

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физ.

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ВЕСЬМА НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ\*

В. Кезом, Лейден

Автор дает краткий очерк последних работ Лейденской лаборатории, посвященных тепловым измерениям при температурах жидкого гелия. Он приводит описание установки и нескольких типов термометров сопро-  
тивления.

Удельная теплоемкость некоторых металлов (например серебра и цинка) при температурах 4—5° К обнаруживает некоторую аномалию — она больше того значения, которое должна была бы иметь, если закон Дебая справедлив. Специальные исследования подтвердили реальность этой аномалии. Высказывается гипотеза, что при столь низких температурах начинает играть заметную роль теплоемкость свободных или квази-свободных электронов.

Удельная теплоемкость сверхпроводящих металлов претерпевает разрыв непрерывности в точке перехода металла в сверхпроводящее состояние. Проверяется уравнение Рутгерса, связывающее этот скачок теплоемкости с изменением магнитного поля с температурой. Так как это уравнение выведено в предположении обратимости процесса перехода в состояние сверхпроводимости, то мы приходим к выводу, что переход в состояние сверхпроводимости — процесс обратимый.

Автором в сотрудничестве с Коком измерялась скрытая теплота, связанная с переходом из состояния сверхпроводимости в нормальное состояние, для случая, когда этот переход совершается в магнитном поле; получены результаты, подтверждающие гипотезу обратимости перехода в сверхпроводящее состояние. Расхождения, обнаружившиеся при эксперименте, объясняются тем, что не весь образец переходил в сверхпроводящее состояние.

Автор приводит затем сводку работ по уравнению состояния жидкого гелия. Сводка дается в виде диаграммы (энтропия — температура). Диаграмма ясно показывает, что переход жидкого гелия I в жидкий гелий II — переход 2-го рода, т. е. переход, совершающийся без затраты тепла. Плотность непрерывно переходит из состояния I в состояние II; теплоемкость же, сжимаемость, термические коэффициенты расширения и давление претерпевают скачки. В заключение автор разбирает методику установления температурной шкалы ниже 0,9° К, заключающуюся в комбинировании адиабатического размагничивания и калориметрических наблюдений.

## 1. Введение

В 1912 г. в Лейденской криогенной лаборатории начались исследования тепловых свойств тел при низких температурах. Первые измерения относились к теплотам испарения кислорода и водорода, затем последовали измерения теплоемкостей ряда металлов.

\* Journ. de Physique, V, № 7, 1934. Доклад, читанный во Французском физическом обществе 10 апреля 1934 г.

Благодаря работам Бейн<sup>1</sup>, Дьюара<sup>2</sup> и, главным образом, Нернста<sup>3</sup> и его школы уже было известно, что теплоемкость тела заметно уменьшается с уменьшением температуры. Эйнштейн<sup>4</sup>, исходя из представлений Планка о квантовом характере энергии, дал объяснение этому экспериментальному факту; немного позже Дебай<sup>5</sup> придал теории теплоемкости однородных твердых тел ту ее форму, которая и до сих пор является основой для любой теории теплового движения в кристаллических решетках.

Можно было предвидеть, что тепловые измерения при низких температурах смогут выявить ряд явлений и закономерностей, важных для понимания свойств кристаллических решеток твердых тел, а также и строения жидкостей, поскольку таковые еще существуют при столь низких температурах.

В самые последние годы мы пришли к заключению, что подобные исследования смогут разъяснить нам, что совершается внутри атомов, в частности при процессах, связанных с переходами с одного уровня энергии на другой.

Мне бы хотелось изложить здесь, в очень краткой форме, некоторые результаты, полученные в этой области Лейденской лабораторией.

## 2. Методика

Согласно методам, выработанным Нернстом и Эйкенем<sup>6</sup>, определенной массе исследуемого вещества, возможно наилучшим образом термически изолированной, сообщается известная порция энергии, обычно посредством электрического тока; затем измеряется повышение температуры. Чтобы исключить изменения в сопротивлении, происходящие от деформации сосуда при резких изменениях температуры (охлаждение), термометры сопротивления подвешивались в атмосфере гелия, а не впаивались в сосуд. Опыт тем не менее показывает, что термометр сразу же принимает температуру исследуемой массы. Само собой разумеется, что теплоемкость печки измерялась отдельно.

Для тепловой изоляции сосуда он подвешивался в вакууме. Вакуум создавался мощным насосом. Сосуд охлаждался небольшим количеством газообразного гелия; этот гелий перед началом калориметрических измерений выкачивался тем же насосом. В последние годы нами была выработана специальная методика, избавившая нас от необходимости вводить гелий. Это очень важное обстоятельство, так как введение гелия вызывало некоторые опасения, к которым я еще вернусь.

При этих измерениях очень трудно обеспечить удовлетворительную тепловую изоляцию, так как вблизи абсолютного нуля теплоемкости тел очень малы. Коку<sup>7</sup> и автору удалось выработать методику, позволяющую вычислять теплоемкости по отсчетам термометра даже в том случае, когда термическая изоляция была неполной. Я не буду останавливаться сейчас на деталях этой методики.

Остановимся вкратце на термометрах сопротивления, которыми мы пользовались. Платиновые или золотые термометры, употребляемые обычно, не могут быть использованы при температурах жидкого гелия, так как их сопротивления становятся практически постоянными. Нельзя также пользоваться и свинцовым термометром — при столь низких температурах свинец становится сверхпроводящим. Константан, наоборот, является очень подходящим материалом, хотя при температурах ниже  $7^{\circ}\text{K}$  он менее чувствителен, чем фосфористая бронза. Эта последняя зато не может быть использована для более высоких температур, так как кривая ее сопротивления начиная с  $7^{\circ}\text{K}$  идет горизонтально. На рис. 1 приведена кривая сопротивления образца такой бронзы начи-  
 нающая с  $0,75^{\circ}\text{K}$ .

