

3. Metody uzyskiwania niskich temperatur - ciąg dalszy

3.6. Rozmagnesowanie adiabatyczne

Literatura dot. termodynamiki magnetyków: Stefan Wiśniewski, Termodynamika Techniczna, WNT, 1999

Omówione dotychczas procesy służące obniżaniu temperatury substancji dotyczyły gazów. Niewątpliwie gazy są czynnikami roboczymi znakomitej większości chłodziarek kriogenicznych, niemniej jednak w niektórych przypadkach stosuje się ciała stałe, wykorzystując ich własności magnetyczne lub elektryczne.

W kriogenice szczególnie istotne są procesy zachodzące w paramagnetykach, gdyż pozwalają zarówno na osiąganie bardzo niskich temperatur poniżej 1 K, jak i chłodziarki magnetyczne są obecnie intensywnie badane w wyższych temperaturach.

Podział substancji ze względu na własności magnetyczne.

Ze względu na własności magnetyczne ciała można podzielić na diamagnetyki, paramagnetyki i ferromagnetyki.

Diamagnetyki są to substancje, w których momenty magnetyczne cząsteczek lub atomów mają wartość równą zero w przypadku braku zewnętrznego pola magnetycznego. Wszystkie spiny elektronów i ruchy orbitalne dokładnie się równoważą, wypadkowy moment magnetyczny atomów lub cząsteczek jest równy zero. Po pojawieniu się zewnętrznego pola magnetycznego cząsteczki diamagnetyka uzyskują indukowane momenty magnetyczne, które są skierowane przeciwnie w stosunku do pola. Chociaż diamagnetyzm cechuje wszystkie substancje, to często jest on maskowany przez silniejsze efekty, np. paramagnetyzm. Jedną z najsilniejszych substancji diamagnetycznych jest bizmut.

W paramagnetykach atomy lub cząsteczki mają własne momenty magnetyczne, lecz oddziaływania pomiędzy tymi momentami są bardzo słabe i z powodu fluktuacji cieplnych wypadkowy moment magnetyczny paramagnetyków jest równy zero. Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego prowadzi do uporządkowania momentów magnetycznych i powstania momentu wypadkowego, zgodnego z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego. Entropia paramagnetyków zależy nie tylko od fluktuacji cieplnych cząsteczek lecz również od ich orientacji. Substancję paramagnetyczną można rozpatrywać jako składającą się z elementarnych dipoli magnetycznych obdarzonych momentem magnetycznym (np. spinów elektronów), lecz bardzo słabo ze sobą oddziałujących. Możliwe jest jednak uporządkowanie tych dipoli przez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego, a więc entropia paramagnetyka jest funkcją zarówno temperatury jak i natężenia pola magnetycznego. Paramagnetykiem jest np. aluminium oraz niektóre sole.

W ferromagnetykach oddziaływanie między momentami magnetycznymi jest na tyle silne, że powoduje powstanie spontanicznego uporządkowania magnetycznego i prowadzi do równoległej orientacji momentów magnetycznych. W temperaturze zbliżonej do temperatury zera bezwzględnej orientacja momentów magnetycznych jest całkowita i namagnesowanie spontaniczne osiąga maksymalną wartość. Wzrostowi temperatury towarzyszą coraz większe

fluktuacje cieplne prowadzące do zaniku uporządkowania coraz większej ilości momentów magnetycznych. W konsekwencji namagnesowanie spontaniczne maleje ze wzrostem temperatury. Przy pewnej temperaturze krytycznej T_c , nazywanej temperaturą Curie, uporządkowanie magnetyczne znika i ferromagnetyk zaczyna zachowywać się jak paramagnetyk.

