Maciej Chorowski
Kriogenika Wykład 13

Metody uzyskiwania temperatur poniżej 1 K.

Wszystkie omówione dotychczas skraplarki i chłodziarki kriogeniczne pozwalają na uzyskanie temperatur rzędu kilku K, a przy zastosowaniu nowych materiałów magnetycznych na regeneracyjne wymienniki ciepła temperatur zbliżonych do 1 K. Wyjątek stanowią chłodziarki magnetyczne, których działania opiera się na zastosowaniu zjawiska adiabatycznego rozmagnesowania soli paramagnetycznych, które pozwalają na uzyskanie tak niskich temperatur jak pojedyncze mK (10^{-3} K). Chłodziarki magnetyczne pracują z reguły w sposób cykliczny. Temperatury poniżej 1 K można również uzyskiwać chłodziarkach pracujących w sposób ciągły, w których czynnikiem roboczym jest izotop helu – hel 3. Ponieważ hel nie zestala się aż do najniższych temperatur (dotyczy to zarówno izotopu helu 4He jak i izotopu 3He), można więc uzyskiwać temperatury poniżej 1 K poprzez obniżanie ciśnienia par na wrzącym helem. Bardzo niskie temperatury (rzędu pojedynczych mK) uzyskuje się w chłodziarkach rozcieńczalnikowych.

Obniżanie ciśnienia par 4He oraz 3He.

<u>Izotopy helu.</u>
Najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie izotopem helu jest hel 4, którego jądro składa się z dwóch protonów i dwóch neutronów. Hel uzyskuje się z gazu ziemnego, w którym jego zawartość może osiągać nawet 2 %. Powszechnie uważa się, że odzysk helu z gazu ziemnego jest ekonomicznie uzasadniony, jeżeli jego zawartość w gazie wynosi nie mniej niż 0,2 %. Gaz ziemny o takiej zawartości helu występuje w USA, Rosji, Algierii i Polsce. Podstawowym procesem odzysku helu z gazu ziemnego jest niskotemperaturowa rektyfikacja.
Hel występuje również w postaci izotopu 3 He o jądrze składającym się z dwóch protonów i jednego neutronu – rys. 1. Udział izotopu 3He w helu uzyskiwanym z gazu ziemnego wynosi zaledwie około 0,1 ppm, potocznie przez hel rozumie się w sposób naturalny izotop 4He. Własności 3He w niskich temperaturach są istotnie różne od własności cięższego izotopu 4He, jego temperatura wrzenia pod ciśnieniem normalnym wynosi 3,19 K, izotop ten nie przejawia nadciekłości aż do temperatury tak niskiej jak około 0,003 K. W kriogenice hel 3 jest stosowany w procesach uzyskiwania temperatur poniżej 1 K. Ze względu na różnicę temperatur wrzenia obu izotopów, niżej wrzący 3He może być rektyfikowany z helu 4 w procesach niskotemperaturowych lub wytwarzany jako produkt uboczny niektórych reakcji jądrowych.

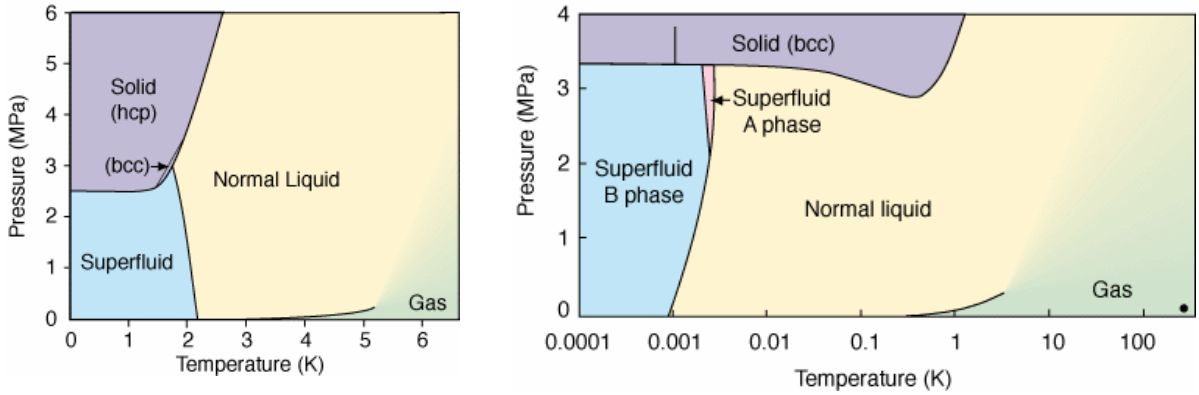
Rys. 1. Izotopy helu, ^{4}He – dwa protony, dwa neutrony; ^{3}He – dwa protony, jeden neutron

Pierwsze eksperymenty z udziałem helu 3 wykonano w latach 40-tych XX wieku, kiedy izotop ten uzyskano w reakcji wychwycenia neutronu przez izotop litu 6Li:

