалла, и  $H_e$  — внешнее поле, приложенное вдоль оси  $z$ . Член  $W_{ij}$  представляет взаимодействие между двумя ионами и имеет вид:

$$W_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ \mu_i \mu_j - \frac{3(\mu_i r_{ij})(\mu_j r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] + V_i, \quad (9)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между ионами  $i$  и  $j$ . Первый член представляет собой обычное выражение для потенциальной энергии взаимодействия двух диполей, второй учитывает влияние обмена. Ван-Флек полагает  $V_i = v_{ij}(\mu_i \cdot \mu_j)$ , где  $v_{ij}$  — константа, приведенная в формуле (8) работы Ван-Флека, так что энергия, обусловленная обменным взаимодействием, пропорциональна косинусу угла между ориентациями отдельных ионов. Этот случай называют случаем изотропного обмена. Сущность метода состоит в написании функции состояний и разложении ее в степенной ряд по  $1/T$ ; при этом получается:

$$Z = \text{Spur} \left\{ 1 - \frac{H}{kT} + \frac{H^2}{2k^2T^2} - \dots \right\}. \quad (10)$$

Вследствие теоремы об инвариантности шпура матрицы, указанные выше шпуры могут быть вычислены в любом представлении, и не требуется пытаться решать задачу о собственных значениях. В этом заключается преимущество данного метода, который в последующем неоднократно использовался в теории парамагнетизма, например,

в работах Блини<sup>45</sup>, Кука, Даффуса и Уолфа<sup>46</sup>, Даниелса<sup>47</sup>, Гарретта<sup>48</sup>. Теория Ван-Флека дает следующие результаты для случая высоких температур (т. е. для  $T \gg \tau$ ):

$$\frac{S_0 - S}{R} = \frac{Q\tau^2}{12T^2}, \quad (11)$$

где

$$\tau = N g \beta^2 J(J+1)/k,$$

$$S_0 = Nk \ln(2J+1)$$

и

$$Q = \frac{1}{N^2} \sum_i r_{ij}^{-6} (2 + v_{ij}^2).$$

$Q$  представляет собой множитель, зависящий от типа кристаллической решетки; Ван-Флек вычислил  $Q$  для случаев простой, объемноцентрированной и гранецентрированной кубической структуры. Ван-Флек нашел также, что в применяемом приближении указанное уменьшение энтропии и ее уменьшение, обусловленное влиянием поля кристалла, аддитивны; это обстоятельство используется при вычислении поправки к «бриллюэновской энтропии» для намагничивания при 1° К (см., например, Гарднер и Кюрти<sup>49</sup>). Выражение для восприимчивости, в пренебрежении обменным взаимодействием, имеет вид

$$\chi = \chi_0 \left( 1 - \frac{4\pi}{3} \chi_0 + 12\eta\chi_0^2 \right)^{-1}, \quad (7в)$$

где

$$\eta = \frac{Q}{12} \left[ 1 + \frac{3}{8J(J+1)} \right].$$

Влияние изотропного обмена на поведение  $\chi$  при высоких температурах может быть учтено и посредством кюри-вейссовской постоянной  $\Delta$ , которая простым образом связана с постоянной  $\alpha$  в выражении для энтропии  $(S_0 - S)/R = \alpha/RT^2$ . Эта связь дается соотношением  $2\alpha/R\Delta^2 = \frac{3}{4}f$ , где  $2f$  — число ближайших соседей. Раньше предполагалось, что влияние обменных эффектов в разбавленных солях, используемых для магнитного охлаждения, будет ничтожно малым ввиду сравнительно больших расстояний между ионами. Однако теория косвенного, или анизотропного, обмена (или «сверхобмена») показывает, что обмен может осуществляться при посредстве промежуточных атомов (Крамерс<sup>50</sup>). Опеховский<sup>51</sup> рассмотрел обменное взаимодействие общего типа и показал, что и в этом случае существует соотношение между  $\Delta$  и  $\alpha$ . Это соотношение зависит от констант взаимодействия, которые, к сожалению, с трудом поддаются вычислению. Один из важных выводов теории состоит в том, что в то время как диполь-дипольное и изотропное обменное взаимодействия дают аддитивные вклады в член с  $1/T^2$  в выражении для энтропии, для анизотропного обмена это не имеет места. Теория была развита дальше Даниелсом<sup>47</sup>, распространившим ее на случай ионов, обладающих анизотропным  $g$ -фактором.

г. Сверхтонкое расщепление. Картина энергетических уровней магнитного иона может подвергнуться дальнейшему изменению в случае, если его ядро обладает спином. Это может быть вызвано взаимодействиями двух типов: взаимодействием между ядерным магнитным моментом и магнитным полем, создаваемым электронами незаполненной оболочки и взаимодействием между ядерным квадрупольным электриче-

ским моментом и градиентом электрического поля в месте расположения ядра. Существует еще один источник энтропии, связанный с  $2I+1$ -магнитными подуровнями ядра; полное расщепление при этом обычно бывает порядка  $0,01^\circ$ .

Теория сверхтонкой структуры в парамагнитных солях была разработана Абрагамом и Прайсом<sup>37</sup>; этот эффект может быть описан добавлением новых членов в спин-гамильтониан. Для веществ, в которых электрическое поле кристалла обладает осью симметрии, эти добавочные члены имеют вид:

$$AS_zI_z + B(S_xI_x + S_yI_y) + Q \left[ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right]. \quad (12)$$

Константы  $A$  и  $B$  описывают расщепление, связанное с магнитным взаимодействием, и  $Q$  — расщепление, обусловленное квадрупольным взаимодействием. Эти константы могут быть определены из опытов по парамагнитному резонансу. Картина энергетических уровней, обусловленная этими взаимодействиями, рассматривалась в работе Блини<sup>52</sup>, к которой мы снова обратимся в § 8. Эффект сверхтонкого расщепления должен дать аномалию теплоемкости типа Шоттки; при «высоких» температурах  $C \sim \frac{1}{T^2}$ .

Константа пропорциональности в последнем соотношении была вычислена Блини<sup>45</sup>; им было также показано, что при этих температурах сверхтонкое расщепление не оказывает никакого влияния на восприимчивость. Далее, Даниелсом<sup>47</sup> было показано, что вклады, даваемые сверхтонким расщеплением и прямым взаимодействием между ионами, являются аддитивными как для энтропии, так и для восприимчивости.

## 2.2. Эксперимент

Образец соли, обычно сферической формы (см. 3.1), заключается в вакуумную рубашку, внешняя стенка которой находится в тепловом контакте с жидким гелием. Температура последнего понижается путем откачки как можно ниже; обычными являются температуры в области  $0,9-1,3^\circ \text{K}$ .

Процесс магнитного охлаждения состоит из трех этапов: 1) Соль изотермически намагничивается, причем теплота намагничивания переносится к жидкому гелию «теплообменным газом» (газообразный гелий под давлением  $10^{-3}-10^{-2}$  мм рт. ст.), вводимым в вакуумную рубашку. 2) По прошествии необходимого времени, в течение которого заканчивается отвод теплоты намагничивания, соль теплоизолируется от окружающей среды путем откачки теплообменного газа. 3) Теперь ток через магнит выключается, и в ходе этого изоэнтропического процесса температура соли падает.

После этого образец действует в качестве своего собственного «геттера», удаляя путем конденсации на нем остатки теплообменного газа. Успех адиабатического размагничивания зависит от того, насколько теплоизолирована соль от окружающей среды. Соль должна быть подвешена или укреплена на материалах, обладающих низкой теплопроводностью, и должна быть хорошо заэкранирована от теплового излучения деталей, находящихся при комнатной температуре.

На рисунках 2 и 3 показаны два типичных криостата для адиабатического размагничивания; в своих существенных чертах они совпадают, однако в деталях имеются различия. Парамагнитная соль может быть взята в форме монокристалла, в виде плотно спрессованных мелких кристаллов или в виде рыхлого порошка, свободно лежащего в стеклянном

либо пластмассовом контейнере. Спрессовывая порошкообразную соль под давлением в несколько сотен атмосфер, можно получить образец, плотность которого очень мало отличается от плотности монокристалла и которому можно, осторожно обрабатывая его, придать желаемую форму.

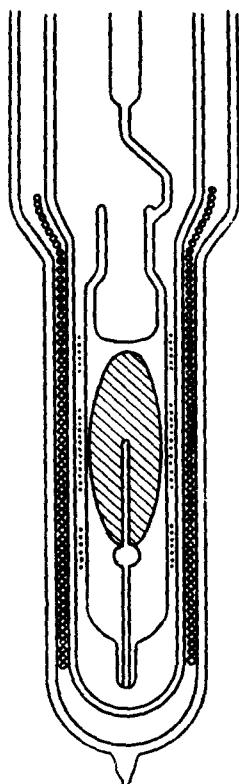


Рис. 2. Криостат для размагничивания (по Казимиру, де-Гаазу и де-Клерку<sup>19</sup>). Видно, что эллипсоидальный образец соли расположен на стеклянной подставке внутри вакуумной рубашки. Последняя окружена двумя концентрическими сосудами Дьюара; во внутреннем содержится жидкий гелий, во внешнем — жидкий водород (или жидкий азот). Вторичная обмотка катушки взаимной индукции намотана на вакуумную рубашку, а первичная — на «хвост» гелиевого дьюара.

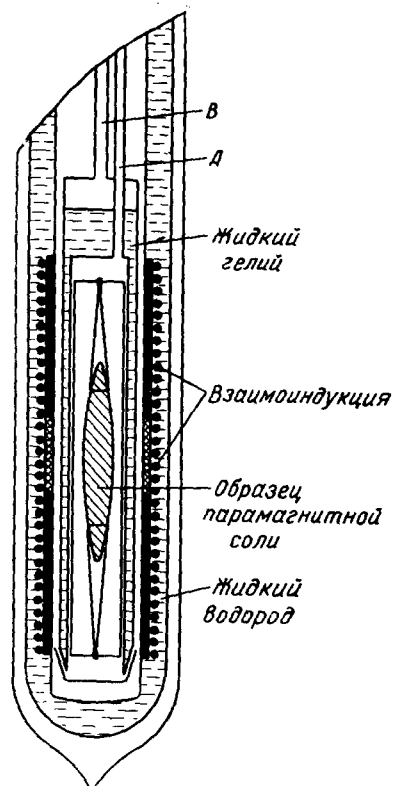


Рис. 3. Криостат для размагничивания (по Кюрти<sup>261</sup>). Катушка взаимной индукции намотана на каркасе, который надевается на вакуумную рубашку, и окружена жидким гелием. Криостат с жидким гелием откачивается через трубку В. Теплообменный газ может быть впушен либо удален из пространства с солью через трубку А.

Образец либо подвешивается на тонких нейлоновых нитях внутри цилиндрической рамки, вдвигаемой в вакуумную рубашку, либо жестко укрепляется на тонкостенной трубке, изготовленной из стекла или какого-нибудь другого плохого проводника тепла. Необходимо принять меры предосторожности против возможной потери кристаллизационной воды в случае гидратированных солей; например, ни в коем случае нельзя откачивать вакуумную рубашку, пока образец не охлажден до температуры намного ниже  $0^{\circ}\text{C}$ . Некоторые дальнейшие детали по вопросу о теплоизоляции будут приведены в § 5.

Измерение восприимчивости, необходимое как для исследования магнитных свойств, так и для индикации и измерения температуры (см. § 3), обычно выполняется индукционным методом (см. однако метод весов, использовавшийся де-Гаазом, Вирсма и Крамерсом <sup>7)</sup>). Образец располагается внутри катушки из нескольких сотен или тысяч витков тонкой медной проволоки, погруженной в жидкий гелий или жидкий водород, так что ее электрическое сопротивление является малым и постоянным по величине. Для измерения восприимчивости используется самоиндукция этой катушки или, чаще, ее взаимоиנדукция относительно вторичной катушки, расположенной концентрически; эта взаимоиנדукция (или самоиндукция) является линейной функцией восприимчивости. Поскольку изменения взаимоиנדукции, вызванные изменением восприимчивости, малы, полная взаимоиנדукция цепи обычно уменьшается при помощи компенсирующих катушек. Восприимчивость может измеряться баллистическим методом — при этом наблюдается отброс зайчика баллистического гальванометра, включенного последовательно в цепь вторичных катушек, при изменении направления тока в цепи первичных катушек; или же она может определяться методом переменного тока, например, при помощи мостика взаимоиנדукции Харнхорна. Обычно используется частота, лежащая в области 50—500 *гц*; в качестве нуля-прибора служит вибрационный гальванометр или катодный осциллограф (Казимир, де-Гааз и де-Клерк <sup>19</sup>, Бензи и Кук <sup>53</sup>) (в обоих случаях перед нуль-прибором ставится усилитель\*).

По сравнению с баллистическим методом, метод переменного тока обладает преимуществом высокой чувствительности и возможностью автоматической записи. С другой стороны, при очень низких температурах, когда существенными становятся явления релаксации и гистерезиса, его недостатками являются зависимость восприимчивости от частоты и эффект нагревания, вызываемого переменным первичным полем; баллистический метод свободен от этих недостатков. Измерительные поля в обоих методах имеют порядок нескольких эрстед и в благоприятных случаях могут быть уменьшены до нескольких десятых эрстеда.

Величина уменьшения энтропии идеальной парамагнитной соли для любого заданного значения  $\frac{H}{T}$  может быть получена по табулированным данным, о которых говорилось в конце раздела 2.1,а (как было указано в разделе 2.1,б, отклонения от идеального поведения соли, связанные с влиянием поля кристалла, требуют внесения в вычисленные таким путем значения уменьшения энтропии небольших поправок). Для проникновения в область температур, в которой могут быть исследованы явления, связанные с коллективным взаимодействием, существенно уменьшить энтропию до значения, меньшего  $R \ln 2$ . Очевидно, что ввиду ограниченных магнитных полей, которые обычно находятся в распоряжении экспериментатора, весьма выгодно, насколько это возможно, понижать исходную температуру, поскольку это эквивалентно соответствующему увеличению магнитного поля. Температура, которая может быть получена путем откачки паров жидкого гелия, определяется главным образом переползанием пленки гелия-II по стенкам прибора, в котором находится жидкий гелий; эта температура оказывается выше, чем температура, которую можно было бы достигнуть, если бы жидкий гелий представлял собой обычную жидкость (Роллин <sup>55</sup>; Кюрти, Роллин и Зимон <sup>16</sup>; Роллин и Зимон <sup>56</sup>). Однако было показано, что при подходящей конструкции прибора можно получать температуры около 0,8° К, даже пользуясь насосами сравнительно неболь-

\*) См. также, <sup>54</sup>.

шой производительности, например, 2—3 литра в секунду (Блэссе, Кук и Халл <sup>57</sup>; Кук и Халл <sup>58</sup>; Лазарев и Есельсон <sup>59</sup>; Амблер и Кюрти <sup>60</sup>). Принимая в качестве примерного значения исходной температуры 1° К, можно, воспользовавшись таблицами, установить, что поле величиной в 10—15 килоэрстед должно привести к проникновению в область аномалий, связанных с кооперативными явлениями. Однако, если хотят уменьшить магнитную энтропию до значения, составляющего несколько процентов от ее полного значения, то требуются значительно более высокие поля; например, для получения температур, соответствующих комнатной температуре в случае обычных ферромагнитных металлов, подобных железу или никелю, было бы необходимо поле в  $4 \cdot 10^4$  эрстед градус<sup>-1</sup>.

Наиболее простой путь увеличения магнитного поля при имеющемся оборудовании состоит в уменьшении размера той части криостата, которая должна быть помещена в это магнитное поле. Ввиду необходимости обеспечения того, чтобы скорости отогрева не превышали допустимой величины, диаметр образца не должен быть меньше примерно 5 мм; в этом случае полный внешний диаметр прибора составлял бы около 25 мм, поскольку в приборе обычно имеется два или три слоя ожиженных газов и разделяющие их вакуумные рубашки. Однако в сборке удобнее криостаты несколько большего размера и в большинстве приборов для размагничивания принять компромиссный размер с внешним диаметром 35—50 мм, что позволяет использовать образцы диаметром 15—20 мм.

Поля в 10—15 килоэрстед при зазорах между полюсами до 40—50 мм могут быть получены при помощи лабораторных электромагнитов среднего размера с охлаждением обмотки; трудности возникают только в том случае, когда требуются поля около 20 килоэрстед. Имеется два способа получения подобных полей в пространстве указанного выше размера: во-первых, использование электромагнитов, имеющих больший диаметр сердечника и клинообразные полюсные наконечники (например, электромагниты в лаборатории Камерлинг-Оннеса в Лейдене и в лаборатории Бельвиу близ Парижа), и, во-вторых, использование мощных безжелезных соленоидов с интенсивным охлаждением. Второй метод был значительно усовершенствован за последние годы, главным образом работами Кокрофта <sup>61</sup>, Биттера <sup>62</sup>, Эшмида <sup>63</sup> и Цзай <sup>64</sup>; большое внимание было уделено методике изготовления обмоток этих соленоидов (Гом <sup>65</sup>, Даниелс <sup>66, 67</sup>). В течение нескольких последних лет начали работать с соленоидами, потребляющими тысячу и более киловатт энергии и создающими в течение значительного периода времени поля в 40—50 килоэрстед. Для получения примерной оценки поля, которое можно получить при помощи безжелезного соленоида, можно пользоваться следующей огрубленной формулой (Хадсон <sup>68</sup>),  $H$  (килоэрстеды)  $= 4(W/D)^{1/2}$ . Здесь  $W$  — потребляемая мощность в киловаттах,  $D$  — внутренний диаметр соленоида в сантиметрах; предполагается, что форма соленоида не очень отличается от оптимальной, т. е. как внешний диаметр, так и длина соленоида лежат в пределах от  $3D$  до  $5D$ . В этой формуле учитывается нагревание медного проводника и необходимость выделить часть пространства для обеспечения эффективного охлаждения.

Использовались также соленоиды с охлаждением жидким воздухом или жидким водородом (Кюрти <sup>69</sup>; Коллинз <sup>70</sup>). Их преимуществами являются легкость, простота конструкции и уменьшение необходимой мощности питания примерно в шесть раз, соответственно уменьшению электросопротивления. Если поле не требуется поддерживать в течение длительных периодов времени, потребление жидкого азота (около 1 литра в минуту для поля в 10 килоэрстед в катушке с внутренним диаметром 50 мм) не является недопустимо большим.

Относительные достоинства железных магнитов и безжелезных соленоидов с точки зрения опытов по магнитному охлаждению (оставляя в стороне вопросы капитальных затрат, эксплуатационных расходов и т. п.) могут быть суммированы следующим образом. Преимуществом железных магнитов является то, что благодаря своей сравнительно высокой самоиндукции (в области до насыщения железа) они действуют в качестве дросселей и уменьшают колебания тока, которые являются неприятной особенностью таких источников питания как выпрямители или мотор-генераторы; в случае соленоидов необходимо устанавливать специальные дроссели или применять сглаживающие цепи. Если говорить об удобстве работы, то можно отметить, что небольшие электромагниты с железом (скажем, весом до 2 тонн) могут быть почти так же легко отодвинуты от криостата, как соленоиды; в случае использования более тяжелых магнитов приходится отодвигать криостат (де-Гааз и Вирсма <sup>71</sup>; Кюрти, Лэнне, Роллин и Зимон <sup>72</sup>; де-Клерк и Хадсон <sup>73</sup>).

Главные преимущества работы с безжелезными соленоидами состоят в более широких возможностях, предоставляемых ими в отношении измерения намагниченности. Пользуясь индукционным методом, можно сравнительно легко измерить дифференциальную восприимчивость во внешнем поле и, если измерительное поле и внешнее поле параллельны друг другу, можно интегрированием получить полный магнитный момент. В основном по этой причине Джиок и его сотрудники все свои эксперименты выполняют, пользуясь безжелезными соленоидами. В случае магнита с железом магнитный момент, разумеется, может быть измерен непосредственно методом взвешивания, однако эта методика, вследствие ее недостатков в других отношениях, не используется со времени первых экспериментов де-Гааза и Вирсма.

Трудность измерения восприимчивости индукционным методом в присутствии магнита с железом заключается во влиянии железа на самоиндукцию или взаимоиндукцию, особенно из-за того, что этот эффект изменяется с изменением степени насыщения полюсных наконечников. Однако Казимир и де-Гааз <sup>74</sup> достигли успеха в попытке определить намагниченность при помощи взаимоиндукции, расположенной под прямым углом к направлению внешнего магнитного поля, создаваемого магнитом с железом. Если  $I$  и  $H_e$  обозначают соответственно намагниченность и внешнее поле, и  $\chi_{\perp}$  — дифференциальную восприимчивость, измеряемую под прямым углом к полю, то для сферического образца  $I = \chi_{\perp} H_e$ . В случае эллипсоидального образца требуется поправка, связанная с анизотропией размагничивающего фактора.

В этом разделе нами опущены многие важные экспериментальные детали методики магнитного охлаждения; о них будет говориться в последующих разделах при рассмотрении соответствующих вопросов. Детальное описание методики, используемой в Оксфорде, приведено Халлом <sup>75</sup>; новая установка для магнитного охлаждения, разработанная в Национальном бюро стандартов США, описана де-Клерком и Хадсоном <sup>73</sup>.

### § 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР НИЖЕ 1° К

#### 3.1 «Магнитная шкала»

Определение температур ниже 1° К представляет особые трудности в том отношении, что все обычные методы оказываются непригодными. Например, метод газового термометра неприменим из-за быстрого уменьшения давления пара гелия, которое при 0,5° К имеет порядок  $10^{-5}$  мм. рт. ст. Задача состоит в подыскании подходящего термометрического

параметра, т. е. любого легко измеряемого физического свойства, которое является однозначной и достаточно быстро изменяющейся функцией абсолютной температуры. Магнитная восприимчивость  $\chi$  реальной соли, используемой для магнитного охлаждения, удовлетворяет этим условиям в значительном интервале температур и является наиболее часто используемым термометрическим параметром. Поскольку в гелиевой области температур  $\chi$  подчиняется закону Кюри, т. е. изменяется обратно пропорциональной абсолютной температуре  $T$ , логично определить «шкалу Кюри» или «магнитную шкалу» температур  $T^*$  путем экстраполяции закона Кюри в область температур, достигаемых при размагничивании.

Магнитная температура определяется с использованием значений «внешней» восприимчивости  $\chi_e = I/H_e = c/T^*$ , где  $c$  — постоянная Кюри, отнесенная к  $1 \text{ см}^3$ . Из-за влияния размагничивающего поля мы получаем различные шкалы для образцов, имеющих различную форму; поэтому Кюрти и Зимом <sup>76</sup> было предложено приводить все шкалы к шкале, относящейся к образцу сферической формы  $T^\oplus$ , пользуясь для этого соотношением  $T^\oplus = T^* + \beta$ , где  $\beta = (n_e - n)c$ ,  $n_e$  — размагничивающий фактор для сферы ( $= \frac{4\pi}{3}$ ) и  $n$  — размагничивающий фактор для реально используемого образца. Существенно, чтобы образцы всегда были эллипсоидальной формы, что позволяет вычислять  $n$ . Предложение о приведении различных магнитных шкал к одной специальной шкале, относящейся к образцам сферической формы, не было сделано произвольным образом; такой выбор имеет определенные преимущества.

Можно определить, как «идеальную восприимчивость», отношение магнитного момента к полю, реально действующему на ионы:  $\chi_0 = M/H_{\text{loc}}$ ; эта величина должна подчиняться закону Кюри до более низких температур, чем  $\chi_e$ . В области более высоких температур влияние взаимодействия диполей может быть точно описано при помощи лорентцовского внутреннего поля; для сферы лорентцовское поле и размагничивающее поле взаимно компенсируют друг друга, и  $H_{\text{loc}} = H_e$ ,  $\chi_0 = \chi_e$ ; таким образом,  $T^\oplus$  должно представлять лучшее приближение к  $T$ , чем любая другая магнитная температура.

Фактически в отсутствие заметного штарковского расщепления  $T^\oplus$  должна быть равна абсолютной температуре во всей области применимости рассмотрения Лорентца. (Некоторые соли в действительности подчиняются закону Кюри—Вейсса  $\chi = \frac{c}{T - \Delta}$ ;  $\Delta$  может быть определено путем тщательной калибровки в области температур жидкого гелия либо из измерений зависимости адиабатической восприимчивости от поля (Гарретт <sup>41</sup>).)