Magnetyki można traktować jako ciała składające się z bardzo dużej ilości dipoli magnetycznych, które w przypadku paramagnetyków mogą ulegać uporządkowaniu w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, podobnie jak molekuly gazu ulegają ściśnieniu (a więc uporządkowaniu) pod wpływem zewnętrznego ciśnienia. Analizując zachowanie się magnetyków można więc posłużyć się metodami termodynamicznymi. Elementarna praca namagnesowania substancji ferromagnetycznej lub paramagnetycznej jest równa $dL_M = \mu_0 HdM$, natomiast łączne równanie pierwszej i drugiej zasady termodynamiki magnetyków ma postać:

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 HdM \quad (1)$$

gdzie: μ_0 - przenikalność magnetyczna próżni [weber/Am lub Vs/Am], H - natężenia pola magnetycznego [A/m], M - wektor namagnesowania [A/m^2]

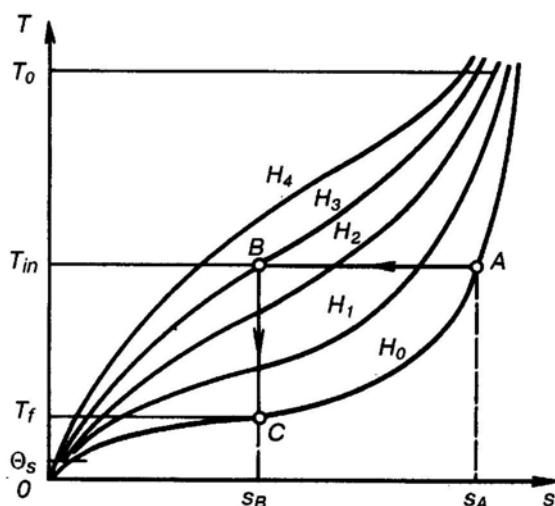
Zaniedbując zjawisko magnetostrykcji (zmiana objętości ciała w wyniku przyłożenia pola magnetycznego) zmianę objętości dv w powyższym równaniu można pominąć.

Rozmagnesowanie adiabatyczne paramagnetyków

Podstawową metodą uzyskiwania temperatur poniżej 0,3 K jest rozmagnesowanie adiabatyczne spinów elektronów soli paramagnetycznych. W ten sposób uzyskuje się temperatury do 1 mK. Sposób ten zaproponowali niezależnie od siebie Giague w roku 1926 i Debye w roku 1927. Jeszcze niższe temperatury rzędu 1 μ K osiąga się przez rozmagnesowanie spinów jąder atomów miedzi. W roku 1965 Kurti wraz ze współpracownikami osiągnął temperaturę $1,2 \cdot 10^{-6}$ K.

Obniżania temperatury paramagnetyków na drodze rozmagnesowania adiabatycznego wynika z tego, że ich entropia paramagnetyków zależy nie tylko od fluktuacji cieplnych cząsteczek lecz również od ich orientacji. Jak już powiedziano paramagnetyk składa się z elementarnych dipoli magnetycznych obdarzonych momentem magnetycznym (np. spinów elektronów), lecz bardzo słabo ze sobą oddziałujących. Możliwe jest jednak uporządkowanie tych dipoli przez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego, a więc entropia paramagnetyka jest funkcją zarówno temperatury jak i natężenia pola magnetycznego:

$$S = S(T, H) \quad (1)$$



Rys. 1. Proces obniżenia temperatury w efekcie rozmagnesowania adiabatycznego, H - natężenie pola magnetycznego, A-B - izotermiczne namagnesowanie, B-C - adiabatyczne rozmagnesowanie.

Na rysunku 1. przedstawiono przykładowy wykres T-S paramagnetyka. H_0, H_1, H_2, H_3, H_4 są liniami stałego natężenia pola magnetycznego oraz: $H_0 < H_1 < H_2 < H_3 < H_4$. Obniżenie temperatury ciała w chłodzarce magnetycznej zachodzi w dwóch etapach: izotermicznym namagnesowaniu (proces A-B, kiedy natężenie zewnętrznego pola magnetycznego wzrasta od H_0 do H_3), oraz adiabatycznym rozmagnesowaniem (proces B-C, kiedy natężenie pola magnetycznego wraca do wartości H_0 , natomiast temperatura ciała obniża się od T_{in} do T_f). Podczas procesu izotermicznego namagnesowania substancji paramagnetycznej dipole magnetyczne układają się równolegle do pola, a entropia obniża się od s_A do s_B , procesowi towarzyszy przekazanie do otoczenia ciepła w ilości: $q = T_{in}(s_A - s_B)$. Proces ten jest odpowiednikiem izotermicznego sprężania gazu, natomiast rozmagnesowanie adiabatyczne jest analogiem procesu rozprężania gazu z wykonaniem pracy zewnętrznej.