$^{6}Li + n \rightarrow {}^{3}H + \alpha$

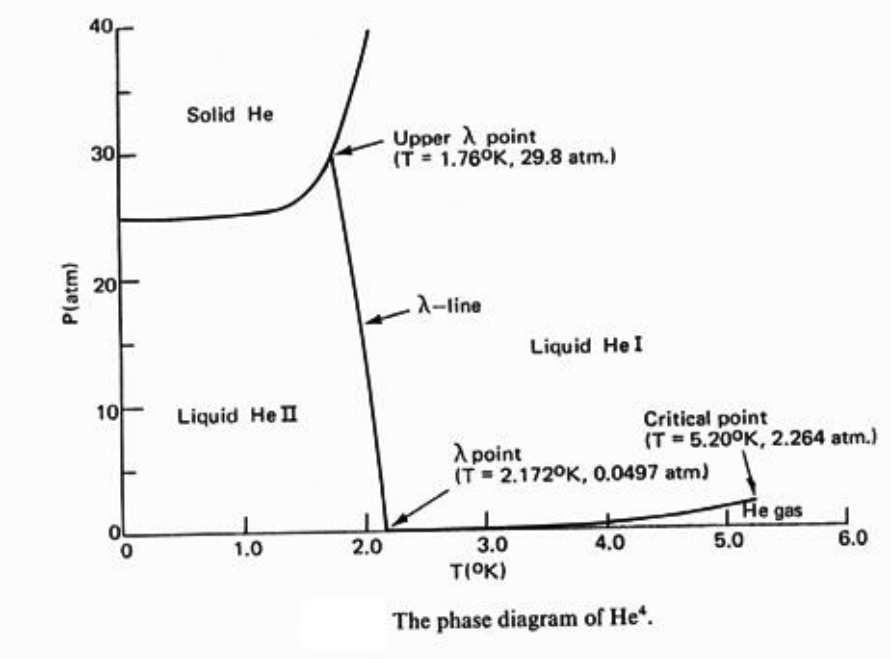
$^{3}H \rightarrow {}^{3}He + \beta$

W wyniku powyższej reakcji 3He może być uzyskiwany w ilościach koniecznych do przeprowadzania eksperymentów niskotemperaturowych. Izotop 6Li jest stosunkowo powszechny stanowiąc około 7,5% normalnego litu. Dostępność neutronów w reaktorach jądrowych zadecydowała o rozpowszechnieniu się 3He w kriogenicznych laboratoriach badawczych. Pomimo wysokiej ceny izotopu 3He wytwarzanego w wyniku reakcji jądrowych (około 5000 USD za metr sześcienny gazu w warunkach normalnych) jest on znacznie tańszy od kosztu separacji niskotemperaturowej z naturalnego helu. Na rysunku 2 pokazano schematycznie wykresy fazowe obu izotopów helu, natomiast na rysunku 3 wykres fazowy 4He z zaznaczonymi punktami charakterystycznymi. Zwróćmy uwagę, że na obu wykresach linie ciecz-para oraz ciecz-ciało stałe są połączone linią λ odgraniczającą od siebie dwie postaci helu, tzw. Hel I (zwykły, obdarzony lepkością i stosunkowo niewielką przewodnością cieplną) oraz Hel II (nadciekły, pozbawiony lepkości i charakteryzujący się bardzo dużą przewodnością cieplną, około 1000 razy większą od przewodności miedzi). Zauważmy również, że 4He przechodzi w stan nadciekłości w zakresie temperatur 2,17 – 1,77 K , natomiast 3He przy temperaturach rzędu kilku mK. Taka różnica zachowania obu izotopów wynika z ich odmiennych własności kwantowych. Izotop 4He posiada spin całkowity, podlega statystyce Bosego-Einsteina i wszystkie jego atomy mogą równocześnie znaleźć się w tym samym, podstawowym stanie kwantowym. Izotop 3He ma spin połówkowy (co wynika z braku jednego neutronu w stosunku do 4He), podlega statystyce Fermiego-Diraca oraz zakazowi Pauliego, z którego wynika, że żadne dwie cząstki o spinie połówkowym nie mogą równocześnie znaleźć się w tym samym stanie kwantowym. Dopiero w bardzo niskich temperaturach (właśnie rzędu pojedynczych mK) atomy 3He łączą się w pary o łącznym spinie całkowitym i dzięki temu mogą równocześnie przejść w podstawowy stan kwantowy.



a) b)

Rysunek 2. Wykres fazowy 4He a) oraz 3 He b); solid – ciało stałe, superfluid – nadciekły, hcp, bcc – rodzaje sieci krystalicznych.



