

# Basse temperature

P. Carelli  
Dipartimento di Scienze Fisiche e Chimiche  
Università dell'Aquila

## Sommario

Il freddo e la sua storia  
La termodinamica delle basse temperature  
I liquidi criogenici  
L'Idrogeno  
L'Elio 4  
L'Elio 3  
BT estreme  
Uso BT  
Tecnologie attuali

## La storia<sup>1</sup>

- 1794 Viene liquefatto SO<sub>2</sub> (Monge, Francia) (263 K)
- 1810 Macchina che produce ghiaccio (con vuoto, Leslie, Scozia)
- 1823 Viene liquefatta NH<sub>3</sub> (Faraday) (240 K)
- 1877 viene liquefatto O<sub>2</sub> (90 K) processo Linde
- 1885 viene liquefatto H<sub>2</sub> (23 K) piccole quantità.
- 1908 viene liquefatto He (Kamerlingh Onnes) (4 K)
- 1937 viene scoperto <sup>4</sup>He superfluido (Kapitsa) (2.2 K)
- 1964 refrigeratore a diluizione (~30 mK)
- 1972 <sup>3</sup>He superfluido 2.65 mK
- 1995 BEC: Bose Einstein Condensation (Cornel, Wieman) (170 nK)

<sup>1</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Timeline\\_of\\_low-temperature\\_technology](https://en.wikipedia.org/wiki/Timeline_of_low-temperature_technology)

## Termodinamica delle basse temperature

Processi endotermici più rari di quelli esotermici.

Calore ( $Q_1 > 0$ ) sottratto alla sorgente più fredda ( $T_1$ )

Energia ( $E > 0$ ) necessaria a fare il processo (non necessariamente lavoro) a temperatura ( $T_2$ )

$$COP = \frac{Q_1}{E} < \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Entropia del mezzo usato ha un ruolo centrale.

Nei passaggi di stato  $dm$ , calore latente  $\lambda$ , temperatura

transizione  $T_1$ ----->  $dS = \frac{dm\lambda}{T_1}$

Per raffreddare è necessario che  $S$  diminuisca

## Variabili termodinamiche

Definizione termodinamica  $S_B - S_A = \int_{A,rev}^B \frac{dQ}{T}$

Definizione statistica  $S = k_B \log \Omega$

Energia interna  $U$

Entalpia  $H=U+pV$  (contenuto in calore, usato in chimica e BT)

Energia di Gibbs  $G=U+pV-TS$

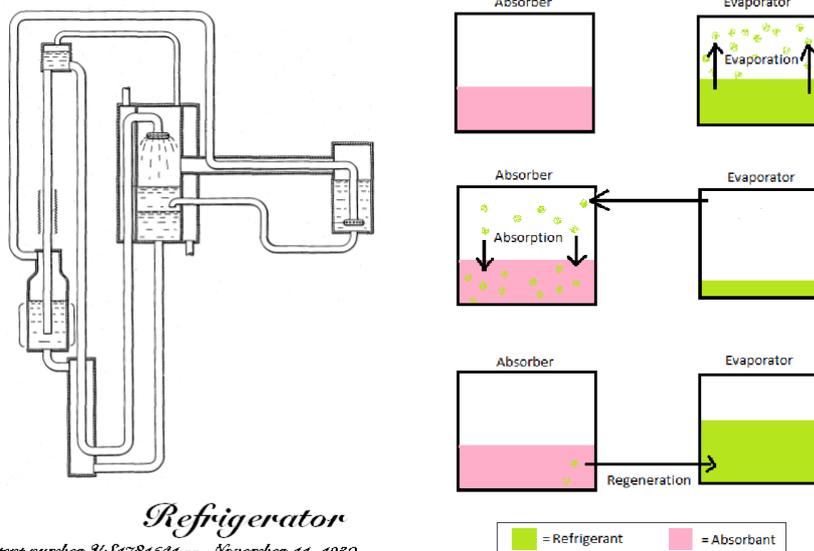
-> potenziale chimico  $\mu$

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$$

Formula di Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta v} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

## Frigoriferi ad assorbimento -5 °C (268 K)



### Refrigerator

Patent number US1781541 -- November 11, 1930

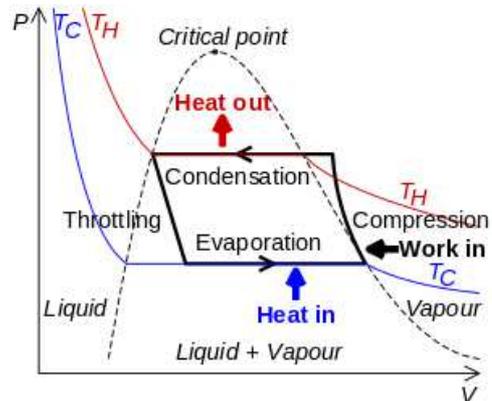
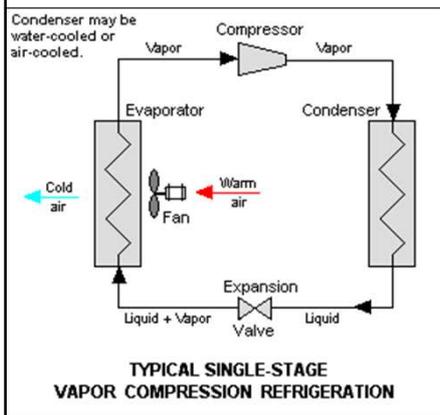
*Albert Einstein*  
*Leo Szilard*

- [en.wikipedia.org/wiki/Absorption\\_refrigerator](https://en.wikipedia.org/wiki/Absorption_refrigerator)
- [en.wikipedia.org/wiki/Einstein\\_refrigerator](https://en.wikipedia.org/wiki/Einstein_refrigerator)

