

氮的液化与氮制冷*

林熙[†]

(北京大学量子材料科学中心 北京 100871)

2025-04-18收到

[†] email: xilin@pku.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20250611

CSTR: 32040.14.wl20250611

最后一种气体元素氮的成功液化不仅埋葬了“永久气体”这个概念，还引起人类在制冷手段上的突破。从获得液氮开始，人类很快突破了自然界提供的低温极限，在实验室中构建了全新的物理世界，并且获得了更多的逼近零温极限的手段。

1 昂内斯的突破

虽然1868年的光谱分析指出了氮的存在，但是人们一直等到19世纪90年代才获得氮，因此1898年的氮液化没有结束对永久气体的探索。当时的科研人员逐渐知道最后一种待液化的元素已经出现了，包括奥尔谢夫斯基和杜瓦在内的一批将“永久气体”液化的先行者都尝试过液化氮，均未成功。杜瓦是这些尝试者中不相信氮无法液化的代表，他预言过氮的沸点在5 K附近。

1908年，昂内斯实现了氮的液化，这个历史性时刻深远地影响了直到今日的科学探索。氮的液化并不是一次幸运尝试后的收获，而是超过20年有针对性的努力后的成果。1882年，昂内斯在莱顿大学建立实验室，追求获得更低的温度。昂内斯重视技术准备和预冷环境，1894年，他已建成4个用于液化空气的制冷设备，这些设备的液化能力之强大，以至于满足了莱顿大学低温实验室之后约30年的液化空气

需求。1906年，他就能以4 L/h的速度获得液氮，这么快的氮液化速度在当时是没有先例的。昂内斯利用液氮获得前级预冷环境，并通过氮加压后的蒸发获得更低的温度，最终将从矿物中提前收集的氮气液化。有人预测当时他获得1 L氮气的成本约100美元，这个价格远高于现在获得1 L液氮的价格，而且百年前的货币购买能力也不是现在的货币购买能力。1908年7月10日，昂内斯获得了约100 cm³的液氮，有故事说他在这次实验中用完最后一份制冷用的液氮后才开始发现液氮的迹象。根据实验结果，他判断液氮的沸点在4 K附近，临界温度约5 K，临界压强不高于3 atm，液氮的密度约为液氢密度的2倍。

昂内斯在获得液氮后继续对氮减压降温，但没有发现液氮固化的迹象。据其他人估计，他当时获得的液氮温度约为2 K。一直到1926年，人们才通过对液氮加压获得固体氮。如果没有足够高的压强，那么氮在零温极限下不会固化，因此液氮也被称为永久液体。量子力学中的零点能随着原子间距的减小而增大，所以密堆积的固体不一定比液体的能量更低，而零点能随着原子质量的减小而增大，所以轻元素氮的量子效应更加明显。

2 宝贵的传统：技术分享

昂内斯非常愿意分享技术，欢迎世界各国的访问者去他那里参观和学习，还创办了一份用于低温技

术交流的学术期刊 *Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden*。在20世纪早期，该期刊为许多低温领域的科研人员提供了宝贵的技术信息。

尽管昂内斯乐于交流，但当时氮的液化难度太高，15年间世界上只有昂内斯在荷兰的实验室有能力液化氮。在20世纪初期，杜瓦也在尝试液化氮，并且与昂内斯保持着非常友好的交流。有人提出因为杜瓦的助手和工程人员不足，使得他难以解决氮液化过程中必须克服的一系列工程和技术问题。1923年，多伦多大学开始有了氮液化的能力；1925年，柏林的科研人员可以实现氮液化；1930年，哈尔科夫、剑桥、牛津和伯克利等地有了氮液化的能力。1934年，卡皮查利用克洛德循环实现了每小时数升的氮液化速度。1950年前后，在柯林斯的努力下，每小时升数量级的氮液化商业化设备开始出现，世界上个别地方开始可以提供稳定的液氮供应。

在此之后，氮的大规模液化受益于工业生产、航天、军工、医疗和基础科研对液氮和液氢的需求。工业界基于非常规需求的原因积累了足够的产生低温环境和处理低温液体的经验，为液氮的大规模供应提供了基础。例如，焊接工业对氧有需求，制氮对氮有需求，火箭和飞机研发对液氧和液氢有需求，氢弹的研究也对氢液化有需求。从1950年到1968年，氮的使用量大约增加了十倍。超导磁体和核磁共振

