

^ <3>Heの断熱結晶化冷却[ポメランチュク (Pomeranchuk)冷却]

矢山, 英樹
九州大学大学院理学研究院物理学部門

<https://doi.org/10.15017/11067>

出版情報 : 九州大学極低温実験室だより. 5, pp.24-31, 2004-08. Cryogenic Laboratory, Faculty of Science, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



^3He の断熱結晶化冷却 [ポメランチュク (Pomeranchuk) 冷却] *

九州大学 理学研究院 物理学部門 矢山 英樹

1 ポメランチュク冷却法の理論的基礎

^3He の断熱結晶化により温度を減少させる可能性は, I. Ya. Pomeranchuk [1]によって最初に予言された. 彼は, フェルミ液体のエントロピーと固体 ^3He のスピン-スピン系のエントロピーについて, 理論的に研究していた.

^3He 中の交換相互作用は, 隣の核スピンを反平行にそろえ, 結果的にエントロピーが減少する. 固体 ^3He 中のそのような相互作用は, ゼロ点振動の振幅が核間距離よりも小さいときは弱いため, スピン配列は超低温までランダムである. すなわち, $T < T_N$ で磁氣的相互作用が重要になるまで, 固体 ^3He のエントロピーは 1 モルあたり $R \ln 2$ である. 一方, 液体 ^3He のエントロピーは温度の減少と共に減少し, エントロピーの非スピン部分は低温で非常に小さいので, ある温度範囲では固体 ^3He のエントロピーよりも液体のエントロピーの方が小さくなる. クラウジウス-クラペイロン (Clausius-Clapeyron) の式によれば, 融解曲線の勾配

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_l - S_s}{V_l - V_s} \quad (1)$$

は $T < T_{min}$ ($T_{min} = 0.319 \pm 0.003$ K, $P_{min} = 2.9315 \pm 0.0003$ MPa [2]) の温度範囲で負になり, $T = T_N$ でスピンがオーダーし始め $S_s < S_l$ になるまで負のままである. 液体ヘリウムのモル体積は固体ヘリウムのそれよりも全温度, 全圧力範囲で大きい (例えば[3, 4]参照). そのため, dP/dT の符号は $S_l - S_s$ の符号と同じである. $S_l = S_s$ が成り立つ点 (T_{min}, P_{min}) では $dP/dT = 0$ が成り立ち, それは融解曲線上の極小点に対応する (図 1 参照).

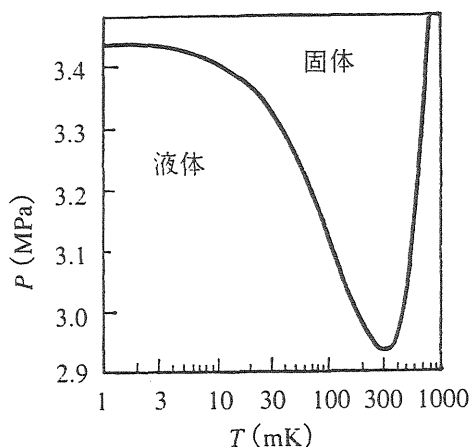


図 1 $T < 1$ K での ^3He の融解曲線 [2]

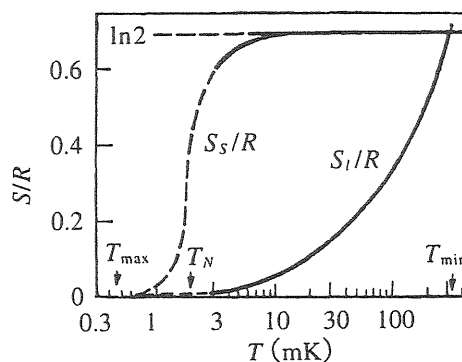


図 2 融解曲線上での液体および固体 ^3He のエントロピー [6]

* 本稿は「超低温の実験技術」(ウクライナ科学アカデミー低温物理工学研究所編, 矢山英樹, I.B.ベルクトフ共訳, 九州大学出版会, 2000年)の中から一部抜粋したものである.

