

МАГНИТНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЕСЬМА НИЗКИХ
ТЕМПЕРАТУР **П. Дебай, Лейпциг*

Не так давно наименьшая достигнутая температура составляла $0,7^{\circ}\text{K}$. Для достижения этой точки температурной шкалы потребовалось сначала сжижить, а затем по возможности быстро испарять гелий — газ, конденсация которого достигается с наибольшим трудом. Другие газы, у которых силы взаимного притяжения молекул еще меньше, чем у гелия, непригодны для указанной цели. По техническим условиям едва ли возможно производить откачку более быстро, чем это делал Кеезом¹, достигнувший вышеуказанной температуры $0,7^{\circ}$. Поэтому представляется целесообразным обратиться к другим — не механическим — методам, которые позволили бы еще больше приблизиться к абсолютному нулю.

Каммерлинг-Оннесом и его сотрудниками было показано, что в сульфате гадолиния при температурах жидкого гелия наблюдается весьма резко выраженное явление парамагнитного насыщения; далее было установлено, что кривая намагничивания в этом случае может быть с очень большим приближением определена при помощи классической теории Ланжевена. Оба эти обстоятельства побудили меня рассмотреть это явление с точки зрения тепловой теоремы Нернста. Согласно формуле Ланжевена насыщение при возрастании поля должно достигаться относительно медленно (разность между намагничиванием при насыщении и намагничиванием в поле напряженности H при температуре T обратно пропорциональна лишь первой степени отношения H/T^2). Отсюда следует, что энтропия намагниченного тела при приближении к абсолютному нулю логарифмически возрастает до бесконечно-больших значений. Но это противоречит теореме Нернста, вследствие чего приходится допустить, что в достаточно сильных полях или при достаточно низких температурах ход кривой намагничивания уже не может быть выражен функцией Ланжевена. Как известно, причины неприменимости классической теории следует искать в том, что по Ланжевону могут существовать всевозможные ориентации элементарных магнитов относительно поля. По квантовой теории существует

* Доклад на X Германском съезде физиков. Опубликовано в *Physik. Z.*, 35, 923, 1934. Обзор вопроса см. у Мейсснера, *Physik. Z.*, 35, 303, 1934. Перевод Н. Н. Малова.

лишь конечное число уровней магнитной энергии; отсюда следует, что в этом случае теоретически определенная кривая намагничивания будет более близка к действительности и что при насыщении будет существовать лишь конечная разность энтропий между состоянием насыщения при абсолютном нуле и какой-либо другой температуре.

Для вопроса, рассматриваемого в настоящем докладе, более важным является другое следствие. Чем больше тело приближается по своим свойствам к тому, что предсказывает классическая теория, тем легче, выбрав соответствующую методику эксперимента, при помощи этого тела приблизиться к абсолютному нулю. Поэтому возникает идея попытаться проникнуть в область весьма низких температур, более низких, чем получаемые при испарении гелия, пользуясь процессом размагничивания. Расчет показывает, что на этом пути можно ожидать весьма благоприятных результатов.

Идею метода и границы его приложения легче всего уяснить, сопоставляя свойства парамагнитного тела со свойствами газа. По первому принципу термодинамики изменение энергии u (рассчитанное на 1 г) равно сумме подведенного количества тепла и произведенной над телом работы:

$$du = \delta q + \delta a.$$

Если желательно, чтобы тело, производящее работу, по возможности уменьшило свою энергию, то следует позаботиться о том, чтобы ему не сообщалось тепловой энергии; поэтому процесс должен быть адиабатическим ($\delta q = 0$). Так как работа механического процесса равна $p dv$ (p — давление, v — объем), то приходится пользоваться адиабатическим расширением. При этом энергия уменьшится, однако поставленная нами цель еще не будет достигнута. Дело в том, что энергия u является, вообще говоря, функцией объема v и температуры T ; при этом пока еще не ясно, какая из этих переменных более важна. Как известно, термодинамика дает соотношение между „калорическим“ состоянием равновесия, определяющим энергию в функции объема и температуры, и „термическим“ состоянием равновесия, позволяющим определить давление, как функцию тех же переменных. Это соотношение выражается уравнением:

$$\frac{\partial u}{\partial v} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right).$$

Для идеального газа, у которого $\frac{p}{T}$ зависит только от объема, получается

$$\frac{\partial u}{\partial v} = 0.$$

Таким образом в этом случае объем вообще не входит в выражение энергии; поэтому если энергия меняется благодаря совершен-

нию работы, то это изменение происходит исключительно за счет изменения температуры.