Zauważmy, że efekt obniżenia entropii ciała w procesie izotermicznego namagnesowania zachodzi w sposób istotny w przedziale temperatur $\Theta_s - T_0$.

Powyżej temperatury T_0 fluktuacje termiczne są na tyle silne, że przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego nie powoduje uporządkowania momentów magnetycznych spinów elektronów paramagnetyka i w konsekwencji entropia nie zależy od natężenia pola H . Poniżej temperatury T_0 ruchy cieplne molekuł są na tyle słabe, że przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego prowadzi do częściowego uporządkowania momentów magnetycznych i entropia silnie zależy od zewnętrznego pola magnetycznego. W bardzo niskich temperaturach następuje spontaniczne namagnesowanie paramagnetyka i przykładanie zewnętrznego pola nie wpływa na entropię. Jak wynika z rysunku 1. rozmagnesowanie adiabatyczne jest skuteczną metodą obniżania temperatury ciał w zakresie temperatur pomiędzy temperaturą T_0 i temperaturą spontanicznego namagnesowania Θ_s . W temperaturze Θ_s energia ε wzajemnego oddziaływania dipoli magnetycznych zrównuje się z ich energią cieplną kT i następuje spontaniczne namagnesowanie bez konieczności przykładania zewnętrznego pola

magnetycznego. Temperatura Θ_s jest równa $\Theta_s = T \approx \frac{\varepsilon}{k}$.

Spadek temperatury paramagnetyka w procesie rozmagnesowania adiabatycznego wynika z przyrównania do zera różniczki zupełnej dS :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = 0 \quad (2)$$

Stąd:

$$\mu_s = \left(\frac{dT}{dH} \right)_s = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X} \quad (3)$$

I Zasada Termodynamiki dla magnetyka przyjmuje postać:

$dU = dQ - pdV + \mu_o HdM$, a po zaniedbaniu magnestrokcji i podstawieniu $dQ = Tds$:

$$dU = TdS + \mu_o HdM \quad (4)$$

Potencjał Gibbsa (entalpia swobodna) dla substancji magnetycznej jest równy:

$$G = U - \mu_o HM - TS \quad (5)$$

Po zróżniczkowaniu potencjału Gibbsa (5) i podstawieniu (4) otrzymuje się:

$$dG = -SdT - \mu_o MdH, \quad (6)$$

Ponieważ:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} = \frac{\partial^2 G}{\partial H \partial T}, \text{ więc: } \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \mu_o \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (7)$$

Wykorzystując: $Tds = c_H dT$ otrzymujemy: $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{c_H}{T}$ (8)

Podstawiając (7, 8) do (3) otrzymujemy ogólne wyrażenie pozwalające na obliczenie współczynnika magnetokalorycznego μ_s , jeżeli znane jest równanie stanu ciała wiążące ze sobą M, H oraz T :

$$\mu_s = \left(\frac{dT}{dH} \right)_s = - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T}{c_H} = - \frac{\mu_o T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H}{c_H} \quad (5)$$

Wielkość μ nazywana jest współczynnikiem magnetokalorycznym.

Moment magnetyczny M jest związany z natężeniem pola magnetycznego H zależnością:

$$M = \chi H \quad (6)$$

gdzie χ jest podatnością magnetyczną.

W przypadku diamagnetyków $\chi < 0$ oraz $(\partial\chi/\partial T) = 0$, więc rozmagnesowanie diamagnetyków nie prowadzi do zmiany ich temperatury.