* 本文由《低温实验导论(上、下)》(林熙著,北京大学出版社,2025年)第0章第0.2节“永久液体与低温之路”缩写修订而成。

设备普及之后，氦的使用量继续急剧上升。例如，加速器磁体在降温时，一小时可能消耗上千升液氦。

中国的低温液体的液化出现在新中国成立之后。1951年，哈尔滨有了可以生产液氧的工厂。1956年，中国实验工作者可以获得液氢的供应。1961年，中国开始从天然气中收集氦，1962年可以生产氦。1965年，中国有了每小时获得3 L液氦的液化设备。20世纪70年代，单台液化设备获得液氦的速度增长到了35 L/h。

3 低温物理学与氦

低温物理学一词的英文“cryogenics”可能现于20世纪40年代，当时指代“cryogenic engineering”，如今该词已经独立指代一个物理学分支。“Cryogenic”这个词可能最早出现于昂内斯在1894年发表的一篇文章《关于莱顿低温实验室和很低温度的产生》(On the cryogenic laboratory at Leiden and on the production of very low temperatures)，其中的一个希腊语词源是“kryos”，意思是冰冷，另一个希腊语词源是“genos”，含有“产生”的意思。“Cryogenic”这个词的出现并不突兀，在它出现之前，“cryophorus”和“cryogen”等单词已经存在。有人将昂内斯称为低温物理之父，因为昂内斯液化氦的设备与当时其他实验室的设备有显著区别，也有人提出昂内斯开始在荷兰建立低温实验室的1882年是当代低温物理学的开始。笔者自己的看法是，低温物理学指120 K以下低温环境的产生和该低温环境对物质物理性质的影响，而氦的液化是当代低温物理学的开始。

如今氦元素已经成为人类生活

和生产中看似不起眼，实则不可或缺的特殊资源。它的特殊之处有两点：首先，它的用途基于非常特殊的物理性质，这些特性几乎不出现于其他元素；其次，它在现代工业和尖端科技中应用广泛，而它的生产成本却具有非常大的地域差异，其来源——天然气气矿——的含氦比例在0到5%之间不等。20世纪初，人们先是通过矿石或者流经矿床的河流提取非常少量的氦气，前者是昂内斯的做法，后者是杜瓦的做法。1903年，一批石油工人发现某个气井中生产的气体无法燃烧，两年后人们经分析发现，该气井中存在大量氮气等不可燃气体，其中包括约2%的氦气。1917年，人们开始通过天然气大量提取氦气，最早选用的天然气含氦纯度不到1%，经提纯，人们可以获得纯度约90%的氦气。

生活中的悬浮气球和广告飞艇等多使用氦气，因为它比氢气安全。火箭使用液氧和液氢，这些低温液体的传输和低温液体腔体的清洗都用到了氦。在航天工业中，氦被用于风洞中的空气动力学测试。在工业上，氦气被用于高质量的冶金工艺和晶体生长。在医疗上，氦气与空气、氮气混合，作为供呼吸用的混合气。核磁共振成像和科研中的超导磁体需要氦作为制冷剂来提供低温环境。在工业生产和科研中，氦是焊接中的保护气体和追踪漏点的特征气体。此外，科研上氦还可被用于成分分析和化石年龄判断等。可能除了氦气作为安全气囊的填充气这个用途之外，其他用途中的氦很难被其他元素替代。

氦被液化之后，氦的蒸发制冷是获得更低温度的明显手段。通过这个做法，人类突然间就突破了自

然界的低温极限，进入了实验室能开辟温度参数空间的时代。1922年，昂内斯通过对液氦抽气获得0.82 K的低温。1932年，凯索姆通过对液氦抽气获得0.71 K的低温。他们使用了相当复杂的制冷工艺，实际上，因为液体的蒸气压随着温度下降而成指数形式下降，所以直接抽气的常规做法很难使液氦降温到1.3 K以下。

4 因降温而收获：超导与超流

超导和超流拓展了我们对物理世界的认知，它们的发现归功于氦的液化。这两个伟大的发现促使了两个研究领域的产生。其中，超导领域因为层出不穷的新现象、新技术和应用在百年后的今天依然是最活跃的前沿研究方向。

