

分子性化合物・錯体化合物の熱容量測定に向けた装置開発

近年, 分子設計の観点から新たな物性を実現するような分子性化合物や錯体化合物が合成され, こうした物質における新規物性の探索が多々行われています. 熱容量は, 電子や格子振動などの全ての自由度を反映した物理量であり, 未知の物性を探る重要な研究手段です. 熱容量測定には代表的な手段がいくつか存在し, それぞれ異なった特徴を持ちます. 熱力学の原理原則に基づいた測定手法である断熱法熱容量測定は高精度・高確度の熱容量の測定が可能であり, 潜熱を伴う一次転移やガラス転移の検出なども可能である最も優れた熱容量測定手法の一つですが, 一般的に断熱法熱容量測定装置はグラム級のサンプル量を必要とします. しかし, 分子性化合物は一度に合成できる量が少なく, 大きな単結晶が得られることは稀です. さらに, 結晶構造に多形が存在する場合などに, 同一の合成過程においても単一の組成や構造の結晶が得られない場合などがあります. こうした大量合成が難しい試料に対しては, ミリグラム級の微量試料での熱容量測定が可能な AC 法や緩和法などによる熱容量測定が有効ですが, これらの手法ではガラス転移や温度ヒステリシスを有する一次転移を正確に評価することは困難です. また, これらの手法を用いても液体窒素温度以上の温度領域では, 比較的多くの試料が必要であるという問題や, 試料内部の熱伝導率の低さから十分な感度を得られないという問題もあります. 最近では, 新しい概念のガラス転移や構造変化を伴う金属-絶縁体転移を示す分子性化合物も報告されており, 微量試料による断熱法熱容量測定が重要となってきました.

我々は, このような背景から低温 30 K~室温程度の広い温度領域において 10^{1-2} mg 程度の分子性化合物・錯体化合物の熱容量測定が可能な断熱型熱容量測定装置の開発を行いました. 一般的に断熱法では, 試料を封入する試料セルのバックグラウンド熱容量が大きいと, 十分な S/N 比を得るために多量の試料を必要とします. 試料セルは, 温度測定用の温度計, 加熱用のヒーター, 内部の熱伝導率を確保するための He ガスを保持する気密性が必要です. このため, 緩和法や AC 法に比べて試料セルは大型化します. 本研究では, これらの構成要素を満たした小型セルを設計・作成することでバックグラウンド熱容量の低減化を行いました. Fig. 1 に我々が開発した断熱法熱容量測定用の試料セルの概略図を示します. 一般的な断熱法の試料セルは, 気密性を確保するためにインジウムシールなどが可能な機構を有しますが, 本研究の試料セルでは, 試料セル全体の軽量化を行うことで高機密のシリコンシラントのみで気密性を確保しました. 実際にセル内部の熱交換ガスとして He を試料と共に封入し, 冷却しても He ガスは試料セル内部に保持されていました. この気密機構の簡略化により, 試料セル全体のサイズが大幅に減りました. 試料セル内部には, セルの底面に温度計として室温抵抗 $100\ \Omega$ の白金抵抗を, サンプルヒーターとして室温抵抗 $10\ \text{k}\Omega$ の RuO_x 型抵抗を接着しました. また装置は, 温度可変インサート(VTI)内部に挿入した断熱真空を保つことが出来るインサートプローブの先端

部に取り付けました. さらに, 試料セルの周りを室温抵抗 $100\ \Omega$ の白金温度計を取り付けた銅製の断熱シールドで覆い, VTI の温度調整に加えて, 断熱シールドの温度を内部温度に追従させてコントロールすることで, 輻射熱を防いで断熱状態を達成しました. サンプルの温度計測には AC レジスタンスブリッジを用いて高感度の温度計測を達成しました.

このシステムを用いて, $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4](\text{NO}_3)_2$ 34.3 mg を 30 K-290 K の広い温度域で連続的に測定したモル熱容量の温度依存性を Fig.2 に示します. 絶対値の確認のために, 市販の緩和型熱量計(PPMS)を用いた熱容量の測定結果も示しました. PPMS と測定温度範囲が重複する範囲においては両者の測定結果は近い値が得られました. これは, 開発した装置において断熱法が成立し熱容量の絶対値が算出出来ていることを支持する結果です. また, それよりも高温側においてもおおむね同様の測定が出来ました. しかし, 測定の S/N 比はあまり良くないという結果が得られました. 主な原因は, 装置の小型化により試料セルの熱容量が大幅に低減化されたため, わずかな熱浴温度のブレによっても大きな影響を受けている可能性や, 熱漏れの影響, 温度測定精度の問題などが考えられます.