Przy niezbyt silnych polach magnetycznych podatność magnetyczną paramagnetyków opisuje prawo Curie. Zwróćmy uwagę, że prawo Curie jest dla paramagnetyków odpowiednikiem równania stanu gazu.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (7)$$

Po podstawieniu równań 6, 7 do 5 i wykonaniu prostych przekształceń otrzymuje się:

$$\mu_s = \left(\frac{dT}{dH} \right)_s = \frac{\mu_0 CH}{c_H T} \quad (8)$$

Natomiast końcowa temperatura paramagnetyka po rozmagnesowaniu jest równa:

$$T_k = T_o \sqrt{1 - \frac{\mu_0 CH_o^2}{c_H T_o^2}} \quad (9)$$

gdzie: T_k - temperatura końcowa po rozmagnesowaniu, T_o - temperatura początkowa, H_o - początkowe natężenie pola magnetycznego, C - stała Curie, c_H - ciepło właściwe przy stałym natężeniu pola magnetycznego H .

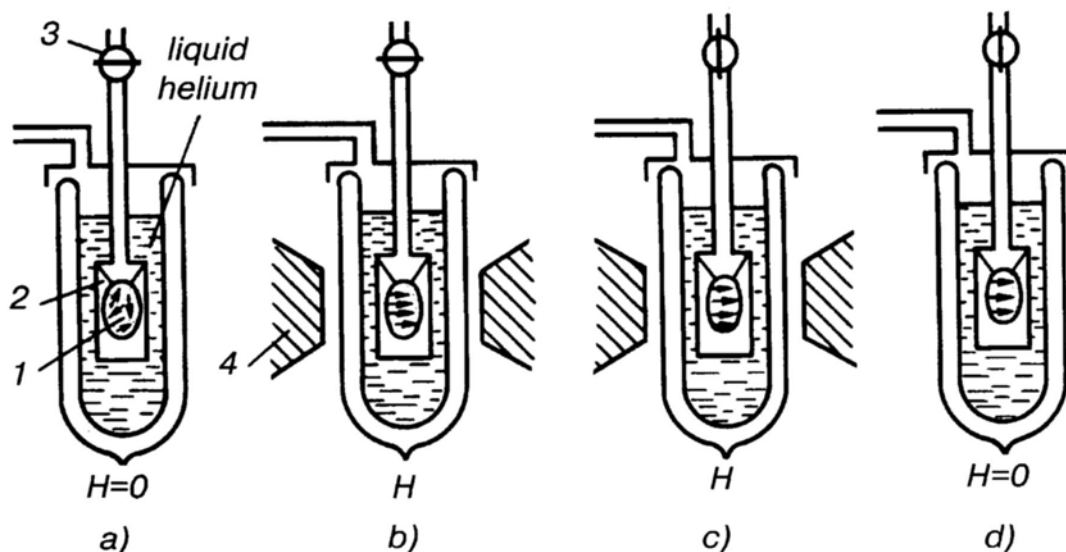
Prawo Curie nie jest zachowane w bardzo niskich temperaturach, gdyż w przeciwnym przypadku przy temperaturze T dążącej do zera namagnesowanie M musiałoby wzrastać nieograniczenie, podczas gdy w rzeczywistości podlega ono nasyceniu.

Wyznaczenie spadku temperatury z równania 9 wymaga znajomości ciepła właściwego c_H paramagnetyka.

Wydajność chłodniczą procesu rozmagnesowania adiabatycznego można wyznaczyć ze wzoru:

$$Q = T \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = - \frac{\mu_0 CH^2}{2T} \quad (10)$$

Schemat chłodziarki wykorzystującej zjawisko adiabatycznego rozmagnesowania soli paramagnetycznych pokazuje rysunek 2



Rysunek 2. Zasada działania chłodziarki wykorzystującej rozmagnesowanie adiabatyczne, a – wstępne chłodzenie próbki, b – izotermiczne namagnesowanie, c – usunięcie gazu pośredniczącego w wymianie ciepła, d – rozmagnesowanie adiabatyczne; 1 – substancja paramagnetyczna, 2 – naczynie z próbką, 3 – zawór pozwalający na usunięcie gazu pośredniczącego w wymianie ciepła, 4 – magnes, 5 – zawór.