昂内斯为低温领域留下了另一个非常好的传统，他强调通过实验获得新知识，也重视设备和测量装置对获得实验突破的作用，他的实验室的座右铭是“通过测量获得知识 (through measurement to knowledge)”。1911年，超导现象被意外发现，这次发现源于昂内斯在液氦环境下的一次电阻测量。早在1885年，卡耶泰、布蒂和弗罗布莱夫斯基等人就曾系统地开展过低温电阻测量。19世纪90年代，杜瓦和弗莱明也测量过液体空气中水银的电阻。包括杜瓦在内的很多人也都在不断降温的进程中测量过金属的电阻。这些早期电阻测量的驱动可能是为了研究电阻与温度的关系。当时人们对低温电阻有几种预测：金属在零温极限下是理想导体，电阻与温度成线性关系；金属在零温极限下具有有限电阻值；足够低的温度下，金属的电阻值趋于无穷大。

可以说, 昂内斯在水银中观测到超导现象是一个意外, 但是他关心液氦温区的电阻与温度的关系不是一个意外。在液氦温度下测量金属电阻, 是他获得比前人更低的温度后的一个理所当然的尝试。他报道超导现象的一系列文章的主标题就叫“进一步的液氦实验(Further experiments with liquid helium)”。

液氦本身随着温度降低出现的实验现象也提供了新相存在的迹象。与超导的发现一样, 超流的发现也是一个意外, 但是人们利用低温环境开展发现超流现象的实验本身不是意外。1938年, 卡皮查、艾伦与米塞纳两批人独立发现超流现象之前^[1-3], 从密度异常到比热异常, 人们有足够强的理由去研究更低温度下的液氦(图1^[1-5])。例如, 19世纪20年代, 昂内斯再次确认了2.2 K附近的液氦密度有一个极大值, 据说他最早于1911年观测到此密度异常。有人认为昂内斯对定量测量的重视远远超过了定性观测, 也许这影响了他判断超流现象的存在。1927年, 凯索姆判断存在两个液相, 并将它们分别称为常规流体氦I (helium I)和某个相变温度之下的新流体氦II (helium II), 这个叫法一直沿用至今。1936年和1937年, 凯索姆和艾伦等人曾发现液氦在低温下存在异常大的热导率。液氦超流相变后的热导率远大于铜和银等常见金属, 热导率的异常增大使得沸腾液体中的气泡突然消失, 按理说这应该是超流现象呈现给科研人员的第一个异常, 因为当时的低温容器是透明的玻璃。非常奇怪的是, 氦被液化后的约20年时间里, 人们一直没有刻意报道过这个现象, 该现象的第一次相关报道可能出现在1932年。艾伦曾提出他读博

士时经常看到这个现象, 但是没有意识到它背后的意义。

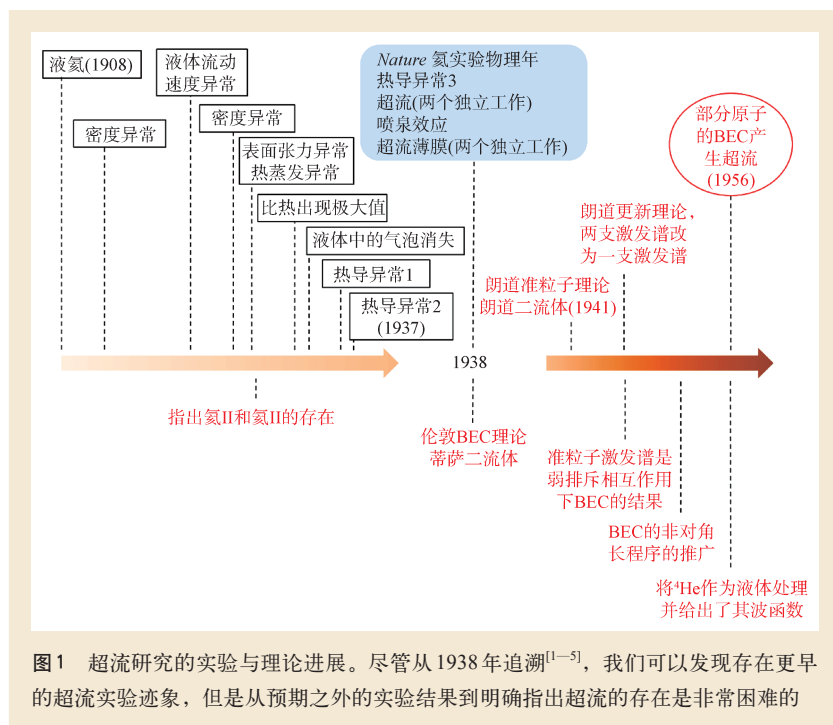
5 一种元素, 两种同位素

氦有两种稳定同位素: ^4He 和 ^3He 。地球上氦的主要成分是 ^4He ^[6], 大气中的 ^3He 仅是 ^4He 的百万分之一。前文我们所提到的氦都是指 ^4He 。