Все это давно хорошо известно; но эти хорошо известные вещи могут быть приложены также к интересующему нас случаю адиабатического размагничивания. Действительно, если σ есть магнитный момент единицы массы, возникающий в поле H , то

$$\delta a = H d\sigma,$$

и выражение для изменения энергии

$$du = \delta q - p dv,$$

которое было справедливо для случая меняющегося объема, может быть заменено аналогичным выражением для намагничивания:

$$du = \delta q + H d\sigma.$$

Здесь намагничение σ играет роль объема, а напряженность поля фигурирует вместо давления, считаемого отрицательным. Поэтому должно быть справедливо также и соотношение:

$$\frac{\partial u}{\partial \sigma} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{H}{T} \right).$$

Как известно, неоднократно устанавливалось, что до самых низких достигнутых температур намагничение является функцией только отношения $\frac{H}{T}$.

Теория Ланжевена требует выполнения этого соотношения, но и квантовая теория в ее простейшей форме приводит к тому же заключению, хотя функции и принимают несколько иной вид. Причина этого хода намагничивания уясняется следующими рассуждениями. Если отдельные парамагнитные атомы независимы друг от друга и не возбуждены, то отношение возникающего магнитного момента к магнетону Бора определяется лишь двумя значениями энергии. Это суть, во-первых, значения магнитной энергии, соответствующие различным уровням магнитной энергии атомов во внешнем поле, пропорциональные μH (μ — магнетон, H — напряженность поля). Вторая энергия, определяющая процесс, есть тепловая энергия kT (k — постоянная Больцмана, T — температура). Так как искомое отношение является величиной нулевой размерности, то оно должно быть только функцией отношения μH к kT . Отклонения будут возникать лишь в том случае, если существует возбуждение атомов, вследствие чего процесс будет подвержен влиянию каких-либо других, связанных с этим возбуждением значений энергии.

Поэтому я хотел бы предложить называть идеальным парамагнитным телом такое, у которого намагничение пропорционально некоторой функции $\frac{H}{T}$, аналогично представлению об идеальном газе. У идеального парамагнитного тела восприимчивость должна следо-

вать закону Кюри, пока поле настолько мало, что влияние насыщения может не приниматься во внимание.

Если парамагнитное тело идеально в указанном выше смысле, то по обобщенной термодинамической формуле находим

$$\frac{\partial u}{\partial \sigma} = 0,$$

т. е. всякая затрата работы, совершаемая телом при размагничивании, необходимо должна сопровождаться понижением температуры.

Практически кроме принципиальной возможности указанного процесса необходимо, конечно, определить и порядок определяющих его величин. При обычных температурах работа размагничивания, которую можно получить в практически доступных полях, настолько мала, что не имеет никакого значения. Она примерно в 100 000 раз меньше, чем тепловая энергия движения атомов, по крайней мере, для парамагнитных тел. Для ферромагнитных тел, обладающих значительно большим намагничиванием, соотношение более благоприятно, и в этом случае, как известно, термомагнитный эффект, особенно резко выраженный вблизи точки Кюри, был экспериментально обнаружен Вейссом и Пикаром ³. При переходе к более низким температурам, прежде всего, согласно закону Кюри значительно возрастает возможная работа размагничивания парамагнитного тела. Одновременно тепловая энергия его атомов уменьшается. Обе эти причины приводят к тому, что в области температур жидкого гелия магнитная и тепловая энергии делаются величинами одного и того же порядка.

Магнитный метод получения весьма низких температур независимо от меня был предложен Джоном ⁴, располагавшим также возможностями для экспериментального осуществления этой идеи. Опыты в этом направлении были предприняты в дальнейшем де-Гаазом в Лейдене и Симоном в Оксфорде.