С точки зрения коррелирования результатов, полученных на образцах различной формы, предложение Кюрти и Зимона, конечно, остается полезным даже и за пределами области, в которой  $T^\oplus = T$ . Однако ими было показано, что при самых низких температурах, когда вступают в действие явления, связанные с коллективным взаимодействием, значения  $T^\oplus$ , вычисленные по значениям  $T^*$ , полученным для образцов различной формы, не должны обязательно совпадать; поэтому при сообщении результатов необходимо всегда приводить значения  $\beta$ . Эксперименты Стенланда, де-Клерка, Поттерса и Гортера <sup>77</sup> подтвердили этот вывод.

### 3.2. Калориметрические методы

Из определения термодинамической температуры, данного Кельвином, ( $T = dQ/dS$ ), следует, что значения абсолютной температуры могут быть получены непосредственно, если может быть определено изменение



энтропии, соответствующее подведению известного количества тепла. Пользуясь в качестве термометрического параметра магнитной температурой, можно написать:  $T = (dQ/dT^*) / (dS/dT^*)$ . Соотношение  $S-T^*$  получают путем измерения  $T^*$  непосредственно после выполнения большого числа размагничиваний; соответствующие значения энтропии вычисляются по исходным значениям  $H$  и  $T$  (см. раздел 2.1, а). Наиболее сложную задачу представляет собой определение соотношения  $Q-T^*$ . В идеальном случае к образцу просто подводится известное, однородным образом распределенное количество тепла  $dQ$  и измеряется соответствующее изменение  $T^*$ ; иными словами, эксперименты, по существу, должны представлять собой измерения теплоемкости  $C^*$ , определенной равенством

$$C^* = dQ/dT^* = T (dS/dT^*). \quad (13)$$

На практике оказывается трудным подводить тепло к образцу однородным образом. Особенно трудно вводить надежные поправки на влияние нагревания, вызванного паразитным теплоподводом. Последний всегда представляет собой поверхностный эффект и при очень низких температурах, когда температуропроводность становится очень малой, в образце будет создаваться заметный градиент температуры (Кюрти и Зимон<sup>78</sup>, Кук и Халл<sup>79</sup>). В этом случае измеренное значение восприимчивости представляет собой некоторое среднее значение, так что определенное значение  $T^*$  не является однозначным, а полученная таким путем кривая  $Q-T^*$  не может быть связана с известным соотношением  $S-T^*$ . Остроумный метод решения этой проблемы был рассмотрен Даниелсом и Кюрти<sup>40</sup>. Метод основывается на том факте, что в порошкообразных образцах при очень низких температурах температуропроводность является чрезвычайно низкой, так что картина явления может быть с хорошим приближением описана при помощи следующей модели. Имеются две различные области: 1) ядро, температура которого в случае влияния только нагревания из-за паразитного теплоподвода остается постоянной, и 2) окружающая ядро оболочка, находящаяся при значительно более высокой, но также постоянной температуре. По мере притока тепла за счет паразитного теплоподвода границы между этими областями непрерывно продвигаются внутрь образца, и если сделать дополнительное предположение, что искусственно подводимое к образцу в ходе опыта тепло оказывает заметное влияние лишь на ядро, то анализ результатов наблюдений становится возможным.

Что касается искусственного подведения тепла в образец соли, то наиболее очевидный метод состоит в пропускании тока через сопротивление, находящееся в хорошем тепловом контакте с солью. Этот метод перестает быть пригодным при температурах ниже нескольких десятых градуса абсолютной шкалы из-за ухудшения качества этого теплового контакта. Изящный метод, предложенный Кюрти и Зимоном<sup>80, 12</sup>, состоит в облучении образца гамма-лучами. Достаточная степень однородности подведения тепла может быть достигнута путем симметричного расположения ряда источников, помещенных на подходящем расстоянии от образца, либо путем автоматического вращения двух источников, расположенных на диаметрально противоположных сторонах образца на равных расстояниях от последнего. Если поглощение гамма-лучей не зависит от температуры, подводимая тепловая мощность будет оставаться постоянной, и величина ее может быть определена расширением области измерений на интервал «высоких температур», в которой соотношение между  $T^*$  и  $T$  уже известно (см. разделы 3.1 и 3.4.).

При очень низких температурах, в области максимума восприимчивости, измеряемая на переменном токе восприимчивость становится ком-

плексной (Джиок и Мак-Дугалл <sup>81</sup>), так что можно написать:

$$\chi = \chi' - i\chi'', \quad (14)$$

и может быть показано, что приложение переменного магнитного поля вызывает диссипацию энергии в соли, соответствующую выделению мощности  $dW/dt = \frac{1}{2} h_0^2 \omega \chi''$ , где  $h_0$  — амплитуда переменного поля,  $\omega$  — угловая частота и  $\chi''$  — определяющая потери компонента восприимчивости (Казимир, де-Гааз и де-Клерк <sup>20</sup>). В случае отсутствия паразитного теплоподвода  $dQ = dU - dW = 0$ , и, следовательно,  $C^* = dU/dT^* = dW/dT^*$ . Поскольку  $\chi''$  с уменьшением энтропии возрастает, нагревание переменным током стремится восстановить однородность распределения температуры, нарушенную в результате действия паразитного теплоподвода, и степень успешности применения этого метода зависит от того, в какой мере осуществляется эта компенсация. (Если  $\chi''$  также обнаруживает максимум при определенном значении энтропии, метод не может быть применен при более низких значениях энтропии, поскольку в этой области неоднородности продолжали бы увеличиваться.)

Есть еще один метод совершения работы над веществом, состоящий в выполнении большого числа циклов гистерезиса в ходе баллистических измерений. Площадь петли гистерезиса является мерой энергии, диссипируемой за один цикл (Стенланд, де-Клерк и Гортер <sup>82</sup>).

Практически во всех случаях, когда какое-либо вещество исследовалось в одном и том же интервале значений энтропии указанными двумя калориметрическими методами — методом нагревания гамма-лучами и с использованием нагревания, вызванного  $\chi''$  (к сожалению, эти измерения ни в одном случае не были выполнены какой-либо одной лабораторией),  $\chi''$ -метод всегда давал значительно более низкие значения температуры. Было высказано предположение (де-Клерк, Стенланд и Гортер <sup>83, 84</sup>), что это расхождение может быть объяснено ненадежностью источника гамма-лучей при использовании его в качестве постоянного по мощности источника тепла в случае парамагнитной соли при очень низких температурах. А именно, поглощенная энергия может быть частично запасена где-либо в кристалле, вместо того, чтобы быть немедленно переданной в виде тепла системе спинов. Этот вопрос обсуждался довольно подробно Плацманом <sup>85</sup>, который пришел к заключению, что вполне возможна задержка превращения части поглощенной энергии в тепло, например, путем «необратимой» диссоциации молекул. Кюрти и Зпмон <sup>86</sup> выступили с замечаниями о работе Плацмана и показали, что экспериментальные данные, полученные для фактически исследованных областей температуры и веществ, свидетельствуют против возможности наличия серьезных эффектов этого рода. Наконец, следует отметить, что обуславливающая потери компонента восприимчивости ( $\chi''$ ) и остаточный магнитный момент также могут быть использованы как для измерения температуры (де-Клерк, Стенланд и Гортер <sup>84</sup>), так и для подведения тепла. В общем и целом точность калориметрических определений низкой температуры любым методом зависит от того, в какой мере удастся уменьшить паразитный теплоподвод (см. раздел 5.1).

### 3.3. Магнитные методы

Изменение температуры в процессе изоэнтропического увеличения магнитного поля может быть вычислено по формуле (1), и для случая конечно-го изменения поля

$$[\Delta T]_S = - \int_H^{H'} \left( \frac{\partial M}{\partial S} \right)_H dH. \quad (15)$$

Получая семейство кривых  $M-H$ , относящихся к различным энтропиям, лежащим в области между известными «высокими» и неизвестными низкими температурами, можно определить последние, пользуясь приведенным соотношением. Этот метод, по существу, совпадает с методом, предложенным Джиоком (Джиок <sup>87, 88</sup>, Джиок и Мак-Дугалл <sup>89</sup>). Поскольку подлежащее определению значение абсолютной температуры немногим меньше  $1^\circ \text{K}$ , а известная «высокая» температура порядка  $1^\circ \text{K}$ , первая получается в виде малой разности двух сравнительно больших величин. Кроме того, легко видеть, что для получения этим методом значений абсолютной температуры, даже с не очень высокой точностью требуется проведение крайне точных магнитных измерений. Поскольку определение абсолютной температуры, по крайней мере, с сравнимой точностью может быть произведено более простыми методами, описанная процедура активно не использовалась.

Однако существенный момент состоит в том, что этот метод позволяет производить определение абсолютной температуры без необходимости подведения к образцу соли заданного количества тепла. Этот метод недавно был вновь детально рассмотрен Джиоком <sup>88</sup>, и было указано, в каких отношениях он имеет преимущества перед калориметрическими методами.

Эксперимент описанного выше типа позволяет производить определения абсолютных температур как в магнитном поле, «равном нулю», так и в конечных магнитных полях. Другое приближение к решению задачи определения абсолютной температуры в случае магнитного поля было указано де-Гаазом и Вирсма<sup>13</sup>. Ими используется тот факт, что магнитный момент  $M$  в процессе адиабатического размагничивания остается постоянным вплоть до достижения очень малого значения магнитного поля. Проведя термодинамическое рассмотрение вопроса, де-Гааз и Вирсма получили общее соотношение, справедливое в данных условиях, а именно, что  $M$  является функцией от  $(H-K)/T$ , где  $K$  — постоянная, зависящая только от начальных условий, т. е. от исходных  $H$  и  $T$ . Константа  $K$  в принципе может быть определена в результате точных измерений кривых намагничивания в области температур жидкого гелия. (Заметим, что для идеального парамагнетика  $K=0$ .) Значения  $T$  при очень низких температурах крайне чувствительны к значению  $K$ , так что и в этом случае для определения абсолютных температур с умеренной точностью необходимы очень точные магнитные измерения.

### 3.4. «Теоретический метод»

Это опять-таки косвенный метод определения соотношения  $T^{\oplus}-T$ , основанный на теории Хебба и Перселла и, как оказалось, также имеющий ограниченную применимость. Эксперименты по парамагнитному резонансу показали, что теоретическое рассмотрение Хебба и Перселла содержит предположения относительно симметрии электрического поля кристалла, которые во многих случаях представляют собой слишком большие упрощения; кроме того, оно пренебрегает сверхтонкой структурой и обменным взаимодействием, хотя они часто играют существенную роль. Однако это очень простой метод, и необходимые для него экспериментальные данные могут быть определены с большой точностью. Ни в одном случае применимость метода не распространяется на область температур, лежащую немногим ниже  $0,1^\circ \text{K}$ .

Теория Хебба и Перселла (см. разделы 2.1, б и в) приводит к выражениям для зависимости восприимчивости и энтропии от абсолютной температуры. Принцип метода состоит в получении по этим двум соот-

ношениям третьего соотношения—соотношения  $\chi_0-S$ . Последнее соотношение может быть непосредственно проверено экспериментально и предполагается, что внутри области, в которой наблюдается согласие с экспериментом, справедливы в отдельности обе первоначальные формулы. Следовательно,  $T$  может быть вычислено по экспериментально наблюдаемым значениям  $\chi_e$ , если известна связь между  $\chi_e$  и  $\chi_0$ . Последняя представляет собой «идеальную восприимчивость», выраженную через поле, фактически действующее на ионы  $H_{loc}$ , и отличается от  $\chi_e$  из-за наличия влияния магнитного взаимодействия и внешней формы образца. Последняя учитывается приведением измеренных значений восприимчивости к случаю сферы, а первое учитывается теориями, развитыми Лоренцем, Онзагером и Ван-Флеком. В общем, наиболее удовлетворительным оказывается приближение Онзагера.

Согласно договоренности, принятой в Лейдене, теория и эксперимент сравниваются в терминах магнитной температуры и описанная выше процедура обращается путем приведения экспериментально наблюдаемых значений  $T^*$  к значениям, которые были бы получены в отсутствие взаимодействий. При использовании трех указанных выше методов учета взаимодействий получаются значения  $T^*$ , обозначаемые символами  $T_{Log}^*$ ,  $T_{Ons}^*$  и  $T_{VV}^*$  ( $T_{Log}^*$  идентично  $T^*$ ).

### 3.5. Вторичные термометры

Угольные сопротивления имеют много практических преимуществ: они компактны, стабильны при нагревании, которое оказывается необходимым при сборке прибора, и их свойства не зависят от магнитного поля. Коллоидные угольные пленки были использованы Джиоком, Стаутом и Кларком<sup>90</sup>; некоторые данные о мастичных угольных сопротивлениях при температурах выше 0,3° К были опубликованы Клементом, Квиннеллом, Стиллом, Хейном и Долечекком<sup>91</sup>. Последние авторы пришли к заключению, что мастичное угольное сопротивление обнаруживает большую воспроизводимость после нагревания до комнатной температуры и нового охлаждения, тогда как коллоидные угольные пленки дают гораздо больший диапазон чувствительности по температуре. Хаулинг, Дарнелл и Мендоза<sup>92</sup> исследовали угольное сопротивление до 0,05° К, используя сопротивление в качестве термометрического параметра (вместо восприимчивости парамагнитной соли) при определении абсолютной температуры. (В некоторых последних экспериментах—см. § 6—угольные сопротивления использовались для индикации температур ниже 1° К после калибровки их по «магнитному термометру»; однако подробных данных по этому вопросу пока не опубликовано.)

Проволоки из фосфористой бронзы, содержащей свинец, были исследованы в качестве термометров сопротивления при температурах выше  $T^* = 0,027^\circ$  (железоаммониевые квасцы) Алленом и Шайром<sup>93</sup> и Ван-Дейком, Кеезом и Стеллером<sup>94</sup>, которые нашли линейную зависимость сопротивления от  $T^*$  до 0,25°. Сопротивление заметно зависит от тока и магнитного поля, ввиду присутствия небольших включений сверхпроводящего свинца, которые фактически и ответственны за температурную зависимость сопротивления.

### 3.6. Результаты

Определения абсолютной температуры ниже 1° К были выполнены на сравнительно небольшом числе парамагнитных солей, хотя одна или две из них пользовались специальным вниманием со стороны различных исследователей. Соли, для которых были получены данные, будут рассмо-

трены ниже, примерно в порядке хронологии их первого исследования. Краткую сводку спектроскопических данных можно найти в обзорной статье Блини и Стивенса <sup>38</sup>.

а. Железоаммониевые квасцы,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \times 24\text{H}_2\text{O}$ . Вес грамм-иона 482,2. Плотность\*) 1,71 г·см<sup>-3</sup>. Свободный ион  $\text{Fe}^{3+}$  находится в состоянии  $^6\text{S}_{5/2}$ , и электрическое поле кристалла, обладающее кубической симметрией, привело бы к расщеплению шестикратно вырожденного основного уровня на один дублет и один квадруплет. Однако поле, обладающее более низкой симметрией, приводит к расщеплению внутри дублета (Мейер <sup>95</sup>); об этом же, по-видимому, говорит форма «области  $T^{-2}$ » на кривой теплоемкости (Бензи и Кук <sup>96</sup>). Измерения парамагнитного резонанса в разбавленных образцах показали, что  $g$ -фактор является изотропным и отличается от 2 менее, чем на 1% (Уббинг, Паулис и Гортер <sup>97</sup>, Уитмер и Вейднер <sup>98</sup>).

Соотношение  $T^\oplus - T$  было впервые исследовано Кюрти и Зимоном <sup>12</sup>, применявшими нагревание гамма-лучами; эта зависимость была опубликована в виде графика Куком <sup>99</sup>. Данные, относящиеся к температурам ниже 0,2° К, приведены в табл. I. Точка Кюри была найдена равной 0,042° К

Таблица I

Соотношение ( $T, T^\oplus$ ) для железоаммониевых квасцов

$T$ (°К).	$T^\oplus$ (°К)	$T$ (°К)	$T^\oplus$ (°К)	$T$ (°К)	$T^\oplus$ (°К)
0,015	0,0720	0,043	0,0850	0,090	0,1390
0,020	0,0702	0,045	0,0910	0,100	0,149
0,025	0,0683	0,050	0,0970	0,120	0,168
0,030	0,0670	0,055	0,1008	0,140	0,183
0,035	0,0666	0,060	0,1050	0,160	0,198
0,040	0,0666	0,070	0,1150	0,180	0,214
0,042	0,0668	0,080	0,1273	0,200	0,229

и была достигнута при начальных условиях  $H_i/T_i = 115\,000$ . Стенланд, де-Клерк, Поттерс и Гортер <sup>77</sup> находят для абсолютных температур вообще более низкие значения; для температуры Кюри они находят значение 0,030° К; эти авторы вводили энергию в свой образец, используя потери на переменном токе, а ниже точки Кюри — потери при прохождении петель гистерезиса с постоянным током.

Де-Клерк <sup>100</sup> пользовался «теоретическим методом» (см. раздел 3.4) и получил согласие с теорией Хебба и Перселла при температурах выше 0,27° К, пользуясь для полного расщепления значением 0,183° и предполагая, что расщепление происходит на дублет и квадруплет. (Эксперименты по парамагнитной релаксации Бензи и Кука <sup>96</sup> показали, что полное расщепление составляет 0,23° для системы из трех равно отстоящих дублетов; их значение теплоемкости соответствовало бы расщеплению 0,20°, если бы была справедлива картина дублета и квадруплета.)

б. Фосфо-молибдат гадолиния  $\text{GdPO}_4(\text{MoO}_3)_{12} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ . Вес грамм-иона 2520. Свободный ион  $\text{Gd}^{3+}$  находится в состоянии  $^8\text{S}_{7/2}$ . Восьмикратно вырожденный основной уровень расщепляется полем, обла-

\*) Приведенные здесь и дальше значения плотности относятся к комнатной температуре.

дающим кубической симметрией, на два дублета и триплет\*). Последний находится между двумя первыми, и расстояния между ними находятся в отношении 3 : 5 (сравни случай нитробензол-сульфоната, раздел 2.1,б).

Джиок и Мак-Дугалл<sup>11, 89</sup> измерили теплоемкость, используя метод индукционного нагрева, и сравнили полученные результаты с данными о соотношении  $S-T^*$ . Они пришли к заключению, что выше  $0,15^\circ \text{K}$   $T^*$  отличается от  $T$  не более, чем  $0,03^\circ \text{K}$ .

в. Хромокалиевые квасцы  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Вес грамм-иона 499. Плотность  $1,83 \text{ г.см}^{-3}$ . Свободный ион  $\text{Cr}^{3+}$  находится в состоянии  $^4\text{F}_{3/2}$ , однако влияние электрического поля кристалла настолько велико, что имеет место явление «замораживания орбитального момента» и эффективно ион находится в состоянии  $^4\text{S}$ . Спиновый квадруплет в поле кубической симметрии остается вырожденным, однако любое поле, обладающее более низкой симметрией, расщепляет его на два кramerсовских дублета. Величина этого расщепления была найдена равной  $0,263^\circ$  (Казимир, де-Клерк и Полдер<sup>101</sup>),  $0,27^\circ$  (де-Клерк<sup>100</sup>),  $0,251^\circ$  (де-Клерк, Стенланд и Гортер<sup>84</sup>),  $0,245^\circ$  (Блини<sup>102</sup>),  $0,258^\circ$  (Кеезом<sup>103</sup>) и  $0,25^\circ$  (Амблери Хадсон<sup>104</sup>).

Обнаруживающиеся различия в поведении этой соли, примерами которых являются приведенные выше данные по расщеплению, вероятно, обусловлены наличием структурного превращения, которое можно наблюдать вблизи  $80^\circ \text{K}$  (Краус и Наттинг<sup>105</sup>). Различные особенности ее поведения представляются несовместимыми друг с другом и, строго говоря, к этой соли нельзя применять теорию Хебба и Перселла из-за не получившего еще объяснения наличия двух расщеплений (Блини<sup>106</sup>). Любое исследование калориметрического типа даст для расщепления среднеквадратичное значение (Даниэлс и Кюрти<sup>40</sup>).

Таблица II

Соотношение ( $T, T^\oplus$ ) для хромокалиевых квасцов

$\ln(4-S/R)$	$T (^\circ \text{K})$	$T^\oplus (^\circ \text{K})$	$\ln(4-S/R)$	$T (^\circ \text{K})$	$T^\oplus (^\circ \text{K})$
0,008	1,000	1,000	0,187	0,180	0,195
0,022	0,600	0,604	0,226	0,160	0,174
0,034	0,480	0,485	0,271	0,140	0,156
0,047	0,400	0,406	0,329	0,120	0,138
0,057	0,360	0,368	0,404	0,100	0,121
0,072	0,320	0,330	0,503	0,080	0,103
0,091	0,280	0,291	0,616	0,060	0,086
0,120	0,240	0,252	0,682	0,050	0,079
0,158	0,200	0,215	0,720	0,045	0,075

Блини<sup>102</sup>, пользуясь нагреванием гамма-лучами, измерил абсолютные температуры выше  $0,05^\circ \text{K}$ ; полученные им данные приведены в табл. II. Температуры в области точки Кюри измерялись де-Клерком, Стенландом и Гортером<sup>84</sup> и Даниэлсом и Кюрти<sup>40</sup>. Эти данные представлены в виде кривой энтропия—температура на рис. 4; видно, что между обоими рядами измерений наблюдается заметное расхождение. Как обычно, в области самых низких значений энтропии лейнденские значения  $T$  намного ниже, чем оксфордские. Треугольниками на этой фигуре представлены точки, полученные Амблером и Хадсоном<sup>104</sup>, использовавшими лейден-

\*) См. подстрочное примечание в разделе 2.1,б.

ский метод нагревания переменным током; они интересны в том отношении, что соответствующие им температуры являются необыкновенно высокими. Температура точки Кюри составляет  $0,004^\circ \text{K}$  (Лейден),  $0,011^\circ \text{K}$  (Оксфорд);  $(H/T)_c = 16\,000$ .

г. Марганцево аммониевый сульфат  $\text{MnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Вес грамм-иона 391. Плотность  $1,83 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Это одна из солей

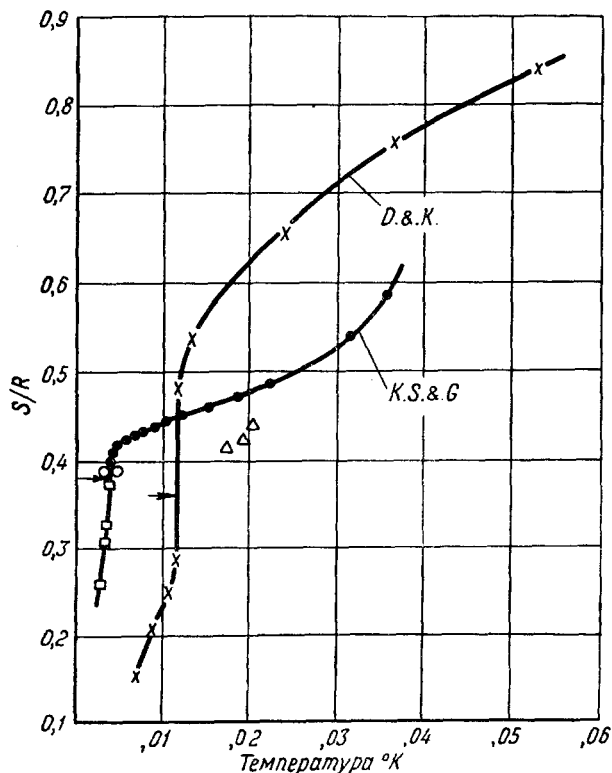


Рис. 4. График энтропия — температура для хромокалиевых квасцов в области точки Кюри. Кривая *D, K* представляет результаты Даниелса и Кюрти<sup>257</sup>, использовавших нагревание гамма-лучами и применявших значения восприимчивости, измеренные баллистическим методом, в качестве термометрического параметра. Кривая *K, S, G* изображает результаты де-Клерка, Стенланда и Гортера<sup>84</sup>, которые применяли нагревание за счет потерь на переменном токе и использовали в качестве термометрического параметра восприимчивость, измеренную на переменном токе ( $\chi'$ ) (точки  $\bullet$ ), мнимую часть восприимчивости, определяющую потери ( $\chi''$ ) (точки  $\circ$ ) и остаточную намагниченность  $\Sigma$  (точки  $\square$ ). Результаты Амлера и Хадсона<sup>104</sup> (точки  $\triangle$ ) были получены с нагреванием за счет  $\chi''$  и с использованием  $\chi'$  в качестве термометрического параметра.