^3He 有2个质子和1个中子, 它跟 ^4He 一样, 也是永久液体, 并在施加足够高的压强后才能成为固体。1948年, ^3He 被液化了, 之后依赖 ^3He 蒸发的制冷方式就一直被使用^[7], 直至今日, 这依然是主流的制冷方法之一。 ^3He 在低温下的蒸气压高于 ^4He , 对 ^3He 的抽气降温可以轻松地获得约300 mK的低温。单纯依靠 ^3He , 我们可以获得约1 mK的极低温, 这个温度比自然界提供的低温极限已经低了3个数量级。这种制冷机的结构相对于其他获得极低温环境的设备而言较简单, 一直被使用者青睐。习惯上,

人们把低于1 K或300 mK的环境称为极低温环境, 可以这样理解, 极低温环境是无法依靠 ^4He 获得的低温环境。

液体 ^3He 的蒸气压也随着温度成指数形式下降, 蒸发制冷有温度下限, 但是人们可以利用 ^3He 的另一个特点获得低于300 mK的温度。在液体 ^3He 和固体 ^3He 组成的复相系中, 相变可以由温度驱动, 也可以由压强驱动, 固液两相平衡的曲线被称为熔化压曲线(即压强与温度的关系)。 ^3He 的熔化压曲线在315 mK处存在极小值, 也就是说, 在315 mK以下, 更高的压强对应更低的温度, 所以人们可以依靠压缩固液共存相来获得更低的温度, 即波梅兰丘克制冷^[8]。熔化压曲线拥有极小值意味着极小值的一侧存在负斜率、另一侧存在正斜率。这样的负斜率虽然罕见, 可也有其他例子, 但是仅 ^3He 的共存相具有实际的制冷价值。依靠压缩 ^3He , 温度可以从300 mK降低到1 mK, 但是



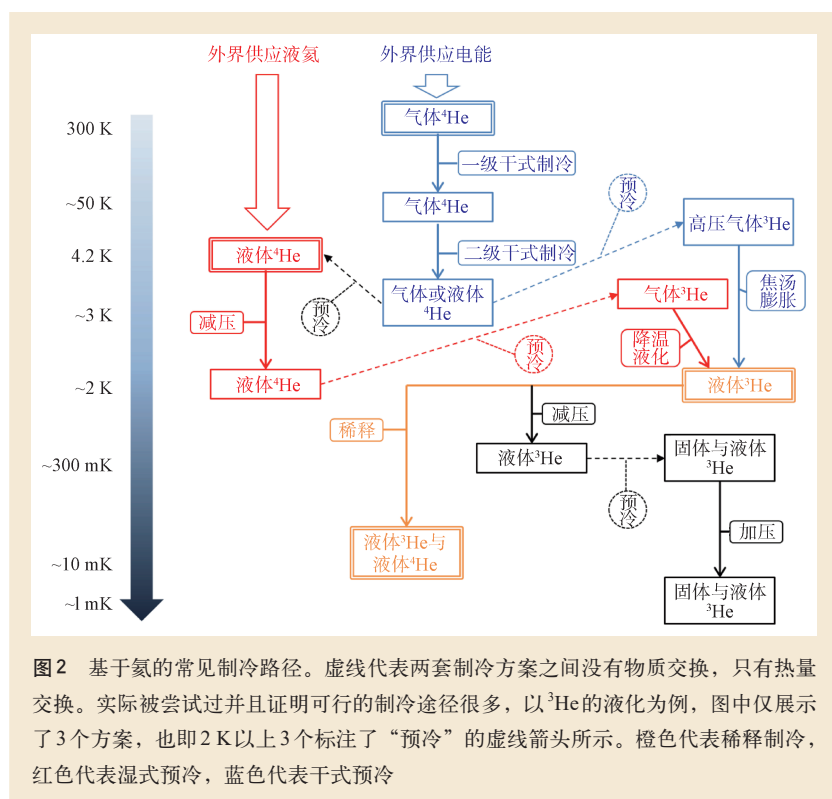


图2 基于氦的常见制冷路径。虚线代表两套制冷方案之间没有物质交换,只有热量交换。实际被尝试过并且证明可行的制冷途径很多,以 ^3He 的液化为例,图中仅展示了3个方案,也即2 K以上3个标注了“预冷”的虚线箭头所示。橙色代表稀释制冷,红色代表湿式预冷,蓝色代表干式预冷