今後はこれらの課題を解決し, 10^{1-2} mg 程度の試料量でブロードなガラス転移の検出や温度ヒステリシスを伴う一次転移の正確な評価などが可能になるよう, 装置の整備を継続していきます.

(飯柴 拓也, 中澤 康浩)

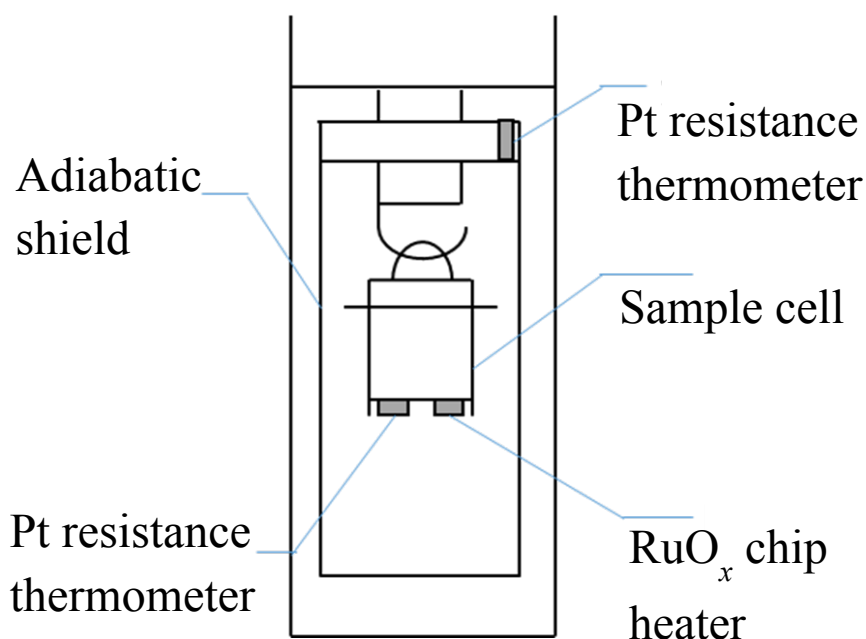


Fig. 1. A schematic view of adiabatic calorimetry cell structure. He gas is enclosed in this cell.

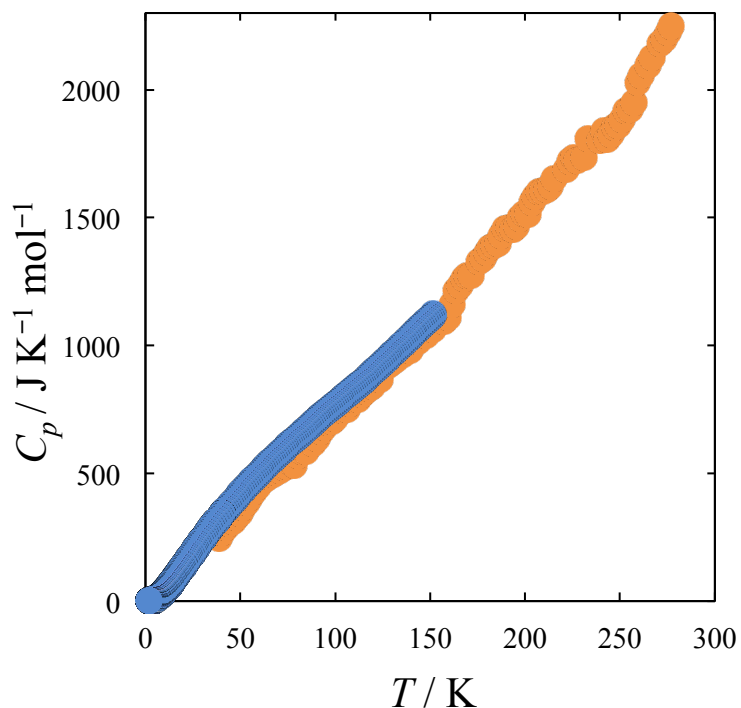


Fig. 2. The heat capacities of $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4](\text{NO}_3)_2$ measured by PPMS and our adiabatic system. From 30 K~150 K, both of the absolute values of heat capacities are consistent with each other.

発表

飯柴拓也, 山下智史, 坪 広樹, 中澤康浩, 第 50 回記念熱測定討論会 (豊中), P09 (2014)