Термометр из фосфористой бронзы имеет, однако, свои недостатки: падение сопротивления этого сплава, по всей вероятности, вызвано присутствием в нем небольших количеств свинца. Слои или тонкие нити свинца начиная с  $7,2^{\circ}\text{K}$  становятся сверхпроводящими и уменьшают сопротивление. Это значит, что сопротивление будет зависеть от плотности измеряемого тока и, что еще более существенно, от приложенного магнитного поля. Последнее обстоятельство представляет большие неудобства в том случае,

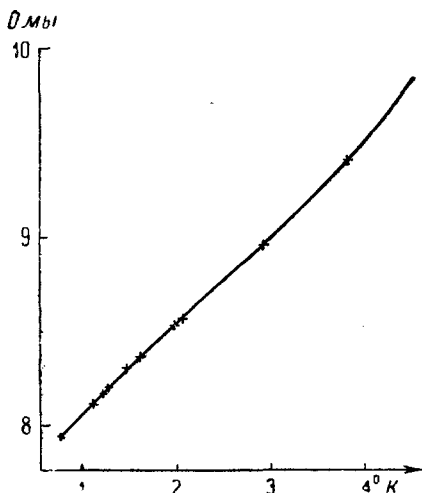


Рис. 1. Сопротивление фосфористой бронзы

когда могут образовываться остаточные циркулирующие токи. Действительно, тогда неизвестна напряженность магнитного поля, в котором находится термометр. Очень желателен поэтому был бы термометр, отсчеты которого не зависят от магнитного поля. Совсем недавно нами было обнаружено, что сопротивление церия еще заметно меняется при температурах жидкого гелия и почти не зависит ни от плотности тока ни от магнитного поля. На рис. 2 приведена кривая сопротивления церия в функции температуры. Вблизи  $1,15^{\circ}\text{K}$  имеется некоторое искривление, происходящее, вероятно, от небольшого количества алюминия, присутствующего в церии. К сожалению, церий очень плохо поддается обработке и легко окисляется. Из него очень трудно приготовить тонкую проволоку, обладающую достаточным сопротивлением. Кроме того, к церию трудно присоединить провода, необходимые для измерения сопротивления. Впрочем, это все затруднения эксперимен-

тального порядка, которые, надо надеяться, смогут быть устранены.

На рис. 3 приведена зависимость сопротивления от температуры для магния. Как видим, для температур жидкого гелия зависимость очень резкая. Следует отметить, что сопротивление с понижением температуры заметно растет. Повидимому, магний может служить очень чувствительным термометром. Мы еще не успели промерить,

зависит ли его сопротивление от плотности протекающего тока и от магнитного поля.

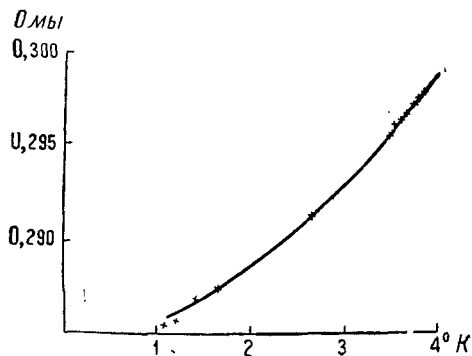


Рис. 2. Сопротивление церия

### 3. Удельная теплоемкость металлов

Вообще говоря, металлы очень хорошо следуют формуле Дебая, принимающей для низких температур следующий вид

$$c = \beta \frac{T^3}{\Theta^3},$$

где  $\beta$  — константа,  $\Theta$  — определенная температура, называемая температурой Дебая,  $c$  — атомная теплоемкость. Мы обнаружили не-

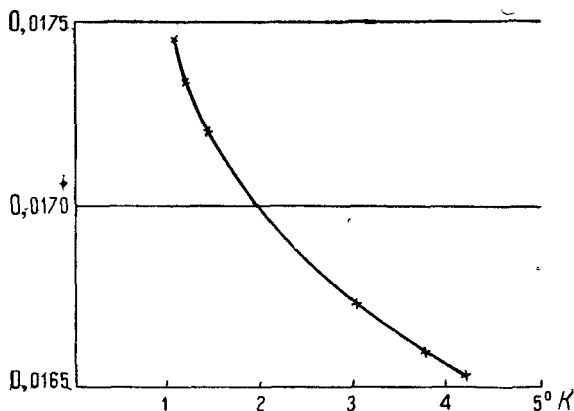


Рис. 3. Сопротивление магния

сколько незначительных отклонений от этой формулы, на которых здесь не стоит останавливаться. При весьма же низких температурах (вблизи 4—5° K) были обнаружены очень интересные отступления. На рис. 4 приведены значения  $T^3/c$  для различных металлов в функции температуры. Если бы формула Дебая была справедлива, то на диаграмме должны были бы получиться прямые линии. Кривые

для некоторых металлов дают очень заметный изгиб в области весьма низких температур. На рис. 5 приведена аналогичная кривая для серебра в большем масштабе.

Эти данные совершенно неожиданны — ведь ожидалось, что именно при низких температурах теория Дебая должна наилучшим образом совпадать с экспериментом. Поэтому естественно было задаться вопросом — не являются ли полученные результаты следствием каких-нибудь экспериментальных ошибок?

