

热力学极限与低温终点*

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/wl20250709

CSTR: 32040.14.wl20250709

热力学第一定律和第二定律告诉了人们应该如何制冷，而热力学第三定律则为制冷的范围设定了一个极限。如果绝对零度无法达到，那么低温物理学的存在是否还有意义？笔者认为，1 mK以上的低温环境在过去百年间已给人们带来足够的物理现象，我们没有道理去担心更低的温度不会持续带来惊喜。

因为绝对零度的存在，任何降温方式的制冷能力在零温极限下都将趋于零，而幸好因为绝对零度的存在，宏观物体的比热在零温极限下也将趋于零。从这个意义上讲，一步步尝试获得温度更低的制冷环境是一条越来越难，却又值得去开拓的可行科研路径。

1 热力学第三定律

热力学自建立以来一直是一个理解物性随温度变化的有力工具。热力学第一定律为我们提供了自然规律的一条边界：只有能量守恒的过程才能发生；热力学第二定律告诉我们另一个边界：实际发生的热过程不可逆，时间有方向；热力学第三定律则告诉我们第三个边界：绝对零度无法获得。

1702年，阿蒙东预测过绝对零度的存在，他测量了空气压强随温度下降而下降的关系，因为压强最终只能降到零，所以他判断存在一个气体无法逾越的极限温度。这样

的绝对零度的概念已经体现在开尔文等人建立的热力学温标之中了。20世纪初期，能斯特在探索低温化学反应的方向时总结了热力学第三定律。量子力学出现之后，玻色—爱因斯坦凝聚和电子比热等结论都支持第三定律。

在能斯特和其他人关于热力学第三定律的表述中，一种说法是绝对零度可以逼近但无法到达。这个规律在人类尝试降温的过程中已经有所体现，虽然它的成立无法通过实验验证。即使热力学第三定律没有被总结出来，任何一个在极低温参数空间边界尝试挑战极限的科研人员都不该相信自己可以获得绝对零度，因为每个人都会面临如何处理漏热的现实问题。换句话说，不论热力学第三定律是否出现，都不太可能改变当年一批低温科研人员对降温的学术兴趣。从数学处理上，人们把绝对零度作为极限，用对数尺度而不是线性尺度去看待逼近绝对零度的降温过程永无止境，从概念上理解这个降温之路咫尺天涯，也不是什么新鲜的做法。热力学第三定律的另一种表述是绝对零度时的熵为零。

2 熵的历史

19世纪50年代之后，人们认为准静态过程中 $\frac{dQ}{T}$ (Q 是热量， T 是温度)的积分结果与过程无关，因此存在一个与势能类似的态函数。克劳修斯在分析和重新解读卡诺的

工作时，注意到热机的能量分为机械能和“无用”的能量，他将前者称为自由的能量，给后者起了个名字——熵(entropy)。这个词的词源是两个希腊语的组合，意思是“改变为”，可能他是为了描述热能改变为其他形式能量的能力。胡刚复先生于1923年将之翻译为熵，这个汉字之前没有在中文中出现过，可能他是为了体现其物理意义，取“热温之比”的意思。两个状态之间的熵的改变量就是两个状态之间 $\frac{dQ}{T}$ 的积分。

1865年前后，克劳修斯从熵的角度提出热力学第二定律的新描述方式，这也被认为是熵的概念被正式提出的时间。用熵描述的热力学第二定律为时间加上了箭头，将引起热学之外(例如，宇宙学、信息学、生物学、经济学和社会学等)的广泛讨论。在热力学的范围内，熵的概念有用但是不清晰。作为热运动宏观理论的热力学极为成功，它不涉及具体的微观特性，因而具有高度的可靠性和广泛性。但是，正是因为它不涉及物质的具体结构，所以无法解释不同物体之间的区别。也就是说，热力学从宏观概念出发，无需系统结构的细节知识，这既是一个优点，也是一个缺点。热力学的不足之处需要由微观理论进行完善。热力学的微观理论源于分子运动论，其早期工作可以追溯到玻意耳时代，胡克曾把气体压强归结于分子与器壁的碰撞，克劳修

* 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0.3节“咫尺天涯”缩写修订而成。

斯提出过平均自由程的概念。但在热质说的年代，分子运动论不受欢迎，因此发展缓慢。此外，受经典力学的影响，当时的人们更喜欢对系统中所有分子的状态做出完备的描述。

统计力学是热学的微观理论，它从宏观体系由大量微观粒子组成这一事实出发，通过微观粒子的集体表现来理解宏观物理量。当微观粒子数目足够多时，它们符合统计规律，从而让理论处理变得方便。在统计力学出现和发展的过程中，熵的本质被玻尔兹曼清晰地指出。从那以后，人们逐渐接受了熵是衡量一个系统无序程度的物理量。统计力学的框架由玻尔兹曼和麦克斯韦开始构建，由包括吉布斯在内的一批人完善。1860年，麦克斯韦将统计引入物理，给出了平衡状态下气体分子的速度分布律。麦克斯韦的工作让人们理解了分子的平均动能与温度成正比($E \sim k_B T$)，帮助建立了温度与能量的关系。