Substancja paramagnetyczna jest umieszczona w naczyniu zanurzonego w ciekłym helu wrzącym pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze około 1 K. Wstępne chłodzenie próbki zachodzi w sytuacji kiedy zbiornik 2 jest wypełniony gazowym helu pośredniczącym w wymianie ciepła. Następnie próbka zostaje namagnesowana w warunkach izotermicznych, a ciepło tej przemiany jest odprowadzane do wrzącego helu. Gdy próbka zostaje namagnesowana następuje wypompowanie ze zbiornika 2 przez zawór 3 gazu pośredniczącego w wymianie ciepła, tak aby wytworzyć adiabatyczne warunki. W końcu pole magnetyczne zostaje usunięte ($H=0$), próbka jest rozmagnesowana i jej temperatura obniża się.

Substancjami którymi wykorzystuje się w procesie adiabatycznego rozmagnesowania są sole paramagnetyczne np. azotan cerowo magnezowy, ałuny: żelazowo-amonowy, chromowo-potasowy, siarczan gadolinu i inne. Każda z soli paramagnetycznych jest szczególnie efektywna w charakterystycznym dla siebie przedziale temperatur, zależnym od maksimum ciepła właściwego oraz stosunku energii ϵ oddziaływania magnetycznych dipoli do ich energii cieplnej kT . Najczęściej stosowane sole paramagnetyczne są dobrze zbadane, a ich własności fizyczne dostępne w literaturze.

Chłodziarki magnetyczne do uzyskiwania temperatur powyżej 1 K.

W roku 1966 Van Geuns zaproponował chłodziarkę magnetyczną pracującą w temperaturze wyższej od 1 K. [J.R. van Geuns; Phillips Res. Rep. Suppl. 6: A Study of a New Magnetic Refrigerating Cycle”, 1966]. Rozwój chłodziarek magnetycznych pracujących w temperaturach wyższych od 1 K stał się możliwy dzięki postępowi badań nad własnościami magnetycznymi ciał, szczególnie pierwiastków ziem rzadkich i ich związków.

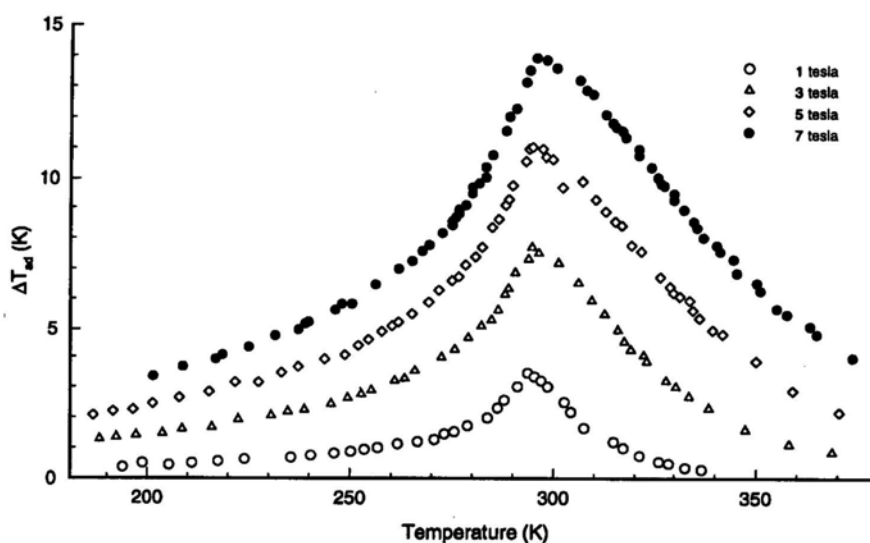
Szczególnie interesujące przedziały temperatur pracy chłodziarek magnetycznych to:

