

## トップローディング式断熱型熱量計の開発

断熱型熱量計は、熱容量絶対値が高い精度・確度 ( $\Delta C_p/C_p \sim 10^{-3}$ ) で得られる点、非常に長い緩和時間 ( $10^2 < t/s < 10^6$ ) をもつ緩和現象をエンタルピー緩和として測定できる点において、凝集体の物性研究には非常に有用な装置です。一方、トップローディング方式のクライオスタットは、簡便な操作で試料セットができ、しかも必要な温度に即座に冷却できるため、今や低温物性測定には欠かせないものとなっています。また、この方式には、低温で作成することによって初めて意味をもつ試料を温度を上げることなくセットできるという利点もあります。今回、私たちは、断熱シールド等の構造の複雑さから、これまで不可能と考えられていたトップローディング方式の断熱型熱量計の開発に成功しました。以下にその装置の概要と性能について簡単に紹介したいと思います。

断熱型熱量計の設計で最も重要なのは、言うまでもなく、いかに試料容器（セル）の断熱条件を達成するかです。通常は、セル回りの空間を高真空にし、さらにセルを同じ温度に制御した断熱シールドで取り囲むことで、この条件を達成しています。セルと断熱シールドの温度差を検知するには熱電対が用いられます。今回の熱量計でも熱電対を用いますが、従来の断熱型熱量計と比べて、その配置を大きく変更しました。Fig. 1 に熱電対配置を模式的に示します。従来は、セル側面に熱電対が配置され、他の断熱シールドの熱電対は、サイドに対して配置されていました。これに対して、今回の熱量計では、点線で囲ったセル、トップ、ブロックの組（センタースティック側）と、サイド、ボトム、アウターの組（クライオスタット本体側）の2系統に分けて断熱制御を行います。2系統間の温度制御に必要な熱電対（サイド-トップ間  $\Delta T3$ ）は、センタースティックをクライオスタットにセットした後、クライオスタット外部の断熱ターミナルボックス内で接続します。このようにして、従来とほぼ同じ構造（セット終了後において）を保ちながら、トップローディング方式を実現しました。

Fig. 2 は、クライオスタットの断面図です。液体窒素温度でのセットは、冷媒タンク (T) に液体窒素を入れ、内側真空ジャケット (M2) の内部を液体窒素温度に冷却した後、W1 よりヘリウム気体を流しながら、センタースティックを本体に挿入することにより行います。挿入後は、フランジ (C) でオーリング

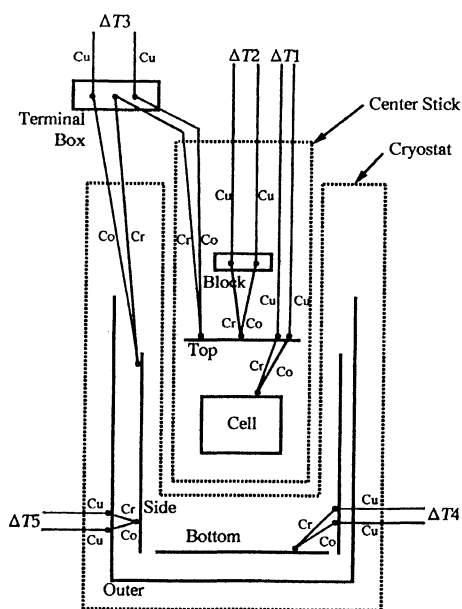


Fig. 1 Block diagram of the adiabatic control system. Two regions surrounded by dotted lines represent the center stick and the main body of the cryostat. Cr, Co and Cu denote Chromel, Constantan, and copper wires of the thermocouples, respectively.