ТАБЛИЦА

Дата	Вещество	Вес в г	Начальное поле в эр- стедах	Достигну- тая темпе- ратура
Апрель 1933 г.	CeF ₃	0,050	27,600	0,27
Июнь 1933 г.	CeF ₃	0,505	27,600	0,13
Июль 1933 г.	Этилсульфат церия	0,183	27,600	0,08
Декабрь 1933 г.	K-Cr — квасцы	0,337	19,500	0,05
Июль 1934 г.	K-Cr — квасцы	66,474	24,600	0,03

Потребовалось довольно много времени, прежде чем были достигнуты благоприятные результаты, но в последнее время успех экспериментов оказался весьма значительным. Я хотел бы иллюстрировать это вышепомещенной таблицей, содержащей результаты опытов де-Гааза и его сотрудников ⁵.

В этой таблице три первые даты относятся ко времени производства опытов, а две последние — ко времени их опубликования.

В дополнение к этой таблице, продемонстрированной мной на докладе, я хотел бы теперь добавить любезно сделанное мне де-Гаазом сообщение о достижении температуры в $0,018^\circ$. Для того чтобы правильно оценить достигнутые успехи, нужно сравнивать не разности температур, но их отношения, подобно тому, как это делает лорд Кельвин в предложенной им логарифмической шкале температур. Делая это сравнение, легко видеть, что температура жидкого водорода (20°) лежит ближе к наинизшей температуре, достигнутой при экспериментах с гелием ($0,7^\circ$), чем эта температура к наименьшей температуре, достигнутой де-Гаазом ($0,018^\circ$).

Как измерялись эти температуры? Этот вопрос, естественно, возникает прежде всех других. Здесь уже невозможно пользоваться методом измерения давления идеального газа. Симон, которому я обязан предоставлением мне двух еще не опубликованных манускриптов, частично использованных мною в дальнейшем, вычислил, при помощи определенных Кеезом постоянных уравнения давления паров гелия, что это давление, составляющее при $0,7^\circ$ только $3,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., при $0,3^\circ$ падает до $7 \cdot 10^{-10}$ мм, а при $0,1^\circ$ составляет только $3 \cdot 10^{-31}$ мм рт. ст. В то время, как измерения давления могут применяться только в той температурной области, которая доступна экспериментам с расширением газа, магнитные методы должны, конечно, оказаться применимыми в тех областях, где мы пользуемся методом размагничивания. Подобно тому как при измерениях давления мы исходим из закона Бойля—Гэ-Люссака для идеального газа, в области использования магнитных методов мы должны исходить из закона Кюри для идеального парамагнитного тела. Так например если мы, начиная эксперимент при 1° , получим неизвестную, еще более низкую температуру, характеризуемую тем, что при создании того же намагничивания, что и при 1° , требуется уже в 10 раз меньшее магнитное поле, то мы сможем заключить на основании закона Кюри, что эта температура составляет $0,1^\circ$.

Аналогичным образом определялись указанные в таблице температуры (конечно с учетом отклонений от закона Кюри, наблюдавшихся в области температур жидкого гелия). Для измерения восприимчивости в первых четырех опытах препарат помещался в том месте магнитного поля, где существовал градиент плотности магнитной энергии. Сила, с которой препарат втягивался в область слабого поля, остававшегося после выключения основного поля, как известно, пропорциональна восприимчивости. Исследуя изменение со временем этой силы, де-Гааз смог измерить постепенное нагревание, возникающее после адиабатического размагничивания. В позднейших опытах препарат помещался в однородном участке поля и быстро удалялся оттуда. Этот метод имеет то преимущество, что все части препарата подвергаются одинаковому воздействию и что он допускает возможность получения одинаково низ-

кой температуры в значительно большем количестве вещества. В графе, содержащей вес препарата, это видно очень отчетливо. Необходимые для определения температур измерения восприимчивости производились здесь индукционным методом.

Дальнейшим успехом, усматриваемым из таблицы, является то обстоятельство, что в последних опытах была доказана полная пригодность дешевых, легко доступных солей для получения низких температур при помощи магнитного метода. Конечно, следует продолжать поиски еще более подходящих веществ. Пути этих поисков указаны в дискуссионном выступлении Гортера, напечатанном в конце доклада.

Естественно, против указанного метода измерения температур можно возразить, что отклонения от идеальных магнитных свойств искажают результаты измерений. Это возражение совершенно подобно тому, которое неоднократно делалось при обычных измерениях температуры по методу давления; оно опровергается совершенно подобным же образом.