Туттона, и электрическое поле кристалла обладает тетрагональной симметрией. Свободный ион  $\text{Mn}^{2+}$  находится в состоянии  $^6S_{5/2}$  и взаимодействие с электрическим полем кристалла очень слабое. Эксперименты по парамагнитному резонансу (Блини и Инграм<sup>107</sup>) показали, что  $g$ -фактор равен 2,000 и изотропен с точностью  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ .

Эксперименты по адиабатическому размагничиванию Кука и Халла (Кук<sup>99</sup>) показали, что  $T_c = 0,14^\circ \text{K}$  и  $(H/T)_c = 6200$ . Полученное ими соотношение  $T^* - T$  было представлено в графической форме; сводка этих данных приведена в табл. III. Однако их калибровка источника гамма-лучей была выполнена с использованием предположения о том, что теория Хебба и Перселла справедлива выше  $0,5^\circ \text{K}$  и что расщепление основного уровня происходит на квадруплет и дублет. Фактически, как показали эксперименты по парамагнитному резонансу, расщепление происходит на три равноотстоящих уровня, и картина расположения уровней значительно видо-

Таблица III  
Соотношение  $(T, T^*)$  для марганцевоаммониевого сульфата

$T (^\circ \text{K})$	$T^* (^\circ \text{K})$	$T (^\circ \text{K})$	$T^* (^\circ \text{K})$
0,13	0,115*	0,315	0,35
0,13	0,15	0,37	0,40
0,16	0,20	0,425	0,45
0,205	0,25	0,48	0,50
0,26	0,30		

Звездочкой отмечен минимум.

изменяется сверхтонким расщеплением, которое имеет неожиданно большую величину (Блини и Инграм<sup>107</sup> Абрагам и Прайс<sup>37</sup>). Стенланд, Ван-дер-Марсел, де-Клерк и Гортер<sup>108</sup> выполнили измерения абсолютной температуры, используя нагревание за счет  $\chi''$  в области около  $T_c$  и ниже  $T_c$ . Температура точки Кюри была найдена равной  $0,10^\circ \text{K}$ , что значительно ниже величины, полученной Куком и Халлом.

д. Сульфат гадолиния  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Вес грамм-иона 373. Плотность  $3,010 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Блини, Эллиотт, Сквилл и Тренам<sup>33</sup> сообщили результаты экспериментов по парамагнитному резонансу в этилсульфате гадолиния и отметили, что полученный спектр имеет ту же природу, что и в сульфате гадолиния. В первом случае  $g$  изотропно и равно 1,993. Эксперименты, выполненные недавно Боглем и Хейне<sup>35</sup>, показали, что картина расщепления состоит из четырех дублетов (а не из двух дублетов и квадруплета, как предполагалось ранее), расположенных при 0,020, 0,48 и  $0,82 \text{ см}^{-1}$ .

Ван-Дейк<sup>109</sup> опубликовал результаты многих измерений абсолютной температуры, выполненных калориметрическим методом, при температурах выше  $0,22^\circ \text{K}$ .

е. Меднокалиевый сульфат  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Вес грамм-иона 442. Плотность  $2,22 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Эта соль является солью Туттона. Свободный ион  $\text{Cu}^{2+}$  находится в состоянии  $^2D_{5/2}$ . В поле, обладающем кубической симметрией, орбитальный уровень распадается на триплет (расположенный выше) и дублет. В поле, обладающем тетрагональной или ромбической симметрией, дублет претерпевает дальнейшее расщепление на два синглета. Последний все еще обладает спиновым вырождением и при низких температурах ион обладает эффективным состоянием  $S = \frac{1}{2}$ . Блини, Бауэрс и Инграм<sup>110</sup> нашли, что  $g_{\parallel} = 2,45$ ,  $g_{\perp} = 2,14$ . Восприимчивость следует закону Кюри—Вейсса с  $\Delta = +0,034^\circ$  (Гарретт<sup>41</sup>, Бензи и Кук<sup>96</sup>) и Гарретт<sup>41</sup> находит, что  $T = 0,987 T^* + 0,033^\circ$  выше  $T^* = 0,025^\circ$ .

Де-Клерк<sup>109</sup> получил соотношение  $T^* - T$  для порошкообразного образца (при этом  $T$  измерялось при помощи «термометра» из хромокалиевых квасцов) и получил для  $\Delta$  значительно более высокое значение, а именно  $+0,052^\circ$ .

Эксперименты по размагничиванию, выполненные Стенландом, де-Клерком, Бейном и Гортером<sup>111</sup>, которые принимали  $g$  равным 2,18,



дали значение  $T_c = 0,05^\circ \text{K}$  при  $H_i/T_i = 11500$  и приблизительные значения абсолютной температуры в области  $0,046\text{--}0,025^\circ \text{K}$ . Однако их наиболее низкие значения абсолютной температуры были подвергнуты критике Даниелсом (неопубликованная работа) как несовместимые с величиной энтропии, обусловленной сверхтонкой структурой. Последняя дает заметный вклад в теплоемкость (Гарретт<sup>48</sup>).

ж. К о б а л ь т о а м м о н и е в ы й с у л ь ф а т  $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Вес грамм-иона 395,2. Плотность  $1,902 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Свободный ион  $\text{Co}^{2+}$  находится в состоянии  $4F_{9/2}$ . В поле кубической симметрии семикратный орбитальный уровень расщепляется на два триплет и один синглет, причем триплет располагается ниже. Этот триплет, обладающий трехкратным спиновым вырождением, расщепляется далее на ряд дублетов в результате совместного действия спин-орбитальной связи и тетрагонального поля этой соли Туттона. Для низшего дублета  $g_{||} = 6,45$ ,  $g_{\perp} = 3,05$  (Блини и Инграм<sup>112</sup>). Гарретт<sup>113</sup>, принимая, что  $g_{||} = 6,2$  и  $g_{\perp} = 3,0$  (на основе более ранних данных), получил соотношение  $T^{\otimes} - T$  для осей  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ :  $T_c = 0,084^\circ \text{K}$ .

з. Х р о м о - м е т и л а м и н о в ы е к в а с ц ы  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ . Вес грамм-иона 492. Плотность  $1,645 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Эксперименты по парамагнитному резонансу Блини<sup>106</sup> показали, что эта соль обладает единственным значением для расщепления  $\delta$  основного состояния. Поэтому она должна быть более пригодной в качестве стандартного термометрического вещества, чем хромокалиевые квасцы.

Эксперименты по адиабатическому размагничиванию Хадсона и Мак-Лейна<sup>114</sup> показали, что теория Хебба и Перселла лучше описывает поведение соли выше  $0,8^\circ \text{K}$ , если для внутреннего поля используется формула Онзагера и берется значение  $\delta/k = 0,269$ ; соответствующее соотношение  $T^{\otimes} - T$  было приведено в виде таблицы. Полученное этими авторами значение  $\delta/k$  находится в хорошем согласии со значениями  $0,275$  для порош-

Таблица IV

Соотношения  $(T, T^{\otimes})$  для хромометиламмониевых квасцов

$S/R$	$T^{\otimes} (^\circ \text{K})$	$T (^\circ \text{K})$	$S/R$	$T^{\otimes} (^\circ \text{K})$	$T (^\circ \text{K})$
0,350	0,053	0,013	0,900	0,121	0,096
0,400	0,052	0,016	0,950	0,132	0,109
0,450	0,051	0,018	1,000	0,143	0,122
0,500	0,051	0,020	1,050	0,157	0,137
0,550	0,053	0,023	1,100	0,175	0,153
0,600	0,061	0,028	1,150	0,196	0,180
0,650	0,071	0,032	1,200	0,224	0,210
0,700	0,083	0,039	1,250	0,266	0,254
0,750	0,092	0,048	1,300	0,336	0,326
0,800	0,102	0,065	1,350	0,404	0,396
0,850	0,111	0,077			

кообразного образца (де-Клерк и Хадсон<sup>115</sup>) и  $0,27$  (Гарднер и Кюрти<sup>49</sup>). Последние авторы пользовались нагреванием гамма-лучами и измерили абсолютные температуры в интервале  $0,013\text{--}0,396^\circ \text{K}$ ; их результаты сведены в табл. IV. Они нашли  $T_c = 0,02^\circ \text{K}$  при  $(S/R)_c = 0,500$ ,  $(H/T)_c = 13\,900$  и высказали предположение, что различие между полученным ими значением  $\delta/k$  и значением  $0,245$ , полученным Блини<sup>106</sup> из экспериментов

по парамагнитному резонансу, показывает, что в теплоемкости имеется небольшой вклад от анизотропного обмена\*).

и. Цериймагнийнитрат  $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 24\text{H}_2\text{O}$ . Вес грамм-иона 765. Свободный ион  $\text{Ce}^{3+}$  находится в состоянии  $^2F_{5/2}$ ; ближайший к основному уровню нижний уровень  $^2F_{7/2}$  находится выше основного на  $2500 \text{ см}^{-1}$ . Кук, Даффус и Уолф<sup>46</sup> предположили, что основной уровень расщепляется на дублеты, которые можно в первом приближении охарактеризовать числами  $J_z = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$ . Наинизший дублет был идентифицирован с уровнем  $J_z = \pm \frac{1}{2}$ , с  $g_{\perp} = 1,84$ ,  $g_{\parallel} = 0,25 \pm 0,05$ .

Даниельс и Робинсон<sup>116</sup> применили в эксперименте с адиабатическим размагничиванием нагревание гамма-лучами и нашли, что  $T^{\oplus} = T$  выше  $0,006^{\circ} \text{ К}$ . Сводка их данных о соотношении  $T^{\oplus} - T$  в области между  $T = 0,003^{\circ} \text{ К}$  и  $T = 0,006^{\circ} \text{ К}$  приведена в табл. V.

Таблица V

Соотношение ( $T, T^{\oplus}$ ) для цериймагниевого нитрата

$S/R$	$T (10^{-3}^{\circ} \text{ К})$	$T^{\oplus} (10^{-3}^{\circ} \text{ К})$	$S/R$	$T (10^{-3}^{\circ} \text{ К})$	$T^{\oplus} (10^{-3}^{\circ} \text{ К})$
0,400	3,08	3,20	0,525	3,76	4,35
0,300	3,08	3,20	0,550	4,25	4,72
0,350	3,08	3,28	0,560	4,50	4,90
0,400	3,08	3,38	0,570	4,79	5,09
0,425	3,08	3,49	0,580	5,12	5,32
0,450	3,12	3,66	0,590	5,46	5,56
0,475	3,23	3,88	0,600	5,86	5,86
0,500	3,43	4,09			

У этой соли, ввиду малости магнитной части теплоемкости, вклад решетки в теплоемкость не является ничтожно малым и, согласно сделанной оценке, становится сравнимым с магнитной частью теплоемкости примерно при  $0,5^{\circ} \text{ К}$ . Необходимо подчеркнуть, что подчинение этой соли закону Кюри вплоть до  $0,006^{\circ} \text{ К}$  в принципе делает эту соль крайне ценным «термометром». В связи с заметной анизотропией соли она не может применяться в виде порошка; с другой стороны, эта особенность может принести значительную пользу в других отношениях (см. раздел 7.4).

### 3.7. Замечание о наблюдающихся расхождениях результатов

Хотя в настоящее время опубликовано довольно большое количество данных об измерениях температуры, они ограничиваются главным образом несколькими солями и областью температур выше  $0,1^{\circ} \text{ К}$ . При более низких температурах данных немного, и работа одной лаборатории редко перекрывается с работами другой; в тех случаях, когда это имеет место, согласие является плохим. Например, для точки Кюри железоаммониевых квасцов приводятся данные:  $0,030^{\circ} \text{ К}$  (Лейден),  $0,042^{\circ} \text{ К}$  (Оксфорд); то же

\*) Новейший анализ данных по парамагнитному резонансу (J. M. Baker, неопубликованная работа), проведенный на основе предположения о наличии в поле кристалла небольшой составляющей, обладающей ромбической симметрией, показывает, что  $\delta/k = 0,255$ . Все еще остается возможность существования в некоторой мере анизотропного обмена.



аминовых квасцов приведены на рис. 5а и 5б соответственно. Можно заметить, что в метиламиновых квасцах быстрое возрастание  $\chi$  происходит при энтропии  $R \ln 2$ , в соответствии с ожидаемой величиной, тогда как в калиевых квасцах этого возрастания не происходит до значительно более низких значений энтропии. Причина последнего не установлена.

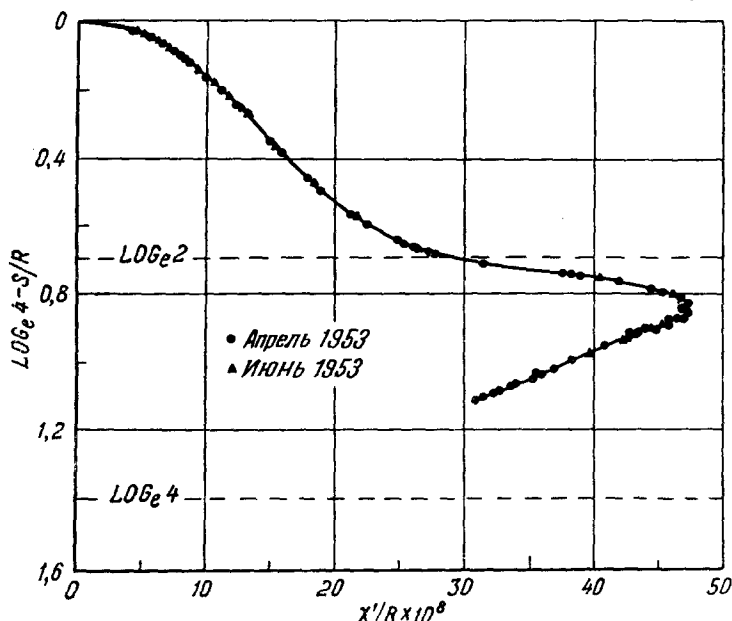


Рис. 5б. Хромометиламмониевые квасцы. График энтропия — восприимчивость на переменном токе (по Хадсону и Мак-Лейну<sup>114</sup>).

С теоретической точки зрения соотношение между  $\chi$  и  $T$ , разумеется, более полезно, чем соотношение между  $\chi$  и  $S$ . Поскольку  $\chi$  обратно пропорционально  $T^\Phi$ , такой переход эквивалентен установлению соотношения  $T^\Phi - T$ , рассмотренного ранее.

#### 4.2. Явления релаксации и гистерезиса

Уменьшение энтропии до значений, меньших  $R \ln 2$ , и появление максимума восприимчивости свидетельствуют о таком снижении температуры, в результате которого  $kT$  становится одного порядка с магнитными взаимодействиями. Это приводит к эффекту коллективного взаимодействия с конечным пространственным упорядочением спинов и стремлением энтропии к нулю при  $0^\circ \text{K}$ . Эксперименты говорят о том, что наиболее вероятным расположением спинов является антипараллельное, т. е. антиферромагнитное расположение.

В ранних экспериментах Кюрти, Лэнне, Роллина и Зимона<sup>23</sup> с железо-аммониевыми квасцами было наблюдеено явление коллективного взаимодействия, а именно, появление эффектов гистерезиса при значениях энтропии ниже значения, соответствующего  $\chi_{\text{max}}$ . Было найдено, что с ростом напряженности максимального поля в цикле остаточный магнитный момент вначале возрастает, но в полях около 100 эрстед и более сильных гистерезис исчезает. В случае хромо-метиламиновых квасцов остаточный магнитный момент, как функция энтропии, проходит через максимум (Хадсон и Мак-Лейн<sup>114</sup>). Такое поведение не было обнаружено у других исследованных солей, а именно у хромокалиевых квасцов (Стенланд,

де-Клерк и Гортер<sup>82</sup>, Амблер и Хадсон<sup>104</sup>) марганцевоаммониевого сульфата (Степланд, Ван-дер-Марсел, де-Клерк и Гортер<sup>108</sup>), железоаммониевых квасцов (Курти, Лэнне, Роллин, Зимон<sup>23</sup>, Степланд, де-Клерк, Поттерс, Гортер<sup>77</sup>). Во всех этих случаях было найдено, что остаточный магнитный момент непрерывно возрастает с понижением энтропии.

Условно, в качестве определения «точки Кюри» выбрана точка появления остаточного магнитного момента, что обычно имеет место при несколько более высокой энтропии (или температуре), чем энтропия (температура) максимума восприимчивости. Наблюдающаяся остаточная намагниченность всегда очень мала (она составляет лишь несколько процентов от максимальной намагниченности в цикле, которая в свою очередь составляет лишь несколько процентов от намагниченности насыщения) и, по-видимому, свидетельствует против того, что упорядоченное состояние является ферромагнитным.

Найдепо, что одновременно с быстрым возрастанием  $\chi$ , стремящегося к максимуму, и с появлением гистерезисных эффектов восприимчивость на переменном токе становится комплексной (см. раздел 3.2). Компонента восприимчивости, находящаяся не в фазе с полем ( $\chi''$ ), с понижением энтропии непрерывно возрастает в случаях кобальтаммониевого сульфата (Гарретт<sup>113</sup>) и железоаммониевых квасцов (Степланд, де-Клерк, Поттерс, Гортер<sup>77</sup>), но в случае хромо-метиламиновых квасцов проходит через острый максимум, расположенный непосредственно ниже точки Кюри (Хадсон и Мак-Лейн<sup>114</sup>). Имеется противоречие в данных о поведении хромокалиевых квасцов: де-Клерк, Степланд и Гортер<sup>84</sup> сообщают о максимуме  $\chi''$ , тогда как Амблер и Хадсон<sup>104</sup> не смогли обнаружить никакого максимума, а нашли только точку перегиба приблизительно при том же значении энтропии.

Кук и Халл<sup>17</sup> исследовали изменение  $\chi''$  с температурой и с частотой  $\nu$  в железоаммониевых квасцах (выше точки Кюри) путем наблюдения скорости нагревания в магнитном поле переменного тока, пользуясь частотами 328 и 455  $\text{гц}$ . Используя понятие времени релаксации  $\tau$ , в течение которого спины принимают свою равновесную ориентацию после того, как произошло изменение  $H$ , эти авторы нашли, что в области температур, в которой велись измерения, а именно от 0,04 до 0,12° К,  $\tau$  изменяется с температурой согласно соотношению

$$\tau = 2,3 \cdot 10^{-7} \exp(-T/0,035).$$

Обрабатывая подобным же образом результаты Мак-Дугалла и Джинка<sup>32</sup> для нитробензолсульфаната гадолиния, они нашли, что  $\tau = 5 \cdot 10^{-7} \text{ сек}$  при 0,25° К. Это сравнимо со значениями, полученным для железоаммониевых квасцов. Эти данные относятся ко времени  $\tau$ , характеризующему взаимодействие между спинами. Было найдено, что эффект нагревания пропорционален квадрату частоты: это указывает на то, что  $\chi'' \sim \nu$  и исключает какое-либо объяснение явления на основе рассмотрения простого магнитного гистерезиса. С другой стороны, Шайр и Баркла<sup>22</sup>, пользуясь той же солью, нашли, что нагревание пропорционально частоте в области частот 75—400  $\text{гц}$  при температурах вблизи 0,1° К.

Де-Клерк, Степланд и Гортер<sup>84</sup> непосредственно измеряли  $\chi''$  в хромокалиевых квасцах при частотах 225, 375 и 525  $\text{гц}$ , но их измерения не обладали достаточной воспроизводимостью, чтобы можно было сделать заключения о частотной зависимости  $\chi$ . Однако, используя в ходе одного измерения попеременно частоты 225 и 525  $\text{гц}$ , авторы пришли к выводу, что в области температур 0,01—0,05° К нагревание пропорционально  $\nu^{1,7}$ ; это находится в удовлетворительном согласии с результатами Кука и Халла для железоаммониевых квасцов.

Тесная связь восприимчивости  $\chi''$  с появлением точки Кюри убедительно говорит о том, что ее происхождение связано с силами магнитного взаимодействия, вызывающими этот переход. В отличие от времени спин-спиновой релаксации, наблюдаемого при более высоких температурах (см., например, Кук<sup>117</sup>), здесь время релаксации зависит от температуры. Не исключено, что оба явления совпадают в своей основе, но ситуация в случае низких температур с большим трудом поддается аналитическому рассмотрению в связи с тем, что  $kT$  становится сравнимым с энергией взаимодействия, в связи с анизотропией взаимодействий с электрическим полем и в связи с возможным появлением доменной структуры.

#### 4.3. Аномалии теплоемкости

Любой процесс, происходящий внутри какого-либо вещества и вызывающий изменение энтропии, будет давать свой вклад в теплоемкость. По мере понижения температуры будет происходить перераспределение магнитных моментов ионов по имеющимся энергетическим уровням, расщепленным полем кристалла, что приводит к появлению аномалий типа Шоттки. Устранение оставшейся части энтропии электронов, равной  $R \ln 2$ , происходит в результате магнитного (или обменного) взаимодействия; этот эффект, определяющийся коллективным взаимодействием, приводит к очень быстрому уменьшению  $S$ , следствием чего является аномалия теплоемкости в виде острого пика. Третий источник энтропии заключается в расщеплении энергетических уровней магнитного момента ядра под действием магнитного поля окружающих электронов; эта часть энтропии составляет  $R \ln (2I+1)$ , где  $I$ —спин ядра.

Эти три эффекта могут накладываться, либо не накладываться, друг на друга в зависимости от относительной величины этих взаимодействий. Например, в случае хромокалиевых квасцов магнитная аномалия и аномалия, связанная с полем кристалла, расположены в области температур  $0,01^\circ \text{K}$  и  $0,10^\circ \text{K}$  соответственно и, таким образом, отчетливо разделены. Относительное содержание  $\text{Cr}^{53}$ , единственного стабильного изотопа, обладающего спином, не равным нулю, составляет всего 9% и сверхтонкое расщепление очень мало (Блини и Бауэрс<sup>118</sup>), так что вклад в теплоемкость от сверхтонкой структуры ничтожно мал. Напротив, в случае марганцево-аммониевого сульфата существенны взаимодействия всех трех видов, и их вклады в теплоемкость накладываются друг на друга.

В случае перекрывания аномалий часто оказывается возможным определить вклады различных эффектов, производя измерения с кристаллами, в которых некоторая часть парамагнитных ионов замещена подходящими диамагнитными ионами. Этот метод использовался Блини и Куком<sup>119</sup> в гелиевой области температур и Гарреттом<sup>41, 48</sup> и Малакером<sup>120</sup> при температурах ниже  $1^\circ \text{K}$ . При «высоких» температурах каждое из взаимодействий вносит в теплоемкость вклад, пропорциональный  $1/T^2$ , и может быть найдено путем экстраполяции результатов к случаю бесконечного разбавления соли. Измеренная теплоемкость, за вычетом составляющих, обусловленных сверхтонкой структурой и штарковским расщеплением, представляет собой совместный эффект диполь-дипольного и обменного взаимодействий. Часть, обусловленная дипольным взаимодействием, обычно вычисляется при помощи формулы Ван-Флека, которая соответствует соотношению (11), и остаток относится на счет обменного взаимодействия. Как указывалось в разделе 2.1, г, связанная с ядрами теплоемкость может быть вычислена также, исходя из данных по парамагнитному резонансу; полученные таким путем ее значения находятся в хорошем согласии со значениями, полученным методом разбавления. Однако следует быть осто-

рожным в использовании предположения о том, что штарковское расщепление не изменяется при разбавлении. Кюрти (частное сообщение) показал, что это предположение было бы совершенно неправильным, например, в случае железорубидиевых квасцов.