により真空シールし、クライオスタット内部を高真空 ( $\sim 10^{-6}$  torr) に排気します。外側真空ジャケット (M1) 内部は常に高真空状態にしておきます。液体窒素温度以下の測定時には、N から液体窒素を追い出し、液体ヘリウムを導入します。従来の断熱型熱量計では、セルをサイド断熱シールド内部に糸でつるし、その後に、ボトム、アウター、輻射シールド、内側・外側真空ジャケットと取り付けていきました。途中、何か所ものネジ止め、半田付け、インジウムシールなどが必要であるため、熟練者でもセットには3、4時間を必要としました。本装置のセットは10分程度で完了します。

Fig. 3 は、13 ~ 375 K で測定した空セルの熱容量を多項式でフィッティングし、残差をプロットしたものです。残差の最大値は、13 ~ 20 K で  $\pm 0.2\%$ 、20 ~ 50 K で  $\pm 0.1\%$ 、50 K 以上で  $\pm 0.02\%$  程度でした。このように、試料容器全体の重量が従来の倍程度になったことを考慮しても、本熱量計の測定精度は従来の断熱型熱量計と同程度です。つまり全

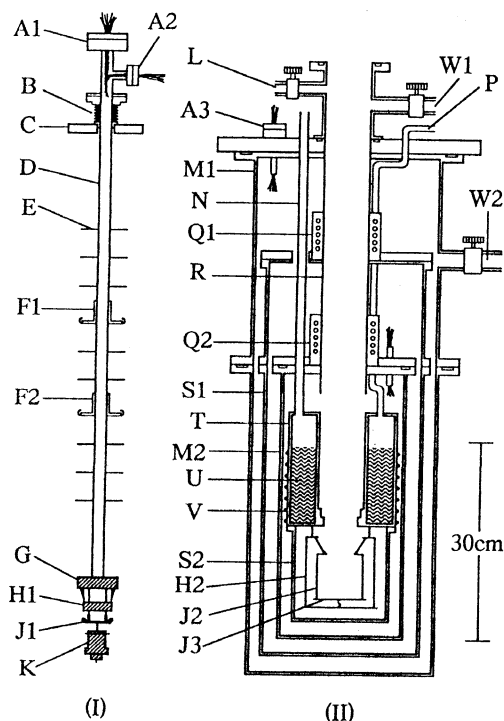


Fig. 2 Schematic drawing of the cryostat. (I) center stick, (II) main body of the cryostat. (A) Hermetic seal connectors, (B) bellows, (C) flange, (D) center stick rod, (E) radiation shielding disks, (F) thermal anchors, (G) thermal anchoring block, (H) outer adiabatic shields (H1: block, H2: outer), (J) inner adiabatic shields (J1: top, J2: side, J3: bottom), (K) sample cell, (L) He gas inlet, (M) vacuum cans, (N) refrigerant filling tube, (P) refrigerant gas outlet, (Q) spiral tubes for cold refrigerant gas, (R) center-stick loading pipe, (S) radiation shields, (T) refrigerant tank, (U) refrigerant, (V) heater wire for refrigerant tank, (W) exhaust tubes.

く性能を落とすことなく、トップローディング方式を実現できたのです。

現在、この熱量計を用いて、液体窒素に液体を滴下してできる超急冷ガラスや室温以下でしか結晶ができない気体水和物などの熱測定を計画しています。また、この熱量計はセンタースティック部分を取り替えば簡単に新しい機能をつけ加えることができるので、高圧用などの新しいセンタースティックの製作も考えています。

(山室 修)

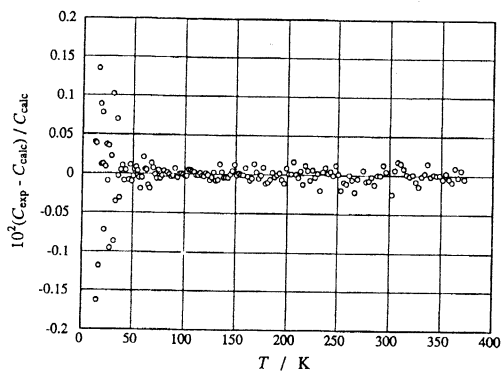


Fig. 3 Deviation plot from the smoothed heat capacity curve of the empty cell.

#### 参考文献

I. Tsukushi, O. Yamamuro, K. Sadanami, M. Nishizawa, T. Matsuo and K. Takeda, *Rev. Sci. Instrum.*, in press.