无法长时间维持在该温区,因为这个制冷手段是单次制冷,它只能提供一个总的制冷量,不能提供一个稳定的制冷功率。

如果把 ^3He 和 ^4He 混合在一起,我们将获得另一个抵达mK温区的制冷方法^[9],这个方法被称为稀释制冷,是现在最重要的获得极低温环境的方法。液体 ^3He 和液体 ^4He 组成的多元系既可以是均匀的多元单相系,也可以是不均匀的多元复相系。这种混合液从单相系到复相系的转变过程被称为相分离。对于 ^3He 和 ^4He 混合液,相分离只在足够低的温度下发生^[10, 11]。混合液发生相分离之后,一种相含 ^3He 的比例大,另一种相含 ^3He 的比例小。 ^3He 从高浓度相进入低浓度相时,在稀释的过程中吸收热量,从而使 ^3He 和 ^4He 混合液的温度降低,因此这个制冷方法被称为稀释制冷。稀释制冷是当前唯一稳定获得mK

温区的制冷方法。如果说氦的液化是低温物理学上的第一座里程碑,那么稀释制冷的出现毫无疑问是第二座里程碑。它在液氦的基础上将人类能够稳定获得的制冷环境温度再降低了3个数量级。

6 氦的来源与干式制冷

虽然空气中有微量的 ^4He ,但从空气中获得 ^4He 的成本过于高昂,人们一般通过开采少数富含 ^4He 的天然气来获得它。 ^3He 蒸发制冷、 ^3He 固液共存相压缩制冷和稀释制冷都以 ^3He 作为制冷剂,价格高昂的 ^3He 是这类设备的重要成本。我们所使用的 ^3He 来自核反应的副产品,短期内没有增产的可能。

压强的周期性振荡可以引起气体温度的变化,但是无法产生制冷能力。在气体压强变化的同时,如果其空间分布也发生变化,使得压缩和膨胀位于不同的位置,则可以

短暂地产生温度差异。当人们通过外界做功让这个异位膨胀和压缩周期性出现时,可以获得一个稳定存在的温度差异^[12-17]。大致来说,当前主流的脉冲管制冷、吉福德—麦克马洪制冷(GM制冷)和斯特林制冷都是基于这样的工作机制。对于4 K附近的温区,显然仅有 ^4He 或者 ^3He 可以作为制冷剂。虽然 ^3He 的制冷效果更好,但是 ^3He 过于匮乏,成本高昂。因为价格上的差异,人们实际使用的制冷剂只能是 ^4He 。这样的制冷方式中的 ^4He 主要以气态形式出现,所以被称为干式制冷,它们提供了一个可以取代液体 ^4He 的约4 K的预冷环境。

7 氦制冷总结

低温环境是前沿探索的重要基础条件,它带来了新的量子现象,也降低了测量噪声;它让未知成为已知,让迹象成为确认。人们在扩展低温参数空间的努力中,曾收获了许多惊喜,深化了我们对物理世界的认识。随着基于氦的低温制冷技术的成熟,1 mK以上的低温实验测量成为了一种寻常的研究手段。

在对低温环境的开发和应用中,氦的使用贯穿着过去百年的科学进展。图2总结了一些基于氦的常见制冷路径,在这些方案中,外界供应液氦或者外界提供干式制冷的电能是最基本的制冷起点,最核心的中间步骤是如何获得液体 ^3He ,最重要的制冷手段是可以在10 mK附近稳定运行的稀释制冷^[18-20]。就低温物理学而言,氦是最神奇的元素,它独自撑起了当前一整套完整的主流制冷技术。从mK温区通向更低的温区,人们还将依赖常见且熟悉的铜元素。