#### 4.4. Свободные радикалы и $F$ -центры

Величина взаимодействий в парамагнетике определяет температуру, при которой происходит быстрое уменьшение энтропии и, следовательно, температуру, которая может быть достигнута путем адиабатического размагничивания (см. рис. 1). Эти взаимодействия должны быть наименьшими в парамагнетиках с ионами, спин которых равен единице, обладающих высокой степенью магнитного разбавления. По этой причине недавно были предприняты некоторые исследования магнитного поведения свободных радикалов (Ван-ден-Хандель<sup>121</sup>, Герритсен и др.<sup>122</sup>) и окрашенных центров в галоидах щелочных металлов (Хир и Рауш<sup>123</sup>).

Однако полученные до настоящего времени данные являются не слишком обнадеживающими, поскольку оказывается, что в этих условиях имеют место большие обменные взаимодействия (Хатчинсон<sup>124</sup>, Холден и др.<sup>125, 126</sup>, Шнейдер и Ингланд<sup>127</sup>) и значительное влияние сверхтонкой структуры (Пейк, Таунсенд и Вейсман<sup>128</sup>, Ллойд и Пейк<sup>129</sup>). Адиабатическое размагничивание было выполнено только с дифенилпикрил-гидразилом (Амблер и Хадсон, неопубликованная работа), но эти опыты лишь подтвердили существование максимума восприимчивости в области температур, на несколько десятых градуса ниже  $1^\circ \text{K}$ . Было найдено, что при температуре выше  $2^\circ \text{K}$  это вещество подчиняется закону Кюри—Вейсса с  $\Delta \cong -0,06^\circ$ ; ниже  $2^\circ \text{K}$   $\chi(T-\Delta)$  быстро убывает с понижением температуры.

#### 4.5. Антиферромагнетизм

В точке Кюри или вблизи от нее восприимчивость достигает максимального значения. Если измерения производятся при более низких значениях энтропии и при наложенном на соль постоянном магнитном поле  $H$ , то оказывается, что изоэнтропическая дифференциальная восприимчивость  $(\partial M / \partial H)_S$  сначала возрастает с возрастанием  $H$ , а затем проходит через максимум. Если полученные таким путем результаты нанести на график в виде сетки кривых  $M-S$  (при  $H = \text{const}$ ), то эти кривые также обнаруживают максимум, если только  $H$  не превосходит некоторого критического значения  $H_c^0$ ; величина последнего значительно изменяется от одного вещества к другому. Геометрическое место максимумов образует фазовую границу. Внутри этой границы  $(\partial M / \partial S)_H$  положительно, что соответствует отрицательному магнито-калорическому эффекту,—это сразу видно из рассмотрения термодинамического соотношения (1). Иначе говоря, изоэнтропическое наложение магнитного поля при этом приводит к охлаждению. В области вне границы имеет место обратное положение, и вещество является парамагнетиком, обладающим положительным магнито-калорическим эффектом. Поведение вещества в области внутри границы может быть легко объяснено в случае антиферромагнетизма. Мы можем написать

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{(\partial S / \partial H)_T}{(\partial S / \partial T)_H}$$

и, поскольку  $\partial S / \partial T$  всегда положительно, отрицательное  $(\partial T / \partial H)_S$  соответствует положительному  $(\partial S / \partial H)_T$ , т. е. изотермическое наложение

магнитного поля увеличивает энтропию или беспорядок. Такого эффекта следует ожидать в случае антиферромагнетика, поскольку эффект наложения небольшого поля будет состоять в том, что оно частично нарушит антиферромагнитную упорядоченность спинов.

Наличие фазовой границы, по-видимому, является общей особенностью всех низкотемпературных парамагнетиков. О такой границе сообщалось Кюрти<sup>130</sup> для случая эллипсоида из спрессованного порошка железо-аммониевых квасцов (отношение осей 3 : 1), Гарреттом<sup>113</sup> для монокристаллической сферы из кобальтаммониевого сульфата (при измерениях только вдоль оси  $K_1$ ), Амблером и Хадсоном<sup>131</sup> для монокристаллической сферы из хромо-метиламиновых квасцов (измерения вдоль кубической оси); ее наличие может быть также установлено на основании рассмотрения результатов Стенланда<sup>132</sup> для монокристаллической сферы хромокальневых квасцов.

Гарретт первым обратил внимание на эту фазовую границу и рассмотрел свои результаты, полученные на указанной туттоновой соли кобальта, в свете теории антиферромагнетизма, развитой Зауэром и Темперли<sup>133</sup> и основанной на учете диполь-дипольного взаимодействия. Эта теория предсказывала кривую перехода, весьма сходную с кривой, наблюдавшейся экспериментально. Сравнение производилось на основе диаграммы  $T-H$  ( $S = \text{const}$ ), которая в силу соотношения (1) по существу совпадает с диаграммой  $M-S$  ( $H = \text{const}$ ). Кривая переходов имеет приблизительно параболическую форму и поле вдоль нее (которое называют «критическим полем» и обозначают  $H_c^0$ ) меняется от нуля в обычной точке Кюри  $T_c$  до предельного значения  $H_c^0$  при абсолютном нуле.

Теория Зауэра — Темперли, развитая применительно к квасцам (гранецентрированная кубическая решетка), с дополнительными упрощающими предположениями о том, что влияние поля кристалла отсутствует и что направление ориентирования диполей является единственным, приводит к соотношениям  $T_c = 3,6 N \mu^2 / k$  и  $H_c^0 = 1,8 N \mu$ , где  $N$  — число ионов на  $\text{см}^3$  и  $\mu$  — магнитный момент каждого иона. Электрическое поле кристалла в кобальтовой соли Туттона обладает тетрагональной симметрией; в соли имеются две системы магнитных ионов, с различными тетрагональными осями. Гарретт принял в качестве значения критического поля  $H_c^0$  составляющую «внешнего критического поля» по тетрагональной оси. Теоретические и наблюдаемые значения  $T_c$  и  $H_c^0$  составили  $0,065^\circ \text{K}$  и  $0,084^\circ \text{K}$ , и 160 эрстед и 340 эрстед соответственно.

Для хромо-метиламиновых квасцов Амблер и Хадсон<sup>131</sup> получили поле  $H_c^0 = 120$  эрстед, имеющее составляющую, равную 70 эрстед, вдоль каждой из тригональных осей, дающих, как было предположено, направления, вдоль которых происходит ориентирование. Теоретическое значение равно 100 эрстед. Значение  $T_c$  для этой соли равно  $0,02^\circ \text{K}$  (Гарднер и Кюрти<sup>49</sup>); теоретическое значение  $0,04^\circ \text{K}$ . В отличие от этой соли,  $T_c$  для хромокальневых квасцов составляет либо  $0,004^\circ \text{K}$ , либо  $0,011^\circ \text{K}$  (см. раздел 3.7) и  $H_c^0$ , по-видимому, порядка 15 эрстед.

Диполь-дипольное взаимодействие наблюдается и имеет примерно одинаковый порядок величины во всех низкотемпературных парамагнетиках. Однако приведенные выше результаты делают крайне маловероятным, чтобы лишь это взаимодействие являлось ответственным за превращения, связанные с коллективным взаимодействием. Если бы это было так, то точки Кюри упомянутых двух хромо-квасцов должны были бы быть очень близкими, поскольку магнитный ион в обоих солях один и тот же, а расстояние между ионами отличается только на 3%. Гарретту<sup>134</sup> удалось показать, что развитие теории прямого обменного взаимодействия Ван-Флека (приложимой к простой кубической или объемно-центрированной



кубической структурам) приводит к результатам, которые в своих главных чертах удивительно близки к результатам, полученным Зауэром и Темперли для случая диполь-дипольного взаимодействия. Однако прямое обменное взаимодействие почти паверное должно быть исключено, — с теоретической точки зрения из-за высокой степени разбавления, с точки зрения эксперимента ввиду отсутствия заметной кюри-вейссовской постоянной  $\Delta$ ; но зато можно допустить наличие косвенного обмена. Существование косвенного обменного взаимодействия было предположено в связи с наличием в теплоемкости составляющих, которые не удавалось сопоставить с другими механизмами; однако эта теория еще недостаточно развита, чтобы ее можно было применить к явлениям коллективного взаимодействия (см., однако, развитие феноменологической теории Нееля Гортером и Хантесом<sup>135</sup>).

#### 4.6. Теплопроводность

Теплопроводность  $k$  парамагнитных солей представляет собой существенный фактор с точки зрения проведения исследований при очень низких температурах. Было найдено, что эта теплопроводность является очень плохой, и следовательно, любой паразитный приток тепла к охлажденному образцу будет стремиться повысить преимущественно температуру поверхности и вызвать неоднородное распределение температуры. Ввести удовлетворительную поправку на этот эффект трудно, и «полезное время» после размагничивания является весьма ограниченным; оно обратно пропорционально величине паразитного теплоподвода и для типичного случая теплоподвода в  $2-3 \text{ эрг} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ , вероятно, порядка нескольких минут. Кроме того,  $k$  частично определяет степень теплового равновесия, устанавливающегося между парамагнитной солью, используемой в качестве охлаждающего тела, и исследуемыми веществами, которые охлаждаются путем создания теплового контакта с солью (см. раздел 5.2).

Было выполнено сравнительно небольшое число измерений  $k$  для парамагнитных солей; имеющиеся данные были сведены воедино и обсуждены Берманом<sup>136</sup>. Стандартные экспериментальные методы измерения  $k$  приносят при температурах ниже  $1^\circ \text{K}$  мало пользы ввиду сложности создания теплового контакта между образцом соли и нагревателями или термометрами, а также в связи с трудностями, связанными с уменьшением теплоподвода. Обычная процедура состоит в измерении средней теплопроводности образца по наблюдениям скорости выравнивания температур концов парамагнитного кристалла, размагниченного при неоднородном начальном поле. У каждого конца кристалла измеряется средняя магнитная восприимчивость, из которой получается усредненное значение  $T^*$ , и следовательно, усредненное значение  $T$ . Величина теплового потока рассчитывается по данным о теплоемкости; при этом вносятся поправка на паразитный теплоподвод. Рассматривая ошибки, которые вносит каждая ступень этого рассмотрения, можно прийти к выводу, что в лучшем случае следует ожидать получения результатов, правильных лишь по порядку величины.

Кюри, Роллином и Зимоном<sup>16</sup> были выполнены измерения на цилиндрах диаметром  $7 \text{ мм}$ , вырезанных из кристаллов железоаммониевых квасцов (длиной  $23 \text{ мм}$ ) и хромокалиевых квасцов ( $30 \text{ мм}$ ). Были получены следующие значения  $k$  (в  $\text{кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ): для железоаммониевых квасцов  $k=0,6 \cdot 10^{-5}$  при  $T^*=0,07^\circ$  и  $1,8 \cdot 10^{-5}$  при  $0,10^\circ$ ; для хромокалиевых квасцов  $k=2,3 \cdot 10^{-5}$  при  $T^*=0,18^\circ$ .

Бейл<sup>137</sup> измерил  $k$  хромокалиевых квасцов в области температур  $1,4-3,9^\circ \text{K}$ , пользуясь обычным методом нагревания и определяя градиент

температуры по восприимчивости; было найдено, что  $k$  пропорционально температуре приблизительно в степени 2,3. Было также найдено, что теплопроводность зависит от скорости охлаждения образца ниже  $70^\circ \text{K}$ .

Гарретт<sup>138</sup> исследовал ту же самую соль в области температур  $0,16—0,29^\circ \text{K}$ , пользуясь методом, не очень сильно отличавшимся от метода Курти и других. В этой области температур  $k$  изменяется в пределах ошибок эксперимента так же, как  $T^3$ , и как будто согласуется с экстраполяцией кривой Бейла.

Теплопроводность может быть выражена через среднюю длину свободного пробега  $l$  (Дебай<sup>139</sup>)—расстояние, при прохождении которого интенсивность тепловой волны в решетке ослабляется до величины, равной  $\frac{1}{l}$  от начального значения. Сохраняя понятие средней длины свободного пробега при рассмотрении переноса тепла на основе представления о фононах, следует видоизменить дебаевское выражение  $k = \frac{1}{4} Cvl$ , заменив

его на выражение  $k = \frac{1}{3} Cvl$ , где  $C$  — решеточная теплоемкость, отнесенная к единице объема, и  $v$  — скорость звука. Средняя длина свободного

пробега должна возрастать с понижением температуры (Пайерлс<sup>140</sup>), и при очень низких температурах  $l$  должно определяться размером исследуемого образца или зерен, из которых он может состоять; в этом случае  $k$  должно изменяться с температурой подобно  $C$ , т. е. как  $T^3$ . Хотя зависимость именно этого типа и была найдена Гарреттом, из его результатов следует, что  $l$  составляло около  $0,5 \text{ мм}$ , тогда как диаметр образца составлял  $15 \text{ мм}$ . Берман указывает, что это говорит о наличии внутри кристалла границ, достаточно резких для того, чтобы рассеивать фононы и ограничивать средний свободный пробег длиной в  $0,5 \text{ мм}$ . Результаты Кюрти и др., полученные на железоаммониевых квасцах, показывают, что в этом случае  $l$  составляло около  $0,25 \text{ мм}$ , тогда как диаметр кристалла равнялся  $7 \text{ мм}$ .

Более ранние эксперименты показали, что образцы, имевшие форму «слоеных пирогов» из хорошо отшлифованных кристаллов, обладают теплопроводностью, в 10 раз меньшей теплопроводности монокристалла. Ван-Дейк и Кеэзом<sup>141</sup> получили выражение  $k = 0,00312 (T^*)^3$  (в единицах: калория и т. д.) для теплопроводности спрессованных порошкообразных железоаммониевых квасцов в области изменения  $T^*$  от  $0,04$  до  $0,3^\circ$ . При  $0,1^\circ \text{K}$  это дает значение  $k$ , которое составляет примерно  $\frac{1}{6}$  от теплопроводности монокристалла по данным Кюрти и др. Плотность образца Ван-Дейка и Кеэзома была очень близка к плотности монокристалла. Хадсон<sup>142</sup> исследовал порошкообразный образец того же вещества в области температур  $0,10—0,22^\circ \text{K}$ . При  $0,10^\circ \text{K}$  теплопроводность была примерно в 50 раз меньше ее значения для монокристалла; фактор заполнения и здесь был очень близок к единице и размер кристаллитов, по оценке авторов, изменялся в пределах  $10^{-3}—10^{-2} \text{ см}$ . Как указывает Берман, эти результаты говорят о том, что длина среднего свободного пробега была порядка размеров кристаллита.

При косвенном охлаждении непарамагнитного вещества методом магнитного охлаждения для создания теплового контакта между этим веществом и парамагнитной солью часто используется метод, состоящий в погружении того и другого в жидкий гелий. Из сказанного выше можно видеть, что если говорить о свойствах соли, то теплопередача может быть сделана очень эффективной, если использовать соль в виде очень мелкого порошка, поскольку площадь, по которой происходит теплопередача,

растет, как  $d^2$ , тогда как  $k$  уменьшается, как  $d$ , где  $d$  — средний линейный размер зерен. Другим важным моментом при этом является скачок температуры на границе раздела жидкий гелий — соль; этот вопрос будет рассмотрен в разделе 5.2.

## § 5. ТЕПЛОИЗОЛЯЦИЯ И ТЕПЛОВОЙ КОНТАКТ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ $1^\circ \text{K}$

### 5.1. Теплоизоляция

Приток тепла к соли может быть вызван поглощением излучения, конденсацией газообразного гелия, теплоподводом по креплениям и диссипацией энергии колебаний образца и его крепления. Принятием подходящих мер предосторожности общий приток тепла может быть снижен до  $20\text{--}50 \text{ эрг} \cdot \text{мин}^{-1}$ ; для большинства солей это является достаточно малой величиной для того, чтобы температура оставалась ниже  $1^\circ \text{K}$  в течение многих часов.

Нельзя допускать попадания на соль излучения от поверхностей, температура которых превышает несколько градусов абсолютной шкалы\*). Соответственно этому стенки камеры, в которой заключена соль, делаются непрозрачными, а в линиях откачки, присоединенных к камере, устанавливаются ловушки для излучения.

Хотя после размагничивания давление гелия в камере с солью должно стать очень низким ввиду действия соли в качестве «геттера», на стенках остается слой адсорбированного гелия, часть которого постепенно десорбируется и конденсируется на соли. Это можно устранить путем длительной откачки перед размагничиванием, однако в случае использования металлических криостатов и очень низкой исходной температуры (например,  $0,9^\circ \text{K}$ ), для этого может потребоваться недопустимо большое время. Это время может быть значительно уменьшено использованием метода «тренировки» в тех случаях, когда точное знание исходной температуры (т. е.  $T_i$ ) является несущественным. Криостат при этом откачивается в течение некоторого времени при температуре порядка  $1,5^\circ \text{K}$ , а затем, перед размагничиванием, температура понижается, насколько это возможно. В любом случае, когда температура соли повышается до значений выше, примерно,  $0,5^\circ \text{K}$ , гелий начинает десорбироваться с соли, вследствие чего вакуум в контейнере с солью портится и теплоподвод возрастает. Это делает затруднительным проведение экспериментов в области температур  $0,5\text{--}1^\circ \text{K}$ .

Некоторые из трудностей, связанные с использованием теплообменного газа, могут быть устранены, если использовать между солью и гелиевой ванной металлический теплопровод, по которому может быть отведена теплота намагничивания. Однако перед размагничиванием тепловой контакт должен быть разорван; это может быть сделано либо механически (Коллинз и Зиммерман<sup>143</sup>), либо при помощи сверхпроводящего ключа (Хир и Доунт<sup>144</sup>). Отношение теплопроводностей чистого сверхпроводника в нормальном и сверхпроводящем состояниях  $k_n/k_s$  быстро возрастает с понижением температуры и, например, для олова или тантала при  $0,5^\circ \text{K}$  составляет около 50 (см. раздел 6.1, в). Ключ приводится в действие при помощи магнитного поля, превышающего критическое значение. Дополнительные сведения по этому вопросу могут быть найдены в работах Гор-

\*) При  $300^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $20^\circ \text{K}$  каждый квадратный сантиметр черного тела излучает  $2,8 \cdot 10^7$ ,  $2,2 \cdot 10^5$  и  $5,5 \cdot 10^2$  эргов в минуту соответственно; при этом максимум в спектре излучения лежит соответственно при длинах волны  $\lambda \approx 10$ , 30 и 150 микрон соответственно. В инфракрасной области излучение, для которого  $\lambda > 5 \mu$ , не пропускается обычными стеклами.

тера<sup>145</sup>, Мендельсона и Олсена<sup>146</sup>, Стила и Хейна<sup>147</sup>, Николя и Доунта<sup>148</sup>, Крофта, Фолкнера, Хаттона и Симора<sup>149</sup> и де-Вриса и Доунта<sup>150</sup>).

При конструировании крепления соли следует иметь ввиду два момента: во-первых, теплоподвод вдоль крепления должен быть мал, и, во-вторых, система не должна иметь возможности совершать значительные колебания. Используя достаточно тонкие крепления из материала, обладающего низкой теплопроводностью, обычно можно без особого труда уменьшить теплоподвод до допустимого значения. Например, если использовать данные Бермана<sup>151</sup> о теплопроводности стекла, то оказывается, что трубка длиной 5 см, диаметром 1 мм с толщиной стенки 0,1 мм будет переносить от гелиевой ванны, находящейся при температуре 1° К, к соли примерно 5 *эрг·мин*<sup>-1</sup>. Высокие скорости отогрева, обусловленные вибрациями в системе (см., например, Халл, Уилкинсон и Уилкс<sup>152</sup>, Дарби, Хаттон, Роллин, Симор и Сплэсби<sup>153</sup>), были отнесены на счет фрикционных потерь, либо в виде внутреннего трения в материале крепления, либо поверхностного трения в точках контакта с солью; необходимо принимать меры, имеющие целью изолировать прибор от возможных источников вибрации, таких, как вакуумные насосы. Часто помогает более жесткое крепление соли. Однако это может вызвать увеличение теплоподвода за счет теплопроводности. Может быть извлечена польза из того обстоятельства, что крайне трудно сделать хороший тепловой контакт при очень низких температурах в связи с высоким тепловым сопротивлением в месте контакта соли и крепления. Имеется также возможность установить в некоторой точке крепления защитный блок, состоящий из куска парамагнитной соли, обладающей большой теплоемкостью при температуре около 0,2° К и размагничивающейся одновременно с образцом.

Хотя приток тепла в 20—50 *эрг·мин*<sup>-1</sup> можно получать воспроизводимым образом, для более низких значений теплоподвода воспроизводимость не достигнута, и вообще имеется лишь очень мало случаев, когда сообщалось о теплоподводах меньшей величины (Кук и Халл<sup>79</sup>, Дарби и др.<sup>153</sup>, Малакер<sup>120</sup>). Фактически одна из главных методических проблем, которую еще предстоит решить, состоит в разработке системы, теплоподвод к которой, получаемый воспроизводимым образом, будет составлять очень малую величину, например, 1 *эрг·мин*<sup>-1</sup>. Это очень важно с точки зрения необходимости серьезного прогресса в проблеме определения абсолютной температуры при самых низких температурах, а также с точки зрения успешного осуществления ядерного размагничивания (см. раздел 7.2).

## 5.2. Тепловой контакт

При температурах ниже, примерно, 0,7° К тепловой контакт может быть осуществлен двумя путями: а) механически, путем прижатия охлаждаемого вещества к соли, и б) посредством жидкого (или твердого) гелия.

а) Охлаждение путем механического контакта было впервые использовано Кюрти и Зимоном<sup>8</sup> при исследовании металлов на наличие сверхпроводимости. Сверхпроводник дробился на мелкие кусочки, смешивался с порошкообразными железоаммониевыми квасцами, и смесь спрессовывалась в очень плотную «таблетку». Этот метод был видоизменен многими исследователями применительно к изучению ряда проблем; конкретные случаи его использования будут рассмотрены в § 6. Мендоза<sup>154</sup> для улучшения контакта между солью и погруженными в нее медными полосками примешивал к соли лак. Он измерил время выравнивания при теплопередаче между двумя одинаковыми таблетками из хромокалиевых квасцов, причем медные полоски были соединены медным стержнем длиной около 10 см. Он нашел, что при температурах выше, примерно, 0,15° К основным

тепловым сопротивлением является сопротивление между солью и медными полосками, причем количество тепла, проходящее через этот контакт, подчиняется соотношению

$$dQ/dt = (\beta A/3) (T_1^3 - T_2^3),$$

где  $A$  — площадь контакта,  $T_1 - T_2$  — разность температур по обе стороны контакта и  $\beta$  — постоянная, равная  $3 \cdot 10^{-5} \text{ вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-3}$ . Это соотношение было позднее подтверждено Гудманом<sup>155</sup>, однако он получил несколько большее значение для  $\beta$ .

б) Было разработано два основных метода, в которых используется жидкий гелий.

а) Кюрти, Роллином и Зимоном<sup>16</sup> был разработан метод запаянной капсулы высокого давления, применявшийся Кюрти и Зимоном<sup>18</sup>, Шайром и Алленом<sup>21</sup> и Халлом, Уилкинсоном и Уилксом<sup>152</sup>. Аналогичный, но менее эффективный метод был использован де-Гаазом, Казимиром и Ван-ден-Бергом<sup>156</sup>. Исследуемое вещество помещается вместе с порошкообразной парамагнитной солью внутрь толстостенной металлической капсулы. Затем капсула заполняется при комнатной температуре газообразным гелием под давлением 120 атмосфер и запаивается. Методика заполнения подробно описана Халлом<sup>75</sup>. Объемы соли и контейнера выбираются таким образом, что когда капсула охлаждается и жидкий гелий конденсируется, соль и образец оказываются полностью покрытыми жидким гелием.