## Frigoriferi ad assorbimento -5 °C

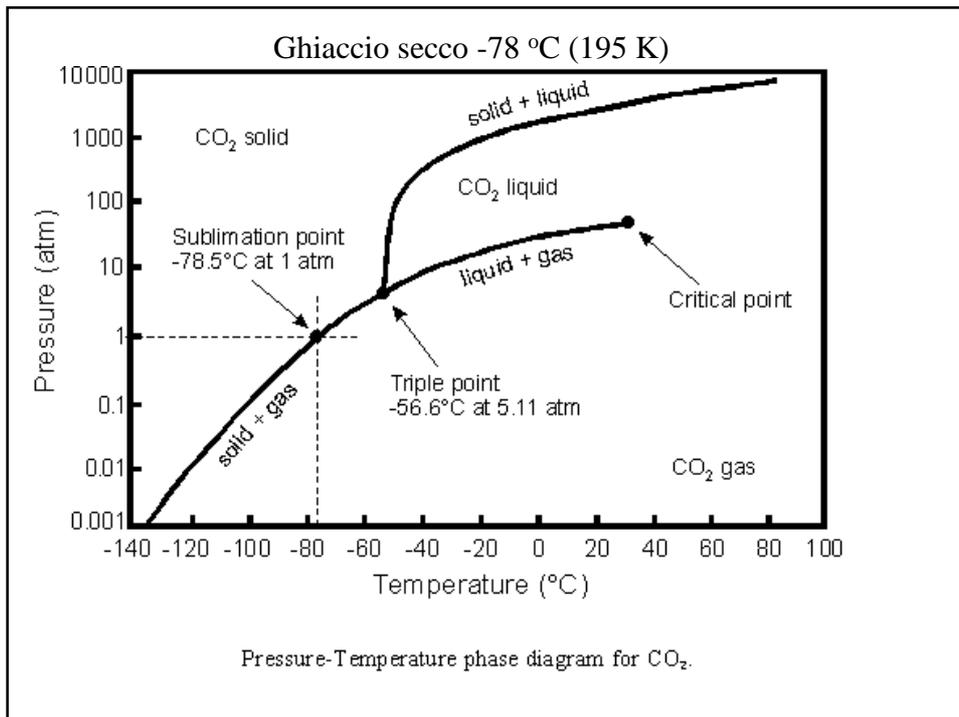
- I più diffusi fino agli anni '50
  - COP 1/5 dei frigoriferi a compressione
  - L'ammoniaca è molto tossica come anche gli altri gas usabili.
  - Non ha necessità di elettricità, funziona con il solo calore.
  - Processo simile ai criostati a diluizione (sotto 1K).
- esempio di falsa notizia :  
<http://www.greenreport.it/news/comunicazione/einstein-e-il-brevetto-dimenticato-torna-il-primo-frigorifero-ecologico-83-anni-dopo/>

## Frigoriferi con compressore -23 °C (250 K)



COP 50% ideale es.  $T_{max} = 310 \text{ K}$ ,  $T_{min} = 250 \text{ K}$ ,  $COP = 0.5 \cdot 4.2 = 2$  20 W (potenza elettrica media giorno)  $\rightarrow$  40 W (potenza refrigerante) : circa 6.5kg ghiaccio/giorno 250K

[https://en.wikipedia.org/wiki/Vapor-compression\\_refrigeration](https://en.wikipedia.org/wiki/Vapor-compression_refrigeration)



### CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub> 77K (63 K solido) Effetto Joule-Thompson

Entalpia

$$H=U+pV$$

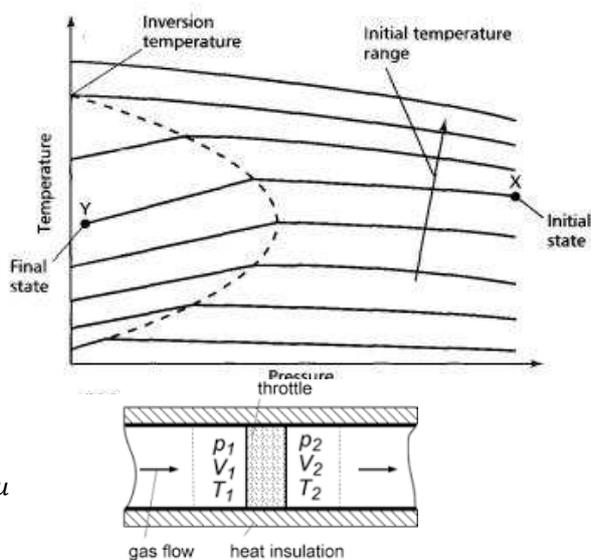
Gas perfetti  $H(T)$

Gas reali  $H(T,P)$

	$T_c$ (K)	$T_i$ (K)	$T_i$ (K)
CH <sub>4</sub>	191	112	940
O <sub>2</sub>	155	90.2	764
Ar	151	87.3	743
N <sub>2</sub>	126	77	621

$$\mu = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_H$$

La temperatura di inversione è quella per cui  $\mu$  diventa positivo



## Gas e liquidi molto comuni

$CH_4$  viene trasportato su navi in tale forma  $\rho_L \sim \rho_g/1000$ , gassificato e poi gasdotti

Dalla distillazione frazionata dell'aria:

- $O_2$  gas prezioso in medicina, altiforni (lasciato in forma liquida fino all'utilizzo)
- Ar gas tecnico in bombole, gas inerte, saldatura, microelettronica...
- Sottoprodotto  $N_2$  liquido criogenico, crioterapia in dermatologia, per conservare le cellule, per congelamento rapido, gas spegni incendi, nell'industria alimentare (immagazzinamento e trasporto), congelare acqua in tubi e anche vene sotterranee, conservazione di cadaveri, per unire parti meccaniche con piccole differenze di lavorazione, per CCD in astronomia, trappole per vapori di olio in vuoto, spettroscopia nel medio infrarosso, computer veloci

<https://en.wikipedia.org/wiki/Argon>, [Liquid\\_oxygen](https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_oxygen), [Liquid\\_Nitrogen](https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_Nitrogen)

## Orto e para idrogeno 20K (14 K solido)

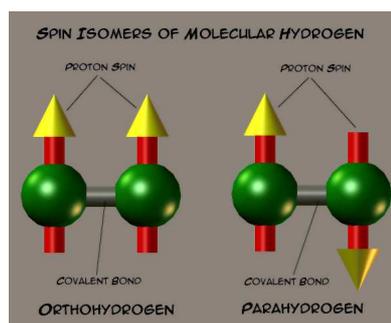
Orto-idrogeno spin nucleari allineati (più probabile a T ambiente, stato di tripletto 75%, numero quantico rotazionale 1)

Paraidrogeno spin nucleari antiparalleli (stato di singoletto, più stabile a bassa T, numero quantico rotazionale 0)