Можно ручаться, что в этих опытах никакой грубой ошибки нет. Только одно обстоятельство могло вызвать некоторые сомнения в справедливости полученных данных — это присутствие газообразного гелия, введенного во время охлаждения образца до начала калориметрических измерений. Можно было предполагать, что металл адсорбировал слой гелия, и этот поглощенный гелий, испаряясь с поверхности ме-

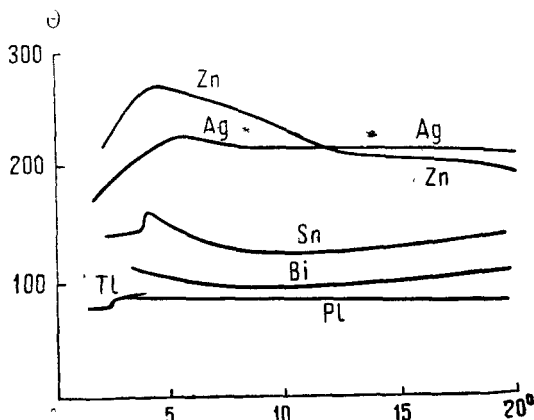


Рис. 4. Значение  $\Theta = T^3/\sqrt{c}$  как функции температуры

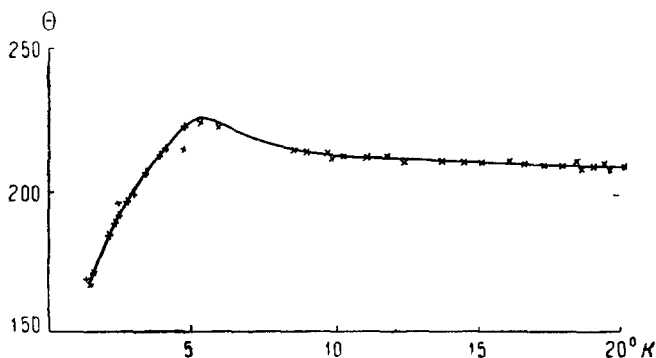


Рис. 5. Значение  $\Theta = T^3/\sqrt{c}$  для серебра

талла, поглощал некоторое количество тепла, вызывая кажущееся увеличение теплоемкости. Я позволю себе сослаться на работу<sup>8</sup>, где приведены рассуждения, опровергающие эту возможность. Все же мы считали необходимым специально исследовать этот вопрос.

Во-первых, мы произвели ряд опытов с образцом цинка с меньшей поверхностью, т. е. большей массы. Было обнаружено, что в этом случае, действительно, теплоемкость единицы массы была немного больше. Следовательно, теплота испарения измерима, но она оказалась значительно меньшей той, которая требовалась для объяснения эффекта.

Во-вторых, мы выработали методику охлаждения образца, не требующую присутствия гелия. Установка изображена на рис. 6. Исследуемый образец подвешен в вакууме на нити А. Он может быть опущен до соприкосновения с серебряным полированным конусом В, составляющим часть кожуха. Давление, которое производит образец на конус благодаря своему весу, уже достаточно для отвода тепла, необходимого при охлаждении образца. Правда, при такой методике требуется 5 час., чтобы образец принял температуру жидкого водорода. Начиная же с этой температуры, благодаря низким значениям теплоемкости (при низких температурах) охлаждение идет быстрее (15 мин.).

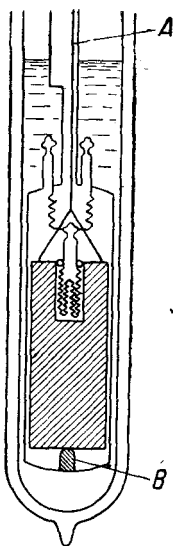


Рис. 6. Установка для охлаждения контактом В

Все данные, полученные при таких условиях для серебра, полностью подтвердили наши прежние опыты и заставляют нас считать отступления от закона Дебая при весьма низких температурах доказанными.

Кривые для  $\Theta$  как функции  $T$ , приведенные на рис. 4, имеют тенденцию сойтись в одну точку при весьма низких температурах. Если это действительно верно, то это означает, что атомные теплоемкости приближаются к некоторому значению, не зависящему от природы металла, т. е. не определяемому атомным весом и межмолекулярными силами, как это имеет место для теплоемкостей при более высоких температурах.

Кривые для  $\Theta$  как функции  $T$ , приведенные на рис. 4, имеют тенденцию сойтись в одну точку при весьма низких температурах. Если это действительно верно, то это означает, что атомные теплоемкости приближаются к некоторому значению, не зависящему от природы металла, т. е. не определяемому атомным весом и межмолекулярными силами, как это имеет место для теплоемкостей при более высоких температурах.

Заметим, что объяснение отступлений от закона Дебая, данное Симоном<sup>9</sup>, не может быть использовано в этом случае (Симон подсчитывал квантовые переходы с одного энергетического уровня на другой, что объясняет некоторые отступления от закона Дебая), так как эти отступления значительно меньше, чем те, для которых справедливы поправки Симона. Следовало бы допустить, что только очень небольшая часть атомов совершает такие переходы, но это мало правдоподобно.

Была предложена заманчивая гипотеза, что при столь низких температурах начинает играть заметную роль теплоемкость свободных электронов. Задачей теоретиков теперь является выработать такую теорию металлов, чтобы можно было количественно проверить это предположение. С экспериментальной точки зрения очень интересно было бы промерить теплоемкости плохих проводников тепла при столь низких температурах.