表 1 融解曲線 ($T=0.3\sim 0.8$ K) に沿って測定した ^3He の性質 [2]

T (K)	P_{melt} (MPa)	dP_{melt}/dT (MPa/K)	ΔV_{melt} (cm^3/mol)	V_{liq} (cm^3/mol)	V_{sol} (cm^3/mol)	β_{liq} ($10^3/\text{K}$)	β_{sol} ($10^3/\text{K}$)	k_{liq} ($10^3/\text{Pa}$)	k_{sol} ($10^3/\text{Pa}$)
1.80	6.858	4.27	0.940	22.425	21.486	5.15	6.12	2.80	2.72
1.70	6.438	4.12	0.961	22.681	21.721	4.58	5.80	2.98	2.90
1.60	6.033	3.96	0.982	22.949	21.967	3.95	5.48	3.17	3.10
1.50	5.646	3.79	1.004	23.225	22.222	3.27	5.16	3.37	3.31
1.40	5.275	3.61	1.026	23.513	22.487	2.50	4.83	3.60	3.55
1.30	4.928	3.40	1.048	23.804	22.756	1.54	4.48	3.82	3.79
1.20	4.604	3.19	1.070	24.100	23.030	0.25	4.10	4.05	4.05
1.10	4.294	2.97	1.092	24.408	23.316	-1.05	3.69	4.31	4.34
1.00	4.010	2.73	1.114	24.712	23.599	-2.32	3.24	4.56	4.63
0.90	3.744	2.44	1.136	25.022	23.886	-3.60	2.76	4.80	4.93
0.80	3.516	2.14	1.157	25.308	24.152	-4.77	2.25	5.06	5.24
0.70	3.319	1.81	1.176	25.573	24.397	-5.77	1.70	5.27	5.53
0.60	3.153	1.45	1.194	25.811	24.618	-6.60	1.15	5.47	5.79
0.50	3.030	1.02	1.212	26.003	24.792	-7.13	0.61	5.63	6.04
0.40	2.952	0.49	1.228	26.135	24.907	-7.47	0.15	5.73	6.34
0.32	2.931	0.0	1.241	26.181	24.939	-7.78	-0.16	5.77	6.46
0.30	2.932	-0.13	1.245	26.183	24.937	-7.95	-0.24	5.77	6.45
0.28	2.937	-0.27	1.249	26.181	24.930	-8.20	...	5.77	6.42

最低温度 ($T_N = 1.1 \pm 0.06$ mK [5]) では、交換相互作用の結果スピンのオーダーして、固体 ^3He のエントロピーは液体 ^3He のエントロピーよりも小さくなる。それは融解曲線上では極大となって現れる。より詳しい理論的な研究は、文献[6] (文献[7]も参照) に記述されている。

^3He を結晶化したときには、 $T_N < T < T_{\text{min}}$ の温度範囲で 1 モルあたり $\Delta Q = T(S_s - S_l) \sim RT \ln 2$ の吸熱をする。したがって、これを低温の生成のために利用することができる[8, 9, 10, 11, 5, 12, 13, 14, 15]。

2 融解曲線近傍での ^3He の性質

式(1)から分かるように、 ^3He の断熱結晶化による冷却効果を計算するためには、融解曲線の勾配およびその近傍での液相と固相のエントロピー、モル体積を知る必要がある。これらの値とその微分 (体膨張率 $\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$ と圧縮率 $k = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$) は、より詳細な研究によって決定されているし[16, 17, 18, 2, 5, 19, 20, 21] (表 1 参照), また理論的なモデルによって計算されている[2, 5] (表 2 と表 3 参照)。表 3 中のデータは 0.1 K 以下の情報をまとめたものである。これらの値を、温度と圧力の級数で記述する実験式を次に示す[5]。これらの式の $T < 0.1$ K での誤差は、 $\Delta T \leq 1$ mK, $\Delta P \leq 0.01\%$ (± 300 Pa), $\Delta V \sim 0.5\%$, $\Delta \beta \sim 2 \times 10^{-4}$ K $^{-1}$, $\Delta k \sim 2\%$ である[2]。単位はそれぞれの係数に示されている。

表 2 融解曲線 ($T = 20 \sim 320$ mK) に沿って測定した ^3He の性質 [2]