Rysunek 3. Wykres fazowy 4He

Porównanie wybranych własności 3He oraz 4 He przedstawiono w tabeli 1. Na zwrócenie zasługuje fakt, że temperatura krytyczna 3He jest niższa od normalnej temperatury wrzenia 4He. W praktyce kondensacje helu 3 uzyskuje się przez wymianę ciepła z wrzącym pod obniżonym ciśnieniem nadciekłym helem 4.

Tabela 1.

Charakterystyczne punkty 4He	T , K	P , MPa	Charakterystyczne punkty 3 He	T , K	P , MPa
Punkt krytyczny	5,2	0,2275	Punkt krytyczny	3,32	0,1165
Punkt wrzenia pod ciśnieniem normalnym	4,2	0,1013	Punkt wrzenia pod ciśnieniem normalnym	3,191	0,1013
Punkt λ dolny	2,172	0,005	Punkt λ dolny	~ 0,003	

Własności He II

Jak już wspomniano hel II (nadciekły) jest obdarzony znikomą (zerową) lepkością oraz bardzo dużą przewodnością cieplną. Własności helu II można opisać za pomocą zaproponowanego w 1938 roku przez Tiszę modelu dwupłynowego. Zgodnie z tym modelem hel II składa się z dwóch składowych, składowej nadciekłej pozbawionej entropii (oznaczonej dalej indeksem s) oraz składowej normalnej (oznaczonej dalej indeksem n).

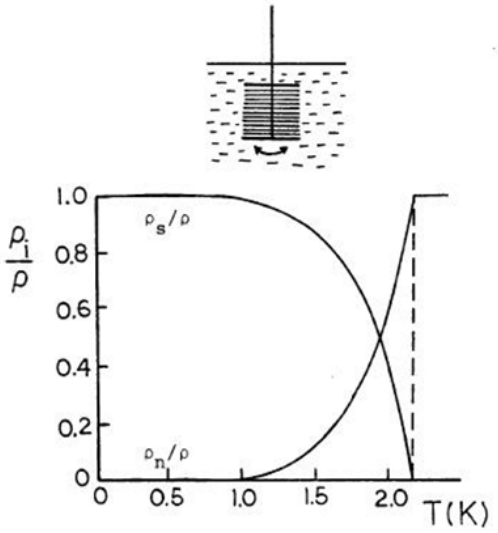
Całkowita gęstość helu jest sumą gęstości składowej normalnej i składowej nadciekłej:

$$\rho = \rho_n + \rho_s \qquad (3)$$

Stosunek gęstości normalnej do gęstości całkowitej jest funkcją temperatury (rysunek 4)

$$\frac{\rho_n}{\rho} = \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{5.6} \qquad (4)$$

$$\rho s = \rho_n s_n \qquad (5)$$



Rysunek 4. Udział składowej nadciekłej i normalnej w helu II w funkcji temperatury.

W helu II obserwuje w makroskopowej skali zjawiska kwantowe takie jak efekt fontannowy wynikający z następujących własności jego składowej nadciekłej:

- Nie przenosi ona energii cieplnej (ma zerową entropie), cala energia cieplna jest przenoszona przez skladową normalna
- Nie ma lepkosci, moze przeplywac przez bardzo male otwory
- Plynie w kierunku zrodla ciepla, cieplo powoduje konwersje skladowej nadcieklej helu II w skladowa normalna

Ilustrację efektu fontannowego przedstawia rysunek 5. Jego istota polega na tym, że jeżeli zbiorniczek z helem II zostanie od dołu zamknięty porowatą zatyczką i umieszczony w zbiorniku z helem II, natomiast hel w nim zamknięty zostanie poddany działaniu źródła ciepła, to w wyniku dostarczanego ciepła składowa nadciekła zostanie zamieniona na składową normalną. Zamianie tej nie towarzyszy efekt cieplny ani zmiana temperatury (dostarczane ilości ciepła są znikome). W efekcie pojawia się niedomiar składowej nadciekłej, która dopływa przez porowatą zatyczkę (przez zatyczkę tę nie może przepłynąć składowa normalna ze względu na lepkość). W zbiorniczku pojawia się nadciśnienie powodujące wypływ helu przez otwór u góry zbiorniczka, w sposób podobny do działania niewielkiej fontanny. Efekt fontannowy stosowany jest do budowy pomp do nadciekłego helu.

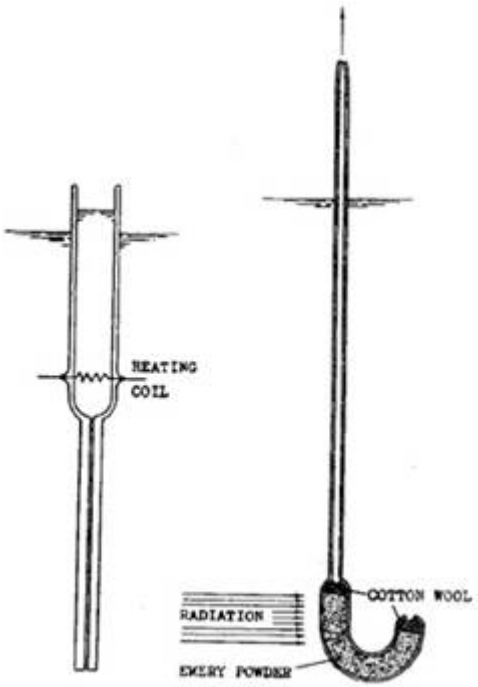


Fig. 1. Fig. 2.

a)

b)

Rysunek 5. Efekt fontannowy a) aparat do demonstracji efektu fontannowego za J. Allen, H. Jonem, *Nature 1938*, b) zdjęcie efektu fontannowego.

