



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | $^3\text{He}$ 温度域の熱量計   |
| Author(s)    | 菅, 宏  |
| Citation     | 大阪大学低温センターだより. 1977, 19, p. 4-5   |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/4616">https://hdl.handle.net/11094/4616</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# $^3\text{He}$ 温度域の熱量計

理学部 菅

宏 (豊中 2494)

今日、これほど低温生成技術が発達し、世界の大学、研究所の至るところで液体ヘリウムを入手する時代になっても、有機化合物などの分子性結晶の低温熱容量データの数は驚くほど少ない。金属、合金、無機化合物とは違って分子性結晶は大きな単結晶の作成が困難で多くの場合、粉末試料を覚悟しなければならない。従って試料容器内の熱平衡を短時間の裡に達成させる実験の困難が待ちかまえていることになる。比較的高い温度域で使用する熱交換Heガスはこの温度域で凝縮したり、吸着したりするのでその熱量補正が極めて困難になるからである。

また、高温では $10\mu\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度の熱交換が試料容器と外界との間に起こっても、熱容量値の確度に殆んど影響を与えないが、熱容量が急速に小さくなる $^3\text{He}$ 温度域では、これは致命的な測定誤差を招くことになる。伝導、対流、フク射など熱の伝達経路は多彩であるが、とくに機械的振動の減衰に伴う熱発生はこの温度域で最も大きな温度ドリフトの原因となる。

関研究室で $1\sim 300\text{K}$ 温度域での熱量計が順調に作動し、高い確度のデータが定常的にとられる頃になると、そこは人情、もう少し低温へという意欲が湧く。丁度その頃、英国Oxford Instrument社から、活性炭吸着ポンプを利用した $^3\text{He}$ クライオスタットが市販されるというニュースが伝わった。これは機械的振動をきらう極低温カロリメトリーにとっては朗報である。早速、その1号機のWorking spaceを熱容量測定用に設計、製作依頼のための手紙のやりとりが始められた。

このようにして出来上がったのが図1のクライオスタットであり、空間Cには約 $10\text{l}$ の液体 $^4\text{He}$ が貯えられ、約100時間の測定が可能である。その一部が空間Kに移送され、 $1\text{K}$ に排気された時点で $^3\text{He}$ ガスがパイプEより送られると、液化して蒸発室Pに溜る。この間、吸着ポンプNの活性炭は約 $30\text{K}$ に加熱されている。これを $^4\text{He}$ で冷却すると蒸発室は急速に $0.24\text{K}$ に到達し、機械的熱スイッチを通して試料の冷却が行われる。

振動の除却にはとくに注意が払われた。振動計を用いて最も針の動きの少ない場所を選び、さらにRubrock社製の防震ゴムを架台の下に敷いた。これでも除去し得ない低周波の振動を取り除くため、表

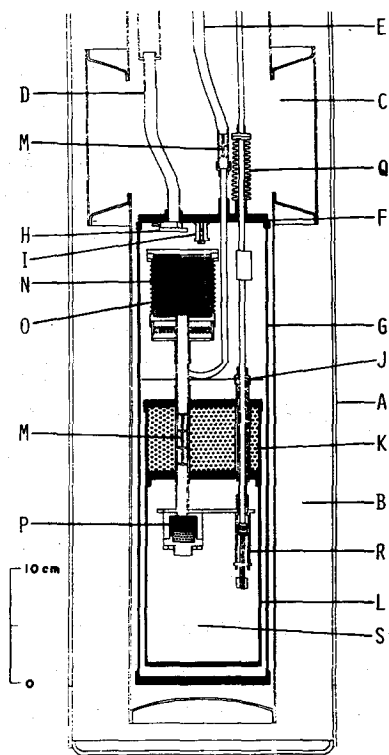


図1.  $^3\text{He}$ クライオスタットの断面図

紙写真に示すように試料容器は細いナイロン線で周囲の枠に強く固定して、その固有振動数を高くし、低波数振動が容器には伝わらぬよう配慮されている。温度測定はCryo Cal 社製ゲルマニウム抵抗温度計とポテンシオメータにより行っているが、現在は自動化すべく英国AΣΛ社製自動ACポテンシオメータを購入し、目下調整中である。標準抵抗の抵抗値との比が6桁の分解能で自動的に求められる。1.5 K以上ではNBS音速温度目盛(Cryo Cal 社校正)により、また1.5 K以下ではKCr明バンによる磁気温度目盛に従って校正した。20 K以下の温度でこの装置の精度・確度の検定を行うため、米国Argonne National Lab. 作成の“カロリメトリー会議標準銅”試料(T-8.6)を入手し、その熱容量測定を行なった。詳細は*Bull. Chem. Soc. Jpn* 7月号に報告される予定であるが、“the copper reference equation”からのずれは4 K以上で±0.6%, 4~1.5 Kで±1.2%, 1.5~0.9 Kで±1.5%, 0.9 K以下で±2.5%であった。序でながら、試料の温度ドリフトから換算した熱交換速度は0.45 Kで20 nJ s<sup>-1</sup>, 0.68 Kで-12 nJ s<sup>-1</sup>で理想より速いが、設置場所が2階という悪条件を考えると、まずまずといったところか。

手始めに測定したのが、塩化ビスジエチルカルバミン酸鉄(III),  $\text{Fe}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}$  という、やや複雑な“化合物磁性体”。この手合いにしては珍らしく低温で強磁性体。熱容量測定結果は図2に示す通りで、この程度の熱容量があると非常に安定した測定ができる。粉末試料と容器との熱接触には市販のアビエゾンNグリースを用いたが、キュリー点近傍を除いて熱緩和時間は非常に短い。しかし、熱容量が比較的大きいのが玉に疵で、例えば5.5 Kで全体の熱容量の38%にも達する。4 K以上では従来通りに<sup>3</sup>Heを熱交換ガスとして用いて別に測定したが、つなぎ目はスムーズである。

さて、この化合物のClをIに変えると磁性の研究から反強磁性体( $J_M = 1.9 \text{ K}$ )になり、Brに変えると0.3 Kまで常磁性のままでであると報告されている。そうなるとそのは人情、また隣の山に登りたくなるではないか。しかし、エベレストへの道は遠く、決して平坦ではないのである。

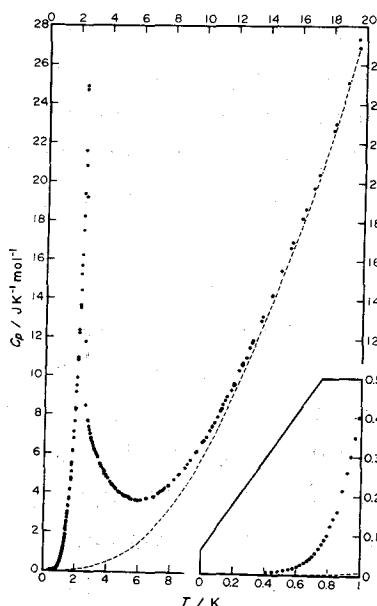


図 2.

$\text{Fe}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}$   
結晶の熱容量曲線