T (mK)	P_{melt} (MPa)	$-dP/dT$ (kPa/K)	ΔV_{melt} (cm ³ /mol)	V_{liq} (cm ³ /mol)	V_{sol} (cm ³ /mol)	k_{liq} (10 ³ /Pa)	k_{sol} (10 ³ /Pa)
320	2.9314	0	1.242	26.181	24.939	5.76	6.46
300	2.9329	137	1.246	26.183	24.937	5.76	6.45
280	2.9371	279	1.250	26.181	24.930	5.76	6.42
260	2.9443	430	1.255	26.175	24.920	5.75	6.39
240	2.9544	593	1.260	26.164	24.904	5.73	6.35
220	2.9678	768	1.265	26.148	24.883	5.71	6.27
200	2.9850	960	1.271	26.128	24.857	5.68	6.19
180	3.0065	1168	1.276	26.101	24.825	5.65	6.11
160	3.0320	1402	1.281	26.068	24.787	5.62	6.03
140	3.0622	1647	1.287	26.029	24.742	5.58	5.95
120	3.0980	1923	1.291	25.983	24.692	5.53	5.87
100	3.1395	2225	1.296	25.930	24.634	5.48	5.81
80	3.1867	2560	1.300	25.867	24.567	5.43	5.72
60	3.2422	2938	1.304	25.796	24.492	5.37	5.64
40	3.3047	3359	1.307	25.714	24.407	5.29	5.55
20	3.3769	3835	1.309	25.621	24.312	5.21	5.45

表 3 融解曲線上での ^3He の性質 [5]

T (mK)	P (MPa)	$P - P_A$ (kPa)	dP/dT (MPa/K)	S_i/R	S_s/R	ΔV_{melt} (cm ³ /mol)	V_i (cm ³ /mol)	β_i (10 ³ /K)	k_i (10 ³ /Pa)
100	3.13127	-302.92	-2.168	0.3536	0.6929	1.301	25.926	-11.32	5.19
95	3.14229	-291.90	-2.252	0.3400	0.6929	1.302	25.911	-10.16	5.18
90	3.15375	-280.44	-2.338	0.3261	0.6929	1.303	25.896	-9.06	5.16
85	3.16564	-268.55	-2.426	0.3119	0.6929	1.305	25.880	-8.03	5.15
80	3.17799	-256.20	-2.517	0.2973	0.6928	1.306	25.864	-7.07	5.13
75	3.19079	-243.40	-2.610	0.2823	0.6928	1.307	25.847	-6.18	5.11
70	3.20407	-230.12	-2.706	0.2669	0.6928	1.308	25.829	-5.35	5.10
65	3.21784	-216.35	-2.804	0.2509	0.6927	1.309	25.811	-4.58	5.08
60	3.23212	-202.07	-2.907	0.2345	0.6926	1.310	25.792	-3.88	5.06
55	3.24691	-187.28	-3.012	0.2175	0.6926	1.311	25.773	-3.24	5.04
50	3.26224	-171.95	-3.121	0.2000	0.6925	1.311	25.753	-2.66	5.02
45	3.27813	-156.06	-3.232	0.1820	0.6923	1.312	25.733	-2.14	5.00
40	3.29458	-139.61	-3.347	0.1634	0.6921	1.312	25.711	-1.68	4.98
35	3.31161	-122.58	-3.465	0.1444	0.6918	1.313	25.690	-1.28	4.96
30	3.32923	-104.96	-3.585	0.1249	0.6913	1.313	25.667	-0.93	4.94
25	3.34746	-86.73	-3.706	0.1049	0.6906	1.313	25.644	-0.64	4.92
20	3.36629	-67.90	-3.825	0.0845	0.6892	1.314	25.620	-0.41	4.89
15	3.38571	-48.48	-3.938	0.0638	0.6864	1.314	25.596	-0.22	4.87
10	3.40564	-28.55	-4.022	0.0427	0.6786	1.314	25.571	-0.10	4.84
5	3.42569	-8.50	-3.933	0.0214	0.6432	1.314	25.547	-0.02	4.82
3	3.43331	-0.88	-3.614	0.0129	0.5842	1.314	25.537	0.00	4.81

* $P_A = 3.4342 \pm 0.0003$ MPa, $T_A = 2.75 \pm 0.11$ mK は固相と超流動 A 相と常流動相の三重点.