1. **Odparowanie 4He oraz 3He pod obniżonym ciśnieniem.**

Możliwość obniżania temperatury wrzącej cieczy przez obniżanie ciśnienia wynika z równania Clausiusa-Clapeyrona określającego zależność pomiędzy temperaturą i ciśnieniem na linii nasycenia:

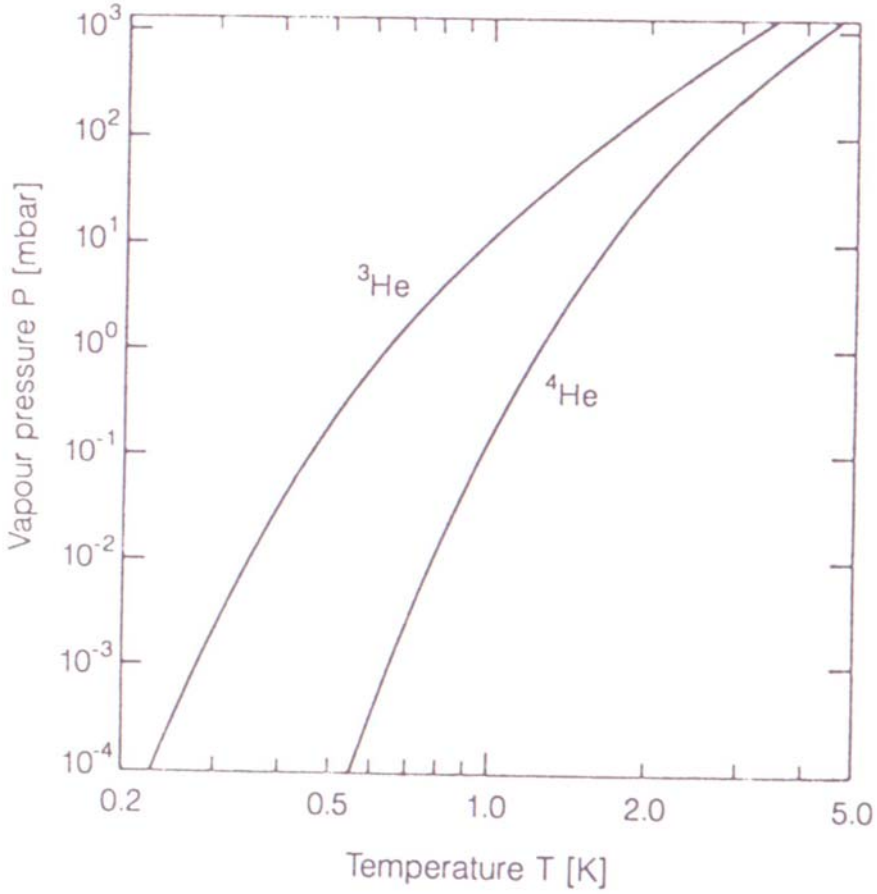
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{r}{T\Delta V} \qquad (1)$$

Po scałkowaniu równania 1 otrzymuje się:

$$P \propto e^{-L/RT} \qquad (2)$$

Ponieważ zarówno wzrost entropii ΔS jak i wzrost objętości ΔV obserwowane w trakcie przemiany fazowe ciecz-para są zawsze dodatnie, więc obniżaniu ciśnienia towarzyszy spadek temperatury wrzenia cieczy. Ograniczeniem możliwości uzyskiwania niskich temperatur poprzez spadek ciśnienia par jest temperatura punktu potrójnego wynosząca np. dla azotu około 63,15 K. Ograniczenie to nie występuje w przypadku helu, gdyż gaz ten nie zestala się nawet jeżeli zostanie oziębiony do temperatury bardzo bliskiej zeru bezwzględnemu. Zestalenie helu jest jedynie możliwe, jeżeli jego ciśnienie zostanie podwyższone do około 2,5 MPa. Ponieważ hel nie posiada punktu potrójnego, trzy fazy – gazowa, ciekła i stała nie mogą ze sobą współistnieć. Nie oznacza to jednak, że poprzez pompowanie par wrzącego helu można uzyskać dowolnie niską temperaturę. W przypadku

4He najniższa temperatura uzyskana w ten sposób wynosiła około 0,55 K, natomiast w przypadku 3He niespełna 0,25 K. Ciśnienia par wynosiły około 0,1 Pa i były najniższe jakie można było osiągnąć stosując pompy próżniowe usuwające pary znad cieczy.
Zależność ciśnienia par nasyconych od temperatury obu izotopów helu pokazano na rysunku 6.