玻尔兹曼是斯特藩的学生，他们共同总结了热辐射的基本定律——斯特藩—玻尔兹曼定律。玻尔兹曼至少从1872年就已经开始思考由概率组成的世界，1877年，玻尔兹曼指出熵与概率有关，但是当时的主流观点是热力学第二定律与随机性无关。在这个学术争论中，玻尔兹曼是毫无疑问的少数派，这些不认可让他痛苦且两度尝试自杀，并于1906年不幸地成功了。在这之前，爱因斯坦刚刚解释了布朗运动，这是涨落现象和随机现象最好的例子，但是玻尔兹曼应该毫不知情。

量子力学的先行者普朗克在热学领域也有巨大的贡献，事实上，普朗克的一生主要献给了热力学。1900年，他总结了黑体辐射定律，他所引入的玻尔兹曼常量 k_B 开始为人熟知。普朗克将熵写为：

$$S = k_B \ln \Omega,$$

其中， Ω 是体系的微观状态数目，其最小值为1。在克劳修斯的定义

中，熵的定义可以偏差一个常量，普朗克将这个常量定为零，以此确定的熵也被称为绝对熵。上式将宏观物体的性质与微观粒子联系了起来。自此之后，熵这个热力学中定义模糊的态函数有了非常明确的物理意义。

3 通向更低温度的磁制冷

热力学第三定律和熵帮助人们理解实验现象，它们所设定的零温极限从未阻止人们对新极低温环境的追求和在新参数空间中的探索。基于对熵和温度的理解，人们想出了新的制冷方法，并获得了当今的宏观制冷极限。

在氦提供了前级预冷环境的基础上，一些巧妙的制冷手段被提出和使用，最终为我们今日的科学研究提供了室温以下8个数量级的温度参数空间。在如今普遍采用的 ^3He 蒸发制冷出现之前，绝热去磁的制冷方式已经于1926年被提出了^[1, 2]，并于1933年被实现^[3-6]，成为当时获得1 K以下温度的主流手段。绝热去磁制冷利用了顺磁体的熵可以同时由温度和外磁场调控的特点，在等温条件下提高磁场，再在绝热条件下降低磁场，从而获得一个比预冷环境更低的温度。这个制冷方式中的制冷剂是具有非零电子磁矩的顺磁盐，所以也被称为电绝热去磁。通过采用磁有序温度不同的顺磁盐，电绝热去磁可以获得从4.2 K到mK温区的低温环境。

20世纪50年代 ^3He 蒸发制冷出现之后，电绝热去磁不再是获得300 mK以上温区的优先制冷选择。60年代稀释制冷技术出现以后，电

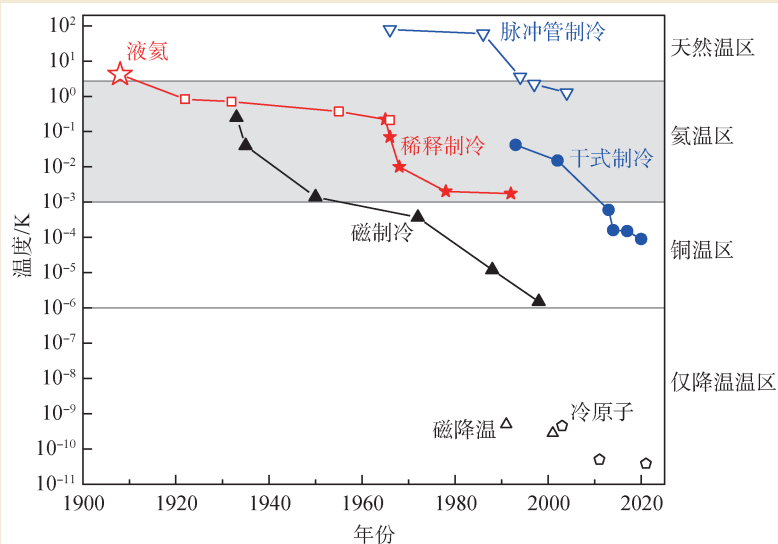


图1 获得低温环境的进程。图中将低温环境发展的几大趋势用点线图表示。“磁制冷”包括电绝热去磁制冷和核绝热去磁制冷，“干式制冷”指不基于液氮预冷的干式制冷机

绝热去磁被其替代,不再是主流的制冷手段。80年代,因为外太空探测对低温环境的需求,不需要泵和气路的电绝热去磁制冷研究有所恢复。21世纪以来,电绝热去磁的技术研究和设备搭建迅速增加,已经体现了部分替代 ^3He 蒸发制冷和稀释制冷的潜力,为 ^3He 匮乏的今天提供了一个稳定获得极低温环境的途径。