$$\beta_l = A_1 + A_2 T^2 + A_3 T^3; \quad A_1 = -0.1433 \text{ K}^{-2}, \quad A_2 = 0.7786 \text{ K}^{-3}, \quad A_3 = -1.324 \text{ K}^{-4}$$

$$k_l = B_0 + B_1 P; \quad B_0 = 9.172 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}, \quad B_1 = -1.27 \times 10^{-14} \text{ Pa}^{-2}$$

$$S_l / RT = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3; \quad C_0 = 4.308 \text{ K}^{-1}, \quad C_1 = -2.076 \text{ K}^{-2},$$

$$C_2 = -106.1 \text{ K}^{-3}, \quad C_3 = 496.8 \text{ K}^{-4}$$

$$S_s / R = \ln 2 + D_2 T^{-2} + D_3 T^{-3}; \quad D_2 = -1.65 \times 10^{-6} \text{ K}^2, \quad D_3 = 2.0 \times 10^{-9} \text{ K}^3$$

$$V_l = E_0 + E_1 P + E_2 P^2; \quad E_0 = 32.077 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \quad E_1 = -2.581 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{mol} \cdot \text{Pa})^{-1},$$

$$E_2 = 1.97 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 (\text{mol} \cdot \text{Pa}^2)^{-1}$$

$$V_l - V_s = \Delta V = F_0 + F_1 T + F_2 T^2; \quad F_0 = 1.314 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \quad F_1 = 0.040 \text{ cm}^3 (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1},$$

$$F_2 = -1.692 \text{ cm}^3 (\text{mol} \cdot \text{K}^2)^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta_s}{k_s} = -GT^2 \left(\frac{V_l}{V_0} \right)^{35.3}; \quad G = -8.07 \text{ Pa} \cdot \text{K}, \quad V_0 = 24.14 \text{ cm}^3$$

^3He の断熱結晶化による冷却効果は、次のように計算することができる[6]。図3に示すように、出発点 X から終着点 Y への移動は、融解曲線（上側の図）に沿って、エントロピー一定（ S - T 線図上で水平線）の条件で起こる。そのとき、（熱平衡状態であると仮定して） $nS_l(T_i) = n_s S_s(T) + (n - n_s) S_l(T)$ が成り立つ。ここで $n = n_l + n_s$ である。したがって、 $z(T) = [S_l(T_i) - S_l(T)] / [S_s(T) - S_l(T)]$ が成り立つ。ここで $z = n_s / n$ は固相の相対量、 T_i と T は出発温度と最終温度である。出発温度が低ければ低いほど、固化量を一定にする条件下では最終温度が低くなるし、最終温度を一定にする条件下では固化量が少なくて済む（図4参照）。

相間の熱平衡状態は、数分から数十分で達成される[8, 11, 13]。断熱結晶化の冷却パワーは、同じ ^3He の移動速度（ $10 \mu\text{mol/s}$ ）のときの希釈冷凍機のワンショット冷却パワーよりも大きい。

ポメラランチュク冷却はワンショットであるけども、低温を数日維持できる。最も難しい点は、機械的な仕事（チェンバーが圧縮されるときに生じる摩擦）の結果発生する熱を減少させなければならないことである。例えば、温度 8 mK で1%の機械的仕事が熱に変わると、ポメラランチュク法による冷却効果は、ゼロになってしまう。

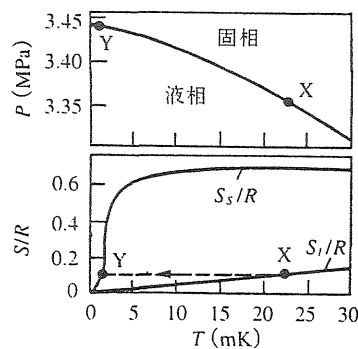


図3 ^3He の相図とエントロピー [6]