б) Метод открытой капсулы был разработан Хадсоном, Хантом и Кюрти<sup>157</sup> и использовался во многих экспериментах различного характера, которые также будут подробно описаны в § 6. Их прибор показан на рис. 6. Открытый контейнер  $A$ , содержащий жидкий гелий, соль и образец, подвешен на капиллярной трубке  $C$  внутри вакуумной рубашки, подвешенной внутри гелиевого криостата. В первоначальном эксперименте капилляр  $C$  имел длину 7 см, внутренний диаметр 0,2 мм и внешний диаметр 0,5 мм. Главный источник теплоподвода связан с гелием, который, переполазая вверх по стенке соединительной трубки  $C$ , испаряется в более теплых частях прибора и вновь конденсируется в контейнере. Действие капилляра является двояким. Он ограничивает количество выползающей пленки благодаря своему малому периметру и, кроме того, ограничивает количество реконденсировавшегося газа благодаря своему большому сопротивлению для течения газа. Этим методом теплоподвод к  $A$  был уменьшен до  $330 \text{ эрг} \cdot \text{мин}^{-1}$ ; путем использования системы с двумя контейнерами, верхний из которых служил защитным кольцом для нижнего, теплоподвод был уменьшен до  $50 \text{ эрг} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Была сделана попытка поддерживать давление у верха  $C$  как можно более низким, путем присоединения его к более широкой трубке и откачки последней диффузионным насосом большой производительности. Однако было найдено, что откачка  $C$  не уменьшает заметным образом теплоподвод к  $A$  (Хадсон<sup>142</sup>), но что теплоподвод значительно возрастает при повышении температуры криостата. На этом основании можно было думать,

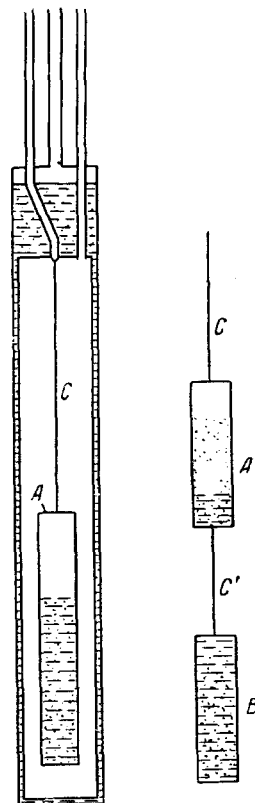


Рис. 6. Устройство с открытым контейнером для охлаждения жидкого гелия до температур ниже  $1^\circ \text{ К}$  (по Хадсону, Ханту и Кюрти<sup>157</sup>).

что давление в верхней части капилляра всегда должно быть равно давлению пара гелия при температуре криостата и что наиболее существенными требованиями к конструкции прибора являются как можно более низкая температура криостата и как можно большее сопротивление  $C$  для течения газа. (Аналогичный метод был использован де-Клерком<sup>158</sup>, который поместил вентиль в нижней части трубки, присоединенной к контейнеру.)

При очень низких температурах становится все более и более трудным применять жидкий гелий в качестве теплопередающего агента в связи с падением его теплопроводности. (Измерения Кюрти и Зимона<sup>18</sup> в области температур  $0,2-0,5^\circ\text{K}$  дают  $k=2,5\cdot 10^{-2}\text{ T}^3\text{ кал}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$ .) Кроме того, в случае жидкого гелия существует еще одно тепловое сопротивление, а именно, сопротивление контакта между жидкостью и твердой поверхностью, открытое Капицей<sup>159</sup>.

Основываясь на измерениях, выполненных при температурах выше  $1^\circ\text{K}$  (Капица<sup>159</sup>, Осборн<sup>160</sup>, Бенаккер, Таконис, Линтон, Докупил, Ван-Суст<sup>161</sup>), можно принять, что тепловой поток через такой контакт, на котором имеется разность температур  $\Delta T$ , приблизительно дается выражением

$$dQ/dt = T^3 \Delta T / 32 \text{ кал}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}.$$

Измерения Амблера<sup>162</sup> показывают, что эта температурная зависимость может быть экстраполирована, по крайней мере, до  $0,1^\circ\text{K}$ . Это означает, что сопротивление контакта весьма существенно, если жидкий гелий используется в качестве теплопередающей среды; фактически оно дает такой же эффект, как слой жидкого гелия толщиной 8 мм. Теория этого контактного сопротивления была развита Кронигом и Теллунгом<sup>163</sup>, Гортеном, Таконисом и Бенаккером<sup>164</sup> и Халатниковым<sup>165</sup>.

Использование твердого гелия для создания теплового контакта внутри открытой капсулы было предложено Свенсоном (см. Уилкинсон и Уилкс<sup>166</sup>). Уэбб, Уилкинсон и Уилкс<sup>167</sup> нашли, что при температурах ниже, примерно,  $0,2^\circ\text{K}$  теплопроводность твердого гелия при плотностях, которые можно получить, используя вполне умеренное давление (порядка 50 атмосфер), примерно в 10 раз превосходит теплопроводность жидкого гелия и что, как следует из всех вышеупомянутых теорий, можно ожидать меньшего эффекта поверхностного теплового сопротивления, чем наблюдающийся в случае жидкого гелия.

Другим важным фактором при конструировании приборов для охлаждения методом контакта до температур ниже  $1^\circ\text{K}$  является температуропроводность парамагнитных солей. Теплопроводность изменяется как  $T^3$  (см. раздел 4.6), однако теплоемкость меняется с температурой сложным образом, и строгое рассмотрение задачи о тепловом потоке невозможно. Однако при любой заданной температуре может быть выполнен грубый расчет.

Рассмотрим, например, устройство, в котором тепловой контакт устанавливается при помощи погруженных в соль медных полосок с расстоянием между соседними полосками  $l$ . Можно оценить тепловую постоянную времени  $\tau$  бруска соли (скажем, хромокалиевых квасцов) толщины  $l$ , предполагая, что неоднородность температуры в соли невелика, и пользуясь соотношением  $\tau \approx l^2 / \delta \pi^2$ , где  $\delta$  — температуропроводность. При использовании монокристаллов наименьшее  $l$ , которое можно осуществить без больших трудностей, составляет около 0,5 мм. Принимая для теплопроводности значение Гарретта  $k=1,25\cdot 10^{-2}\text{ T}^3\text{ кал}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$ , находим, что при  $0,1^\circ\text{K}$   $\tau \approx 0,1\text{ сек}$  и при  $0,01^\circ\text{K}$  возрастает до нескольких минут.

Положение было бы несколько хуже в случае применения соли в виде спрессованного порошка, поскольку теплопроводность при этом примерно в 10 раз меньше; однако в этом случае можно было бы легко получить еще меньшее  $\lambda$ .

## § 6. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ $1^\circ\text{K}$

### 6.1. Свойства металлов\*)

**а. Электропроводность.** Было найдено, что по мере понижения температуры металла его электрическое сопротивление падает, но по достижении области температур жидкого водорода или жидкого гелия становится постоянным. Это остаточное сопротивление, по-видимому, связано с тем, что средняя длина свободного пробега электронов достигает своего предела, определяющегося наличием различного типа физических и химических загрязнений. Было обнаружено, что при еще более низких температурах в некоторых случаях сопротивление внезапно падает до нуля (сверхпроводимость); в других случаях было найдено, что сопротивление вновь начинает возрастать, демонстрируя, таким образом, явление минимума сопротивления.

Последнее явление мало исследовалось при температурах ниже  $1^\circ\text{K}$ , главным образом из-за связанных с этим экспериментальных трудностей. Де-Гааз, Казимир и Ван-ден-Берг<sup>156</sup> исследовали поведение золотой проволоки при температурах выше  $0,4^\circ\text{K}$  (эта температура являлась их пределом в отношении хорошего теплового равновесия). Проволочные образцы были расположены в стеклянной трубке (содержавшей для осуществления теплопередачи газообразный гелий), которая была заключена внутри некоторого количества железоаммониевых квасцов. Проволока из фосфористой бронзы, также располагавшаяся в трубке, использовалась в качестве термометра сопротивления. Было найдено, что удельное сопротивление золота постепенно увеличивается с понижением температуры. Измерения показали, что это повышение сопротивления должно стать очень быстрым при температурах ниже  $0,2^\circ\text{K}$ .

Мендоза и Томас<sup>169</sup> исследовали золото, серебро и медь при температурах выше, примерно,  $0,1^\circ\text{K}$ . В парамагнитную соль запрессовывались медные полоски, соединенные при помощи медной проволоки с медной рамкой, на которой закреплялся исследуемый образец в виде проволоки. Изоляция осуществлялась путем покрытия рамки тонким слоем бакелитового лака; электрические контакты с проволоками были сделаны при помощи тонких сверхпроводящих (обладающих большим тепловым сопротивлением) проводников и медных полосок. Все три металла обнаружили возрастание электропроводности, которое при самых низких температурах становилось очень близким. Сопротивление в минимуме уменьшалось по мере повышения физической чистоты образца в результате отжига. Мендоза и Томас нашли, что низкотемпературный подъем сопротивления тем круче, чем больше значение сопротивления в минимуме.

Дальнейшие измерения были выполнены Томасом и Мендозой<sup>170</sup> на магнии и молибдене. Сопротивление последнего металла достигает при самых низких температурах постоянного значения, следующего за экспоненциальным возрастанием с понижением температуры в значительном интервале температур. Электрическое сопротивление золота было измерено при температурах выше  $0,006^\circ\text{K}$  Крофтом и др.<sup>149</sup>; было найдено, что оно подчиняется соотношению типа  $R = a \lg(b/T)$ . В этих исследованиях

\*) Недавни Рейн<sup>168</sup> сообщил об измерениях теплоемкости ряда металлов при температурах ниже  $1^\circ\text{K}$ .

были использованы два метода: открытой капсюли и двухступенчатого размагничивания (см. раздел 7.4).

Явление минимума сопротивления не понято в достаточной мере и возможно, что в различных металлах такой минимум может вызываться различными механизмами. Было выдвинуто несколько объяснений, например, рассеяние электронов незаполненными  $d$ -оболочками примесных атомов (Герритсен и Корринга<sup>171</sup>), ограничение среднего свободного пробега электронов физическими размерами образца, в частности (Мак-Дональд<sup>172</sup>) влияние размеров, определяемых внутренними границами, перестройка решетки, вызывающая появление щели в верхней части распределения электронов с результирующим появлением полупроводниковых свойств (Слейтер<sup>173</sup>). Мак-Дональд<sup>174</sup> недавно опубликовал результаты серии измерений, выполненных на ряде сплавов (не ниже  $1^\circ\text{K}$ ), и показал, что ни одна из существующих теорий не в состоянии правильно объяснить полученные результаты.

**б. Сверхпроводимость.** Одним из наиболее ранних применений метода магнитного охлаждения явилось открытие новых сверхпроводников с температурами перехода в сверхпроводящее состояние (критические температуры) ниже  $1^\circ\text{K}$  (Кюрти и Зимон<sup>8,9</sup>). Располагая исследуемый металл в среде из парамагнитной соли и наблюдая изменение восприимчивости в ходе отогрева, можно обнаружить переход по появлению большого скачка в  $\chi$ , связанного с исчезновением диамагнетизма сверхпроводника. Сверхпроводящие переходы были найдены таким путем у кадмия, гафния и циркония.

Для детального исследования поведения сверхпроводника лучше всего пользоваться методикой Гудмана и Мендозы<sup>175</sup>, у которых металл отделялся от соли медным стержнем. Эти исследователи измерили температурную зависимость критического магнитного поля для алюминия, кадмия, галлия и цинка и подтвердили, что для этих веществ имеет место параболическая зависимость критического поля от температуры. Сверхпроводящие переходы в осмии и рутении были обнаружены Гудманом<sup>176</sup>.

Метод смесей был применен Доунтом и сотрудниками для получения данных о критических полях титана<sup>177</sup>, алюминия и цинка<sup>178</sup>, циркония, гафния, кадмия и титана<sup>179</sup>. В более поздних работах было обращено внимание на значительное влияние примесей и деформаций; этот эффект был затем подтвержден измерениями, выполненными Смитом, Гейгером и Доунтом<sup>180</sup> на хорошо отожженном чистом образце титана. Эти авторы получили значения  $T_c$  и  $(dH_c/dT)_c$  намного меньшие, чем значения, полученные на образце, исследовавшемся ранее. Весьма вероятно, что расхождение между результатами, полученными авторами различных работ при исследовании одних и тех же металлов, связаны с различием в величине деформации в образцах; это особенно относится к жестким сверхпроводникам, таким, как гафний, цирконий и титан. Однако нельзя совершенно сбрасывать со счетов и возможность ошибок в определении температуры.

Калориметрические измерения трудны в связи с крайне малыми значениями теплоемкостей металлов в этой области температур. Самойлов<sup>181</sup> исследовал кадмий в области  $0,3\text{--}0,9^\circ\text{K}$ ; он нашел, что при температурах выше точки перехода  $C=1,70\cdot 10^{-4}T+464(T/300)^3\text{кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$  (при этом линейный член удовлетворительно совпадал со значением его, полученным Самойловым в результате магнитных измерений<sup>182</sup>), а ниже  $T_c$  теплоемкость менялась по закону  $T^3$  (как у большинства сверхпроводников).

**в. Теплопроводность.** Теплопроводность  $k$  металлов, как обычных, так и сверхпроводящих, при очень низких температурах представляет не только большой научный интерес, но и является практически



важным свойством с точки зрения применений метода магнитного охлаждения. Как говорилось более подробно в разделе 5.2,а, удобный и вполне удовлетворительный способ охлаждения другого вещества состоит в присоединении его к парамагнитной соли посредством «теплопровода», изготовленного, например, из меди. На заметном уменьшении  $k$ , имеющем место при переходе чистого металла в сверхпроводящее состояние, основана работа «сверхпроводящего теплового ключа», который рассмотрен в разделах 5.1 и 7.1.

Первые измерения теплопроводности при температурах ниже  $1^\circ\text{K}$  были выполнены Хиром и Доунтом<sup>144</sup>, исследовавшими олово и тантал до  $0,2^\circ\text{K}$ ; эти авторы использовали исследуемый металл в качестве теплопровода, связывающего два «термометра» из хромокальцевых квасцов. Было найдено, что у обоих металлов теплопроводность в сверхпроводящем состоянии  $k_s$  намного меньше, чем теплопроводность в нормальном состоянии ( $k_n$ ); отношение  $k_n/k_s$  составляло вблизи  $0,5^\circ\text{K}$  около 60 для олова и 40 для тантала. Для олова  $k_s = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ . Путем экстраполяции полученных результатов было оценено, что для олова при  $0,01^\circ\text{K}$  отношение  $k_n/k_s$  должно быть порядка  $10^5$ .

Теплопроводность свинца выше  $0,4^\circ\text{K}$  была измерена Олсеном и Рентоном<sup>183</sup>. Измерения были выполнены для сверхпроводящего и «промежуточного» состояний; теплопроводность в нормальном состоянии была слишком велика, чтобы ее можно было измерить на том же образце. На одном конце образца при помощи электрического нагревателя выделялось тепло, а другой конец был погружен в «таблетку» из спрессованной парамагнитной соли, служившей в качестве поглотителя тепла. Градиент температуры измерялся при помощи угольных термометров сопротивления (см. раздел 3.5), прикрепленных к двум промежуточным точкам образца; этот метод устраняет неопределенности, связанные с контактными сопротивлениями (особенно в случае использования магнитных термометров), которые встречаются, когда измеряются температуры у концов образца. Ниже  $0,9^\circ\text{K}$   $k$  оказалась пропорциональной  $T^3$ ; выше этой температуры зависимость была более сильной. В промежуточном состоянии наблюдались возрастание теплового сопротивления и заметные гистерезисные эффекты, отмеченные ранее Мендельсоном и Олсеном<sup>184</sup>. Аналогичные результаты были получены Мендельсоном и Рентоном<sup>185</sup> для олова, индия, таллия, ниобия, тантала и алюминия. Было сделано заключение, что в области закона  $T^3$  теплопроводность целиком обусловлена теплопроводностью решетки, хотя численные значения  $k$  были в 5—10 раз меньше значений, предсказываемых теоретически для случая идеальных монокристаллов.

Гудман<sup>155</sup> опубликовал данные, полученные на пяти образцах олова весьма различной чистоты. В его опытах образец также соединял две таблетки из парамагнитной соли посредством медных вставок, как описано Мендозой<sup>154</sup>. Полученные результаты обсуждались на основе представления об аддитивности вкладов в теплопроводность, даваемых электронами и решеткой. Было найдено, что электронная теплоемкость согласуется с теоретическими предсказаниями Гайзенберга<sup>186</sup>.

Теплопроводность меди выше  $0,25^\circ\text{K}$  исследовалась Николем и Чэном<sup>187</sup>, которые использовали методику, совпадающую с методикой Хира и Доунта, и вносили поправку на контактное сопротивление. Было найдено, что в температурной области  $0,25\text{—}4,2^\circ\text{K}$  имеет место линейная связь  $k = \lambda T$  ( $\lambda = 1,76 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-2}$ ). Значения  $\lambda$ , найденные ранее в результате измерений в области температур  $1,2\text{—}4^\circ\text{K}$ , составляют: 0,6 (Аллен и Мендоза<sup>188</sup>), 0,58 (Эндрюс, Спор и Уэббер<sup>189</sup>), 4,7 (Берман и Мак-Дональд<sup>190</sup>) и 2,9 (Мендельсон и Розенберг<sup>191</sup>).

## 6.2. Свойства гелия

а. Жидкий гелий. Поразительные свойства жидкого гелия, которые он проявляет при температурах ниже  $2,2^{\circ}\text{K}$  (т. е. свойства жидкого гелия-II), такие, как сверхтекучесть, огромная теплопередача и второй звук, очень сильно зависят от температуры. Как они изменяются при дальнейшем понижении температуры ниже  $1^{\circ}\text{K}$ ? Этот вопрос в последнее время вызывает большой интерес физиков, как экспериментаторов, так и теоретиков.

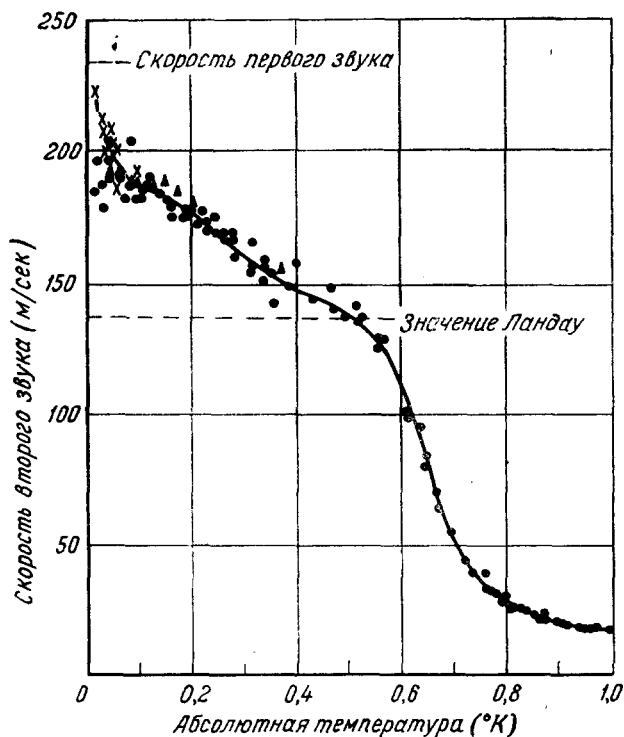


Рис. 7. Скорость второго звука в жидком гелии-II как функция температуры (по де-Клерку, Хадсону и Пелламу<sup>197</sup>).

Эксперименты Пеллама и Скотта<sup>192</sup> однозначно показали, что скорость второго звука  $u_2$  заметно возрастает ниже  $1^{\circ}\text{K}$ , и разрешили конфликт между теоретическими предсказаниями Тиссы<sup>193</sup> и Ландау<sup>194</sup> в пользу последнего. Еще более высокие скорости были обнаружены при более низких температурах Аткинсом и Осборном<sup>196</sup>; их результаты, по-видимому, подтвердили предсказание Ландау, что  $u_2$  должно стремиться к предельному значению  $u_1/\sqrt{3}$ , где  $u_1$  — скорость звука. Позднее<sup>197</sup> де-Клерк, Хадсон и Пеллам<sup>197 198</sup> измерили изменение  $u_2$  с температурой в области  $0,02$ — $1^{\circ}\text{K}$ . Их результаты, приведенные на рис. 7, показывают начало быстрого возрастания  $u_2$  около  $0,7^{\circ}\text{K}$ , за которым следует тенденция к выравниванию у значения Ландау около  $0,5^{\circ}\text{K}$  и последующий подъем при еще большем понижении температуры. Есть признаки того, что при очень низких температурах значения  $u_2$  приближаются к значению  $u_1$ . Форма принимаемых импульсов при температурах ниже  $0,6^{\circ}\text{K}$  становится очень размытой; это заставляет думать (Пеллам и Скотт<sup>192</sup>), что при самых низ-

ких температурах приходится иметь дело с обычным диффузионным механизмом распространения тепла. Пользуясь терминологией Ландау, можно сказать, что вклад ротонов (высокотемпературных возбуждений) в плотность «нормальной» жидкости изменяется с температурой экспоненциально, и при температурах ниже нескольких десятых градуса Кельвина теплопередача будет полностью определяться фононами. Наблюдаемое расширение импульсов и аномальное возрастание  $u_2$  до значений, близких к  $u_1$  при очень низких температурах, получили объяснение с точки зрения эффектов, связанных со средним свободным пробегом фононов (Аткинс<sup>199</sup>, Мейпер и Херлин<sup>200</sup>, де-Клерк, Хадсон и Пеллам<sup>197</sup>), а Займану<sup>201</sup> удалось количественно объяснить наблюдаемую форму принимаемых импульсов.

Теплопроводность жидкого гелия ниже  $1^\circ \text{K}$  была измерена до настоящего времени лишь довольно грубыми методами. Кюрти и Зимон<sup>18</sup> использовали две запаянные капсулы, каждая из которых содержала около 1 г железоаммониевых квасцов и гелий под высоким давлением, соединенных капилляром длиной 18 мм с внутренним диаметром 0,5 мм. Оказалось, что в области температур  $0,2\text{--}0,5^\circ \text{K}$   $k$  изменяется как  $T^3$ ; на этом основании авторы заключили, что при этих температурах теплопроводность является целиком теплопроводностью «решеточного типа» и не увеличивается за счет сверхтекучести. В ходе своих измерений теплоемкости меднокалиевого сульфата де-Клерк<sup>158</sup> получил ряд значений  $k$  в области температур  $0,2\text{--}0,9^\circ \text{K}$ . Две стеклянные сферы диаметром 36 мм соединялись стеклянной трубкой длиной 10,5 см и внутренним диаметром 3,2 мм и для этой части эксперимента обе сферы наполнялись хромокалиевыми квасцами. Прибор был снабжен вентилем с целью уменьшения теплоподвода, обусловленного течением пленки. Скорость повышения температуры нижней сферы после размагничивания служила мерой теплоподвода по жидкому гелию, заполняющему соединительную трубку. Измерения показали наличие довольно резкого увеличения скорости возрастания  $k$  с ростом  $T$ , примерно, около  $0,55^\circ \text{K}$ , причем  $k$  выше этой температуры, по-видимому, было примерно пропорционально  $T^5$ . Однако результаты интерпретировались с точки зрения «средней теплопроводности», определенной как тепловой поток, деленный на средний градиент температуры. Но поскольку  $k$ , очевидно, является сильной функцией  $T$ , то лучше положить  $k = aT^n$ , что приводит к зависимости (приблизительно)  $T^6$  при более высоких температурах. Подобным же образом из измерений при более низких температурах можно получить, что показатель степени равен примерно 3, по крайней мере в области температур  $0,25\text{--}0,50^\circ \text{K}$ , и что  $k$  имеет в этой области значение около  $9 \cdot 10^5 \text{ эрг} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-4}$ . Это находится в хорошем согласии с результатами Кюрти и Зимона. В предварительном сообщении о недавно проведенных экспериментах Фербанк и Уилк<sup>202</sup> сообщают, что ими получены значения  $k$  в области низких температур, которые в десяток раз превышают приведенные выше значения. Было найдено, что при температурах ниже  $0,6^\circ \text{K}$  тепловой поток линейно зависит от градиента температуры и что показатель  $n$  меньше трех.