## 4. ТЕПЛОЕМКОСТИ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МЕТАЛЛОВ

Теплоемкость сверхпроводников показывает, что электропроводность как-то влияет на теплоемкость металла. Для олова, например, Фан-ден-Энде <sup>10</sup> и автором было обнаружено, что теплоемкость претерпевает очень резкий скачок, может быть даже разрыв непрерывности в точке перехода в сверхпроводящее состояние, т. е. теплоемкость для температур чуть выше точки перехода больше, чем для температур чуть ниже. Совместно с Коком <sup>11</sup> автору удалось подтвердить и уточнить эти результаты, измеряя теплоемкости при

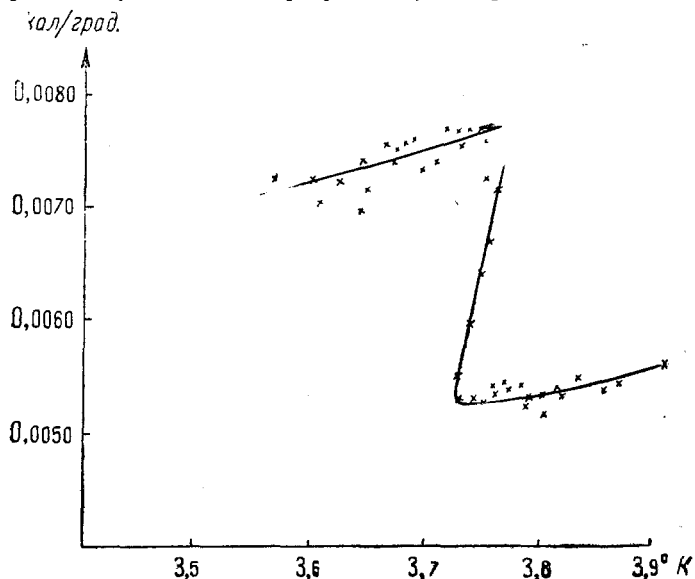


Рис. 7. Атомная теплоемкость олова

нагревах образца порядка  $0,01^\circ$ . Полученные данные приведены на рис. 7. Атомная теплоемкость олова испытывает скачок с 0,0078 до 0,0054 при прохождении точки перехода. В самое последнее время проведенные автором совместно с Коком <sup>12</sup> исследования теплоемкости таллия показали, что при  $2,36^\circ \text{K}$  в точке перехода таллия в сверхпроводящее состояние атомная теплоемкость таллия падает с 0,0132 до 0,0118.

Рутгерс <sup>13</sup> вывел уравнение, связывающее падение теплоемкости с изменением температуры перехода в сверхпроводящее состояние под влиянием магнитного поля. В табл. 1 приведены теоретические и экспериментальные данные для этого скачка; мы видим, что эксперимент очень хорошо подтверждает теоретические данные.

Уравнение Рутгерса было выведено термодинамически для перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное, т. е. не сверхпроводящее, и обратно, при условии обратимости процесса. До

ТАБЛИЦА 1

Уравнение Рутгерса  $\left(\frac{dH}{dT}\right)^2 = \frac{4\pi\Delta c}{TV}$ 

| Вещество     | $T^\circ\text{K}$ | $\text{см}^3/\text{моль}$ | гаусс/ $^\circ\text{K}$ | кал/ $^\circ\text{K}$ моль | кал/ $^\circ\text{K}$ моль |
|--------------|-------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Олово . . .  | 3,71              | 8,37                      | 151,2                   | 0,00229                    | 0,0024                     |
| Таллий . . . | 2,36              | 16,9                      | 137,4                   | 0,00144                    | 0,00148                    |

самого последнего времени, однако, никто не считал такие переходы обратимыми. Опыты Мейсснера и Оксенфельда <sup>14</sup> заставили изменить этот ортодоксальный взгляд.

Остаточные токи, свободно существующие в сверхпроводящем металле, как известно, затухают при нагревании металла. Цитированные опыты подтвердили справедливость предположений Гортера и Казимира <sup>15</sup> о возможности возникновения остаточных циркулирующих токов в металле, помещенном в магнитное поле, при охлаждении металла ниже точки перехода. Такая трактовка вопроса уменьшает затруднения, связанные с обратимостью процесса перехода в сверхпроводящее состояние. Мы не будем утверждать, что она окончательно эти затруднения устраняет.

Во всяком случае, если указанное явление существует и если переход в сверхпроводящее состояние имел место в магнитном поле, то будет замечено некоторое поглощение тепла. Если же знак процесса обратный, то некоторое количество тепла выделится. Обозначим это количество тепла через  $r$  и будем называть его теплом перехода. Рассмотрим изменение энтропии и посмотрим, имеет ли место равенство

$$\Delta S = \frac{r}{T}.$$

Если это равенство справедливо, мы скажем, что переход действительно был обратимым.

При таком способе рассуждения справедливость уравнения Рутгерса показывает, что процесс перехода обратим не только в случае магнитного поля, равного нулю, но и в случае слабых магнитных полей. Более точно,  $\frac{d^2\sigma}{dT^2} = 0$  для  $H = 0$ , если через  $\sigma$  обозначить разность  $\Delta S - \frac{r}{T}$ .

Коком <sup>16</sup> и автором исследовалось поведение таллия в постоянном магнитном поле. Результаты серии таких наблюдений приведены на рис. 8. Эти измерения дали нам возможность вычислить для некоторого интервала температур разницу в атомных теплоемкостях для случая, когда металл находится в сверхпроводящем состоянии, и для случая, когда присутствие магнитного поля препятствует возникновению сверхпроводимости. Из термодинамики известно, что



разность свободных энергий в этом интервале температур, взятая для двух состояний металла, равна энергий, вызываемой магнитным полем в теле, при неизменном условии, что переход обратим. Это дает нам возможность убедиться в обратимости процесса для конечных магнитных полей. Эксперимент дал утвердительный ответ на этот вопрос. Измерения производились в полях, доходивших до 60 гаусс.