Rysunek 6. Ciśnienia par ciekłych 3He oraz 4He.

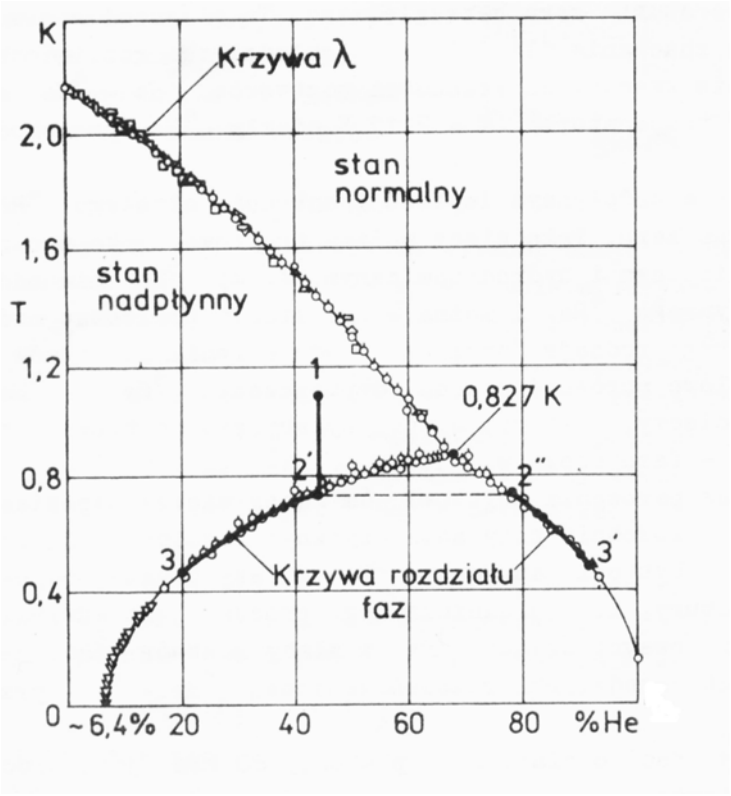
Tabela 1.

Charakterystyczne punkty 4He	T , K	P , MPa	Charakterystyczne punkty 3 He	T , K	P , MPa
Punkt krytyczny	5,2	0,2275	Punkt krytyczny	3,32	0,1165
Punkt wrzenia pod ciśnieniem normalnym	4,2	0,1013	Punkt wrzenia pod ciśnieniem normalnym	3,191	0,1013
Punkt λ dolny	2,172	0,005	Punkt λ dolny	~ 0,003	

2. Mieszanina 3He oraz 4He.

Jak już wspomniano 4He staje się nadciekły poniżej temperatury l, natomiast 3He pozostaje normalny aż do temperatur równych pojedynczym milikelwinom. Ciekawe własności przejawia mieszanina 3He i 4He. Na rysunku 7 przedstawiono wykres fazowy mieszaniny

3He-4He przy ciśnieniu par nasyconych. Poniżej temperatury 0,872 K następuje spontaniczne rozdzielenie roztworu 3He-4He na dwie fazy ciekłe oddzielone meniskiem: bogatą w 3He i ubogą w 3He (czyli bogatą w 4 He). Faza bogata w 3He ma mniejszą gęstość i pływa po fazie bogatej w 4He. Na wykresie fazowym we współrzędnych temperatura-koncentracja (T-x) obszar rozdziału faz znajduje się pod krzywą „rozwarstwienia". Powyżej krzywej rozdziału roztwór znajduje się bądź w stanie normalnym bądź nadciekłym, zależnie od temperatury i koncentracji.



Rysunek 7. Wykres fazowy mieszaniny 3He – 4He.