稀释制冷技术统治了mK温区之后,核绝热去磁技术提供了获得更低温度的方法^[7-13]。所谓的核绝热去磁,指的是用核自旋(通常使用铜)作为制冷剂的绝热去磁,它的原理虽然和电绝热去磁类似,但是在能获得的温区和设备搭建上有着非常显著的差异。虽然核绝热去磁制冷的出现远早于稀释制冷,但是因为没有合适的预冷环境导致缺乏实用性。在基于稀释制冷提供预冷环境的基础上,核绝热去磁真正成为了当今获得最低温度制冷环境的技术手段。对于宏观物体,核绝热去磁能提供的制冷环境接近1 μK ,这是当前人类的宏观制冷极限。如果不考虑制冷,只考虑一个孤立系统的降温,则核自旋本身可以被降到1 nK以下^[14]。

4 降温还是制冷

从核绝热去磁制冷开始,我们需要进一步明确温度的定义。两个热平衡的系统具有相同的温度,或者说,温度这个态函数反映了系统的热学宏观性质。所谓的系统,通常指的是由大量分子组成的宏观物

体,例如,气体、液体和固体。但是在足够低的温度下,固体中的声子、电子和核自旋之间交换能量的速度过于缓慢,哪怕固体处在宏观性质不随时间变化的稳定状态,声子、电子和核自旋的平均热运动的情况也不相同。也就是说,它们三者的热能无法用一个整体的温度去表征,而是需要分别用晶格温度、电子温度和核自旋温度来描述。在有漏热的情况下,这三者的温度可以互不相等。

铜是核绝热去磁过程中最好的制冷剂。降磁场的过程使铜的核自旋降温,铜的核自旋再对其电子和晶格降温,以帮助其他与铜机械固定的宏观物体获得 μK 以上的极低温环境。而作为最直接的被降温对象,铜或者其他金属的核自旋可以被降到0.1 nK的数量级。如果我们把被降温对象的数量减少到可计数的部分原子,而不再考虑宏观体系的话,那么冷原子技术甚至可以获得10 pK数量级的温度。从这里开始,我们需要区分降温 and 制冷的差异,如果这些被降温的对象可以使宏观物体也降温,那么我们称之为

制冷。

过去百年间的降温进程可以被称为对数降温时代(图1)^[15, 16]。在图1中,笔者将温区分为天然温区、氦温区、铜温区,以及无法提供制冷能力的仅降温温区。目前,大部分的新物理探索正在天然温区和氦温区开展,这是如今的前沿科研最重要的温区;目前,大部分的研究对象还没有在铜温区被系统探索;目前,只有极个别的孤立核系统和少量原子可以在低于1 μK 的温度下进行研究,该温区暂时还不能成为科学探索的普适低温环境。图1中的三条实心图标连线代表了历史上三条降温技术路线的发展脉络:磁制冷、稀释制冷,以及不依赖液氨供应的干式制冷。

5 为何启程与何处止步

人类踏上低温之路已经约300年,这个过程中收获的知识成了科学大厦不可或缺的地基、支架和砖石。从不存在的永久气体到依然存在的永久液体,从百年前超导的发现到今日的前沿研究,低温物理学默默地陪着其他领域的研究前行。