Мы уже упоминали о скрытой теплоте перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное. Этот вопрос был темой дискуссии на конгрессе Сольвэй<sup>17</sup> в 1924 г. Учитывая обратимость перехода, можно вывести соотношения, связывающие величину скрытой теплоты с температурным наклоном кривой критического магнитного поля. Из этого соотношения\* следует, что теплота перехода должна

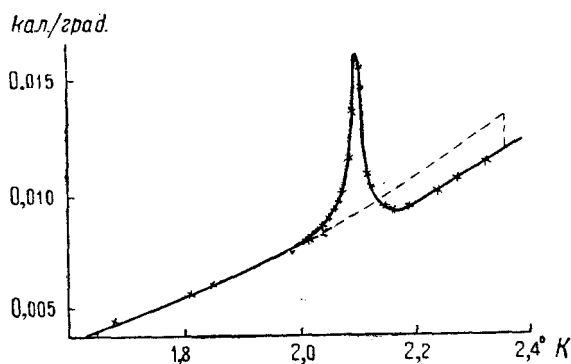


Рис. 8. Кажущаяся атомная теплоемкость таллия в магнитном поле в 33,6 гаусс

равняться нулю, если переход совершается в поле, равном нулю. Это следствие было проверено очень тщательным образом в наших работах с оловом и затем подтверждено результатами с таллием; для таллия же нам удалось показать наличие этой теплоты для перехода в магнитном поле. Нами были промерены величины теплоты перехода в двух разных магнитных полях.

Если сравнить эти экспериментальные данные с термодинамическими, то можно обнаружить некоторое расхождение. Возможная причина этого расхождения такова: применяя к данному случаю принципы термодинамики, мы предполагаем, что при прохождении значения критического магнитного поля при понижающейся температуре весь металл переходит в состояние сверхпроводимости, как однородное тело. Но мы имеем основание предполагать, что в наших опытах переход совершался сразу лишь в некоторой части исследуемого образца. Я не буду вдаваться в дальнейшие подробности.

Мы видим, что тепловое исследование состояния сверхпроводимости, которое еще только нарождается, обещает как-будто дать очень многое для понимания процессов, протекающих в сверх-

проводниках. Отметим, что мы произвели ряд калориметрических измерений над сверхпроводящим таллием при изменяемых магнитных полях, что вызывало в металле измеримые остаточные токи. Я надеюсь, что нам в скором времени удастся опубликовать результаты этих работ, в которых исчезновение циркулирующих остаточных токов связано с тепловыми эффектами.

## 5. УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОВОГО СОСТОЯНИЯ ЖИДКОГО ГЕЛИЯ

В 1924 г. Камерлинг-Оннес и Бокс<sup>18</sup> обнаружили интересную аномалию в кривой плотности жидкого гелия как функции температуры около точки  $2,19^\circ\text{K}$  (рис. 9). В 1927 г. Вольфке<sup>19</sup> и автор

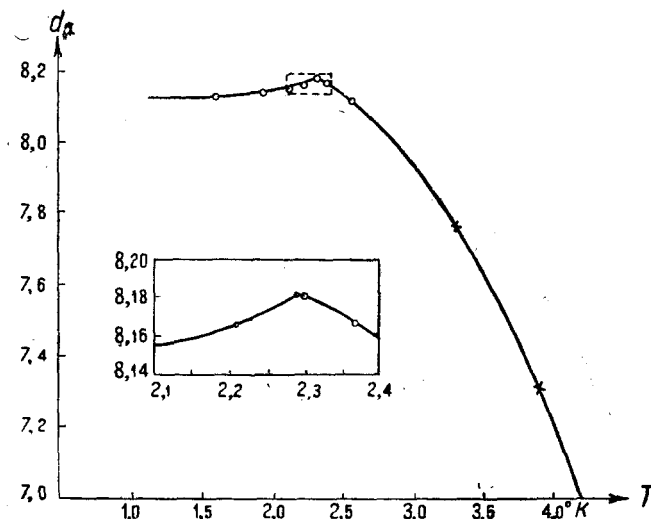


Рис. 9. Плотность жидкого гелия, находящегося под давлением своих паров, насыщающих пространство (К. Оннес и Бокс)

исследовали ряд свойств гелия вблизи этой температуры и пришли к заключению, что следует различать два отдельных состояния жидкого гелия: состояние I—выше температуры  $2,19^\circ$  и состояние II—ниже  $T=2,19^\circ\text{K}$ . Новый свет на эти явления был пролит в 1932 г. работами автора и Клузиуса<sup>20</sup> над теплоемкостью жидкого гелия. Результаты приведены на кривой рис. 10. Ясно видны быстрое возрастание теплоемкости и последующий резкий обрыв при температуре  $2,19^\circ$ . Кривая напоминает греческую букву  $\lambda$ ; поэтому эта точка, по предложению Эренфеста, называется лямбда-точкой.

На рис. 11 приведены данные новейших работ автора и М<sup>lle</sup> Кеезом<sup>21</sup>, в которых нагревания были порядка всего лишь  $0,01^\circ$  для того, чтобы можно было ближе подойти к  $\lambda$ -точке. Основные выводы из этих работ таковы.