Przypuśćmy, że będziemy oziębiać roztwór o stężeniu x od temperatury T1 (punkt 1 na rysunku 7). Po osiągnięciu temperatury T2, odpowiadającej punktowi 2' leżącemu na krzywej rozdziału, nastąpi samorzutne rozdzielenie roztworu na dwie składowe. Dalsze obniżenie temperatury, np. do T', spowoduje wzrost koncentracji 3He w fazie bogatej (proces 2'' – 3'), natomiast faza uboga w 3He wzbogaci się w 4He (proces 2' -3). Zazwyczaj komora, w której następuje rozdzielenie faz, znajduje się w temperaturze $T \leq 0{,}1$ K. W tej temperaturze fazę bogatą stanowi prawie czysty 3He (stężenie 3He wynosi 0,9997), podczas gdy stężenie 3He w fazie ubogiej wyniesie 0,07. Zauważmy, że nawet w temperaturze zera bezwzględnego stężenie 3He w fazie ubogiej jest większe od zera i wynosi 0,064. Ta własność roztworu 3He-4He ma kluczowe znaczenie dla działania chłodziarki rozcieńczalnikowej.
W stanie nadpłynnym lepkość i entropia fazy bogatej w 4He są prawie równe zeru. Ciecz ta staje się środowiskiem obojętnym dla rozcieńczanego w niej praktycznie czystego 3He. Stanowi ona pod względem cieplnym i hydrodynamicznym swoistą „próżnię" dla 3He, którego atomy nie oddziałują z nadciekłym 4He. Proces rozcieńczania 3He w nadciekłej fazie bogatej w 4He można więc modelowo wyobrazić sobie jako parowanie 3He do próżni (próżnią jest 4He). Podczas parowania ubytkowi Δm masy 3He odpowiada spadek temperatury ΔT. Podobnie przy adiabatycznym rozcieńczeniu roztworu 3He - 4He ubytkowi

Δm masy 3He z fazy bogatej odpowiada spadek temperatury tej fazy o ΔT. Moc chłodnicza tego procesu jest ekwiwalentna ciepłu przejścia fazowego: czysty 3He w słaby roztwór 3He.

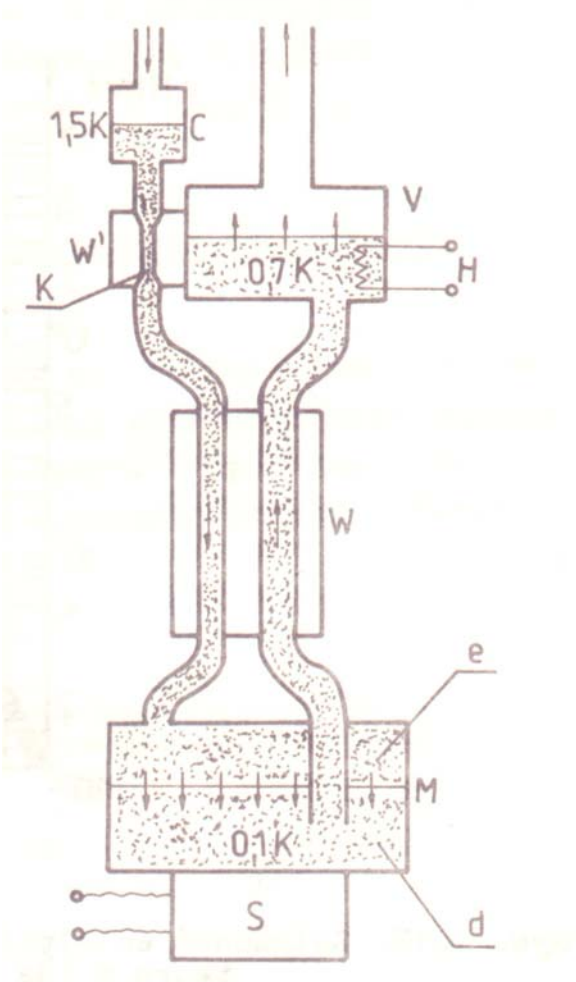
Entropia 3He w fazie bogatej jest niższa od entropii w fazie ubogiej. Entropia zarówno w fazie bogatej jak i ubogiej jest liniowa funkcją temperatury wynoszącą odpowiednio:

$s_{3He} = 12T$ [J/K mol] – w fazie bogatej w 3He
$s_{3HeRozc} = 94T$ [J/K mol] – w fazie ubogiej w 3He

Rozcienczaniu izentropowemu towarzyszy więc obniżenie temperatury roztworu ubogiego, natomiast jezeli proces zachodzi izotermicznie, to wytwarzana jest moc chłodnicza.

Chłodziarka rozcieńczalnikowa.

Schemat chłodziarki rozcienczalnikowej pokazano na rysunku 8.



Rysunek 8. Schemat chłodziarki rozcienczalnikowej.