1091 J/mole Orto a Para (calore latente 900 J/mole), 0.011 eV, T=175 K.

$T_c=33$  K,  $T_f=205$  K (necessita di un primo stadio)

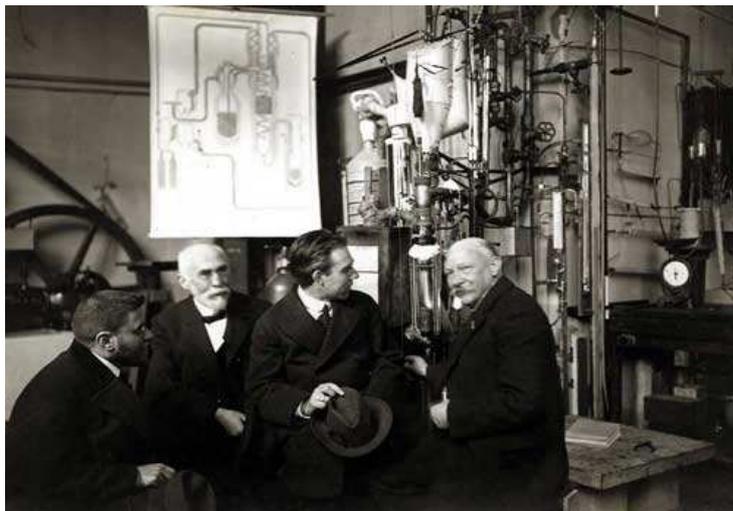
[https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\\_safety](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_safety)



•Nobel in Physics 1932 a **Werner Heisenberg** "for the creation of quantum mechanics, the application of which has, inter alia, led to the discovery of the allotropic forms of hydrogen"

## L'elio

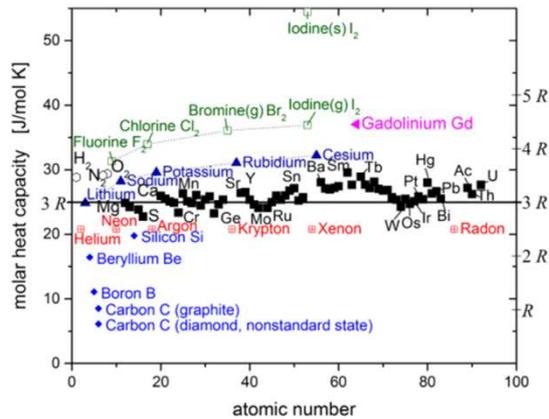
- L'elio ( ${}^4\text{He}$ ) è stato prima scoperto (1868 sul sole) e dopo sulla terra (Vesuvio 1882) e si credeva all'inizio molto raro.
- Nell'Universo è il II elemento + diffuso
- Per liquefare l'elio (anche  $\text{H}_2$  e  $\text{Ne}$ ) è necessario un sistema multistadio.
- Qualsiasi materiale è solido a 0 K a bassa pressione, tranne l'elio che diventa solido solo a 25 Atmosfere a causa della *energia di punto 0*.
- Elio è liquido a 4.2 K e pressione atmosferica.
- Facendo il vuoto su He 0.8 K
- Esiste un isotopo stabile ma raro  ${}^3\text{He}$  dal decadimento del  ${}^3\text{H}$  (usato nella bomba H) 0.0002% sul totale naturale
- Le particelle  $\alpha$  sono nuclei di  ${}^4\text{He}$
- Viene liquefatto per la prima volta nel 1908 da Kamerlingh Onnes (scoprendo la superconduttività del Hg) 1913 premio Nobel
- Calore latente ebollizione 2.6 kJ/L (Acqua 2272 kJ/L,  $\text{O}_2$  243 kJ/L)
- Prezzo  ${}^4\text{He}$  1999 1.76\$/m<sup>3</sup> 2005 2.85\$/m<sup>3</sup> 2011 5.7\$/m<sup>3</sup>
- [https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid\\_helium](https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_helium)



Ehrenfest, Lorentz, Bohr, Kamerlingh Onnes 1919

## Il calore specifico dei solidi

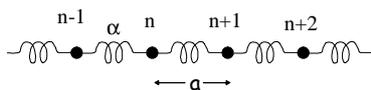
La legge di Dulong-Petit (sperimentale, classica) (1819)



*Il calore specifico molare di tutti i solidi è  $3R$*

E' una legge facilmente verificabile a temperatura ambiente (25 °C), anche i liquidi e i gas la rispettano quasi (differenza tra gas monoatomici e biatomici)

## Spiegazione classica



Modello unidimensionale di un solido: a costante di richiamo elastica, m massa,  $x_n = na + u_n$

$$F_n = \alpha(x_{n+1} - x_n) - \alpha(x_n - x_{n-1}) = -\alpha(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})$$

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\alpha(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) \longrightarrow u_n(t) = A e^{i(kna - \omega t)}$$