В термодинамике Планка подробно показывается, каким образом на основании известных калорических измерений газа может быть установлена абсолютная температурная шкала. Аналогичным образом можно действовать и в случае парамагнитных тел. Так например можно вывести следующую формулу:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_H}{\left(\frac{\partial q}{\partial H} \right)_t} dt.$$

Поэтому, если в произвольной температурной шкале t измерен температурный коэффициент намагничивания σ , и, кроме того, установлено, какой тепловой эффект создается благодаря изменению поля при постоянной температуре, то абсолютная шкала температур определится вышеуказанным интегрированием. В дискуссии по докладу Кеезом предложил другое построение, замечательное по своей исключительной наглядности и приведенное в конце доклада.

Учитывая значительные успехи, достигнутые в отношении приближения к абсолютному нулю при помощи магнитного метода, представляется интересным выяснить, насколько далеко можно пойти в этом направлении. Для освещения наиболее важных пунктов этого рассуждения мы воспользуемся тремя диаграммами энтропии, которые не претендуют на количественную точность (в области весьма низких температур доля энтропии, соответствующая тепловому движению атомов, изображена в преувеличенном масштабе).

На первой диаграмме (рис. 1) изображен ход энтропии парамагнитного тела в предположении, что ланжевенковский закон намагничивания справедлив до самых низких температур. На диаграмме даны кривые, определяющие энтропию S в функции температур

T при неизменном магнитном поле H . Кривая, соответствующая $H = H_2$, относится к наибольшей напряженности поля.

При меньшей напряженности H получается средняя кривая, и в пределе при $H = 0$ кривая совпадает с осью ординат от $S = -\infty$ до $S = 0$ и затем изображается самой верхней кривой, построенной в предположении, что энтропия немагнитного тела пропорциональна 3-й степени температуры. Адиабатический процесс характеризуется горизонтальной прямой ($S = \text{const}$).

Если производить размагничивание исходя из поля H_2 при высокой начальной температуре, то процесс определится верхней прямой AB и приведет хотя и к более низкой, но все же конечной температуре. Если же производить размагничивание при достаточно низкой первоначальной температуре, то, как показывает рис. 1, можно надеяться приблизиться к абсолютному нулю (нижняя прямая $A'B$).

Для доказательства того, что указанная выше возможность достижения абсолютного поля обусловлена не только тем, что, в противоположность квантовой теории, ланжевеновская кривая намагничивания допускает бесконечно-большое количество ориентировок элементарных магнитов, была построена диаграмма рис. 2. Здесь в основу положен атом, момент которого обладает только двумя возможными ориентировками, а именно: параллельно полю и антипараллельно ему. В этом случае энтропия остается конечной и мы можем считать ее при абсолютном нуле равной нулю, так что все кривые энтропии выходят из начала координат. Кривая для $H = 0$ попрежнему частично совпадает с осью ординат; это доказывает, что при достаточно низкой начальной температуре метод размагничивания также позволяет приблизиться к абсолютному нулю (прямая $A'B'$).

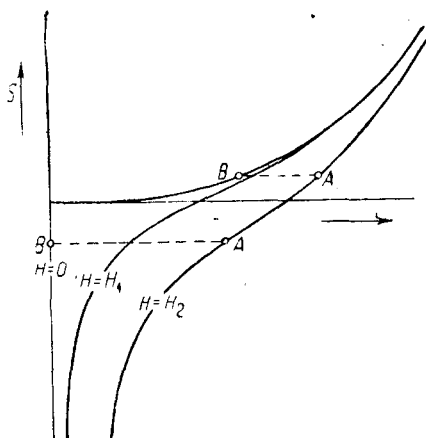


Рис. 1. Диаграмма энтропии идеального парамагнитного тела в случае применимости закона Ланжевена до температуры $T = 0^\circ$ абсолютных

Функции намагничивания, положенные в основу рассмотренных диаграмм, предполагались функциями только отношения $\frac{H}{T}$, т. е. относились к идеально парамагнитному телу. Если учесть существующие в действительности отклонения, то вопрос о достижимости абсолютного нуля будет стоять несколько иначе.

На рис. 3 показано, какое влияние окажет лоренцовское молекулярное магнитное поле. В этом случае кривая для $H = 0$ уже не будет совпадать с осью ординат, но при $T = \Theta$ существует точка

Кюри, и кривая энтропии для $H=0$ при этой температуре претерпевает излом и непрерывно снижается к началу координат. В этом случае абсолютный нуль не достижим никаким адиабатическим процессом размагничивания *.