- 1,5 – 4,2 K, w zastosowania do uzyskiwania helu II wykorzystywanego w technice do utrzymywania nadprzewodnika NbTi w temperaturze poniżej 2 K. Chłodziarki magnetyczne mogą zastępować pętle Joule-Thomsona, w których przy temperaturach poniżej 2 K należy utrzymywać bardzo niskie ciśnienia gazu (rzędu 1000 Pa) i związane z tym duże objętościowe przepływy gazu.
- 4,2 – 20 K, w zastosowaniach związanych ze skraplaniem wodoru i ziębieniem nadprzewodników
- 20 – 77 K, w zastosowania do ziębienia nadprzewodników wysokotemperaturowych lub jako górny stopień chłodziarek uzyskujących 4,2 lub 1,5 K.

W zakresie temperatur 1,5 – 20 K przede wszystkim stosowany jest paramagnetyk gadolin (*gadolinium gallium garnet*) $Gd_3Ga_5O_{12}$, tzw. GGG. Używane są również $Dy_3Al_5O_{12}$, $Dy_3Ga_5O_{12}$.

Powyżej 20 K wykorzystuje się magnetokaloryczny efekt w ferromagnetykach.

Efekt magnetokaloryczny większości ferromagnetyków zależy silnie zarówno od temperatury jak i od pola magnetycznego osiągając ostre maksimum w temperaturze przejścia fazowego (temperaturze Curie). Typową dla ferromagnetyków zależność efektu magnetokalorycznego od temperatury i pola magnetycznego pokazano na przykładzie gadolinu na rysunku xxx. Temperatura Curie gadolinu wynosi ok. 273 K.

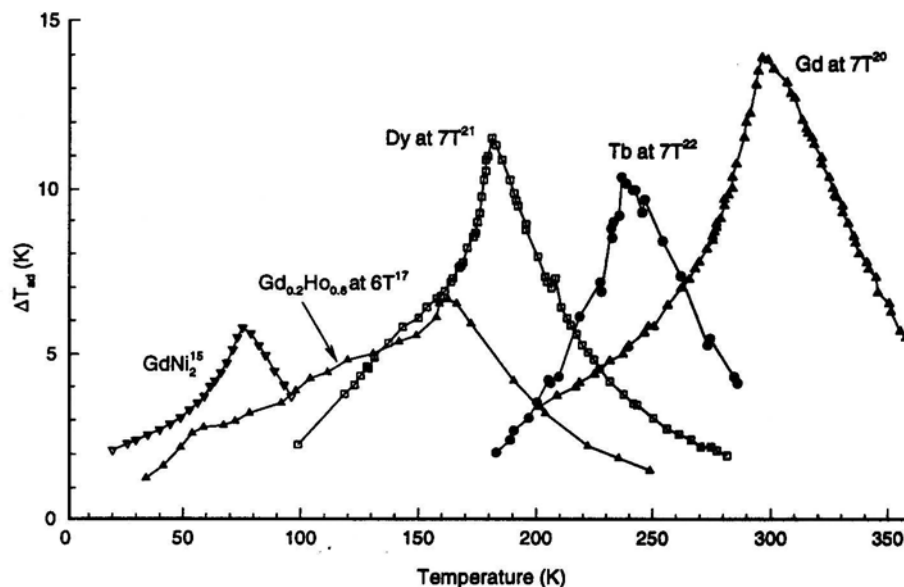


Rys. 3. Efekt magnetokaloryczny gadolinu (*Handbook of Cryogenic Engineering, J.G. Weisend II str. 114*)

W zasadzie wszystkie materiały magnetyczne stosowane w temperaturach wyższych od 1K są pierwiastkami ziem rzadkich lub ich związkami. Wynika to z elektronowej struktury tych pierwiastków, w których nieparzysta ilość elektronów w orbitalu 4f prowadzi do powstania dużego wewnętrznego momentu magnetycznego atomów. Pierwiastki ziem rzadkich oraz ich stałe roztwory (stopy) są w zasadzie ciągłe, mają raczej niską przewodność elektryczną i