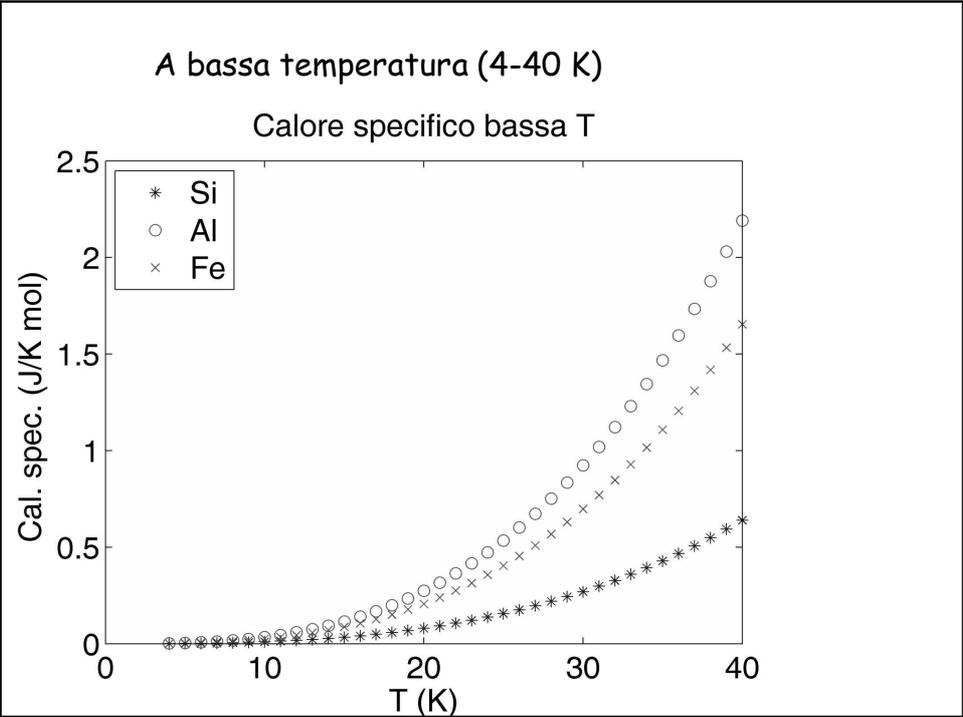
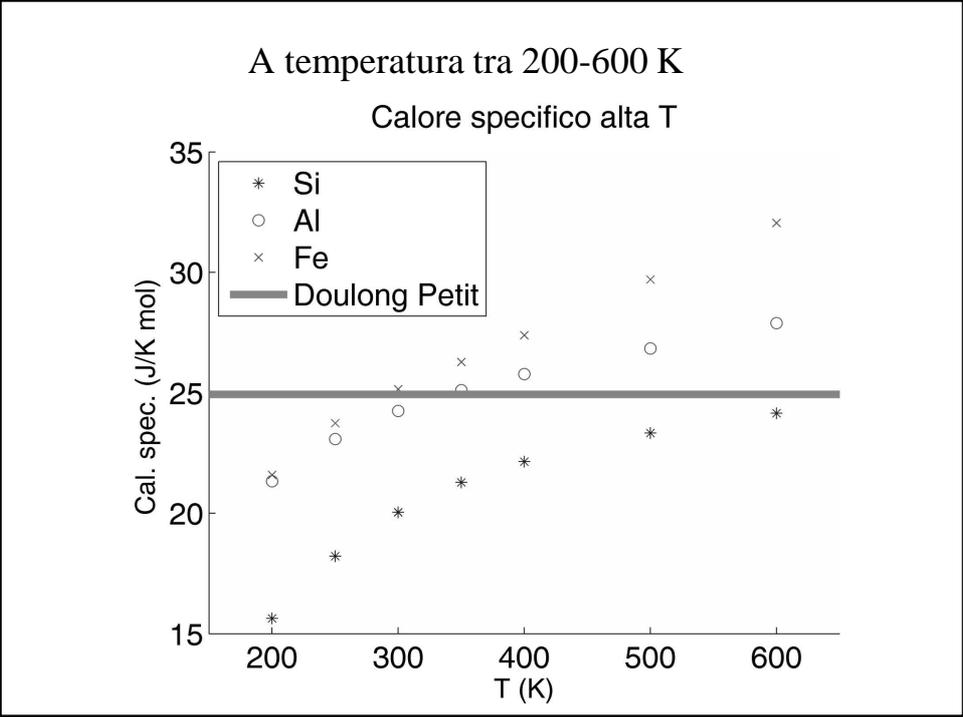
Soluzione  $3N_A$  modi normali

$$-m \omega^2 = \alpha \left( \frac{u_{n+1}}{u_n} - 2 + \frac{u_{n-1}}{u_n} \right) \longrightarrow \omega^2 = 4 \frac{\alpha}{m} \sin^2 \left( \frac{k\alpha}{2} \right)$$

Equipartizione dell'energia  $U = k_B T 3N_A = 3RT$

$$c_m = \frac{dU}{dT} = 3R$$

[https://en.wikipedia.org/wiki/Dulong%E2%80%93Petit\\_law](https://en.wikipedia.org/wiki/Dulong%E2%80%93Petit_law)



## Modello di Debye

Nel 1912 Debye corregge il modello del 1907 di Einstein (che non considerava i modi normali): modello basato sulla spiegazione della radiazione di corpo nero

$$U = \frac{9N_A h^4}{k_B^3 T_D^3} \int_0^{\nu_D} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \right) \nu^3 d\nu \quad \text{con } h\nu_D = k_B T$$

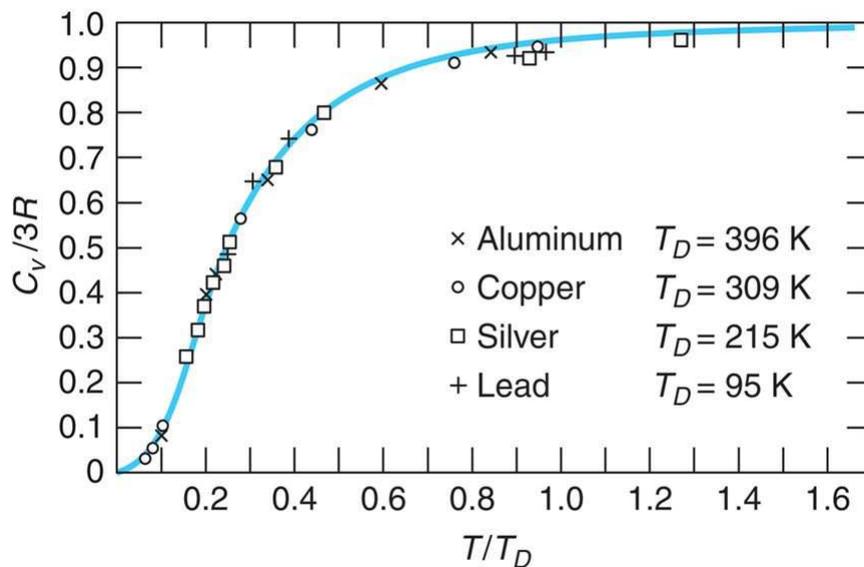
$$c_m = \frac{dU}{dT} = 3N_A k_B \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^2}$$