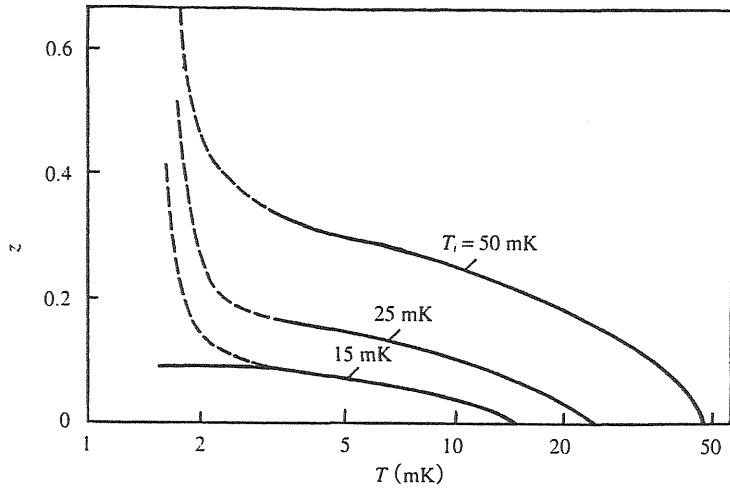


図 4 断熱結晶化過程における固体 ^3He の割合 z の変化 [6]

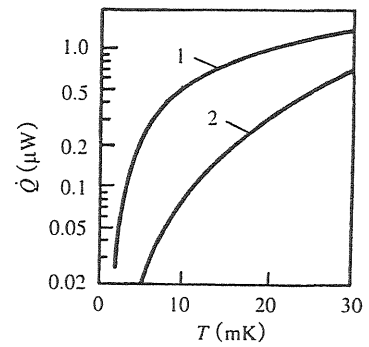


図 5 冷却パワーの温度依存性 [6]

1はポメラランチュク冷却, 2は希釈冷凍機をワンショットで運転したもの.

3 ポメラランチュクセルの構造

^3He の断熱結晶化による温度低下は, 系の熱容量, 熱流入, それに (当然ながら) セル中の ^3He の総量で決まる. 最も重要なのは, 圧縮の際にセルに注入されるヘリウムが持ち込む熱量ならびに機械的仕事 (動く部分の摩擦) による発熱, その他の熱を排除あるいは最少にしなければならないことである. 断熱結晶化の際に ^3He のパイプは詰まるので, ^4He で外からセルに圧力を加えることによって, セルの壁を動かして体積を機械的に減少させ, ^3He を連続的に圧縮することができる. この方法を用いたセルの構造は, おのずと決まってくる.

最初のポメラランチュク冷却実験では, $T_i = 50 \text{ mK}$ からスタートして $T = 18 \text{ mK}$ が得られた. ^3He の断熱結晶化は, 内側のチェンバーと外側のチェンバーの間の狭い隙間 (図 6 参照) で行なわれた. 隙間の圧力を増加させるのは, 内側のチェンバーに ^4He を圧力で注入し, 壁を変形させることで行なわれた. ^4He を媒体として圧力 $2.1 \sim 2.2 \text{ MPa}$ を印加したとき (すなわち ^4He はほとんど固体状態まで圧縮されたとき), 出発温度 50 mK と 24 mK に対して, それぞれ最低温度 2.8 mK と 2.1 mK が得られた [14].

^4He から ^3He への圧力の伝達が, 燐青銅製のベローによって行なわれるタイプの構造も作られている (図 7 参照) [15]. 希釈冷凍機で作られた温度 25 mK から出発し, ^3He の結晶化によって 5.3 mK が得られた. 温度は銅 NMR 温度計によって測定された. しかし, 銅試料は中を動く固体 ^3He との摩擦により加熱されるので, チェンバーの下の部分では ^3He の温度はもっと低い [15].

この構造をさらに改良したものが, 二つのベローを棒で連結したものである. 上側のセクションの圧力をゼロから 1 MPa に変化すると, 下側のセクション中の全ての ^3He を固体 (約 12 cm^3) にすることができる. ベローの溝にはまった ^3He が割れるときに発生する熱

は、この構造を採用することにより避けることができる。最低温度は 2 mK であった（予冷は希釈冷凍機でなされた）（図 8 参照）。

ダイアフラムタイプのチェンバー（図 9 参照）は、全て（99%）の ^3He を（ダイアフラム上の圧力を 1 MPa から 2 MPa まで変化させても、ほとんど発熱することなしに）固体にすることができる。出発温度 20 mK は希釈冷凍機で作られた。 ^3He の結晶化で得られた最終温度は約 1 mK であった。温度 20 mK と 200 mK の熱遮蔽板によって外部からの熱流入は最小にされた。温度 2 mK での熱流入は 2 nW であった。