Gazowy hel 3 o ciśnieniu około 80 kPa jest ochładzany od temperatury otoczenia poprzez przetłoczenie przez wannę z ciekłym azotem, wannę z helem wrzącym pod normalnym ciśnieniem i wannę z helem wrzącym pod obniżonym ciśnieniem. W efekcie jego temperatura obniża się do około 1,5 K i 3He zostaje skroplony (zbiornik C na rysunku 8). Skroplony 3 He przepływa przez rurkę kapilarną K, która służy do obniżenia ciśnienia i uregulowania natężenia przepływu. Następnie strumień 3He przepływa przez wymiennik W' będący w kontakcie cieplnym z komorą parownia V napełnioną mieszaniną 3He-He4 o temperaturze około 0,7 K. Przy tej temperaturze prężność par 4He jest praktycznie równa zeru i komory V paruje praktycznie czysty 3He. Strumień 3He ochładza się i wpływa do wymiennika W, w którym następuje jego dalsze oziębienie poprzez wymianę ciepła ze strumieniem powrotnym 3He. W wymienniku W strumień 3He osiąga temperaturę równą kilka do kilkudziesięciu mK i wpływa do komory mieszania M. W komorze mieszania M następuje rozdzielenie faz i uzyskanie efektów cieplnych procesu. Przejście 3He z fazy bogatej do ubogiej daje efekt cieplny procesu: w warunkach adiabatycznych – obniżenie temperatury, w warunkach izotermicznych wytworzenie mocy chłodniczej. Z komory mieszania strumień 3He jest kierowany poprzez wymiennik W do komory odparowania V, skąd jest odpompowywany pompą próżniową, skraplany i ponownie kierowany do obiegu. Jak już wspomniano w warunkach panujących w komorze odparowania (T= 0,6 – 0,7 K) ciśnienie parcjalne jest prawie tysiąc razy większe od cisnienia 4He i 4He praktycznie nie paruje. Odpowiednie ciśnienie par 3He w parowaczu V, wynoszące około 0,6 Pa jest utrzymywane pompą próżniową.

Aby określić moc chłodniczą Q chłodziarki należy znać różnicę entalpii strumienia 3He na wlocie do komory mieszania i po procesie rozcieńczenia. Ciepło pochłonięte w procesie rozcieńczenia wynosi:

$$Q = \dot{n}_{3He}(h_{3HeRozc} - h_{3He}) \qquad (3)$$

Entalpia czystego 3He wynosi:

$$h_{3He} = 12T^2 \ \text{[J/mol]} \qquad (4)$$

Entalpia roztworu 3He w 4He wynosi:

$$h_{3HeRozc} = 94T^2 \ \text{[J/mol]} \qquad (5)$$

Zgodnie z równaniem (3) wydajność chłodnicza w procesie rozcieńczania wynosi:

$$Q = \dot{n}_{3He}(94T^2 - 12T^2) = \dot{n}_{3He}82T^2 \quad (6)$$

Z równania (6) można obliczyć względną zmianę temperatur uzyskiwanych w chłodziarce. Jeżeli stosunek T/T1 wynosi 0,36, to moc chłodnicza wytwarzana przez chłodziarkę wynosi Q=0. (T1 – temperatura przed rozcieńczaniem, T – temperatura końcowa). Możliwe jest więc maksymalnie trzykrotne obniżenie temperatury gazu wpływającego do komory mieszania. Ze względu na dopływy ciepła moc chłodnicza chłodziarki rozcienczalnikowej rozwijana przy temperaturze 0,1 K (100 mK) jest 3-5 razy mniejsza od mocy teoretycznej. W istniejących chłodziarkach rozcienczalnikowych cyrkulacja 3He wynosi około $\dot{n} \approx 0{,}0001\,\text{mol/s}$, wydajność chłodnicza w temperaturze T=0,1 K wynosi ~0,2 mW, a w temperaturze T=0,01 K

wynosi 0,01 mW. Minimalna temperatura osiągnięta przy wykorzystania chodziarki rozcienczalnikowej wynosi około 0,01 K (10 mK).

Schemat chłodziarki rozcienczalnikowej pokazano na rysunku 9, na tomiast na rysunkach 10,11 – przykładowe charakterystyki chłodziarki rozcienczalnikowej.