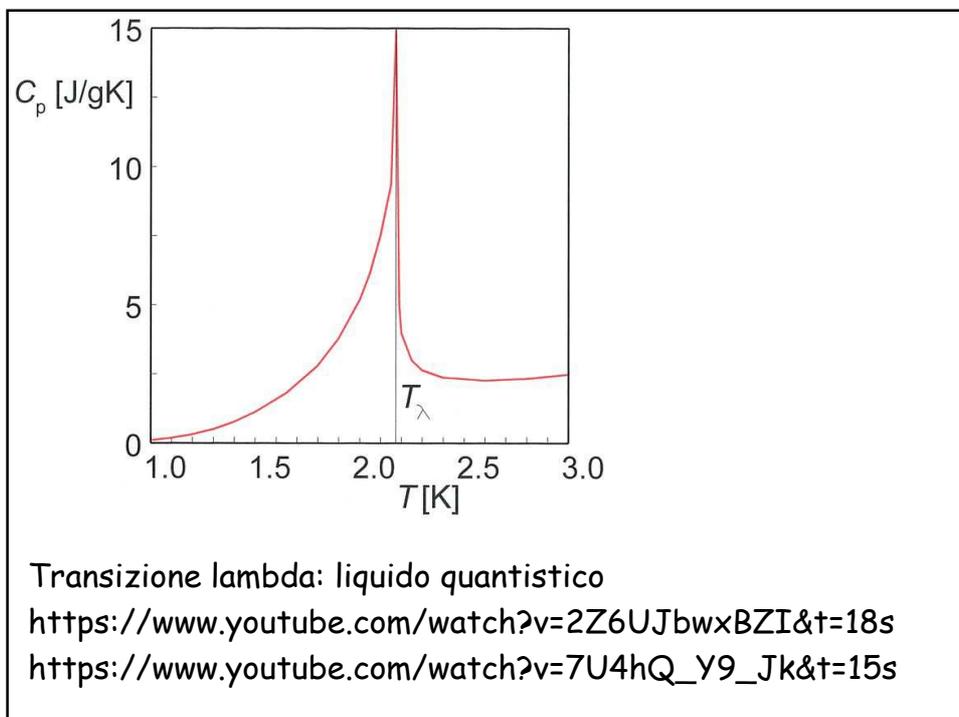
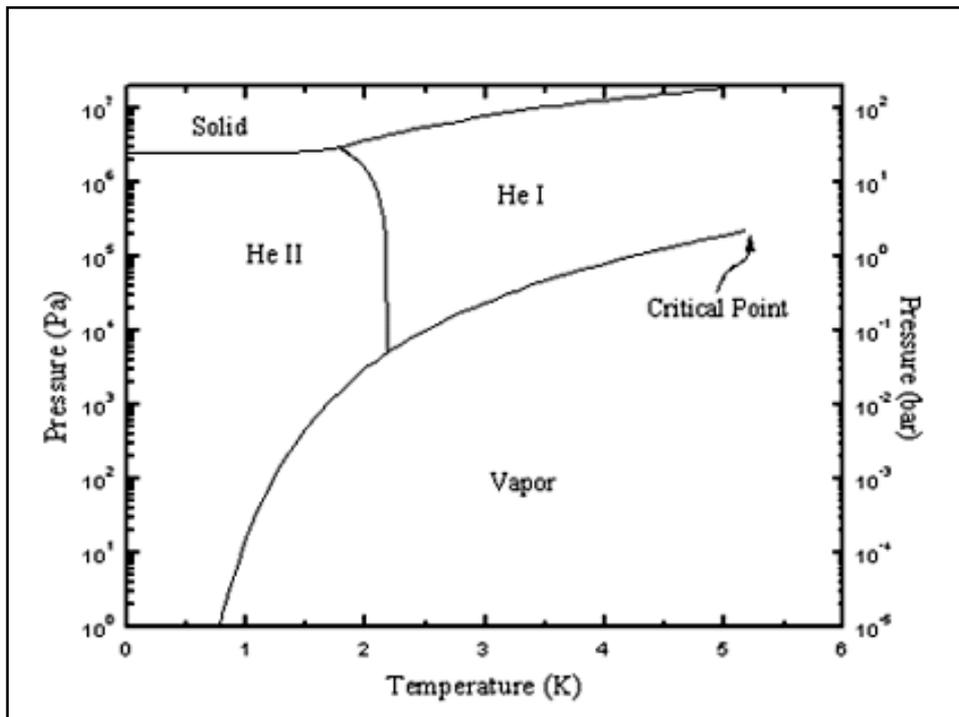
$$T \ll T_D \rightarrow c_m \sim \frac{12\pi^4}{5} R \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \quad T \gg T_D \rightarrow c_m \sim 3R$$

Ogni solido ha una temperatura caratteristica chiamata temperatura di Debye (Si  $T_D=645$  K, Al  $T_D=396$  K, Fe  $T_D=470$  K, Pb= 95 K,  $^4\text{He}=26$  K).

[https://en.wikipedia.org/wiki/Plancks\\_law](https://en.wikipedia.org/wiki/Plancks_law)  $B(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$

## Debye Model of Heat Capacity of Solids





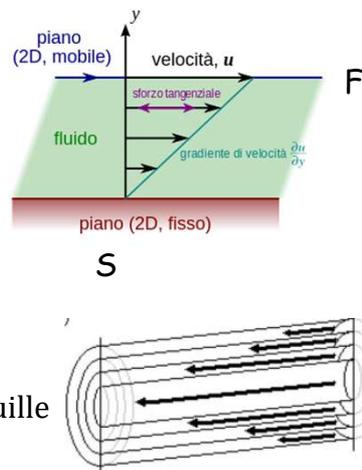
## Viscosità

$$\eta = \frac{F \partial y}{S \partial u}$$

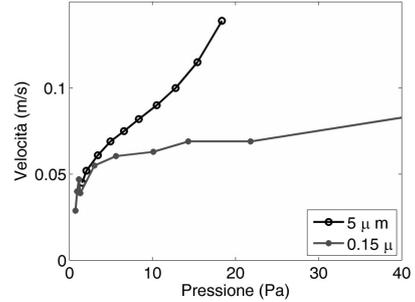
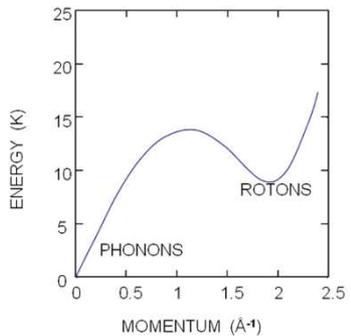
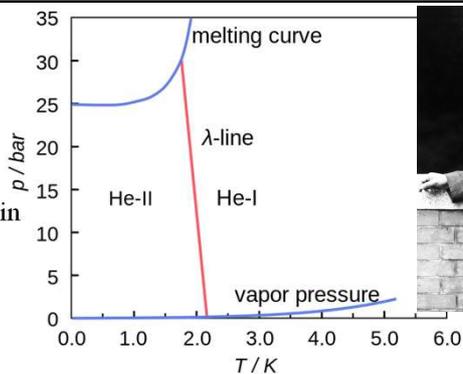
Sostanza	Viscosità
Miele	10 Pa s
Acqua (20 °C)	1 mPa s
H <sub>2</sub> (273 K, gas)	8.8 μPa s
<sup>4</sup> He (4.2 K liquido)	3.6 μPa s

