

低温熱容量マイクロカロリメータ 2 号機の開発

熱容量測定は物質の熱的性質を研究する上で一般的な手法となっています。特に低温断熱型熱量計による測定では物質の第三法則エントロピーを直接測定できるので、実験結果をエネルギーと構造の両面から論じることができます。それでこの方法は熱物性の研究によく使われて

います。しかし断熱法による熱容量測定には一つの難点があります。それは測定にかなりの試料量を要するという事です。今でこそ測定機器や技術の進歩で試料量が4～5 gでも高精度の測定が可能になりましたが、これでもまだ多すぎる場合があります。私たちのグループではこの問題を解決することに着手し、数百ミリグラムの試料でも従来と同程度の精度で熱容量測定を可能にした断熱型マイクロカロリメータを開発しました。この装置については本レポートNo.1で既に紹介しました。その後、本レポートNo.10に記載したように、この装置にいくらか改良を加えて、さらに測定の精度や労力の点で改善することができました。私たちは今回、これまでに培ってきた経験や技術を駆使して、さらに性能の向上を目指した新しい断熱型マイクロカロリメータを製作しました。本レポートではこの装置について紹介します。

図1にクライオスタットの断面図を示します。試料セルA（内容積1.2cm³、質量5.2 g）は銅製で金メッキが施してあり、内部断熱シールドCの中に細いナイロン糸で吊り下げられています。測温ブロックB（質量約15 g）は銅製円柱で、Rh-Fe合金抵抗温度計が挿入してあり、別の内部断熱シールドDの中に吊り下げられています。二つの断熱シールドCとD、およびサーマルアンカーFは外部断熱シールドEの中に納められています。断熱シールドの温度制御には、既に確立されている比例制御が用いられています。温度測定は1号機と同じく、温度移送法を採用しました。この方法は試料量を少なくするのに欠かせないものです。試料セルAと測温ブロックBの温度差を熱電対（3対のクロメル-コンスタンタン熱電対）の起電力として検出し、低ドリフトのナノボルトアンプで増幅します。ついでその出力信号を電力増幅して測温ブロック上のヒーターに戻すことによって、試料とブロックの温度差が零になるように制御します。一方、内部断熱シールドDは測温ブロックより

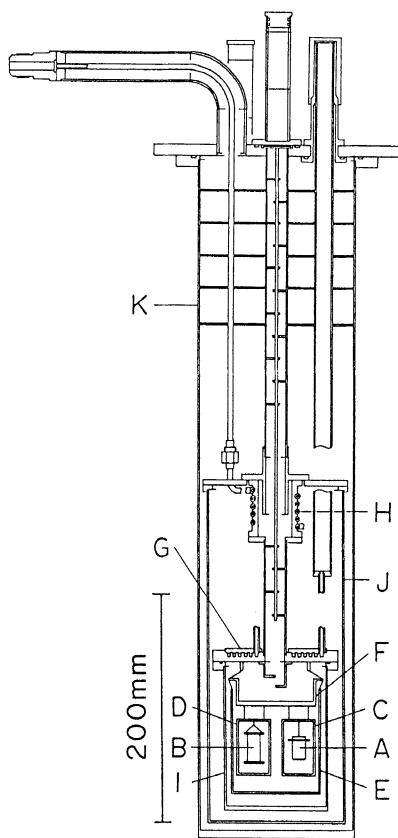


Fig. 1 Block diagram of the cryostat. A : Sample cell, B : Thermometric block, C, D : Inner adiabatic shields, E : Outer adiabatic shield, F : Thermal anchor, G : First heat exchanger, H : Second heat exchanger (helium economizer), I : Inner vacuum can, J : Adiabatic jacket, K : Outer vacuum can.