Переход жидкого гелия из состояния II в состояние I в  $\lambda$ -точке происходит без всякого выделения скрытой теплоты, но сопровождается скачком теплоемкости от значения в 3,0 до значения 1,1,

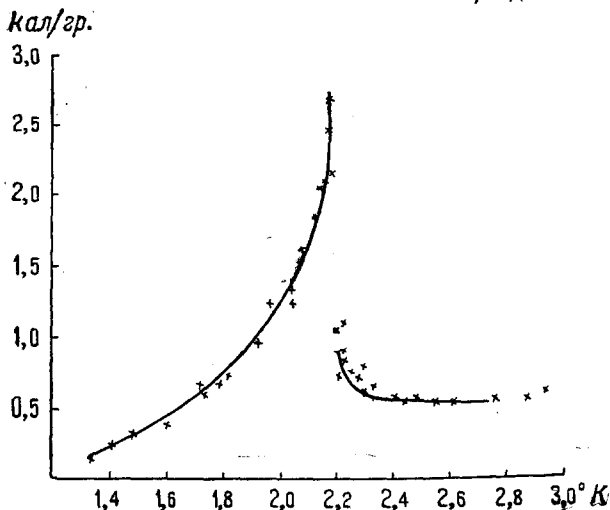


Рис. 10. Теплоемкость жидкого гелия, находящегося под давлением своих паров

происходящем, судя по точности эксперимента (порядка тысячных долей градуса), мгновенно.

Серия измерений была проведена под повышенным давлением, порядка  $19 \text{ ат}^*$ . Был обнаружен такой же скачок теплоемкости, но при другой температуре, что вполне соответствует данным, полученным Клузиусом<sup>22</sup> и автором, исследовавшими смещение  $\lambda$ -точки под влиянием давления. В связи с этими результатами М<sup>lle</sup> Кеезом<sup>23</sup> и автором было предпринято измерение плотности гелия в зависимости от температуры и давления. На рис. 12 приведены результаты этих измерений в виде  $p, T$ -диаграммы. Можно заметить кривую давления для насыщающих паров, кривую затвердевания и

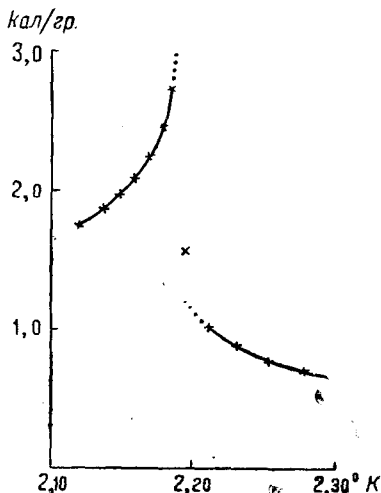


Рис. 11. Скачок теплоемкости жидкого гелия

\* Эта работа не была напечатана, так как была обнаружена экспериментальная погрешность—сосуд с жидким гелием не был герметически закрыт.

$\lambda$ -кривую — геометрическое место  $\lambda$ -точек, отделяющих область гелия II от гелия I. Прочие линии — это изохоры, т. е. кривые равных плотностей. Я не буду останавливаться на других интересных данных, которые могут быть почерпнуты из этой диаграммы. Заметим только, что изохоры пересекаются с  $\lambda$ -кривой под некоторым углом. Это означает, что термический коэффициент давления имеет в этом месте разрыв непрерывности. На рис. 13 приведены изобары в координатах  $p, T$  (плотность — температура). Мы видим, что коэффициент расширения также претерпевает скачок. Следовательно, такой же скачок должен иметь и коэффициент сжимаемости.

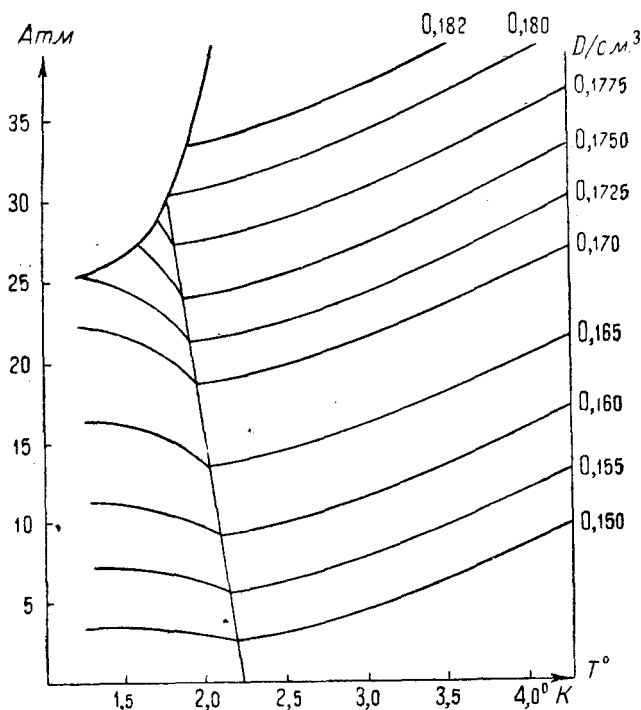


Рис. 12. Изохоры жидкого гелия на  $p, T$ -диаграмме

$\lambda$ -кривая имеет вид кривой перехода из одной фазы в другую на диаграмме состояний. Однако есть и существенные отличия. Для обыкновенного перехода весь ход кривой связан со скрытой теплотой. Как мы это уже отмечали, для случая  $\lambda$ -кривой это не так — при этом переходе скрытая теплота равна нулю. С другой стороны, данный переход связан со скачками теплоемкости, коэффициентов расширения, давления и сжимаемости. Поэтому мы имеем все основания рассматривать этот переход как переход из одной фазы в другую. Для того чтобы отличить эти переходы от обыкновенных, Эренфест<sup>24</sup> предложил следующую терминологию: переходы из одной фазы

в другую, при которых первые производные от термодинамического потенциала, т. е. энтропия и объем, претерпевают скачки, называются переходами 1-го рода; переходы же, при которых первые производные от потенциала остаются непрерывными, тогда как вторые производные прерывны, называются переходами 2-го рода. По этой терминологии переход жидкого гелия в газообразную или твердую фазы — переход 1-го рода, переход жидкого гелия II в жидкий гелий I — переход 2-го рода.