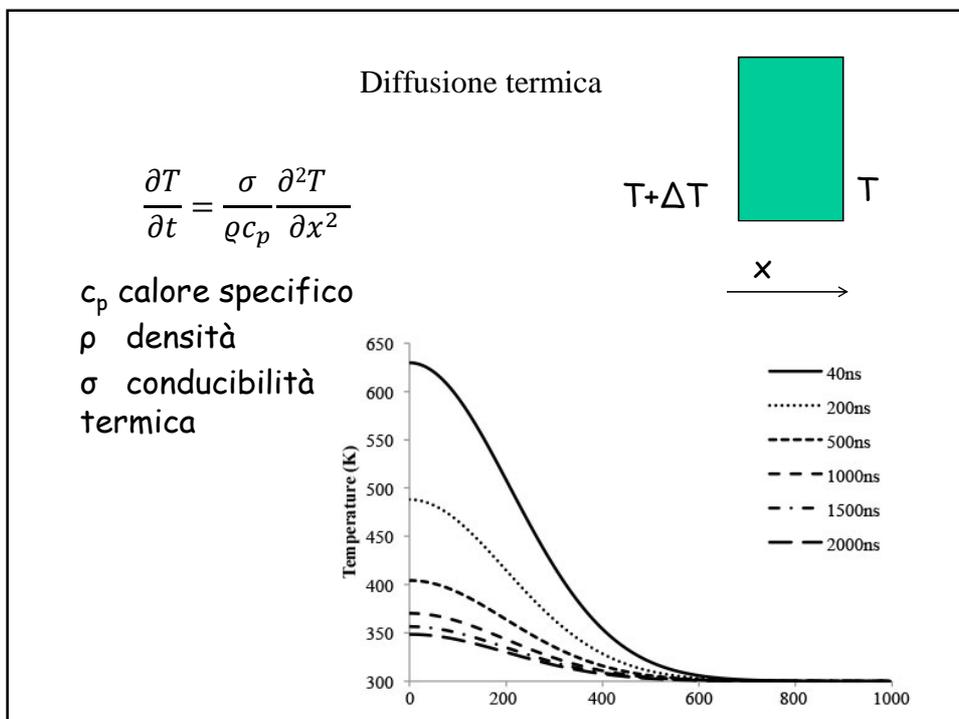
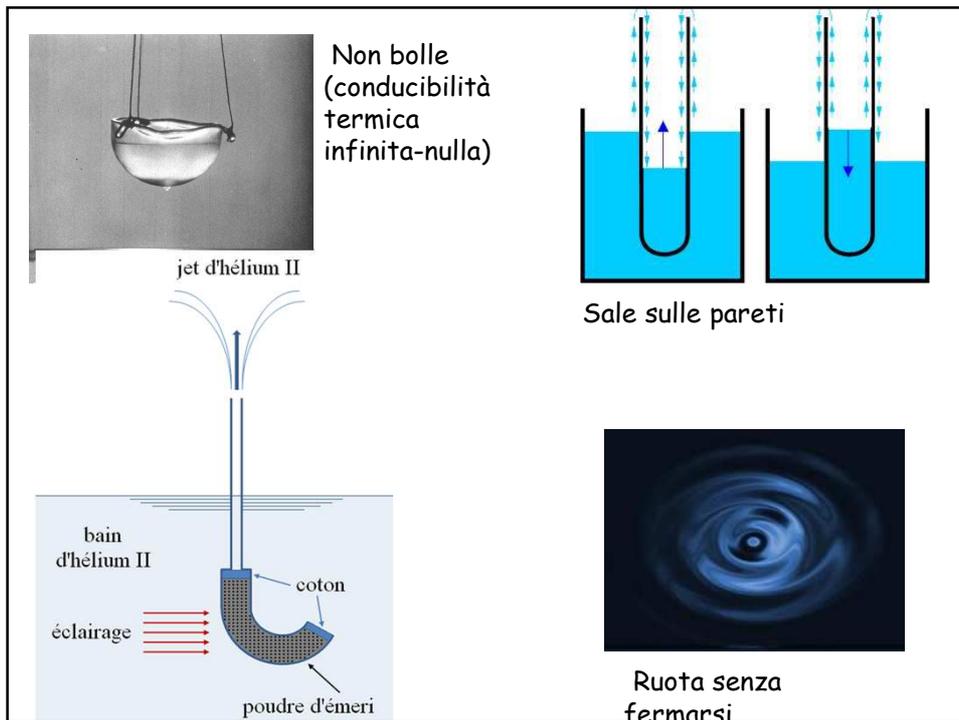
$$\Delta P = \frac{32\eta Lv}{d^2}$$

legge di Poiseuille



Bose 1924 -> Einstein  
 1938 Kapitza, Allen:  
 Viscosità nulla 2.17 K ->  
 Superfluido Nobel 1978  
 Tizsa (London) teoria  
 manifestazione Bose-Einstein  
 condensazione  
 Landau quasi particelle:  
 relazione di dispersione





## Elio-4

Fluido ideale di particelle massive con spin intero: bosoni ma solo il 10% va nello stato fondamentale: liquido interagente

Al di sotto di una temperatura condensano negli stati di energia + bassi

Modello due fluidi

$$\rho = \rho_n + \rho_s$$

Viscosità nulla ma anche finita ( se interviene  $\rho_n$  )

Primo suono

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = \frac{1}{v_{suono}^2} \nabla^2 \rho$$

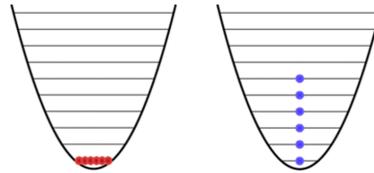
Secondo suono :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \frac{TS^2 \rho_s}{C \rho_n} \nabla^2 T$$

Entropia superfluido 0

Due fluidi non separabili.