このように、 ^3He の断熱結晶化により、1 ~ 20 mK に到達することができる。それは、希釈冷凍機温度から核断熱消磁温度までを、この方法でつなぐことができることを示している。

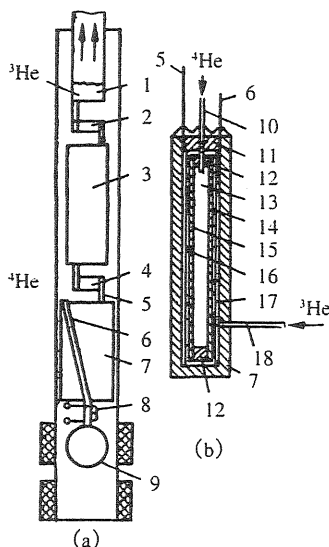


図 6 ポメランチュククライオスタットの模式

図 [8]

(a) 装置の全体図、(b) セルの部分。1 は ^3He バス、2 と 4 は錫熱スイッチ、3 は常磁性塩、5 と 6 は熱伝導体、7 は ^3He チェンバー、8 は抵抗温度計、9 は常磁性温度計、10 は ^4He ライン、11 はチェンバーのふた、12 はフレーム、13 は ^4He チェンバー、14 と 15 はステンレス製のダイアフラム、16 と 17 は熱緩和時間を短くするための銅箔、18 は ^3He ライン。

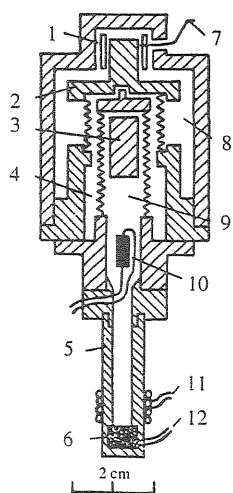


図 7 ポメランチュクセルの模式図 [15]

1 はキャパシタンス圧力計、2 は上部プレート、3 は ^3He 固体を排除するためのロッド、4 は中間 ^3He チェンバー、5 はエポキシ製 ^3He チェンバー、6 は銅 NMR 温度計試料、7 はキャパシタンスブリッジへつながる電線、8 は ^4He チェンバー、9 は内側の ^3He チェンバー、10 は抵抗温度計、11 は ^3He の NMR コイル、12 は銅 NMR 温度計のコイル。

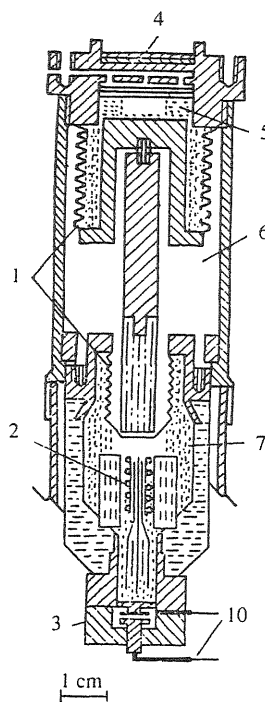


図 8 静水圧型ポメランチュクセルの模式図 [22]

1 は燐青銅製ベローズ、2 は ^{105}Pr NMR 温度計、3 はベリリウム銅製のキャパシタンス圧力計、4 は希釈冷凍機の混合器、5 は ^4He 、6 は真空、7 は ^3He 、8 はエポキシ、9 は金属、10 はキャパシタンスブリッジにつながる電線。

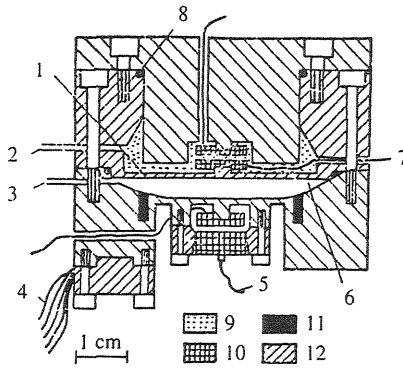


図 9 ダイアフラム型ポメランチュセルの模式図 [5]

1はダイアフラム, 2は ^3He ライン, 3は ^4He ライン, 4は混合器への銅熱伝導体, 5はキャパシタンス圧力計, 6は ^3He 試料, 7と8は金シール, 9は ^3He , 10はキャパシター電極, 11はベークライト, 12はペリリウム鋼.