Скорость течения пленки жидкого гелия при температурах ниже  $1^\circ \text{K}$  измерялась Амблером и Кюрти<sup>203</sup>. Двухстенный сосуд наполнялся спрессованным марганцевоаммониевым сульфатом, и жидкий гелий первоначально вводился во внутренний сосуд. Для определения скорости, с которой жидкость вытекала из внутреннего пространства в кольцевое путем переползания подвижной пленки, производились визуальные наблюдения высоты уровня мениска во внутреннем сосуде. Мениск рассматривался через вертикальные щели, прорезанные в цилиндре из соли, и освещался коллимированным пучком монохроматического света (зеленая линия

ртути). Были приняты особые предосторожности против прямого попадания света на соль, так как это вызвало бы недопустимо большую скорость отогрева. Полученные результаты показаны на рис. 8; их поразительной особенностью является сходство этой кривой с кривой для скорости второго звука, приведенной на рис. 7.

Теплоемкость жидкого гелия при низких температурах была впервые измерена Пиккардом и Зимоном<sup>204</sup>, которые нашли при температурах

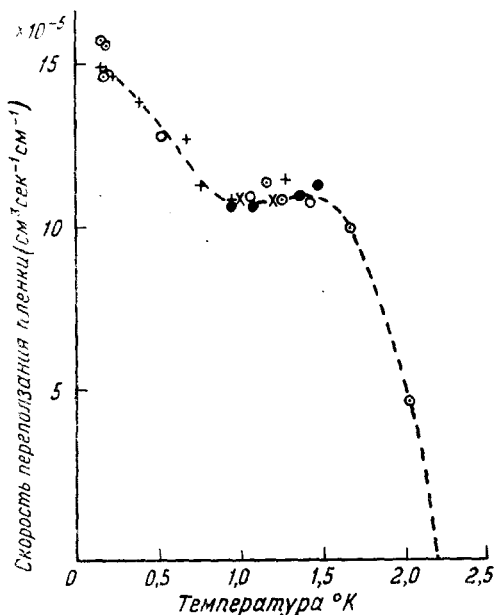


Рис. 8. Температурная зависимость скорости течения пленки жидкого гелия (по Амблеру и Кюрти<sup>202</sup>).  $\odot$  — первое измерение ( $\times 0,980$ );  $\times$  — второе измерение ( $\times 1$ );  $\circ$  — третье измерение ( $\times 0,885$ );  $\bullet$  — четвертое измерение ( $\times 0,845$ );  $\div$  — пятое измерение ( $\times 0,885$ ).

выражением:  $C = 5,62 \cdot 10^{-3} T^3 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$  в хорошем согласии с теоретическим значением, рассчитанным для газа фононов. Выше  $0,6^\circ \text{K}$  теплоемкость, согласно описанию Ландау, в добавление к вкладу фононов будет содержать ротонный член. Теоретическое выражение для вклада ротонов (Ландау<sup>195</sup>) имеет вид

$$Cr = Af(T) \cdot \exp(-\Delta/kT);$$

Крамерс и др. обнаружили достаточно хорошее согласие между теорией и экспериментом при значении  $\Delta/k = 8^\circ \text{K}$ . Оказывается, что выбор значения  $9,6^\circ \text{K}$  даже предпочтительнее (де-Клерк, Хадсон и Пеллам<sup>198</sup>); это согласуется с результатами по скорости второго звука и первоначальным расчетом Ландау.

**б. Твердый гелий.** Теплопроводность твердого гелия, имеющего плотность  $0,194 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , была измерена Уэббом, Уилкинсоном и Уилксом<sup>167</sup> в области температур  $0,3$ — $0,7^\circ \text{K}$ . Было найдено, что  $k$  изменяется приблизительно как  $T^{2,3}$ , а при  $0,6^\circ \text{K}$  равна примерно  $0,1 \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ . Таким образом, поведение гелия в этой области температур является обычным в том отношении, что теплопроводность в твердом состоянии

ниже  $0,8^\circ \text{K}$  температурную зависимость теплоемкости типа  $T^3$ . Кeesом и Вестмейзе<sup>205</sup> сообщили, что при температурах от  $0,6^\circ \text{K}$  и выше имеет место зависимость  $T^6$ , которая может быть выражена формулой  $C = 0,023 \cdot T^6 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ . Халл, Уилкинсон и Уилкс<sup>152</sup> получили для области температур выше  $0,6^\circ \text{K}$  зависимость  $C = 0,024 \cdot T^{6,2}$ ; их результаты находились в хорошем согласии с теоретической кривой Ландау. В этих же экспериментах измерения при температурах ниже  $0,6^\circ \text{K}$  были невозможны из-за преобладающе большой теплоемкости железоаммониевых квасцов, использовавшихся для охлаждения. Крамерс, Вазшер и Гортер<sup>206</sup> получили более выгодные условия, используя меднокалиевый сульфат, и смогли продолжить эти измерения до  $0,25^\circ \text{K}$ . Они применили методику открытого контейнера, тогда как все более ранние работы были выполнены с использованием запаиванной капсулы. Было найдено, что ниже  $0,6^\circ \text{K}$  теплоемкость дается

заметно больше теплопроводности жидкости. Эти результаты, вместе с результатами, полученными теми же авторами в области температур жидкого гелия, указывают на наличие максимума  $k$  примерно при  $0,9^\circ \text{K}$ . Была измерена также теплоемкость как функция температуры при трех различных значениях плотности в области температур выше  $0,6^\circ \text{K}$ .

в. Г е л и й-3. В последние годы появились сообщения об экспериментах с жидким  $\text{He}^3$ . Свойства этого легкого изотопа значительно отличаются от свойств  $\text{He}^4$ , и присутствие небольшого количества  $\text{He}^3$  в  $\text{He}^4$  заметно влияет на свойства последнего. Например,  $\lambda$ -точка, т. е. температура перехода из  $\text{He II}$  в  $\text{He I}$  понижается, и чрезвычайно сильно изменяется скорость второго звука. Доунт и Хир<sup>207</sup> охлаждали в открытом контейнере смеси  $\text{He}^3 + \text{He}^4$  различной концентрации и обнаруживали  $\lambda$ -точку путем фиксирования в ходе отогрева той температуры, при которой приток тепла к соли резко уменьшался. Для смеси с 89%  $\text{He}^3$   $\lambda$ -точка была найдена лежащей при  $0,38^\circ \text{K}$ , и авторы пришли к выводу, что чистый  $\text{He}^3$  не претерпевает  $\lambda$ -перехода при температуре, превышающей  $0,25^\circ \text{K}$ , и, по-видимому, даже ни при какой более низкой температуре. Кинг и Фербанк<sup>208</sup> измерили скорость второго звука в области температур  $0,2\text{--}1,1^\circ \text{K}$  в смесях  $\text{He}^3 + \text{He}^4$  различной концентрации. Полученные результаты в общем находились в согласии с предсказанием Померанчука о том, что  $u_2$  с понижением температуры должно проходить через максимум и затем падать до небольшого конечного значения при  $0^\circ \text{K}$ . Вплоть до самых низких температур не было обнаружено сколько-нибудь заметного искажения формы импульса; это указывало на отсутствие связанных с большой средней длиной свободного пробега эффектов, наблюдавшихся в чистом  $\text{He}^4$ .

Робертс и Сидоряк<sup>210</sup> измерили давление пара чистого  $\text{He}^3$  выше  $0,47^\circ \text{K}$  и отношение теплоемкости при давлении насыщенного пара к теплоте испарения  $C_{\text{нас}}/L$  выше  $0,54^\circ \text{K}$ . Значения давления пара в пределах 2% согласовались с формулой Чэна и Лондона<sup>211</sup>. Было найдено, что вычисленные значения энтропии приближаются к нулю при  $0^\circ \text{K}$ , указывая на отсутствие каких-либо фазовых переходов при низких температурах. Эти авторы нашли, что  $S/R$  достигает значения  $\ln 2$  при  $0,5^\circ \text{K}$  и падает при  $0,4^\circ \text{K}$  примерно до  $S = 1,2 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ . Об измерениях теплоемкости сообщили также де-Врис и Доунт<sup>150</sup> для температур выше  $0,57^\circ \text{K}$ , а Осборн, Абрахам и Вейнсток<sup>212</sup> — выше  $0,42^\circ \text{K}$ ; в обоих исследованиях для измерения температуры использовались угольные термометры сопротивления. Результаты Осборна и др. могут быть выражены соотношением  $C_{\text{нас}} = 0,53 + 0,48 T \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ , которое использовалось вместе с их данными по давлению пара выше  $1^\circ \text{K}$  для вывода выражения для энтропии. Последнее давало при  $0,42^\circ \text{K}$  значение  $S = 1,35 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ . (Понижение энтропии до значений ниже  $R \ln 2$  представляет интерес в связи с вопросом об ориентировании ядерных спинов, обсуждающимся ниже.) Указанные три ряда данных о теплоемкости согласуются вполне удовлетворительно между собой и обнаруживают лишь небольшое возрастание  $C$  в области  $0,4\text{--}1,0^\circ \text{K}$ .

Вейнсток, Абрахам и Осборн<sup>213</sup> измерили давление плавления  $\text{He}^3$  выше  $0,16^\circ \text{K}$ , продолжив свои более ранние измерения, выполненные в области температур выше  $1^\circ \text{K}$ . Между  $0,5$  и  $1,5^\circ \text{K}$  полученные данные ложатся на кривую  $P = 26,8 + 13,1 T^2 \text{ атм}$ . Их кривая обнаруживает довольно неожиданное выпрямление чуть ниже  $0,5^\circ \text{K}$ , так что экспериментально найденные давления быстро приближаются к постоянному значению, равному  $29,3 \text{ атм}$ . Эти результаты позднее были подвергнуты более полному обсуждению теми же авторами (Вейнсток и др.<sup>214</sup>), которые пришли к заключению, что при температурах выше  $0,5^\circ \text{K}$  в жидкости не

происходит заметного ориентирования ядер. Соотношение Клапейрона — Клаузиуса дает  $dP/dT = (S_{\text{жидк}} - S_{\text{тв}})/(V_{\text{жидк}} - V_{\text{тв}})$ , а поскольку энтропия твердого тела, вероятно, остается равной  $R \ln 2$  вплоть до  $T \sim 10^{-7} \text{ K}$  (Померанчук<sup>215</sup>), любое ориентирование ядер в жидкости при значительно более высоких температурах, чем указанная, должно иметь своим следствием отрицательный знак  $dP/dT$ . Однако Робертс и Сидоряк<sup>210</sup> показали, что существование минимума на кривой давления плавления осталось бы незамеченным при использовании методики блокирующегося капилляра, которую применяли Вейнсток и др. Ориентирование ядер должно было бы проявиться также в падении энтропии в жидкости ниже значения  $R \ln 2$ , однако расчеты Робертса и Сидоряка находились в противоречии с расчетами Осборна и др. (см. выше), и вопрос об ориентировании ядер при  $0,5^\circ \text{ K}$  оставался несколько сомнительным до опубликования результатов исследования ядерного магнитного резонанса в жидком  $\text{He}^3$ , которые обсуждаются ниже.

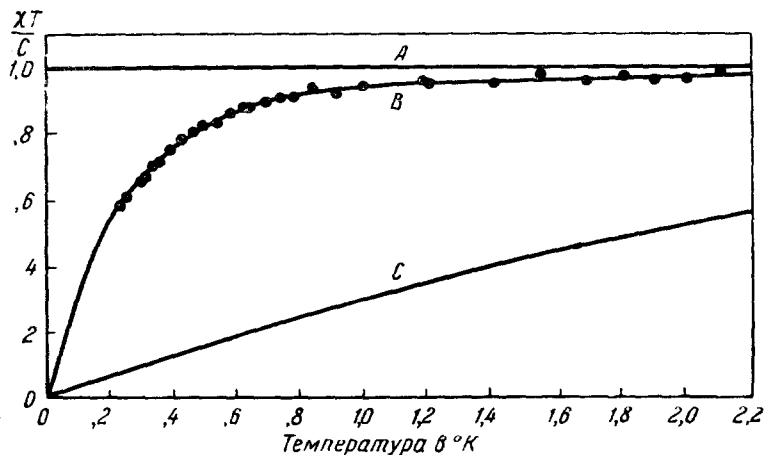


Рис. 9. График  $\chi T/C - T$  для жидкого  $\text{He}^3$ , где  $\chi$  — восприимчивость,  $C$  — константа Кюри (по Фербанку, Арду и Уолтерсу<sup>215</sup>).

Большой интерес представляет вопрос: приближается ли поведение жидкого  $\text{He}^3$  к поведению идеального газа Ферми — Дирака? При низких температурах спины частиц такого газа должны упорядочиваться, принимая антипараллельную ориентацию с понижением энтропии до нуля, и магнитная восприимчивость поэтому должна отклоняться от закона Кюри, становясь в конце концов не зависящей от температуры. Исследование ядерного магнетизма жидкого  $\text{He}^3$  дает поэтому наиболее точные и прямые сведения по этому вопросу, а измерения давления пара, теплоемкости и давления плавления дают дополнительную информацию.

Решающий эксперимент ниже  $1^\circ \text{ K}$  был выполнен недавно Фербанком, Ардом и Уолтерсом<sup>216</sup>, которые определили ядерную восприимчивость жидкого  $\text{He}^3$  выше  $0,2^\circ \text{ K}$ , измеряя амплитуду сигнала ядерного магнитного резонанса. Их результаты показаны на рис. 9. Здесь прямая A представляет закон Кюри, а кривая C — поведение идеального газа Ферми — Дирака, с той же плотностью и массой атомов, что и жидкий  $\text{He}^3$ , т. е. с температурой вырождения  $T_0 \sim 5^\circ \text{ K}$ . Видно, что экспериментальные точки сильно отклоняются от последней кривой, а значительные отклонения от кривой A начинаются только примерно при  $1,2^\circ \text{ K}$ . Кривая B соответствует газу Ферми — Дирака с  $T_0 = 0,45^\circ \text{ K}$  — значением температуры вырождения, которое дает наилучшее соответствие с экспериментальными данными. Это согласие является, по-видимому, случайным, поскольку

тепловые свойства такого идеального газа Ферми — Дирака должны были бы сильно отличаться от наблюдаемых свойств. Тем не менее, из данных по восприимчивости можно заключить, что энтропия ядерных спинов при  $0,5^\circ \text{K}$  значительно ниже, чем  $R \ln 2$ . (Для ознакомления с более детальным обсуждением различных экспериментальных результатов и их возможной теоретической интерпретацией\*) читателю рекомендуется обратиться к работе Темперли <sup>220</sup>.)

## § 7. ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ МЕТОДА МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

### 7.1. Двухступенчатое размагничивание

Для достижения температур, лежащих ниже  $0,01^\circ \text{K}$ , при начальной температуре размагничивания в  $1^\circ \text{K}$  обычно являются необходимыми магнитные поля около 25 килоэрстед. Такие поля могут быть получены только при помощи больших магнитов с железным сердечником, либо мощных соленоидов, установка которых является довольно дорогой. Однако можно использовать значительно меньшие поля, выполняя двухступенчатое размагничивание, при котором первая ступень охлаждается, скажем, до  $0,1^\circ \text{K}$ , и используется для поглощения тепла намагничивания второй ступени. Дарби и др. <sup>153</sup> описали такой эксперимент, в котором для достижения конечной температуры, оцененной в  $0,001^\circ \text{K}$ , было использовано поле, равное всего 9000 эрстед. Первая ступень состояла из спрессованного порошкообразного образца железоаммониевых квасцов, которые охлаждались до  $0,25^\circ \text{K}$ ; вторая ступень представляла собой аналогичный, но меньший образец разбавленных хромокалиевых квасцов.

Успех эксперимента зависел главным образом от обеспечения очень малого теплоподвода ко второй ступени, обладавшей малой теплоемкостью, и от конструкции теплового ключа между ступенями. Тепловой ключ, в качестве которого использовалась сверхпроводящая проволока, позволяет создать хороший тепловой контакт между ступенями, когда нижняя ступень намагничивается, и он же создает условия теплоизоляции после размагничивания (см. раздел 5.1). Использованный прибор показан на рис. 10,а, а кривая отогрева для нижней ступени на рис. 10,б. Фактически Дарби и др. использовали свинцовую проволоку длиной 3 см и диаметром 0,3 мм. Размагничивание верхней ступени и намагничивание нижней ступени выполнялись медленно, так, чтобы перенос тепла происходил в условиях, приближающихся к равновесным.

### 7.2. Ядерное размагничивание

Нижний предел температур, достижимых путем размагничивания парамагнитных солей, вероятно, находится около  $0,001^\circ \text{K}$  и определяется величиной энергии взаимодействия между парамагнитными ионами. Хотя влияние этого взаимодействия может быть уменьшено путем разбавления соли подходящими диамагнитными ионами, этот метод также имеет предел, дальше которого он бесполезен, поскольку теплоемкость становится очень малой; в пределе очень большого разбавления определяющий вклад в энтропию при  $1^\circ \text{K}$  будет принадлежать решетке. Гортером <sup>221</sup> и независимо Кюрти и Зимоном <sup>222</sup> было сделано предложение использовать для получения еще более низких температур ядерный парамагнетизм. И здесь предел будет ставиться величиной непосредственного взаимодействия между

\*) См. также работы Гольдстейна <sup>217</sup>, Прайса <sup>218</sup> и Райса <sup>219</sup>.

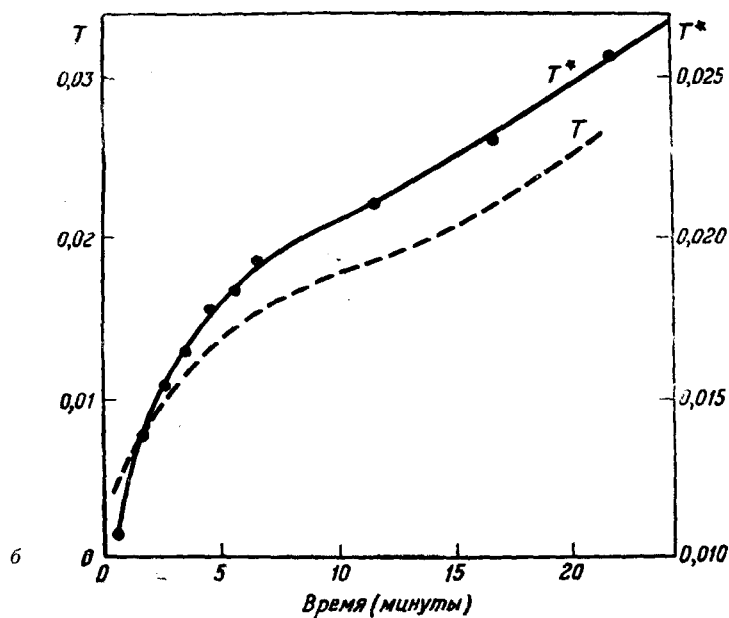
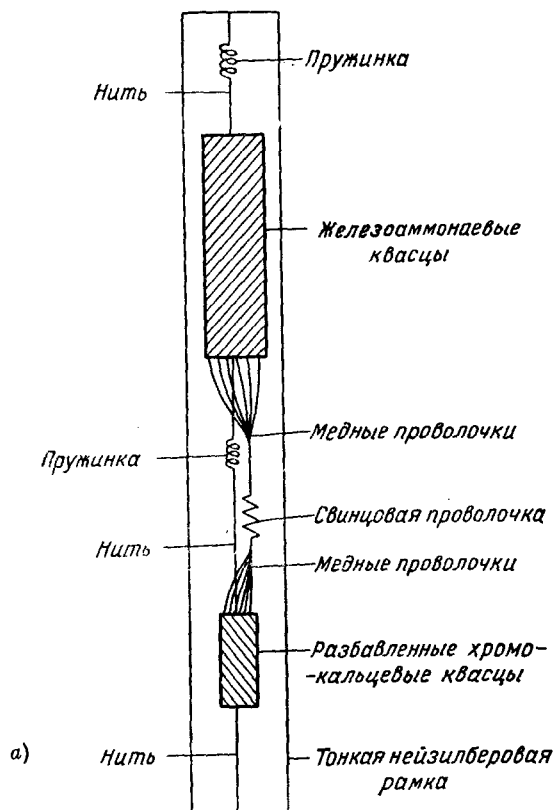


Рис. 10. а) Экспериментальная установка для двухступенчатого размагничивания. б) Кривая отогрева для нижней ступени (по Дарби, Хаттону, Роллину, Симору и Сильсби<sup>153</sup>).



ядрами, но следует ожидать, что таким путем могут быть получены температуры порядка  $10^{-6}^\circ\text{K}$ . Эта проблема рассматривалась довольно детально Зимом<sup>223</sup>, который показал, что если температуру, полученную после размагничивания, нужно сохранять в течение продолжительного времени, то даже в предположении наиболее благоприятного теплоподвода в  $1 \text{ эрг} \cdot \text{мин}^{-1}$  оказываются необходимыми начальные условия намагничивания, характеризуемые значением  $H/T$ , по крайней мере равным  $10^7 \text{ килоэрстед} \cdot \text{град}^{-1}$ . Поскольку наибольшие поля, которыми, как можно предполагать, представится возможность пользоваться для этих целей в ближайшем будущем, будут составлять около  $100 \text{ килоэрстед}$ , то потребуется исходная температура в  $0,01^\circ\text{K}$ , и будет необходимо выполнение двухступенчатого процесса размагничивания. Зимон приводит также перечень веществ, которые были бы наиболее пригодными для ядерных ступеней.

Хотя со времени этого предложения прошло уже 20 лет, успешный эксперимент этого рода до сих пор еще не выполнен (впрочем, следует упомянуть интересные эксперименты Роллина и Хаттона<sup>224</sup>, Паунда<sup>225</sup> и Перселла и Паунда<sup>226</sup>). Причина этого состоит в значительных трудностях при конструировании ключа, который был бы в состоянии передать тепло намагничивания от ядерной ступени к электронной ступени. Предположим, что имеется большое количество хромокалиевых квасцов в качестве первой ступени, охлажденных до температуры несколько ниже  $0,01^\circ\text{K}$ . Для того чтобы можно было уменьшить рассеянное поле в месте расположения электронной ступени до достаточной малой величины, сохраняя в то же время сильное поле в месте нахождения ядерной ступени, обе ступени должны находиться на расстоянии около  $20 \text{ см}$  друг от друга. Задача состоит в конструировании такого соединения, чтобы ядерная ступень могла быть охлаждена до  $0,01^\circ\text{K}$  в течение разумного времени, например в течение одного часа. (Для того чтобы тепловой поток между ступенями был возможно ближе к обратимому процессу и для облегчения передачи тепла внутри первой ступени, было бы лучше размагничивать хромовые квасцы сначала до некоторой промежуточной температуры, например  $0,1^\circ\text{K}$ , и затем медленно понижать температуру до  $0,01^\circ\text{K}$ , однако рассматриваемый пример имеет целью показать трудности, с которыми придется встретиться.) Изменение энтропии  $dS$ , связанное с изменением температуры  $dT$  в поле  $H$  килоэрстед, дается выражением (Зимон<sup>223</sup>)

$$dS/dT = 2,15 \cdot 10^{-10} R \mu^2 \frac{I+1}{I} \frac{2H^2}{T^3}, \quad (17)$$

где  $I$  — спин и  $\mu$  — магнитный момент ядра в ядерных магнетонах. Пользуясь этой формулой и зная тепловое сопротивление, которым определяется поток тепла, можно далее вычислить, сколько времени займет охлаждение ядерной ступени.

Кюрти<sup>227</sup> показал, что использование медного стержня сечением в  $1 \text{ см}^2$  обеспечит необходимую теплопередачу. При этом необходимо иметь в виду два момента. Во-первых, медь обладает большим ядерным магнитным моментом  $\mu$ , так что если медь помещается в очень сильное магнитное поле, будет выделяться заметное тепло намагничивания, которое также должно быть отведено; эту трудность можно устранить, используя в области наиболее сильного поля короткий кусок пригодного материала, обладающего малым значением  $\mu$ , например, свинца; последний может служить также и в качестве теплового ключа. Во-вторых, возможно значительное нагревание меди токами Фуко, связанными как с колебаниями магнитного тополя, так и с самим процессом размагничивания; по этой причине медь должна быть разделена на слои.