$$T \rightarrow 0 \quad \rho = \rho_s \quad T \rightarrow \lambda \quad \rho = \rho_n$$



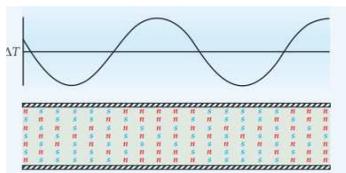
PHYSICAL REVIEW

VOLUME 71, NUMBER 9

MAY 1, 1947

### Second Sound in Liquid Helium II

C. T. LANE, HENRY A. FAIRBANK, AND WILLIAM M. FAIRBANK

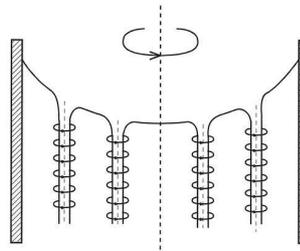
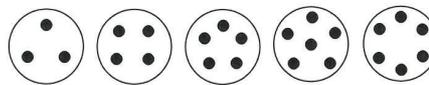


Quantizzazione del momento  
angolare dei vortici

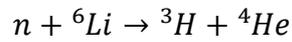
$$Nh = M_4 \oint \vec{v} \cdot \vec{dl}$$

Rayfield, Reif, Phys.Rev. 136,  
1194 (1964)

V P Peshkov J. Phys. (USSR)  
10, 951 (1946)



## Elio 3



${}^3\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + e + \nu$  vita media 12.3 anni

Nel 1952 prima bomba H, nel 1965 inizia l'era dell'  ${}^3\text{He}$

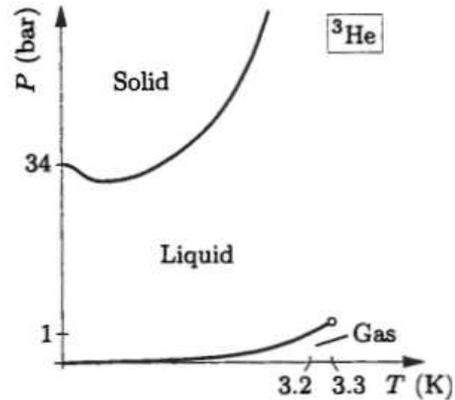
1933-1965 Smagnetizzazione adiabatica  $\rightarrow$  10 mK

${}^4\text{He}$  4.2 K  $\rightarrow$  0.7 K

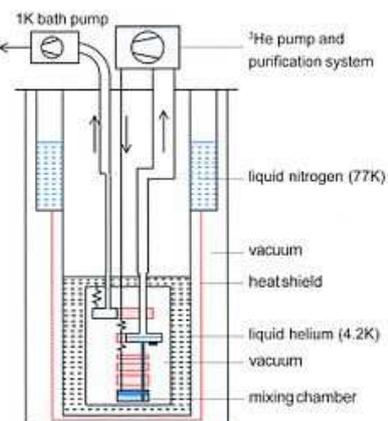
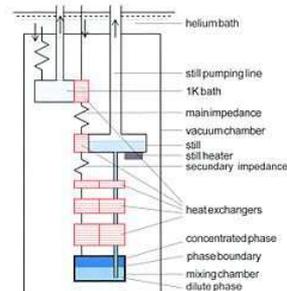
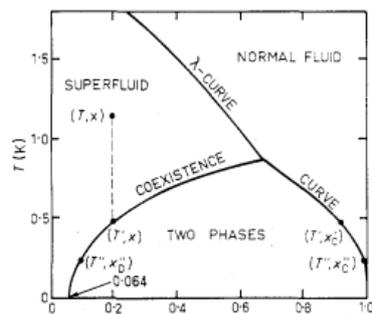
${}^3\text{He}$  3.2K  $\rightarrow$  0.3 K

No  $\lambda$  punto

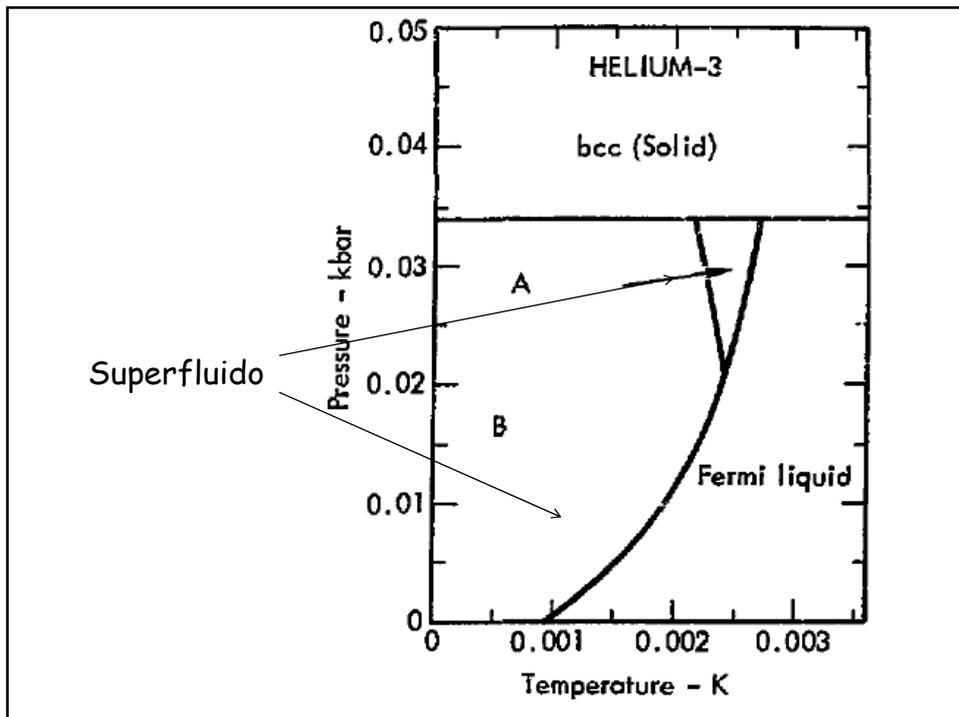
Tipicamente un gas/liquido di fermioni  
prezzo  ${}^3\text{He}$  nel 1974 150 \$/L, nel 2009 100 \$/L, nel 2010 2150\$/L