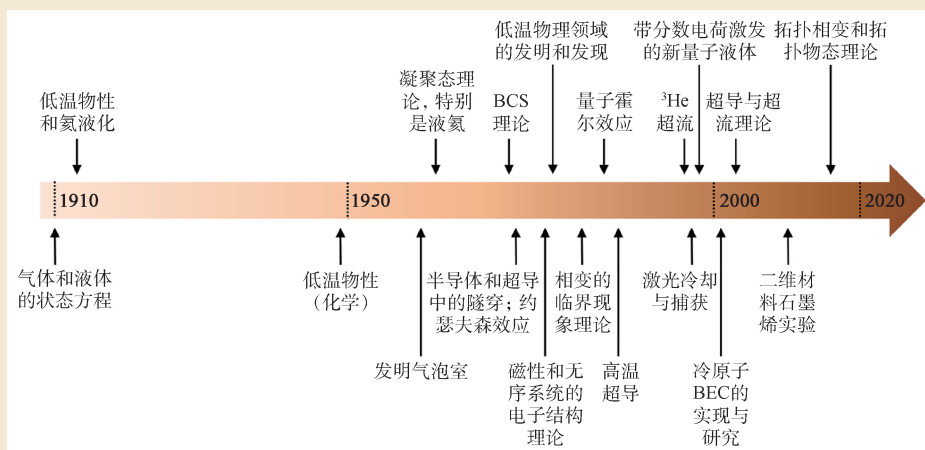


图2 与低温直接或间接相关的获得诺贝尔奖的工作。“带分数电荷激发的新量子液体”指的是分数量子霍尔效应,“低温物理领域的发明和发现”表彰的是卡皮查的贡献

这里仅简单列举一些与低温相关的工作(图2),以此说明低温实验在当代物理进展中的贡献。21世纪以来,极低温实验技术的发展趋势是极低温设备的干式化^[15, 16]。受限于⁴He供应的不稳定和价格持续上涨,越来越多的科研人员倾向于用不消耗⁴He的干式制冷为更低温度的测量环境提供预冷,以取代液体⁴He。然而,就逼近低温极限而言,必须坦率地承认,我们一直在等待核绝热去磁制冷之后的下一个突破。

当温度低到一定程度,热运动不能破坏某种特定相互作用引起的有序时,新物相就可能出现。越是接近绝对零度,越有机会体现更精细的相互作用。这个研究方法已经是如此有效,而且低温物理学与其他研究领域的交叉又是如此频繁,以至于低温物理学这个学科有时会被人们忽略和淡忘。在现在的时间点,对于是否应该去持续逼近零温极限这个问题,并不值得我们去特别纠结,因为有一堆具体技术问题

摆在面前,我们迟迟不知道如何做得更好。不论如何解决现有的技术障碍,最终,热接触随着温度下降而变差,以及低温材料产生的漏热将给实际逼近制冷极限的道路尽头划上一道鸿沟。

低温物理学的历史记录和传递了这个分支走过的道路和获得的成就,也帮助我们思考未来的前进方向。我们得拥有实验环境去观测可以被理论讨论的实验现象,更低的温度为更多新发现提供了可能。因此,虽然更低温度下的实验测量越来越困难,但是我们依然对逼近零温极限过程中的物理有所期待。当然,如果回顾低温物理学的发展过程,那么更激动人心的新现象也不该出现在笔者的想象之中。

参考文献

- [1] Debye P. *Annalen der Physik*, 1926, 386: 1154
- [2] Giauque W F. *Journal of the American Chemical Society*, 1927, 49: 1864
- [3] Giauque W F, MacDougall D P. *Physical Review*, 1933, 43: 768

- [4] De Haas W J, Wiersma E C, Kramers H A. *Physica*, 1934, 1: 1
- [5] Kürti N, Simon F. *Nature*, 1934, 133: 907
- [6] Kürti N, Simon F. *Nature*, 1935, 135: 31
- [7] Abel W R, Anderson A C, Black W C *et al.* *Physics*, 1965, 1: 337
- [8] Berglund M, Ehnholm G J, Gylling R G *et al.* *Cryogenics*, 1972, 12: 297
- [9] Mueller R M, Buchal C, Folle H R *et al.* *Cryogenics*, 1980, 20: 395
- [10] Andres K, Lounasmaa O V. *Progress in Low Temperature Physics*, 1982, 8: 221
- [11] Ishimoto H, Nishida N, Furubayashi T *et al.* *Journal of Low Temperature Physics*, 1984, 55: 17
- [12] Wendler W, Herrmannsdörfer T, Rehmann S *et al.* *Journal of Low Temperature Physics*, 1998, 111: 99
- [13] Yan J J, Yao J N, Shvarts V *et al.* *Review of Scientific Instruments*, 2021, 92: 025120
- [14] Knuuttila T A, Tuoriniemi J T, Lefmann K *et al.* *Journal of Low Temperature Physics*, 2001, 123: 65
- [15] 林熙. 低温实验导论(上). 北京: 北京大学出版社, 2025
- [16] 林熙. 低温实验导论(下). 北京: 北京大学出版社, 2025

新书推荐

拓扑磁学与拓扑磁性材料是近年来逐渐兴起的新兴学科,已成为磁学与磁性材料领域最重要的方向。拓扑磁学与拓扑磁性材料的概念最早是由中国科学家于2011年提出的,经过十几年的发展,中国科学家在拓扑磁学与拓扑磁性材料领域的研究正蒸蒸日上,已经具备了从理论计算、材料制备、拓扑磁结构表征、物性测量与分析,到原理型器件研制的完整链条。

《拓扑磁性材料与器件原理》围绕拓扑磁性材料与器件原理展开介绍,从拓扑磁学的起源、拓扑磁性材料的分类及其发展历程出发,深入阐释拓扑磁学及器件,重点介绍拓扑磁结构表征以及器件工作原理等内容,期望对读者理解和掌握拓扑磁学和拓扑磁性材料的基础理论、解决关键科学问题,以及从事相关领域的研究有所帮助。



作者: 王守国 等

出版社: 科学出版社

出版日期: 2025年3月

读者和编者