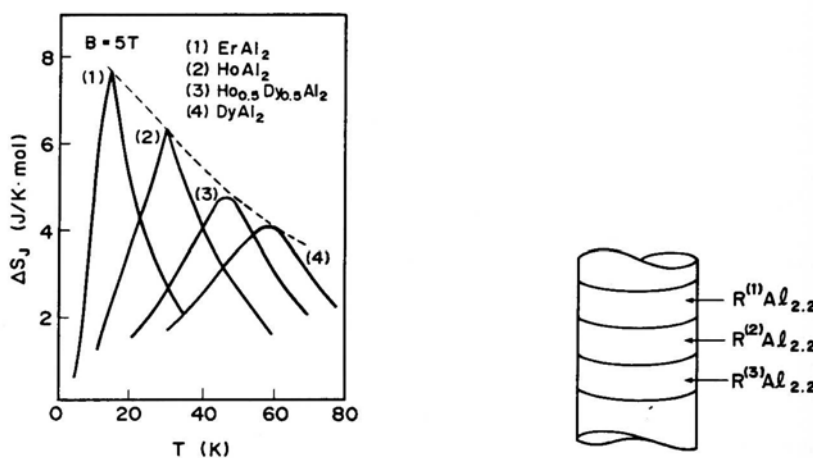
charakteryzowane są przez znaczną wartość ΔT_{ad} . Pierwiastki ziem rzadkich mogą być łączone z innymi metalami i tworzyć związki międzymetaliczne jak $GdNi_2$, $GdPd$. Związki te są z reguły kruche i mają pogorszony efekt magnetokaloryczny w stosunku do pierwiastków ziem rzadkich.

Na rysunku 4 pokazano efekt magnetokaloryczny kilku magnetyków stosownych w chłodziarkach magnetycznych.



Rys. 4 Efekt magnetokaloryczny wybranych pierwiastków ziem rzadkich i ich związków (Weisend II str. 117)

Każdy z pokazanych pierwiastków lub związków może być samodzielnie stosowany w dość wąskim przedziale temperatur wokół punktu Curie. Możliwe jest jednak zbudowanie stosu z kilku zwartych ze sobą cieplnie magnetyków, z których każdy pracuje w charakterystycznym dla siebie przedziale temperatur i w ten sposób poszerzenie różnicy temperatur pomiędzy ciepły i zimny końcem chłodziarki magnetycznej - rys. 5.

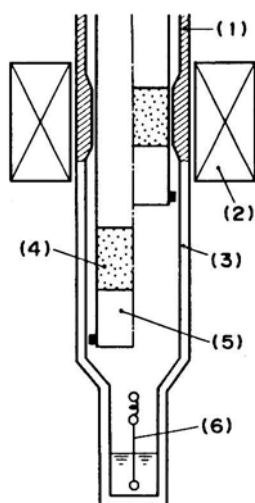


a)

b)

Rys. 5. Przykład stosu magnetycznego, a) zasada doboru warstw stosu, b) widok stosu wykonanego ze sprasowanych i spieczonych ze sobą warstw

Na rysunku 6 przedstawiono konstrukcję chłodziarki magnetycznej służącej do skraplania helu i wyposażonej w magnetyk przesuwany tłokiem



Rys. 6. Schemat chłodziarki magnetycznej z ruchomym magnetykiem GGG, 1 - blok miedziany ziębiony chłodziarką McMahona, 2 - magnes nadprzewodzący pracujący w sposób ciągły, 3 - izolacja próżniowa, 4 - magnetyk (GGG), 5 - tłok, 6 - miernik poziomu

W trakcie magnesowania izotermicznego magnetyk jest zwarty cieplnie z blokiem miedzianym ziębionym chłodziarką McMahona. Po namagnesowaniu magnetyk zostaje przesunięty w dół kriostatu i w ten sposób odizolowany od miedzi. Równocześnie następuje jego rozmagnesowanie i odebranie ciepła od próbki w dolnej części kriostatu. Następnie magnetyk wraca do góry i cykl powtarza się.