В случае, если ядерная ступень будет изготовлена из металла, осуществление хорошего контакта ядерной ступени с металлическим теплопроводом, ведущим к электронной ступени, не встретит никаких затруднений. Однако у электронной ступени положение будет совсем иным. Можно видеть, что в случае механического контакта, тепловое сопротивление которого дается выражением (16), необходимы площади контакта порядка  $10^5 \text{ см}^2$ . В случае жидкого гелия положение кажется более благоприятным, если учитывать только лишь его теплопроводность (Кюрти<sup>227</sup>). Если предположить, что контакт может быть осуществлен при толщине слоя жидкого гелия в  $0,01 \text{ см}$ , то окажется достаточной площадь в  $250 \text{ см}^2$ . Однако если принять во внимание поверхностное тепловое сопротивление, то окажется, что оно является чрезвычайно важным фактором и что фактически потребовалась бы площадь порядка  $50\,000 \text{ см}^2$ . Подводя итоги обсуждения трудностей, связанных с осуществлением ядерного размагничивания, можно сказать, что эти трудности обусловлены контактными сопротивлениями.

### 7.3. Непрерывные циклы охлаждения

На возможность создания непрерывно работающей холодильной машины для получения температур ниже  $1^\circ \text{ К}$  с использованием для этой цели парамагнитной соли указали Доунт и Хир<sup>228</sup>. Преимущества такой

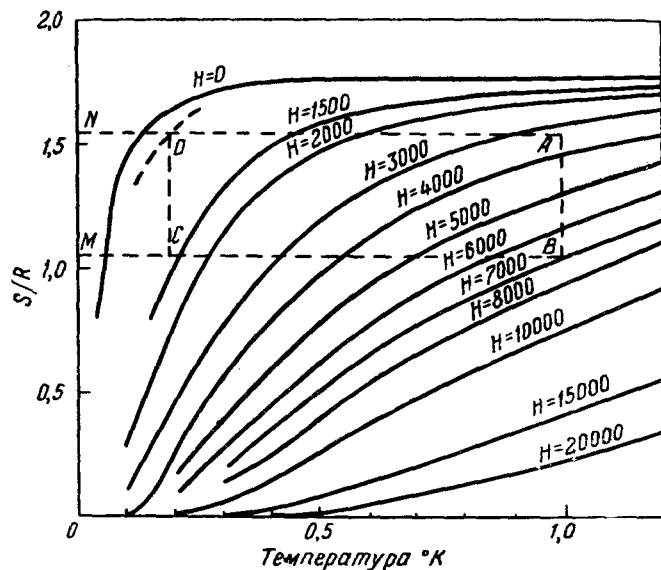


Рис. 11. Диаграмма энтропия — температура для железоаммониевых квасцов при различных значениях магнитного поля; указан идеальный путь изменения состояния рабочего вещества в тепловом насосе (по Хиру, Барнесу и Доунту<sup>230</sup>).

системы состоит в том, что можно было бы располагать ванной с постоянной температурой ниже  $1^\circ \text{ К}$  и иметь возможность выполнять эксперименты, связанные с весьма большим выделением тепла. Части цикла, который проходит рабочее вещество (железоаммониевые квасцы), работающее в цикле Карно, показаны на рис. 11. На нем изображены две изотермы  $AB$  и  $CD$  и две адиабаты  $BC$  и  $DA$ . Вдоль  $AB$  соль изотермически намагничивается (при  $1^\circ \text{ К}$ ), и выделяющееся тепло отводится в гелиевую ванну. После теплоизоляции соль размагничивается до точки  $C$ . Затем она

получает тепло от резервуара холода (вдоль кривой  $CD$ ); при этом одновременно производится дальнейшее уменьшение магнитного поля, так что температура рабочего вещества остается постоянной. Наконец, соль адиабатически намагничивается вдоль  $DA$ , пока ее температура не достигнет  $1^\circ\text{K}$ ; после этого она приводится в тепловой контакт с гелиевой ванной и намагничивание завершается в изотермических условиях. Количество тепла, отбираемое у резервуара холода, составляет  $T_C(S_D - S_C)$  (т. е. равно площади  $MNCD$ ), где  $T_C$  — температура в  $C$ , а  $S_C$  и  $S_D$  — значения энтропии в  $C$  и  $D$  соответственно. Материал, служащий в качестве рабочего вещества, выбирается таким образом, чтобы эта величина была большой, т. е. парамагнитный ион должен обладать большим значением  $J$  и его поведение в этой области температур не должно сильно отклоняться от поведения идеального парамагнетика.

Были опубликованы два описания экспериментальных установок этого рода, принадлежащие Коллинзу и Зимерману<sup>143</sup> и Хиру, Барнесу и Доунту<sup>229-231</sup>. В первой установке использовались механические контакты, однако последние вызывали выделение значительного количества тепла вследствие вносимых ими механических вибраций. Удавалось поддерживать температуру в  $0,73^\circ\text{K}$  при температуре гелиевой ванны, поглощавшей тепло,  $1,13^\circ\text{K}$ . Во второй установке, схема которой приведена на рис. 12, были использованы сверхпроводящие свинцовые тепловые «вентили». Вся система была помещена внутри нейзильберовой трубки  $C$ , окруженной жидким гелием. Рабочее вещество  $A$  состояло из 15 г железоаммониевых квасцов и могло быть присоединено (в смысле передачи тепла) или к гелиевой ванне посредством вентиля  $V_B$ , либо к резервуару холода  $R$  — 15-граммовому блоку хромокалиевых квасцов — посредством вентиля  $V_R$ . Магниты 1 и 3 использовались для открывания и закрывания вентиля, а магнит 2, при помощи которого можно было создавать поле в 7000 эрстед, использовался для намагничивания  $A$ .

Реальный цикл по ряду причин отличался от идеального. В системе имелись посторонние источники теплоподвода, частично обусловленного возбуждением токов Фуко в медных теплопроводах при включении и выключении магнитных полей, и частично связанного с несовершенством вакуума внутри  $C$ . Тепловые контакты не были совершенными, и встреча-

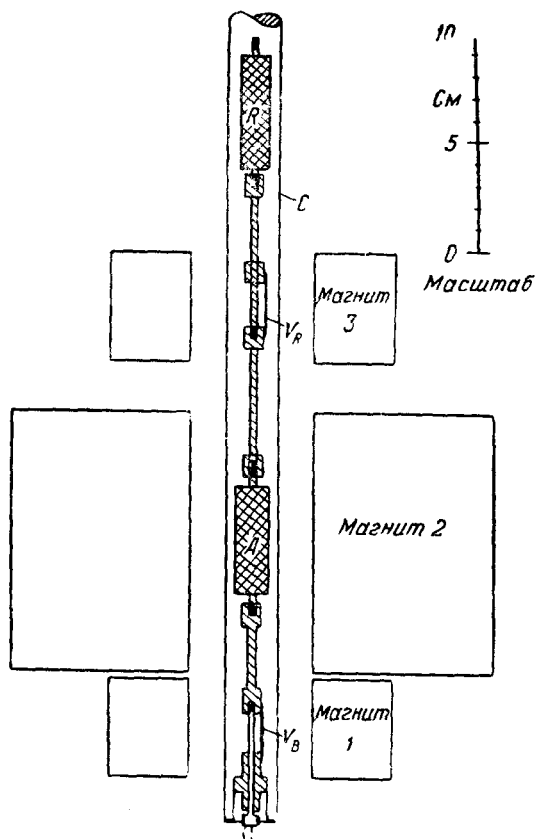


Рис. 12. Схематическое изображение теплового насоса для получения и поддержания температур ниже  $1^\circ\text{K}$  (по Хиру, Барнесу и Доунту<sup>230</sup>).

лись трудности в осуществлении истинно изотермического процесса на отрезке  $CD$ .

При работе с автоматически осуществляемым циклом продолжительностью в 2 минуты удавалось достичь температуры резервуара в  $0,2^\circ \text{K}$ . При температуре  $0,3^\circ \text{K}$  тепло извлекалось из резервуара со скоростью  $1,4 \cdot 10^4 \text{ эргов}$  за цикл. Хир и др. указали, что дальнейшее усовершенствование тепловых ключей и контактов привело бы к созданию более совершенной холодильной машины, и предложили добавить к установке еще одну ступень, что должно позволить достигнуть температуры в  $0,05^\circ \text{K}$ .

#### 7.4. Использование анизотропных парамагнитных солей

Кук<sup>232</sup> предложил поставить два эксперимента нового типа, в которых используется тот факт, что при очень низких температурах некоторые соли редкоземельных элементов (например, этилсульфат церия, церий-магний нитрат и неодим-магний нитрат) обнаруживают исключительно высокую анизотропию парамагнитной восприимчивости.

В первом эксперименте адиабатическое размагничивание осуществляется посредством вращения (Богль, Кук и Уитли<sup>233</sup>). Именно, монокристалл соли намагничивается при  $1^\circ \text{K}$  вдоль оси, характеризующейся высоким значением восприимчивости, и затем размагничивается путем поворота соли до такого положения, при котором ось, характеризующаяся низким значением восприимчивости, совпадает по направлению с приложенным полем. Например, размагничивание этилсульфата церия при исходной температуре  $0,95^\circ \text{K}$  и поле напряженностью 1800 эрстед, направленном вдоль оси, характеризующейся высоким значением восприимчивости, приводит к температуре  $0,20^\circ \text{K}$ . Если поле той же величины накладывается перпендикулярно к этой оси, температура поднимается только до  $0,23^\circ \text{K}$ . Преимущество этого метода состоит в том, что он позволяет проводить при температурах ниже  $1^\circ \text{K}$  эксперименты, связанные с применением магнитного поля (например, исследования критического поля сверхпроводников) без применения более сложной методики охлаждения посредством теплового контакта с солью.

Второй тип эксперимента связан с измерением восприимчивости другой, обладающей изотропной восприимчивостью, соли ниже  $1^\circ \text{K}$ . Обе соли, находящиеся в тепловом контакте друг с другом, охлаждаются совместно, и результирующий магнитный момент измеряется для двух различных направлений. Поскольку вклад анизотропной соли известен, таким путем может быть определен вклад от изотропной соли. Идеальным веществом, с этой точки зрения, является цериймагний нитрат, поскольку он не только обладает заметной анизотропией, но и подчиняется закону Кюри вплоть до  $0,006^\circ \text{K}$ .

#### § 8. ОРИЕНТИРОВАНИЕ ЯДЕР

Получение системы ориентированных ядер в твердом состоянии явилось последним достижением метода магнитного охлаждения и оказалось полезным при исследовании проблем ядерной физики. Однако мы не будем пытаться здесь обсуждать полученные этим методом данные о ядрах. Детальное обсуждение четырех методов, предложенных для получения ориентированных ядер при низких температурах (практически осуществлены пока только два из них), дано Зимоном, Розе и Нухом<sup>234</sup> и Блини<sup>52</sup>. Делается различие между двумя типами ориентирования ядер; первый тип представляет собой «поляризацию», характеризующуюся наличием ре-

зультирующего магнитного момента, и второй тип — «выстраивание», когда ориентации ядерных спинов близки к заданной оси или заданной плоскости твердого тела, но отсутствует различие между параллельными и антипараллельными направлениями ядерных спинов. Эксперименты, впервые отчетливо продемонстрировавшие выстраивание ядер, были осуществлены Даниелсом, Грейсом и Робинсоном<sup>235</sup>, которые использовали метод, предложенный Блини<sup>52</sup>; вскоре после этого об аналогичных экспериментах сообщили Гортер, Поппема, Стенланд и Бейн<sup>236</sup>. Первые эксперименты, в которых была получена заметная поляризация ядер, были выполнены Амблером, Грейсом, Халбаном, Кюрти, Дюрандом, Джонсоном и Леммером<sup>237</sup>. Во всех этих экспериментах ориентировались ядра  $\text{Co}^{60}$ .

Наиболее прямой путь для ориентирования ядер, а именно, приложение очень большого внешнего магнитного поля при достаточно низкой температуре, по существу, представляет ту же проблему, что и ядерное размагничивание, и успешная реализация этого метода задерживается теми же техническими трудностями. Однако с успехом было реализовано сделанное независимо Гортером<sup>238</sup> и Розе<sup>239</sup> предложение использовать большие магнитные поля ( $10^5$ — $10^6$  эрстед), действующие на ядра парамагнитных ионов со стороны электронов незаполненных оболочек. Взаимодействие между этим магнитным полем и ядерным магнитным моментом в некоторых ионах вызывает большое сверхтонкое расщепление, так что при температурах порядка  $0,01^\circ \text{K}$  занятым является только низший уровень системы, характеризующей сверхтонкое расщепление, что соответствует ориентации спина ядра вдоль магнитного момента электрона. Таким образом, поляризация электронных моментов, которая может быть достигнута при этих очень низких температурах в результате приложения поля напряженностью всего в несколько сотен эрстед, приводит одновременно к поляризации ядерных моментов. В принципе, метод должен состоять в намагничивании подходящей соли при  $1^\circ \text{K}$  в поле, достаточно сильном для насыщения электронного парамагнетизма, и последующем размагничивании до поля в несколько сотен эрстед. Этот метод был опробован Гортером, де-Клерком, Поппема, Стенландом и де-Врисом<sup>240</sup> на железоаммониевых квасцах, однако был получен лишь очень небольшой и невоспроизводимый эффект. Позднее этот метод был успешно использован Бернстейном, Робертсом, Станфордом, Даббсом и Стефенсоном<sup>241</sup>, которые получили поляризацию ядер  $\text{Mn}^{55}$  в марганцевоаммониевом сульфате, составляющую около 17% от значения при насыщении. Однако следует отметить, что этот метод не может быть использован для получения очень высокой степени поляризации ядер, поскольку сверхтонкое расщепление определяет наинизшие достижимые при этом температуры. Можно видеть, что намагничивание при  $1^\circ \text{K}$  уменьшит до очень малой величины энтропию системы электронных спинов, однако практически не повлияет на энтропию системы ядерных спинов, тогда как для получения высокой степени поляризации ядер необходимо уменьшить, насколько возможно, энтропию обеих систем. Гортером<sup>145</sup> было выдвинуто предложение охлаждать исследуемую соль, приводя ее в контакт с другой солью, не обладающей сверхтонкой структурой. Хотя в этом случае приходится иметь дело с трудностью осуществления теплового контакта при температурах ниже  $1^\circ \text{K}$ , этот метод был использован Робертсом, Бернстейном, Даббсом и Станфордом<sup>242</sup>, которые получили 12-процентную поляризацию ядер  $\text{Sm}^{149}$  в этилсульфате самария, охлаждая эту соль до  $0,12^\circ \text{K}$  путем приведения ее в контакт с железоаммониевыми квасцами при  $0,06^\circ \text{K}$ . Более прямой метод состоит в помещении в ту же соль ионов, обладающих очень небольшой сверхтонкой структурой

или вообще не обладающих ею (см., например, работу Даниелса<sup>243</sup>). Однако еще одно соображение было выдвинуто Блини<sup>244</sup>, а именно, что в выбранной соли небольшое внешнее магнитное поле должно являться главной силой, стремящейся ориентировать электронные моменты. Для многих солей это не имеет места, и имеются значительные силы, связанные с влиянием электрического поля кристалла, если только не выбрана соль с ионами, изотропными в магнитном отношении. Оба указанных выше условия были удовлетворены в эксперименте Амблера и др.<sup>237</sup>, в котором была достигнута более чем 90-процентная поляризация ядер кобальта, находившихся в соли:



Даниелс, Грейс и Робинсон<sup>235</sup> получили выстраивание ядер  $\text{Co}^{60}$  в туттоновой соли состава  $(1\% \text{ Co}, 12\% \text{ Cu}, 87\% \text{ Zn}) \cdot \text{Rb}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Используемый метод основывается на том, что в некоторых парамагнитных солях, в частности в туттоновых солях кобальта, магнитное взаимодействие между неспаренными электронами магнитного иона и ядром остается анизотропным вследствие влияния электрического поля кристалла; в этом случае сверхтонкое расщепление зависит не только от относительной ориентации электронных и ядерных спинов, но также и от их ориентации относительно оси симметрии электрического поля кристалла. Другими словами, величина электрического поля в месте расположения ядра зависит от ориентации электронного спина относительно этой оси симметрии. При достаточно низкой температуре наблюдается выстраивание во внешнем поле, равном нулю; выстраивание, а не поляризация имеет место потому, что энергия иона не изменяется при одновременном изменении направлений ядерного и электронного спинов на противоположные. Данные о том, пригодна ли какая-либо соль этого типа для экспериментов по выстраиванию ядер, могут быть легко получены методом парамагнитного резонанса; такие данные были получены Блини<sup>52, 244</sup> на основе рассмотрения постоянных  $D$ ,  $A$  и  $B$ , входящих в спин-гамильтоннан.

Четвертый метод ориентирования ядер, предложенный Паундом<sup>245</sup>, приводит к выстраиванию и основан на взаимодействии между квадрупольным моментом ядра и градиентом электрического поля. Подходящим веществом будет такое, в котором соответствующее сверхтонкое расщепление является большим по величине и анизотропным. Трудности, связанные с нахождением подобного вещества и с его охлаждением до достаточно низких температур, не позволили пока еще успешно реализовать это предложение.

Эксперименты, которые можно проводить на ориентированных ядрах, распадаются на две группы. Первая группа, связанная с использованием поляризованных ядер, охватывает исследования по рассеянию поляризованных нуклонов на поляризованных ядрах. Вторая группа экспериментов, в которой могут использоваться как поляризованные, так и выстроенные ядра, охватывает исследования по анизотропии излучения, испускаемого радиоактивными ядрами. Эксперименты первого типа, осуществленные до настоящего времени, были выполнены в Ок-Риджской национальной лаборатории США Робертсом, Бернштейном и их сотрудниками и заключались в исследовании взаимодействия медленных поляризованных нейтронов с поляризованными ядрами  $\text{Mn}^{55}$  и  $\text{Sm}^{149}$ . Когда поляризованные медленные нейтроны захватываются либо рассеиваются мишенью с поляризованными ядрами, сечение соответствующих процессов отличается от сечения, наблюдающегося в случае, когда спины ориентированы хаотически.

В эксперименте с  $\text{Mn}^{55}$  (Бернштейн и др.<sup>241</sup>, Даббс и Робертс<sup>246</sup>) изменение сечения захвата определялось путем измерения разностей между числами получающихся при бомбардировке поляризованными нейтронами радиоактивных ядер  $\text{Mn}^{56}$ . Период полураспада  $\text{Mn}^{56}$ , равный 2,6 часа, достаточно велик, чтобы можно было производить измерения радиоактивности после удаления образца из криостата.

В эксперименте с  $\text{Sm}^{149}$  был использован несколько иной метод: поляризация ядер измерялась путем определения состояния поляризации первоначально не поляризованного пучка нейтронов после его прохождения через соль самария. Фактически использованная соль, метилсульфат самария, сама непригодна для охлаждения, и в качестве охлаждающего агента были использованы железоаммониевые квасцы; тепловой контакт осуществлялся посредством медного стержня.

Эксперименты второго типа охватывают исследования пространственной картины излучения гамма-лучей выстроенными радиоактивными ядрами (Спирс<sup>247</sup>). Полярная диаграмма для интенсивности излучения может быть выражена формулой

$$I(\vartheta) = \sum_M W_M I_M(\vartheta), \quad (18)$$

где  $W_M$  — относительная занятость ядерного магнитного подуровня  $M$ , а  $I_M(\vartheta)$  представляет угловое распределение для излучения, возникающего из соответствующего состояния ( $\vartheta$  — угол между осью выстраивания и направлением излучения).  $I_M(\vartheta)$  зависит только от спина и изменений спина, характеризующих распад (см., например, Толхук и Кокс<sup>248</sup>, Стенберг<sup>249</sup>). Выражение для  $I(\vartheta)$  представляет собой полином относительно  $\cos^2 \vartheta$ , содержащий члены вплоть до  $\cos^{2l} \vartheta$ , где  $l$  — мультипольность испускаемых гамма-лучей.  $W_M$  зависит только от сверхтонкой структуры и температуры. Измерения углового распределения могут быть использованы для получения при помощи члена  $I_M(\vartheta)$  соотношения (18) сведений о схеме распада выстроенного ядра; особенно легко определить мультипольность гамма-перехода. Посредством члена  $W_M$  в формуле (18) можно получить также сведения, касающиеся сверхтонкого расщепления, и следовательно, значение ядерного магнитного момента.

Было сделано много экспериментов этого типа, однако поскольку полученные выводы относятся к области ядерной физики, мы не будем детально описывать их и ограничимся лишь упоминанием: Со<sup>60</sup> исследовали Блини и др.<sup>250</sup>, Блини и др.<sup>251</sup>, Поппема и др.<sup>252</sup>, Гортен и др.<sup>253</sup>, Бишоп и др.<sup>254</sup>; Со<sup>58</sup> — Даниелс и др.<sup>255</sup>, Грейс и Халбан<sup>256</sup>, Бишоп и др.<sup>254</sup>; Mn<sup>54</sup> — Даниелс и Кюрти<sup>257</sup>, Грейс и др.<sup>258</sup>, Бишоп и др.<sup>259</sup>; Се<sup>141</sup> и Nd<sup>147</sup> — Амблер, Хадсон и Теннер<sup>260</sup>.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, Ann. Phys., Lpz. 81, 1154 (1926).
2. W. F. Giauque, J. Amer. Chem. Soc. 49, 1864 (1927).
3. W. F. Giauque, D. P. MacDougall, Phys. Rev. 43, 768 (1933).
4. P. Langevin, Ann. Chim. (Phys.) 5, 70 (1905).
5. H. R. Woltjer, H. Kamerlingh-Onnes, Proc. Acad. Sci., Amst. 32, 722 (1923) (Leiden Commun., 167c).
6. W. J. de Haas, E. C. Wiersma, H. A. Kramers, Nature 131, 719 (1933) и C. R. Acad. Sci., Paris 196, 1975 (1933).
7. W. J. de Haas, E. C. Wiersma, H. A. Kramers, Physica 1, 1 (1933).
8. N. Kurti, F. E. Simon, Nature 133, 907 (1934).
9. N. Kurti, F. E. Simon, Nature 135, 31 (1935).
10. N. Kurti, F. E. Simon, Proc. Roy. Soc. A151, 610 (1935).
11. W. G. Giauque, D. P. MacDougall, Phys. Rev. 47, 885 (1935).