Переходов 2-го рода мы знаем уже несколько; так например Клузиус и Перлих<sup>25</sup> очень детально изучили переход 2-го рода в метане.

Для переходов 1-го рода термодинамика дает соотношение между наклоном кривой перехода в координатах  $p, T$  с одной стороны и скачками энтропии и объема с другой — это уравнение Клапейрона — Клузиуса. Аналогичным путем для переходов 2-го рода можно получить два уравнения, которые свяжут наклон кривой с соответствующими скачками (рис. 14).

Приведем одно из них:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{II} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{II} dT = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{I} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{I} dT,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\lambda} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{\Delta C_p}{TV \Delta \alpha}.$$

Это уравнение было проверено для гелия, находящегося под давлением насыщенного пара; по наклону  $\lambda$ -кривой и скачку теплоемкости можно вычислить скачок коэффициента расширения; рис. 15 показывает, что вычисленная величина совпадает с данными, полученными из измерений Камерлинг-Оннеса и Бокса.

Наконец, кривая рис. 16 подытоживает на энтропийной диаграмме все экспериментальные данные для жидкого гелия. Эта диаграмма отличается от обычных энтропийных диаграмм тем, что она как бы сложена вдоль  $\lambda$ -кривой, т. е. в некоторой области две половины диаграммы как бы наложены друг на друга. Я не буду выводиться из

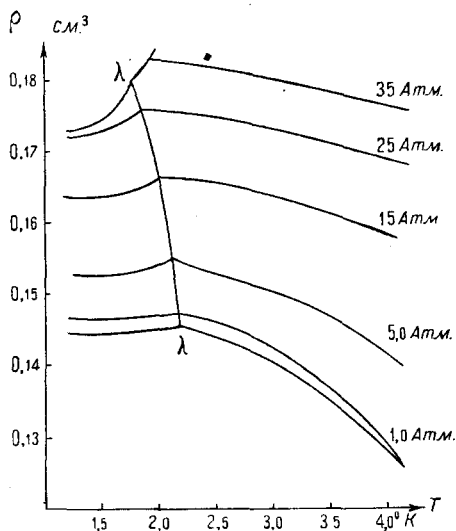


Рис. 13. Изобары жидкого гелия на  $p, T$ -диаграмме

диаграммы всех тех особенностей жидкого гелия, о которых говорилось выше.

Напрашивается вопрос — можно ли как-нибудь объяснить, что происходит при переходе 2-го рода? Для метана и некоторых других веществ Паулинг<sup>27</sup> предполагает, что свободное вращение молекул или частей молекул заменяется при понижении температуры враща-

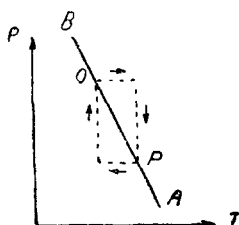


Рис. 14. Связь наклона  $\lambda$ -кривой со скачками теплоемкости и коэффициента термического расширения

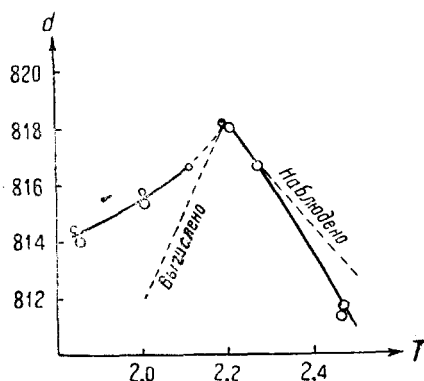


Рис. 15. Проверка соотношений между наклоном  $\lambda$ -кривой и скачками теплоемкости и коэффициента расширения по измерениям К. Оннеса и Бокса над плотностью гелия

тельными колебаниями. Для гелия эта гипотеза не годится. Я позволю себе высказать такое объяснение<sup>28</sup>: жидкий гелий, пе-

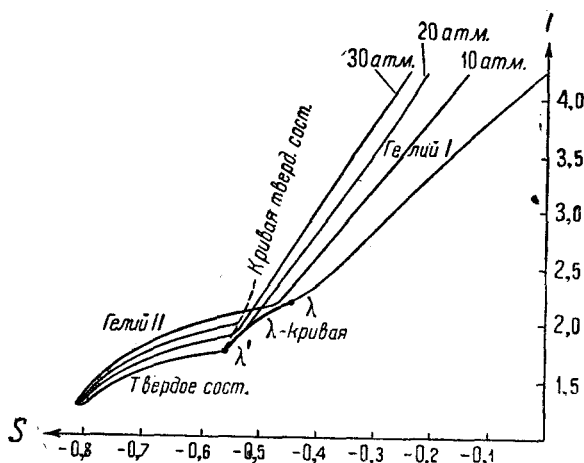


Рис. 16. Энтропийная диаграмма жидкого гелия

ресекая  $\lambda$ -кривую при понижающейся температуре, переходит в квазикристаллическое состояние; атомы гелия более или менее регулярно располагаются в решетке, но решетка не остается твердой,

как в кристаллах, а скорее является текучей. Решетка будет оставаться правильной только в отдельных элементах объема, где число атомов невелико и постоянно меняется.

Я должен сразу же сознаться, что не могу высказать никаких доказательств справедливости этой гипотезы, не могу также вывести из нее каких-либо предсказаний, которые могли бы быть впоследствии проверены на опыте. Вот еще одна задача, оставляемая нами для теоретиков.