参考文献

- [1] Pomeranchuk, I. Ya.: JETP (Russian) 20 (1950) 919-924.
- [2] Grilly E.R., Pressure-volume temperature relations in liquid and solid ^3He , J. Low Temp. Phys. 4 (1971) 615-635.
- [3] Ecel'son B.N., Grigor'ev V.N., Ivantsov V.G.: Nauka (Russian), 1973, p. 424.
- [4] Ecel'son B.N., Ivantsov V.N., Koval' V.A.: Svoistva jidkogo i tvyordgo geliya: Rastvor ^3He - ^4He : Spravochnik (Russian), Kiev: Nauk. dumka, 1982, p. 232.
- [5] Halperin W.P., Rasmussen F.B., Archie C.N. *et al.*: Properties of melting ^3He : specific heat, entropy, latent heat, temperature, J. Low Temp. Phys., 31 (1978) 617-698.
- [6] Lounasmaa O.V.: Experimental Principles and Methods below 1K (Academic Press, London and New York, 1974).
- [7] Betts D.S.: Pomeranchuk cooling by adiabatic solidification of helium-3, Contemporary Physics, 15 (1974) 227-247.
- [8] Anufriev Yu.D.: Pisma v JETP (Russian) 1 (1965 1-7.)
- [9] Alvesalo T.A., Anufriev Yu.D., Collan H.K. *et al.*: Evidence for superfluidity in the newly found phases of ^3He , Phys. Rev. Lett. 30 (1973) 962-965.
- [10] Brandt B. van den, Griffioen W., Frossati G. *et al.*, Liquid-solid phase transitions and compressional cooling in ^3He - ^4He mixtures at temperatures below 0.45 K, Physica B 114 (1982) 295-306.
- [11] Halperin W.P., Buhrman R.A., Webb W.W. *et al.*: Properties of ^3He on the melting curve, Proc. XIIIth Int. Conf. Low Temp. Phys. (LT13, 1972) S.1., Plenum Press, 1974, Vol.2, P. 139-142.

- [12] Johnson R.T., Wheatley J.C.: Compressional cooling of ^3He to milidegree temperatures, *J. Low Temp. Phys.* 2 (1970) 423-448.
- [13] Johnson R.T., Paulson D.N., Giffard R.P. et al.: Bulk nuclear polarization of solid ^3He , *J. Low Temp. Phys.* 10 (1973) 35-58.
- [14] Johnson R.T., Rosenbaum R., Symko O.G. et al: Adiabatic compressional cooling of ^3He , *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 449-451.
- [15] Sites J.R., Osheroff D.D., Richardson R.C. et al.: Nuclear magnetic susceptibility of solid ^3He cooled by compression from the liquid phase, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 836-838.
- [16] Abraham B.M., Osborne D.W.: Experimental determination of molar volume and derivation of expansion coefficient, entropy change on compression, compressibility, and first sound velocity for liquid ^3He from 35 to 1200 mK and from the saturation pressure to 24 atm, *J. Low Temp. Phys.* 14 (1974) 387-396.
- [17] Anderson A.C., Reese W., Wheatley J.C.: Specific heat, entropy, and expansion coefficient fo liquid helium three, *Phys. Rev.* 130 (1963) 495-501.
- [18] Anderson A.C., Reese W., Wheatley J.C.: Properties of ^3He at pressures greater than minimum in melting curve, *Phys. Rev.* 130 (1963) 1644-1653.
- [19] Johnson R.T., Symko O.G., Wheatley J.C.: Substantial nuclear ordering in solid ^3He , *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 1017-1020.
- [20] Panczyk M.F., Adams E.E.: Exchange energy in bcc ^3He , *Phys. Rev.* 187 (1969) 321-326.
- [21] Panczyk M.F., Adams E.D.: Exchange energy of solid ^3He obtained from pressure measurements, *Phys. Rev. A, Gen. Phys.* 1 (1970) 1356-1358.
- [22] Osheroff D.D., Richardson R.C., Lee D.M.: Evidence for a new phase of solid ^3He , *Phys. Rev. Lett.* 28 (1972) 885-888.