参考文献

- [1] Kapitza P. Nature, 1938, 141:74
- [2] Allen J F, Misener A D. Nature, 1938, 141:75
- [3] Allen J F, Jones H. Nature, 1938, 141:243
- [4] London F. Nature, 1938, 141:643
- [5] Tisza L. Nature, 1938, 141:913
- [6] Hendry P C, McClintock P V E. Cryogenics, 1987, 27:131
- [7] Roberts T R, Sydoriak S G. Physical Review, 1955, 98:1672
- [8] Pomeranchuk I. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1950, 20:919
- [9] London H, Clarke G R, Mendoza E. Physical Review, 1962, 128:1992
- [10] Walters G K, Fairbank W M. Physical Review, 1956, 103:262
- [11] Edwards D O, Ifft E M, Sarwinski R E. Physical Review, 1969, 177:380
- [12] Köhler J W, Jonkers C O. Philips Technical Review, 1954, 16:69
- [13] McMahon H O, Gifford W E. Advances in Cryogenic Engineering, 1960, 5:354
- [14] McMahon H O, Gifford W E. Advances in Cryogenic Engineering, 1960, 5:368
- [15] Gifford W E, Longsworth R C. Journal of Engineering for Industry, 1964, 86:264
- [16] Radebaugh R. Applications of Cryogenic Technology, 1991, 10:1
- [17] Longsworth R C. Cryocoolers, 1997, 9:261
- [18] Fu H L, Wang P J, Hu Z H *et al.* Chinese Physics B, 2021, 30:020702
- [19] 林熙. 低温实验导论(上). 北京:北京大学出版社, 2025
- [20] 林熙. 低温实验导论(下). 北京:北京大学出版社, 2025

悟理小言

1973年诺贝尔奖得主贾埃弗的几件趣事

我最近在《固体中电子隧穿研究的奇妙旅程》(《物理》2025年第4期)科普文中,介绍了贾埃弗(Ivar Giaever)获得1973年诺贝尔物理学奖的事迹。贾埃弗生于1929年,成长于第二次世界大战前,他在自传《我是我认识的最聪明的人》中,还记录了一些有趣的小故事,摘录其中几则如下。

贾埃弗说,1958年,他转入美国纽约州通用电气公司实验室工作,主管告诉他将来可能要进行“薄膜”(thin films)方面的研究。因此,他就预先买了一本摄影技术的书来研读,因为那时尚未接触过任何固体物理实验的贾埃弗,天真地以为薄膜就是胶卷。

贾埃弗说,有一天当时的卡文迪什实验室主任莫特(Sir Nevill Mott, 1977年诺贝尔物理学奖得主)在走廊上问他是否读过自己的新书,是否想要一本?他礼貌性地回答想要之后,莫特就邀请他一起走到主任办公室,当场复印了一本。但当伸手拿书时,贾埃弗却惊呆了,因为莫特对他说:“总共是27英镑”。(1968年,英国中产家庭的收入约为周薪20—25英镑。2009年诺贝尔物理学奖得主高锟回忆说,1959年他在英国标准电话与电缆公司任工程师的月薪还不到50英镑。)

贾埃弗还回忆说,有一次他应邀参观《双螺旋》

作者沃森(James Watson, 1962年诺贝尔生理学或医学奖得主)在纽约州冷泉港的别墅,但刚喝完饮料,沃森就对他家说要吃晚饭了,请他离开。

贾埃弗说,1973年底,在瑞典斯德哥尔摩领完诺贝尔奖之后,约瑟夫森(Brian Josephson)非常焦虑,担心回到英国入海关时,金质诺贝尔奖章是否需要支付关税?是否该把奖章放进鞋子里蒙混通关?(1973年诺贝尔物理学奖同时颁给了贾埃弗、江崎玲于奈和约瑟夫森三人。)

后来,贾埃弗创立了一家小型应用生物物理学公司。当撰写这本自传时(约86岁上下),他说他仍每天去上班,午餐经常只在沃尔玛超市买一碗辛辣方便面吃。有一次他买了3大袋每袋12碗,但收银员告诉他不用付钱,因为有人已经替他付了。后来朋友向他解释,可能有人认为他(的经济处境)或许需要帮助,因此用“爱心预支”(Paying It Forward)帮他支付了。

趣事之外,贾埃弗是一位固执而特立独行的人,他决然退出了美国物理学会,因为他不相信极端气候和气候变迁这些事,同时他支持核能发电。他认为气候变迁是一种“信仰”,缺乏事实依据。(美国物理学会的官方立场赞同人类活动排放了大量温室气体,是造成地球暖化的重要因素之一,但贾埃弗不同意这一立场及其相关声明与呼吁。)

(台湾阳明交通大学 林志忠 供稿)