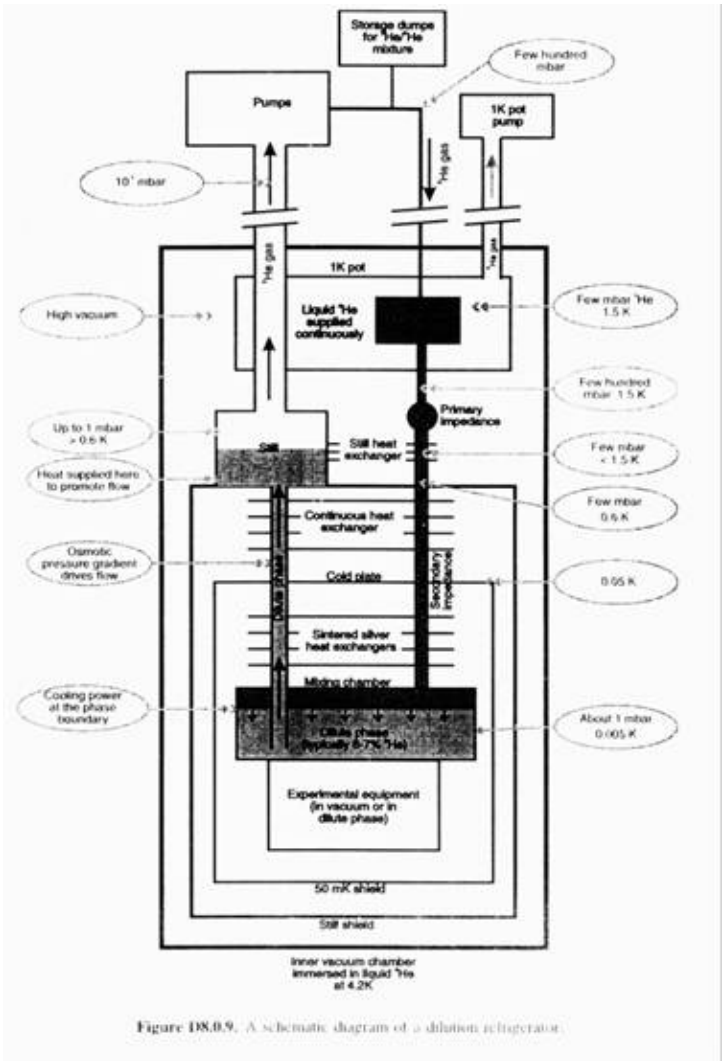
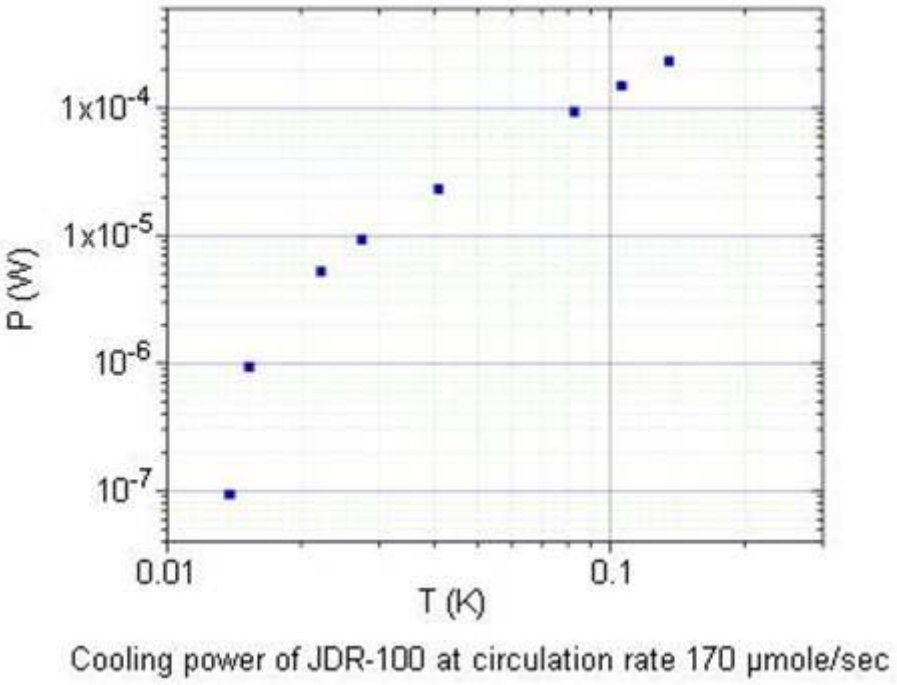
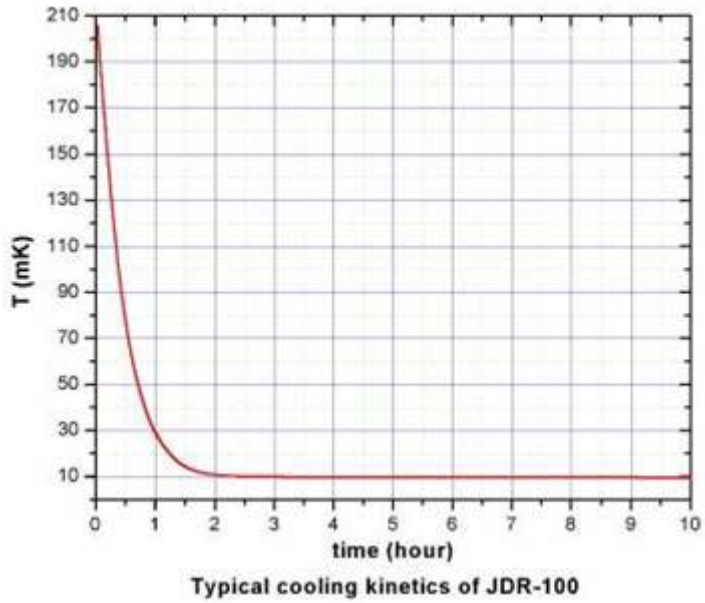


Figure 18.0.9. A schematic diagram of a dilution refrigerator.

Rysunek 9. Przykładowy schemat chłodziarki rozcienczalnikowej.



Rysunek 10. Moc chłodnicza chłodziarki rozcienczalnikowej w funkcji temperatury.



Rysunek 11. Dynamika chłodziarki rozcienczalnikowej.