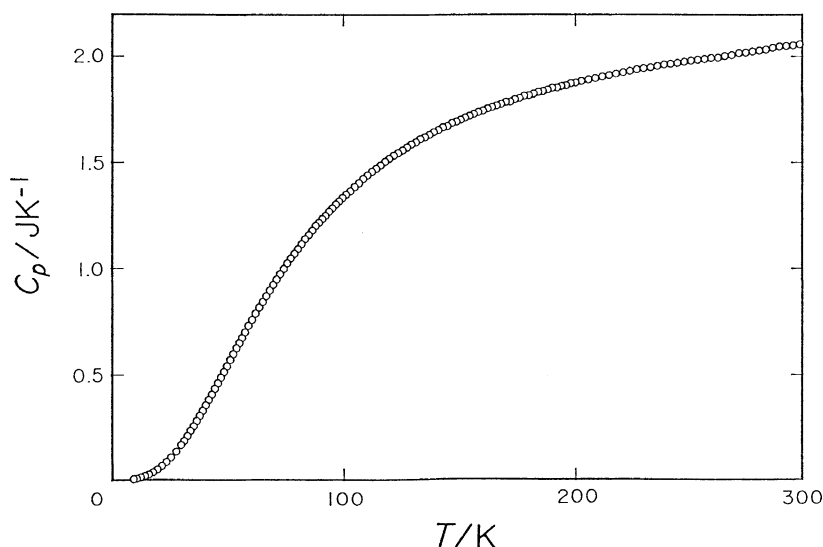


Fig. 2 Heat capacities of the sample cell.

0.1~0.5 Kだけ低い温度を維持するように制御します。このように制御することによって、測温ブロックからのわずかな熱漏れとヒーターによる加熱の釣り合いの下で、試料セルの温度が適正に測温ブロックに移送されます。温度移送の精度は熱電対のノイズ幅で1対当たり ± 5 nVでした。これは温度に換算すると、300 Kで ± 0.027 mK, 80 Kで ± 0.062 mK, 20 Kで ± 0.20 mKの誤差で温度移送が達成されていることを意味します。

またこの装置では、液体ヘリウムタンクの代わりに液体ヘリウムの通じる第一熱交換器Gに取り付けられています。Gを通ったヘリウムは第二熱交換器Hを流れてリード線との熱交換を行っています。この方法を採用したことにより、従来型装置では最低到達温度が11 Kであったのが、それより低い8 Kからの熱容量測定を可能としました。さらに従来型装置では液体窒素温度から11 Kまで冷却するのに液体ヘリウム1.5 Lを要し、平均冷却速度 0.43 Kmin^{-1} で約2時間半かかっていたのが、この装置では液体窒素温度から8 Kまで冷却するのに液体ヘリウム0.7 Lを要し、平均冷却速度 1.2 Kmin^{-1} で約50分かかるとどまりました。このように冷却効率が著しく向上し、実験時間の短縮につながりました。また従来型装置では内部および外部真空

容器をウッド合金によってシールしていましたが、この装置では内部真空容器I（銅製）はインジウムによって、外部真空容器K（ステンレス製）はゴム製Oリングによってシールしますので、試料のセットがより簡単になりました。

図2に内容積 1.2 cm^3 、質量5.2 gの試料セルの熱容量の測定結果を示します。この測定から、40 K以上で $\pm 0.1\%$ の測定精度が得られました。この試料セルを用いて安息香酸(0.87750 g, $7.1854 \times 10^{-3} \text{ mol}$)の熱容量測定を8~300 Kの温度範囲で行ったところ、測定確度が40~270 Kで $\pm 0.6\%$ となりました。この結果は従来型装置と比較しますと、あまり良いとは言えません。この原因についてははっきりとわかりませんが、現在内部断熱シールドの改良や温度計・試料セルの交換などを行って測定確度の向上に取り組んでいます。

以上のことから、この新しい装置は従来型装置と比べるといろいろな点で使いやすくなったと言えます。今後はこの装置を大いに活用して、これまでに熱測定が困難だった物質についての研究を行っていきたいと思っています。

参考文献

宮崎裕司, 松尾隆祐, 菅 宏, 久米祥夫, 第26回熱測定討論会(福岡), 1108 A (1990).