Подобным же образом будут влиять и другие искажения уровней магнитной энергии, как, например, вызванное электрическим полем соседних атомов расщепление магнитного момента и т. д.; отсюда следует, что всякое расщепление весьма существенно для эффективности процесса размагничивания. Чем менее значительны различия энергии отдельных уровней, тем ближе приведет процесс к абсолютному нулю. В работе Симона этот вопрос разобран очень подробно и выведена простая формула, связывающая наи-

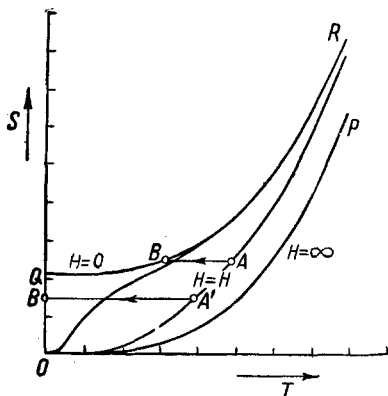


Рис. 2. Диаграмма энтропии идеального парамагнитного тела при допущении только двух возможных ориентировок магнитного момента

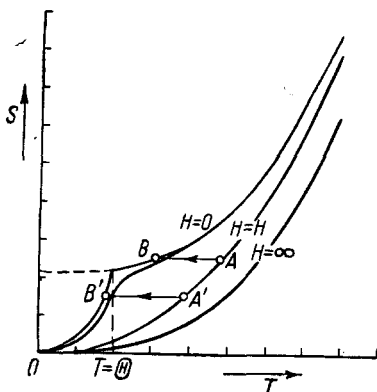


Рис. 3. Диаграмма энтропии неидеального парамагнитного тела (лоренцовское магнитное молекулярное поле)

низшую достижимую температуру с разностью энергий возмущенных уровней и напряженностью исходного магнитного поля. Как известно, наличие расщепления заметно уже при измерениях удельных теплот (в поле, равном нулю); это было показано Кюри ⁷ для сульфата гадолиния. Если характеризовать среднюю разность энергий уровней температурой Θ , полагая ее равной $k\Theta$ (k — постоянная Больцмана), то возникает аномалия удельной теплоты вблизи $T=\Theta$, причем для магнитных атомов получается величина порядка газовой постоянной для грамм-атома. При температурах, соответствующих этой аномалии, энергия движения атома, определяющая удельную теплоту в обычных условиях, оказывается практически не играющей роли. В этой области повышение температуры определяет прежде всего изменения в распределении атомов по их различным модификациям, соответствующим различным уровням энергии. Подводимое тепло расходуется, главным образом, на

* Две последние кривые взяты из статьи Дебая ⁶.

„активирование“ атомов, и только ничтожно-малая часть его идет на усиление теплового движения. Хотя эти аномалии и препятствуют быстрому приближению к абсолютному нулю при производстве адиабатического размагничивания, но они также оказывают и благоприятное влияние, тормозя последующее нагревание. Этим может быть объяснен тот факт, что обмен теплом может производиться только за счет излучения или благодаря непосредственному контакту твердых тел, так как ниже $0,4^\circ$ все газы оказываются замороженными. Но излучение очень незначительно и передача тепла непосредственным контактом может быть уменьшена при использовании парамагнитных веществ в порошкообразном виде. Симон высчитал, что нагревание, следующее за магнитным охлаждением, не может превышать $0,25 \cdot 10^{-3}$ градусов в минуту.

Если желательно, примешивая другие тела к парамагнитным, довести их до возможно низкой температуры, например для исследований сверхпроводимости, то отвод тепловой энергии этих тел не представляет затруднений. Тепловое движение их атомов будет уменьшаться, и вблизи абсолютного нуля освобождающаяся тепловая энергия будет незначительна по сравнению с энергией, выделяющейся в парамагнитных атомах при переходе их с одного уровня магнитной энергии на другой. Таким образом затруднения будут заключаться только в создании достаточно надежного теплового контакта, который практически, по видимому, может быть достигнут.

