

*О.Г. Дрючко, к. х. н., доцент,
А.В. Трет'як, к. т. н.,
О.І. Лактіонов, к. т. н.,
Т.Ю. Мірошниченко, студент гр.501 ТТ
Національний університет*

«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

ОДЕРЖАННЯ НАДНИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР МЕТОДОМ АДІАБАТИЧНОГО РОЗМАГНІЧУВАННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ НІТРАТІВ ЛАНТАНОЇДІВ

Прогрес у розвитку фізики низьких температур тісно пов'язаний із удосконаленням техніки глибокого охолодження. Освоєння звичайних гелієвих температур призвело до відкриття надпровідності та ефекту Джозефсона в металах, надплинності рідкого гелію, сприяло становленню низки нових концепцій у фізиці в загалі. Використання рефрижераторів розчинення забезпечило можливість ефективного використання техніки адіабатичного розмагнічування ядерних спинів та отримання температур близько 1 мК. В даний час розпочато освоєння мікрокельвінового діапазону температур.

Ентропія парамагнітних солей, що використовуються для адіабатичного розмагнічування, визначається, зазвичай, магнітними іонами рідкісноземельних елементів, які знаходяться в решітці солі. Парамагнетизм цих іонів зумовлений магнітним моментом електронів на незаповнених 4f оболонках.

При стартовій температурі T_i без зовнішнього магнітного поля парамагнітні іони солі повинні бути достатньо віддалені один від одного так, щоб енергія їх взаємодії була мала в порівнянні з тепловою енергією. Магнітний момент системи $M = 0$. Якщо прикладено зовнішнє поле B_i , яке створює переважну орієнтацію магнітних моментів, то ентропію спинові системи можна суттєво зменшити, при цьому виділяється теплота намагніченості. Якщо при адіабатичному розмагнічуванні магнітне поле зменшується до деякого значення B_f , то температура солі знижується до T_f , а ентропія залишається постійною. Для розрахунку ΔQ необхідно знати ентропійну діаграму солі, дані про яку можна отримати за допомогою калориметричних вимірювань.

Взаємодія у кристалі солі може мати різне походження. Чим слабша взаємодія, тим нижче характеристична температура солі і тим нижчу температуру можна отримати.

Температура магнітного упорядкування церій-магнієвого нітрату (ЦМН) нижча, чим у багатьох інших парамагнітних солей, і складає 1,6 мК; енергія взаємодії іонів церію відповідає $B_{вз.} \sim 4,2$ мТ. Величину $B_{вз.}$ можна зменшити, якщо у решітці солі замінити частину магнітних іонів церію немагнітними іонами лантану. При цьому повинна помітно

знизитись температура, що досягається при розмагнічуванні. Також при розведенні ЦМН зменшиться теплоємність і холодопродуктивність солі. Таку систему практично застосовують також як магнітний термометр для вимірювання температури нижче 1 мК. Слід зауважити, проблеми зменшення швидкості встановлення теплової рівноваги настільки великі, що надійний вимір температури в міліградусному діапазоні вважається не менш складним, ніж досягнення цих температур.

Авторами роботи наводяться результати дослідження умов утворення, структури, теплотехнічних і парамагнітних властивостей магнієвих координаційних нітратів лантаноїдів церієвої підгрупи. Вивчаються можливості їх використання як холодагентів для одержання наднизьких температур методом адіабатичного розмагнічування та як термометрів у цьому температурному діапазоні. Розглядаються можливості модифікування магнітних властивостей солей частковим заміщенням представників із природного ряду Ln; особливості конструкції і методики охолодження.

Для з'ясування можливості одержання альтернативних цільових парамагнітних холодагентів фізико-хімічними методами проведено системне вивчення природи й закономірностей хімічної взаємодії структурних компонентів, гетерогенних рівноваг (25 – 100 °C) у водно-сольових системах нітратів лантаноїдів, ітрію і елементів ІІА групи періодичної системи. Виявлено, що конкуруючі процеси заміщення молекул H₂O на NO₃⁻-групи у найближчому оточенні Ln³⁺ створюють умови для утворення аніонних координаційних сполук Ln³⁺. Простежуються відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, а також серед „легких” лантаноїдів. Виявлені низки особливостей і закономірностей, з'ясовані впливаючі фактори.

Дані про характер взаємодії у досліджуваних системах нітратів свідчать про те, що лише в магнієвих системах елементи церієвої підгрупи в інтервалі досліджуваних температур утворюються конгруентно розчинні [Mg(H₂O)₆]₃[Ln(NO₃)₆]₂·6H₂O. В інших – нові тверді фази не утворюються (системи евтонічного типу).

При утворенні нітратних комплексів значною мірою виконуються вимоги симетрії і планарний малий розмірами ліганд NO₃⁻ є „зручним” для утворення високосиметричного оточення іонів Ln³⁺. Основу структури сполук складають рідкісноземельні координаційні поліедри, що так чи інакше зв'язані у просторі. Вода відіграє важливу роль, координаційно насичуючи іони-комплексоутворювачі і забезпечуючи додаткові контакти між комплексами у структурі за рахунок водневих зв'язків. Для іонів Ln³⁺-комплексоутворювачів встановлена схильність утворювати обмежену кількість видів координаційних поліедрів, три типи координації NO₃⁻-лігандів. Координаційні числа Ln³⁺ церієвої підгрупи у магнієвих сполуках – дванадцять.