12. N. Kurti, F. E. Simon, *Proc. Roy. Soc. A* **152**, 1 (1935).
13. W. J. de Haas, E. C. Wiersma, *Physica* **3**, 491 (1936).
14. J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **5**, 320 (1937).
15. M. H. Hebb, E. M. Purcell, *J. Chem. Phys.* **5**, 338 (1937).
16. N. Kurti, B. V. Rollin, F. E. Simon, *Physica* **3**, 266 (1936).
17. A. H. Cooke, R. A. Hull, *Proc. Roy. Soc. A* **162**, 404 (1937).
18. N. Kurti, F. E. Simon, *Nature* **207**, 142 (1938).
19. H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk, *Physica* **6**, 41 (1939).
20. H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk, *Physica* **6**, 255 (1939).
21. E. S. Shire, J. F. Allen, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **34**, 301 (1938).
22. E. S. Shire, H. M. Barkla, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **35**, 327 (1939).
23. N. Kurti, P. Lainé, B. V. Rollin, F. E. Simon, *C. R. Acad. Sci., Paris* **202**, 1576 (1936).
24. N. Kurti, P. Lainé, F. E. Simon, *C. R. Acad. Sci., Paris* **204**, 675 (1937).
25. J. R. Hull, R. A. Hull, *J. Chem. Phys.* **9**, 465 (1941).
26. W. F. Giauque, J. W. Stout, C. J. Egan, C. W. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 405 (1941).
27. L. P. Schmid, J. S. Smart, *U. S. Naval Ordnance Rep.*, No. 3640 (1954).
28. H. A. Bethe, *Ann. Phys., Lpz.* **3**, 133 (1929).
29. H. A. Kramers, *Proc. Acad. Sci., Amst.* **33**, 953 (1930).
30. W. G. Penney, R. Schlapp, *Phys. Rev.* **41**, 194 (1932).
31. J. H. Van Vleck, W. G. Penney, *Phil. Mag.* **17**, 961 (1934).
32. D. P. MacDougall, W. F. Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1032 (1936).
33. B. Bleaney, R. J. Elliott, H. E. D. Scovil, R. S. Trenam, *Phil. Mag.* **42**, 1062 (1951).
34. R. S. Trenam, *Proc. Phys. Soc. A* **66**, 118 (1953).
35. G. S. Bogle, V. Heine, *Proc. Phys. Soc. A* **67**, 734 (1954).
36. J. H. Van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, University Press, 1932, глава VII.
37. A. Abragam, M. H. L. Price, *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 135 (1951).
38. B. Bleaney, K. W. H. Stevens, *Rep. Progr. Phys. (London, Physical Society)* **16**, 108 (1953).
39. R. P. Hudson, *Phys. Rev.* **88**, 570 (1952).
40. J. M. Daniels, N. Kurti, *Proc. Roy. Soc. A* **221**, 243 (1954).
41. C. G. B. Garrett, *Proc. Roy. Soc. A* **203**, 375 (1950).
42. L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).
43. J. Pirene, *Helv. Phys. Acta* **22**, 479 (1949).
44. I. Waller, *Zeits. f. Phys.* **104**, 132 (1936).
45. B. Bleaney, *Phys. Rev.* **78**, 214 (1950).
46. A. H. Cooke, H. J. Duffus, W. P. Wolf, *Phil. Mag.* **44**, 623 (1953).
47. J. M. Daniels, *Proc. Phys. Soc. A* **66**, 673 (1953).
48. C. G. B. Garrett, *Proc. Roy. Soc. A* **203**, 392 (1950).
49. W. E. Gardner, N. Kurti, *Proc. Roy. Soc. A* **223**, 542 (1954).
50. H. A. Kramers, *Physica* **1**, 182 (1934).
51. W. Opechowski, *Physica* **14**, 237 (1948).
52. B. Bleaney, *Phil. Mag.* **42**, 441 (1951).
53. R. J. Benzie, A. H. Cooke, *Proc. Phys. Soc. A* **63**, 201 (1950).
54. R. A. Erickson, L. D. Roberts, J. W. T. Dabbs, *Rev. Sci. Instrum.* **25**, 1178 (1954).
55. B. V. Rollin, *Rep. VII Congrès Intern. d. Froid*, **1**, 187 (1936).
56. B. V. Rollin, F. E. Simon, *Physica* **6**, 219 (1939).
57. B. S. Blaisse, A. H. Cooke, R. A. Hull, *Physica* **6**, 231 (1939).
58. A. H. Cooke, R. A. Hull, *Nature* **143**, 799 (1939).
59. Б. Г. Лазарев, Б. Н. Есельсон, *Phys. Zs. Sowjetunion* **5**, 151 (1941).
60. E. Ambler, N. Kurti, *Phil. Mag.* **43**, 1307 (1952).
61. J. D. Cockcroft, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **227**, 317 (1928).
62. F. Bitter, *Rev. Scient. Instrum.* **7**, 479, 483 (1936).
63. J. Ashmead, *Thesis (Univ. of Cambridge, 1944)*.
64. B. Tsai, *Report of Cambridge Conference on Low Temperatures (London, Physical Society, 1947)*, p. 89.
65. F. Gaume, *C. R. Acad. Sci., Paris* **223**, 719 (1946).
66. J. M. Daniels, *Proc. Phys. Soc. B* **63**, 1028 (1950).
67. J. M. Daniels, *Brit. J. Appl. Phys.* **4**, 50 (1953).
68. R. P. Hudson, *J. Sci. Instrum.* **26**, 401 (1949).
69. N. Kurti, *Z. Phys. Chem.* **B20**, 305 (1933).
70. S. C. Collins, M. I. T. Technical Rep. to O. N. R. No. 1 (Contract No. № 5, ori-78) (1950) (unpublished).
71. W. J. de Haas, E. C. Wiersma, *Physica* **1**, 779 (1933).



72. N. Kurti, P. Lainé, B. V. Rollin, F. E. Simon, C. R. Acad. Sci., Paris **202**, 1421 (1936).
73. D. de Klerk, R. P. Hudson, J. Res. Nat. Bur. Stand. **53**, 173 (1954).
74. H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, Physica **7**, 70 (1940).
75. R. A. Hull, Report of Cambridge Conference on Low Temperatures (London, Physical Society, 1947), p. 72.
76. N. Kurti, F. E. Simon, Phil. Mag. **26**, 849 (1938).
77. M. J. Steenland, D. de Klerk, M. L. Potters, C. J. Gorter, Physica **17**, 149 (1951).
78. N. Kurti, F. E. Simon, Phil. Mag. **26**, 840 (1938).
79. A. H. Cooke, R. A. Hull, Proc. Roy. Soc. A **181**, 83 (1942).
80. F. E. Simon, Nature **135**, 763 (1935).
81. W. F. Giaque, D. P. MacDougall, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1175 (1935).
82. M. J. Steenland, D. de Klerk, C. J. Gorter, Physica **15**, 711 (1949).
83. D. de Klerk, M. J. Steenland, C. J. Gorter, Nature **161**, 678 (1948).
84. D. de Klerk, M. J. Steenland, C. J. Gorter, Physica **15**, 649 (1949).
85. R. L. Platzman, Phil. Mag. **44**, 497 (1953).
86. N. Kurti, F. E. Simon, Phil. Mag. **44**, 501 (1953).
87. W. F. Giaque, Industr. Engng. Chem. **28**, 743 (1936).
88. W. F. Giaque, Phys. Rev. **92**, 1339 (1953).
89. W. F. Giaque, D. P. MacDougall, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 375 (1938).
90. W. F. Giaque, J. W. Stout, C. W. Glark, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1053 (1938).
91. J. R. Clement, E. H. Quinell, M. C. Steele, R. A. Hein, R. L. Dolecek, Rev. Sci. Instrum. **24**, 545 (1953).
92. D. H. Howling, F. J. Darnell, E. Mendoza, Phys. Rev. **93**, 1416 (1954).
93. J. F. Allen, E. S. Shire, Nature **139**, 878 (1937).
94. H. Van Dijk, W. H. Keesom, J. P. Steller, Physica **5**, 625 (1938).
95. P. H. E. Meyer, Physica **17**, 899 (1951).
96. R. J. Benzie, A. H. Cooke, Proc. Phys. Soc. A **63**, 213 (1950).
97. J. Ubbink, J. A. Poullis, C. J. Gorter, Physica **17**, 213 (1951).
98. C. A. Whitmer, R. T. Weidner, Phys. Rev. **84**, 159 (1951).
99. A. H. Cooke, Proc. Phys. Soc. A **62**, 269 (1949).
100. D. de Klerk, Thesis (Univ. of Leiden, 1948).
101. H. B. G. Casimir, D. de Klerk, D. Polder, Physica **7**, 737 (1940).
102. B. Bleaney, Proc. Roy. Soc. A **204**, 216 (1950).
103. P. H. Keesom, Thesis (Univ. of Leiden, 1948).
104. E. Ambler, R. P. Hudson, Phys. Rev. **95**, 1143 (1954).
105. D. L. Krauss, G. C. Nutting, J. Chem. Phys. **9**, 133 (1941).
106. B. Bleaney, Proc. Roy. Soc. A **204**, 203 (1950).
107. B. Bleaney, D. J. E. Ingram, Proc. Roy. Soc. A **205**, 336 (1951).
108. M. J. Steenland, L. C. van der Marel, D. de Klerk, Physica **15**, 906 (1949).
109. H. Van Dijk, Physica **12**, 371 (1946).
110. B. Bleaney, K. D. Bowers, D. J. E. Ingram, Proc. Phys. Soc. A **64**, 758 (1951).
111. M. J. Steenland, D. de Klerk, J. A. Beun, C. J. Gorter, Physica **17**, 161 (1951).
112. B. Bleaney, D. J. E. Ingram, Proc. Roy. Soc. A **208**, 143 (1951).
113. C. G. B. Garrett, Proc. Roy. Soc. A **206**, 242 (1951).
114. R. P. Hudson, C. K. MacLane, Phys. Rev. **95**, 932 (1954).
115. D. de Klerk, R. P. Hudson, Phys. Rev. **91**, 278 (1953).
116. J. M. Daniels, F. N. H. Robinson, Phil. Mag. **44**, 630 (1953).
117. A. H. Cooke, Rep. Progr. Phys. (London, Physical Society, 1950) **13**, 267.
118. B. Bleaney, K. D. Bowers, Proc. Phys. Soc. A **64**, 1135 (1951).
119. R. J. Benzie, A. H. Cooke, Nature **164**, 837 (1949).
120. S. F. Malaker, Phys. Rev. **84**, 133 (1951).
121. J. van den Handel, Physica **18**, 921 (1952).
122. H. J. Gerritsen, R. Okkes, H. M. Gijsman, J. van den Handel, Physica **20**, 13 (1954).
123. C. V. Heer, C. Rausch, Phys. Rev. **90**, 530 (1953).
124. C. A. Hutchinson, Phys. Rev. **75**, 1769 (1949).
125. A. N. Holden, C. Kittel, F. R. Merritt, W. A. Yager, Phys. Rev. **77**, 147 (1950).
126. A. N. Holden, W. A. Yager, F. R. Merritt, J. Chem. Phys. **19**, 1319 (1951).
127. E. E. Schneider, T. S. England, Physica **17**, 221 (1951).

128. G. E. Pake, J. Townsend, S. I. Weissman, *Phys. Rev.* **85**, 682 (1952).
129. J. P. Lloyd, G. E. Pake, *Phys. Rev.* **94**, 579 (1954).
130. N. Kurti, *J. Phys. Radium* **12**, 282 (1951).
131. E. Ambler, R. P. Hudson, *Phys. Rev.* **96**, 907 (1954).
132. M. J. Steenland, Thesis (Univ. of Leiden, 1952).
133. J. Sauer, H. N. V. Temperley, *Proc. Roy. Soc. A* **176**, 203 (1940).
134. C. G. B. Garrett, *J. Chem Phys.* **19**, 1154 (1951).
135. C. J. Gorter, J. Haantjes, *Physica* **18**, 285 (1952).
136. R. Berman, *Advances in Physics* (Phil. Mag. Suppl.) **2**, 103 (1953).
137. D. Bijl, *Physica* **14**, 684 (1949).
138. C. G. B. Garrett, *Phil. Mag.* **41**, 621 (1950).
139. P. Debye, *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität* (Leipzig, Teubner, 1914).
140. R. E. Peierls, *Ann. Phys., Lpz.* **3**, 1055 (1929).
141. H. Van Dijk, W. H. Keesom, *Physica* **7**, 970 (1940).
142. R. P. Hudson, Thesis (Univ. of Oxford, 1949).
143. S. C. Collins, J. Zimmerman, *Phys. Rev.* **90**, 991 (1953).
144. C. V. Heer, J. G. Daunt, *Phys. Rev.* **76**, 854 (1949).
145. C. J. Gorter, *Les Phénomènes Cryomagnétiques* (Langevin — Perrin Colloquium, College de France, 1948), p. 76.
146. K. Mendelssohn, J. L. Olsen, *Proc. Phys. Soc.* **A63**, 1182 (1950).
147. M. C. Steele, R. A. Hein, *Phys. Rev.* **87**, 908 (1952).
148. J. Nicol, J. G. Daunt, *Proc. Cryogenics Conference* (Schenectady, 1952), p. 68.
149. A. J. Croft, E. A. Faulkner, J. Hatton, E. F. W. Seymour, *Phil. Mag.* **44**, 289 (1953).
150. G. de Vries, J. G. Daunt, *Phys. Rev.* **93**, 631 (1954).
151. R. Berman, *Proc. Roy. Soc.* **A208**, 90 (1951).
152. R. A. Hull, K. R. Wilkinson, J. Wilks, *Proc. Phys. Soc.* **A64**, 379 (1951).
153. J. Darby, J. Hatton, B. V. Rollin, E. F. W. Seymour, H. B. Silsbee, *Proc. Phys. Soc.* **A64**, 861 (1951).
154. E. Mendoza, *Les Phénomènes Cryomagnétiques* (Langevin—Perrin Colloquium, College de France, 1948), p. 53.
155. B. B. Goodman, *Proc. Phys. Soc.* **A66**, 217 (1953).
156. W. J. de Haas, H. B. G. Casimir, G. J. van den Berg, *Physica* **5**, 225 (1938).
157. R. P. Hudson, B. Hunt, N. Kurti, *Proc. Phys. Soc.* **A62**, 392 (1949).
158. D. de Klerk, *Physica* **12**, 513 (1946).
159. И. И. Канница, *J. Phys. U.S.S.R.* **4**, 181 (1941).
160. D. V. Osborne, *Proc. Phys. Soc.* **A64**, 114 (1951).
161. J. J. M. Beenakker, K. W. Taconis, E. A. Lynton, Z. Dokoupil, G. Van Soest, *Physica* **18**, 433 (1952).
162. E. Ambler, Thesis (Univ. of Oxford, 1953).
163. R. Kronig, A. Thellung, *Physica* **16**, 678 (1950).
164. C. J. Gorter, K. W. Taconis, J. J. M. Beenakker, *Physica* **17**, 841 (1951).
165. И. М. Халатников, *ЖЭТФ* **22**, 687 (1952).
166. K. R. Wilkinson, J. Wilks, *Proc. Phys. Soc.* **A64**, 89 (1951).
167. F. J. Webb, K. R. Wilkinson, J. Wilks, *Proc. Roy. Soc.* **A214**, 546 (1952).
168. J. Rayne, *Phys. Rev.* **95**, 1428 (1954).
169. E. Mendoza, J. G. Thomas, *Phil. Mag.* **42**, 291 (1951).
170. J. G. Thomas, E. Mendoza, *Phil. Mag.* **43**, 900 (1952).
171. A. N. Gerritsen, J. Korringa, *Phys. Rev.* **84**, 604 (1951).
172. D. K. C. MacDonald, *Phil. Mag.* **42**, 756 (1951).
173. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **84**, 179 (1951).
174. D. K. C. MacDonald, *Phys. Rev.* **88**, 148 (1952).
175. B. B. Goodman, E. Mendoza, *Phil. Mag.* **42**, 594 (1951).
176. B. B. Goodman, *Nature* **167**, 111 (1951).
177. J. G. Daunt, C. V. Heer, *Phys. Rev.* **76**, 715 (1949).
178. J. G. Daunt, C. V. Heer, *Phys. Rev.* **76**, 1324 (1949).
179. T. S. Smith, J. G. Daunt, *Phys. Rev.* **88**, 1172 (1952).
180. T. S. Smith, W. B. Gager, J. G. Daunt, *Phys. Rev.* **89**, 654 (1953).
181. Б. Н. Самойлов, *ДАН* **86**, 281, (1952).
182. Б. Н. Самойлов, *ДАН* **81**, 791 (1951).
183. J. L. Olsen, C. A. Renton, *Phil. Mag.* **43**, 946 (1952).
184. K. Mendelssohn, J. L. Olsen, *Phys. Rev.* **80**, 859 (1950).

185. K. Mendelssohn, C. A. Renton, *Phil. Mag.* **44**, 776 (1953).
186. W. Heisenberg, *Zeits. Naturforsch.* **3a**, 65 (1948).
187. J. Nicol, T. P. Tseng, *Phys. Rev.* **92**, 1062 (1953).
188. J. F. Allen, E. Mendoza, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **44**, 280 (1947).
189. F. A. Andrews, D. A. Spohr, R. T. Webber, *Phys. Rev.* **78**, 342 (1950).
190. R. Berman, D. K. C. MacDonald, *Proc. Roy. Soc. A* **211**, 122 (1952).
191. K. Mendelssohn, H. M. Rosenberg, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 385 (1952).
192. J. R. Pellam, R. B. Scott, *Phys. Rev.* **76**, 869 (1949).
193. L. Tisza, *J. Phys. Radium* **4**, 165, 350 (1940).
194. J. D. Landay, *J. Phys.* **5**, 71 (1941).
195. J. D. Landay, *J. Phys.* **11**, 91 (1947).
196. K. R. Atkins, D. V. Osborne, *Phil. Mag.* **41**, 1078 (1950).
197. D. de Klerk, R. P. Hudson, J. R. Pellam, *Phys. Rev.* **89**, 326 (1953).
198. D. de Klerk, R. P. Hudson, J. R. Pellam, *Phys. Rev.* **93**, 28 (1954).
199. K. R. Atkins, *Phys. Rev.* **89**, 526 (1953).
200. V. Mayer, M. A. Herlin, *Phys. Rev.* **89**, 523 (1953).
201. J. M. Ziman, *Phil. Mag.* **45**, 100 (1954).
202. H. A. Fairbank, J. Wilks, *Phys. Rev.* **95**, 277 (1954).
203. E. Ambler, N. Kurti, *Phil. Mag.* **43**, 260 (1952).
204. G. Pickard, F. E. Simon, *Abstr. Commun. Roy. Soc. London* 521 (Apr. 3, 1939).
205. W. H. Keesom, W. K. Westmijze, *Physica* **8**, 1044 (1941).
206. H. C. Kramers, J. D. Wasscher, C. J. Gorter, *Physica* **18**, 329 (1952).
207. J. G. Daunt, C. V. Heer, *Phys. Rev.* **79**, 46 (1950).
208. J. C. King, H. A. Fairbank, *Phys. Rev.* **90**, 989 (1953).
209. И. Я. Померанчук, *ЖЭТФ* **19**, 42 (1949).
210. T. R. Roberts, S. G. Sydorik, *Phys. Rev.* **93**, 1418 (1954).
211. T. C. Tchen, F. London, *Phys. Rev.* **89**, 1038 (1953).
212. D. W. Osborne, B. M. Abraham, B. Weinstock, *Phys. Rev.* **94**, 202 (1954).
213. B. Weinstock, B. M. Abraham, D. W. Osborne, *Phys. Rev.* **85**, 158 (1952).
214. B. Weinstock, B. M. Abraham, D. W. Osborne, *Phys. Rev.* **89**, 787 (1953).
215. И. Я. Померанчук, *ЖЭТФ* **20**, 919 (1950).
216. H. A. Fairbank, W. B. Ard, G. K. Walters, *Phys. Rev.* **95**, 566 (1954).
217. L. Goldstein, *Phys. Rev.* **96**, 1455 (1954).
218. P. J. Price, *Phys. Rev.* **97**, 259 (1955).
219. O. K. Rice, *Phys. Rev.* **97**, 263 (1955).
220. H. N. V. Temperley, *Proc. Phys. Soc. A* **67**, 495 (1954).
221. C. J. Gorter, *Phys. Zeits.* **35**, 923 (1934).
222. N. Kurti, F. E. Simon, *Proc. Roy. Soc. A* **149**, 152 (1935).
223. F. E. Simon, C. R. Congr. sur le Magnetisme (Strasbourg, 1939), p. 1.
224. B. V. Rollin, J. Hutton, *Proc. Roy. Soc. A* **199**, 237 (1949).
225. R. V. Pound, *Phys. Rev.* **81**, 156 (1951).
226. E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **81**, 279 (1951).
227. N. Kurti, *Les Phénomènes Cryomagnétiques*, Langevin--Perrin Colloquium, College de France (1948), p. 29.
228. J. G. Daunt, C. V. Heer, *Phys. Rev.* **76**, 985 (1949).
229. C. V. Heer, C. B. Barnes, J. G. Daunt, *Phys. Rev.* **91**, 412 (1953).
230. C. V. Heer, C. B. Barnes, J. G. Daunt, *Phys. Rev.* **93**, 362 (1954).
231. C. V. Heer, C. B. Barnes, J. G. Daunt, *Rev. Sci. Instrum.* **25**, 1088 (1954).
232. A. H. Cooke, Third International Conference On Low Temperature Physics and Chemistry (Rice Institute, Houston, Texas, 1953), Abstracts, p. 27 (unpublished).
233. G. S. Bodle, A. H. Cooke, S. Whitley, *Proc. Phys. Soc. A* **64**, 931 (1951).
234. A. Simon, M. E. Rose, M. J. Jauch, *Phys. Rev.* **84**, 1155 (1951).
235. J. M. Daniels, M. A. Grace, F. N. H. Robinson, *Nature* **168**, 780 (1951).
236. C. J. Gorter, O. Poppema, M. J. Steenland, J. A. Beun, *Physica* **17**, 1050 (1951).
237. E. Ambler, M. A. Grace, H. Halban, N. Kurti, H. Durand, C. E. Johnson, H. R. Lemmer, *Phil. Mag.* **44**, 216 (1953).
238. C. J. Gorter, *Physica* **14**, 504 (1948).
239. M. E. Rose, *Phys. Rev.* **75**, 213 (1949).

240. C. J. Gorter, D. de Klerk, O. Poppema, M. J. Steenland, H. de Vries, *Physica* 15, 679 (1949).
241. S. Bernstein, L. D. Roberts, C. P. Stanford, J. W. T. Dabbs, T. E. Stephenson, *Phys. Rev.* 94, 1243 (1954).
242. L. D. Roberts, S. Bernstein, J. W. T. Dabbs, C. P. Stanford, *Phys. Rev.* 95, 105 (1954).
243. J. M. Daniels, *Proc. International Conference on Low Temperature Physics* (Oxford, 1951), стр. 159 (unpublished).
244. B. Bleaney, *Proc. Phys. Soc.* A64, 315 (1951).
245. R. V. Pound, *Phys. Rev.* 76, 1410 (1949).
246. J. W. T. Dabbs, L. D. Roberts, *Phys. Rev.* 95, 970 (1954).
247. J. A. Spiers, *Nature* 161, 807 (1948).
248. H. A. Tolhoek, J. A. M. Cox, *Physica* 19, 101 (1953).
249. N. R. Steenberg, *Proc. Phys. Soc.* A66, 399 (1953).
250. B. Bleaney, J. M. Daniels, M. A. Grace, H. Halban, N. Kurti, F. N. H. Robinson, *Phys. Rev.* 85, 688 (1952).
251. B. Bleaney, J. M. Daniels, M. A. Grace, H. Halban, N. Kurti, F. N. H. Robinson, *Proc. Roy. Soc. A* 221, 170 (1954).
252. O. Poppema, J. A. Beun, M. J. Steenland, C. J. Gorter, *Physica* 18, 1235 (1952).
253. C. J. Gorter, H. A. Tolhoek, O. Poppema, M. J. Steenland, J. A. Beun, *Physica* 18, 135 (1952).
254. G. R. Bishop, J. M. Daniels, G. Goldschmidt, H. Halban, N. Kurti, F. N. H. Robinson, *Phys. Rev.* 88, 1432 (1952).
255. J. M. Daniels, M. A. Grace, H. Halban, N. Kurti, F. N. H. Robinson, *Phil. Mag.* 43, 1297 (1952).
256. M. A. Grace, H. Halban, *Physica* 18, 1227 (1952).
257. J. M. Daniels, N. Kurti, *Third International Conference on Low Temperature Physics and Chemistry* (Rice Institute, Houston, Texas, 1953), Abstracts, p. 25 (unpublished).
258. M. A. Grace, C. E. Johnson, N. Kurti, H. R. Lemmer, F. N. H. Robinson, *Phil. Mag.* 45, 1192 (1954).
259. G. R. Bishop, J. M. Daniels, H. Durand, C. E. Johnson, J. Perez, *Phil. Mag.* 45, 1197 (1954).
260. E. Ambler, R. P. Hudson, C. M. Kemmer, *Phys. Rev.* 97, 1212 (1955).
261. N. Kurti, *Low Temperature Physics* (London, Pergamon Press, 1952), стр. 44.
262. D. de Klerk, U. S. Nat. Bur. Stds. Circular No. 519 (1952).

#### Работы общего характера

- J. F. Allen, N. Kurti, K. Mendelssohn, F. E. Simon, *Low Temperature Physics: Four Lectures* (London, Pergamon Press, 1952).
- H. B. G. Casimir, *Magnetism and Very Low Temperatures* (Cambridge, University Press, 1940).
- C. G. B. Garrett, *Magnetic Cooling* (Harvard, University Press, 1954).
- W. Gordy, W. V. Smith, R. F. Trambarulo, *Microwave Spectroscopy* (New York, John Wiley, 1953).
- C. Squire, *Low Temperature Physics* (New York, Mc. Grow Hill, 1953).
- J. H. Van Vleck, *Ann. Inst. Poincare* 10, 57 (1939).