## 6. Температурная шкала [для температур ниже $0,9^\circ\text{K}$

В заключение я сделаю еще одно замечание. До температуры  $0,9^\circ\text{K}$  температурная шкала была установлена при помощи гелиевого термометра. При более низких температурах гелием пользоваться уже практически невозможно, так как он адсорбируется на поверхности сосуда термометра. Шмидтом<sup>29</sup> и автором эта адсорбция специально изучалась для того, чтобы выяснить как можно ее исключить — предполагалось, например, окружать термометр прослойкой благородного газа. Однако из попыток такого рода ничего хорошего не получилось.

Напрашивается вопрос — каким же образом можно установить температурную шкалу для области весьма низких температур, где гелиевый термометр не может быть использован?

В настоящее время мы изучаем термометр, основанный на законах термомолекулярных явлений. Кроме того, можно установить температурную шкалу и другим путем.

Де-Гааз, Вирсма и Крамерс<sup>30</sup>, а также Джоок<sup>31</sup> показали, что адиабатическое размагничивание некоторых парамагнитных солей дает возможность получить ультранизкие температуры, что впрочем было предсказано еще в 1926 г. Дебаем и независимо от него Джооком в 1927 г.

Предположим, что мы совершаем адиабатические размагничивания один раз при начальных условиях  $T$  и  $H$ , другой — при  $T$  и  $H + \Delta H$  (рис. 17). При помощи надлежащего термоскопа мы отмечаем получившиеся отсчеты, соответствующие температурам  $T'$  и  $T' + \Delta T'$ . Если мы знаем, как зависит намагничивание данной парамагнитной соли от магнитного поля для температуры  $T$ , то может быть вычислено соответствующее  $dS$ . Измерим теперь калориметрически, какое количество  $dQ$  тепла необходимо для нагрева охлажденного тела от  $T'$  до  $T$ . Тогда температура по шкале Кельвина выразится так:

$$T' = \frac{dQ}{dS}.$$

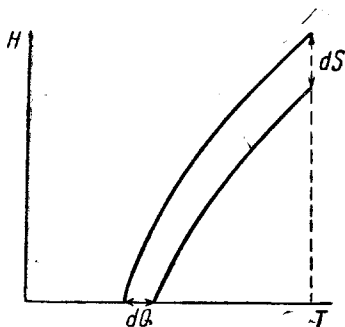


Рис. 17. Установление температурной шкалы для ультранизких температур

Конечно, такое установление термометрической шкалы очень трудно провести экспериментально. Но все затруднения, которые здесь возникают, не кажутся мне непреодолимыми, во всяком случае для части рассматриваемого температурного интервала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. U. Behn, Ann. Phys. Chem., **66**, 237, 1898; Ann. Phys., **1**, 257, 1900.
2. J. Dewar, Proc. Roy. Soc., March 25, 1904; A **36**, 325, 1905.
3. W. Nernst, Koreff, Lindemann, Sitz. Ber., Berlin, 247, 262, 306, 1910; Ann. d. Phys., **36**, 395, 1911.
4. A. Einstein, Ann. d. Phys., **22**, 180, 800, 1907.
5. P. Debye, Ann. d. Phys., **39**, 789, 1912.
6. A. Eucken, Phys., Z., **10**, 586, 1910.
7. W. Keesom u. J. Kok, Com. Leiden, No 219e, 1932.
8. W. Keesom Z. Ges. Kälteindustrie, **40**, 49, 1933.
9. F. Simon u. R. Bergmann, Z. Physik. Chem., **8**, 255, 1930.
10. W. Keesom, Com. Leiden, No 219b, 1932.
11. W. Keesom u. Kok, Com. Leiden, No 221e, 1932.
12. W. Keesom u. Kok, Com. Leiden, No 230c. 1934.
13. A. Rutgers см. Ehrenfest — Com. Leiden Suppl., No 75b, 1933.
14. Meissner u. Ochsenfeld, Naturwiss., **21**, 787, 1933.
15. Gorter et Casimir, Physica, **1**, 305, 1934.
16. Keesom u. Kok, Com. Leiden, No 230c. 1934.
17. Rapp, Cons. de Physique Sol., p. 288, 1924.
- 17a. См. Com. Leiden, No 232a, 1934.
18. Kamerlingh-Onnes et Boks, Com. Leiden, No 170b, 1924.
19. Wolfke u. Keesom, Com. Leiden, No 190a, 1927, No 192a, 1906 u. 1928.
20. Keesom u. Clusius, Com. Leiden, No 219e, 1932.
21. Keesom u. M<sup>lle</sup> Keesom, Com. Leiden, No 221d, 1932.
22. Keesom u. Clusius, Com. Leiden, No 216b, 1931.
23. Keesom u. M<sup>lle</sup> Keesom, Com. Leiden, No 224d, g, 1933; Suppl., No 76b, 1933.
24. Ehrenfest, Com. Leiden Suppl., No 75b, 1933.
25. Clusius u. Perlich, Z. physik. Chem., **24**, 13, 1933.
26. Keesom, Com. Leiden Suppl., No 75a, 1933.
27. Pauling, Phys. Rev., (2) **36**, 430, 1930.
28. Keesom, Com. Leiden Suppl., No 71e, 1932.
29. Keesom u. Schmidt, Com. Leiden, No 226a, 1932.
30. W. de Haas, Wiersma, Kramers, Physica, **1**, 175, 1933; Naturwiss., **24**, 467, 1933.
31. Giauque a. Mac Dougall, Phys. Rev., (2) **43**, 768, 1933.