В дискуссии по докладу Гортер заметил, что при тех низких температурах, которые в настоящее время достигнуты, следует считаться с влиянием магнитного момента ядра. Предварительный расчет показывает, что здесь действительно открываются весьма интересные возможности. Боровский магнетон имеет величину порядка 10^{-20} . Если рассмотреть поле порядка 10 000 эрстедт, то его магнитная энергия относительно поля составит величину порядка 10^{-16} эрг. С другой стороны, тепловая энергия, равная kT , имеет величину порядка 10^{-16} Т. Поэтому для обычных парамагнитных тел насыщение должно наступать при температурах, близких к 1° . Как известно, оно в действительности наблюдается в области температур от 1 до 10° . Далее, момент ядра, определяемый, например, из сверхтонкой структуры спектральных линий, приблизительно в тысячу раз меньше, чем боровский магнетон. Поэтому следует ожидать, что в области температур от $0,001$ до $0,01^\circ$ магнетизм ядра будет оказывать существенное влияние. Если, с другой стороны, учесть, что де-Гааз уже достиг температуры $0,018^\circ$, то можно заключить, что в ближайшем будущем будут возможны непосредственные измерения магнетизма ядра.

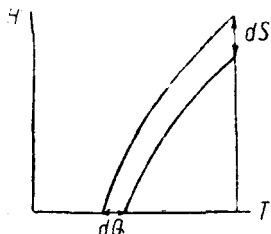
ЗАМЕЧАНИЯ ПРИ ДИСКУССИИ

Кеезом (Лейден). Я хотел бы сделать два замечания. Первое заключается в том, что при низких температурах для создания теплопроводности между различными кристаллами можно прибавлять к ним немного

гелия. Гелий будет создавать тепловой контакт либо проникая в промежуток между телами благодаря капиллярным явлениям, либо же как поверхностный слой, адсорбированный на поверхности кристалла.

Второе замечание следующее: для определения температуры, получающейся при адиабатическом размагничивании, по шкале Кельвина, проще всего воспользоваться калориметрическими измерениями, производимыми вместе с измерениями адиабатического размагничивания. Для этой цели представим себе, что производится два адиабатических размагничивания: одно — исходя из T , H и другое — исходя из T , $H + dH$ (рис. 4).

Пользуясь подходящим термоскопом, мы замечаем отклонения, соответствующие достигнутому в результате размагничивания температурам T' и $T' + dT'$. Если при температуре T известно, как намагничение зависит от поля и от температуры, то можно вычислить разность dS . Если теперь калориметрически измерить количество тепла dQ , необходимое для нагревания тела, имеющего температуру T' , до температуры $T' + dT'$, то для определения величины температуры по шкале Кельвина получаем:



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

Рис. 4. Метод установления температурной шкалы для весьма низких температур

Гортер (Гаарлем). Указанное Симоном Θ -значение относится к магнитным ионам, имеющим при низких температурах не более двух модификаций уровней. Можно ожидать еще меньших значений для Θ , если исследовать ионы типа Cu^{++} или Ce^{+++} , для которых при низких температурах возможно еще двойное возбуждение Крамерса.

Далее я хотел бы указать, что экспериментально уже достигнуты температуры, являющиеся достаточными для постановки экспериментов, целью которых будет достижение еще более низких температур путем использования магнитного момента ядра.

Наконец, я хотел бы заметить, что независимо от внешней формы препарата магнитное взаимодействие между магнитными ионами определит границу понижения температуры, возможного при экспериментировании с данными ионами. Магнитное поле соседних ионов у большинства наиболее распространенных веществ имеет величину порядка сотен эрстедт. Уменьшение внешнего поля до значений, меньших этой величины, едва ли позволит получить дальнейшее уменьшение температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Keesom, Leiden Comm., 219a.
2. P. Debye, Ann. Physik, **81**, 1154, 1926.
3. P. Weiss u. A. Piccard, C. R. 166, 352, 1918; Journ. de Phys., **2**, 161, 1921.
4. W. F. Giaque, Journ. Amer. Chem. Soc., **49**, 1864, 1870, 1927.
5. W. J. de-Haas, E. C. Wiersma, H. A. Kramers, Physica, **1**, 1, 1933; **1**, 779, 1934.
6. P. Debye, Sächs. Acad. Ber., **86**, 105, 1934.
7. N. Kúrti, Z. Phys. Chem., **20**, 305, 1933; см. также F. Giaque a. D. P. McDougall, Phys. Rev., **43**, 768, 1933; **44**, 235, 19, 1933.