## Refrigerazione a diluizione He-3 He-4



0.7 K-10 mK in modo ciclico pochi  $\mu\text{W}$   
Strumenti commerciali: attualmente a ciclo chiuso da 300 K  
[https://it.wikipedia.org/wiki/Refrigeratore\\_a\\_diluizione](https://it.wikipedia.org/wiki/Refrigeratore_a_diluizione)



**Formula di Clapeyron**

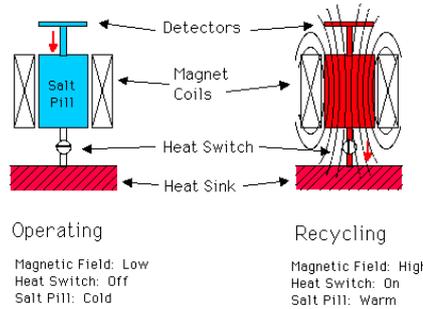
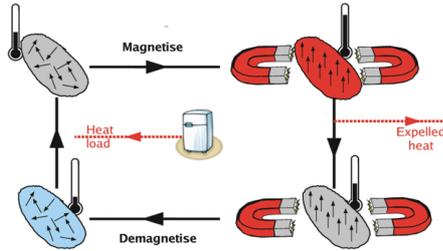
$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_l - s_s}{v_l - v_s}$$

### Effetto Pomeranchuk 2mK

[https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1996/richardson-lecture.pdf](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1996/richardson-lecture.pdf)

### Smagnetizzazione adiabatica (momento magnetico elettronico)

Magnetic cooling cycle  
Using conventional magnetic refrigerants



Sali paramagnetici  
Campi elevati 1-2 T  
2 mK (CMN)  
100 nW (potenza refrigerante)  
Non ciclica, poche ore

$$\mu_B B \gg k_B T_m \quad \mu_B = 9.3 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

Usata tra il 1934 e 1980  
sostituita  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$

### Smagnetizzazione adiabatica (momento magnetico nucleare)

< 1 mK

Campi estremamente intensi

$$\mu_N g I \gg k_B T_m / B \quad \mu_N = 5 \cdot 10^{-27} \text{ J/T, } g \text{ fattore giromagnetico, } I \text{ momento angolare nucleare}$$

$$S = R \log(2I + 1) - a \frac{B^2}{T^2}$$

Nuclei con momento magnetico: Cu, PrNi<sub>5</sub>

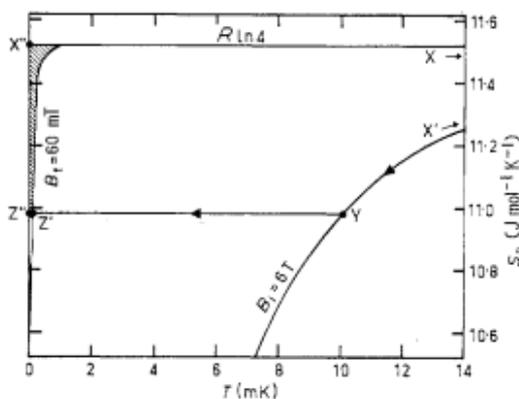
Es: 600  $\mu\text{K}$  5 nW 24 h

Preraffreddato a 20 mK

Misura di temperatura con corrente di rumore

New Journal of Physics 15, 113034 (2013).

48  $\mu\text{K}$  (T elettronici)



## Stato solido e Basse Temperature

Costanti elastiche dei solidi 300-1K  
Proprietà ottiche dei cristalli 300-50K  
Conducibilità termica cristalli e vetri 4-400 K  
Effetto imperfezioni sulla resistività termica 2-25K  
Capacità termica del gas di elettroni 50mK-1K  
Resistività elettrica 10-300 K  
Conducibilità termica conduttori 4-300 K  
Fisica dei semiconduttori, livelli, proprietà di trasporto 4-300  
Paramagnetismo, ferromagnetismo 1-300 K  
Susceptività magnetica 0.001-300K  
.....

## Basse temperature

Tra gli anni '50 e '60 gli esperimenti con fasci di particelle si facevano su target tenuti a temperature criogeniche, quindi tutte i grandi laboratori avevano grandi facility per liquefare l'Elio, recuperarlo.



- 1985 Spacelab-2 bolometri in elio superfluido

Antenna gravitazionale  
risonante 0.1 K  
NAUTILUS  
2300 kg, l=3 m, d=60 cm

[www.roma1.infn.it/rog/nautilus/](http://www.roma1.infn.it/rog/nautilus/)

### Gravity Probe-B

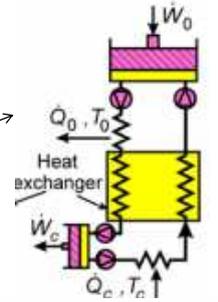
Lanciato nel 2004  
Misura della  
curvatura spazio  
tempo dovuta alla  
gravità terrestre  
2.3 K, 2400 He  
(superfluido), 16  
mesi

<https://einstein.stanford.edu/>

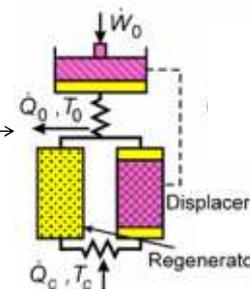
### Cryocooler 80-90K

Sistemi a circuito chiuso cicli possibili

- Joule-Thompson (miscele di gas) 80-90 K (rivelatori gamma) #1000, basso costo
- Brayton (2 isobare+2 adiabatiche) nella espansione adiabatica lavoro a spese del calore assorbito, es Hubble 7.1 W a 70 K (315 W ingresso) con Neon.



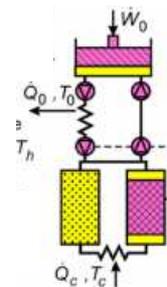
- Stirling (2 isocore, 2 isoterme) molto usati rivelatori IR (visione notturna), filtri a microne a 80 K, 1 W #140000 COP alto, anche 60 Hz



Radebaugh J. Phys 21, 164219, 2009

### Cryocooler 4-50K

- Gifford-McMahon (simile a Stirling ma con valvole), 1 Hz, diffusi da 30 anni criopompe #20000/anno (15 K) -> 4 K (terre rare), displacer, MRI (vibrazione)



- Pulse tube non ci sono parti in movimento a bassa temperatura, raggiungono 4 K, meno vibrazioni, riconsensatori per elio.

