

周波数自動検出法による圧力下熱容量測定

分子性化合物の物性の大きな特徴として、結晶格子の柔らかさに起因した鋭敏な圧力応答性が挙げられます。比較的弱い圧力印加でも物性が大きく変化する物質例は多く、絶縁体から金属、超伝導へと至るような伝導性の変化から、低温における磁気転移の発現・消失など多種多様な変化が報告されています。圧力に誘引される物性変化の詳細な機構や相転移の特徴を調べることは容易ではありませんが、エントロピーやエンタルピーを通じた熱力学的な議論を通して相としての安定性を相互作用する分子間の自由度とその秩序化という観点から構造熱科学的に調べることで、これが可能となります。温度と圧力という基本的なパラメータと物性の関係性を議論する上で圧力下熱測定は大変重要な手法であり、その測定技術の向上と発展は大きな課題となっています。

過去の熱学レポートにおいても、高圧力下での熱容量測定を通じた物性議論について報告してきました。圧力下熱容量測定には、一般に試料を交流加熱した際の熱振幅 T_{ac} から熱容量を求める交流法が用いられています。本稿では、より高精度かつ高速な熱容量測定の実現を目指して行った測定系の改良について報告いたします。

Fig. 1 に今回用いた圧力下熱測定の測定系の概略図を示します。温度計とヒーターに挟まれた試料に対して周期加熱 $P(t) = P_0(1 + \cos(\omega t))$ を与えた時、温度計に観測される熱振幅には、 $T_{ac} = P_0/(k + i\omega C)$ の関係性が成り立ちます。熱振幅は、試料外部への熱逃げの大きさに対応する熱伝導度 k と温度計・ヒーターを含めた全体の熱容量 C によって決まっています。 ω が十分大きい時には熱伝導度の影響を無視することができ、 $T_{ac} = P_0/\omega C$ と近似されます。従ってある温度での ωT_{ac} の値は、与える熱量が同じであれば同じ値を示すこととなりますが、実際には熱伝導と温度計の応答速度の影響により周波数依存性を持ちます。過去の測定では、測定温度域について ωT_{ac} vs ω プロットを作成し、加熱周波数を適当な値に固定して矩形波加熱による熱容量測定を行ってきましたが、これは最適周波数帯が低温で大きく変化する場合には測定確度低下の原因となる可能性があります。今回は直流、交流の波形デザインが可能な KEITHLEY6221 DC/AC Current Source の導入を機に測定プログラムの見直しを行い、自動測定される ωT_{ac} vs ω プロットから各温度での最適周波数を内部計算する周波数可変型の測定系を実装しました。なお、この系では熱振幅をロックインアンプ SR850 によって検出しています。また、圧力印加はダフニー 7373 オイルを用いたピストンシリンダー型セルによって行いました。

Fig. 2 に今回のシステムで測定した ωT_{ac} vs ω プロットの例(常圧、ピークトップの値で規格化したもの)、Fig. 3 には最適周波数の温度依存性を示します。なお、測定試料として強磁性を示す無機錯体 $\{[\text{Co}(\text{pirazol})_4]_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ を用いています(本物質の物性議論については[研究紹介##]をご覧ください)。Fig. 2 から分かるように、 ωT_{ac} が周波数に依存しないプラトー領域(図中の矢印)は温度によって大きく変化し、温度低下と共に高周波側へとシフトする傾向にあることが分かります。この結果は測定温度に応じて周波数を変化させる測定法の重要性を示しています。この最適周波数と測定温度の関係は Fig. 3 に示す通り、本測定系ではほぼ T に比例することが分かりました。実装されたプログラムでは、最適周波数と温度のグラフを線形近似した近似曲線を元に各測定温度での周波数を決定しています。このような線形性は高圧力印加条件でも成立していますが、常圧条件に比べるとその傾きが緩やかになるという傾向が観測されます。これは圧力印加によって外系への熱伝導度が増加したことにより、外部緩和の時定数が短くなった影響として理

解されます。

本改良により、従来よりも正確かつ高速な圧力下熱測定が可能となりました。残された課題としては、 ^3He 領域への測定可能範囲の拡張、測定に必要な試料量の削減などが挙げられます。超伝導転移などの検出が困難な相転移にも対応できるよう、今後も測定系の改良を続けていきたいと考えています。

(丸山柊近, 野本哲也, 中澤康浩)

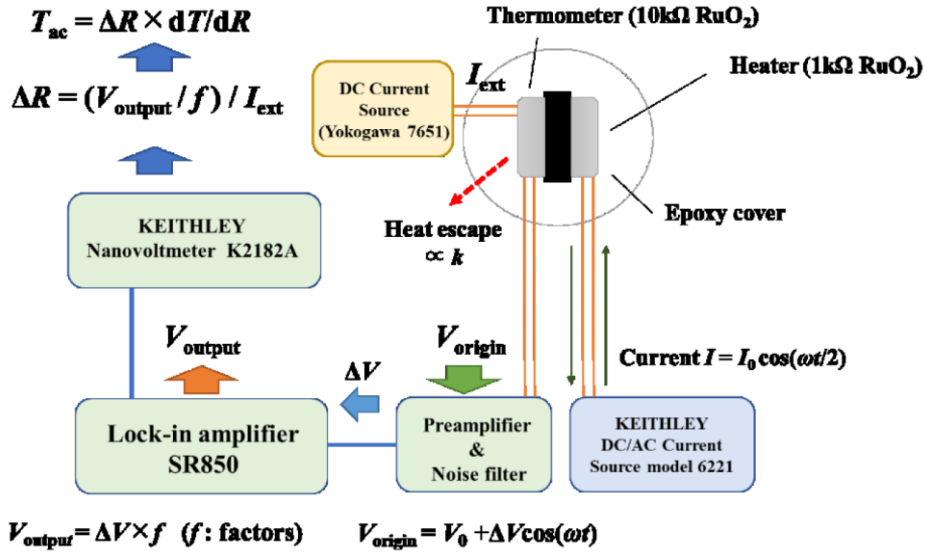


Fig. 1. Schematic illustration of the setup for the new AC calorimetry measurement.

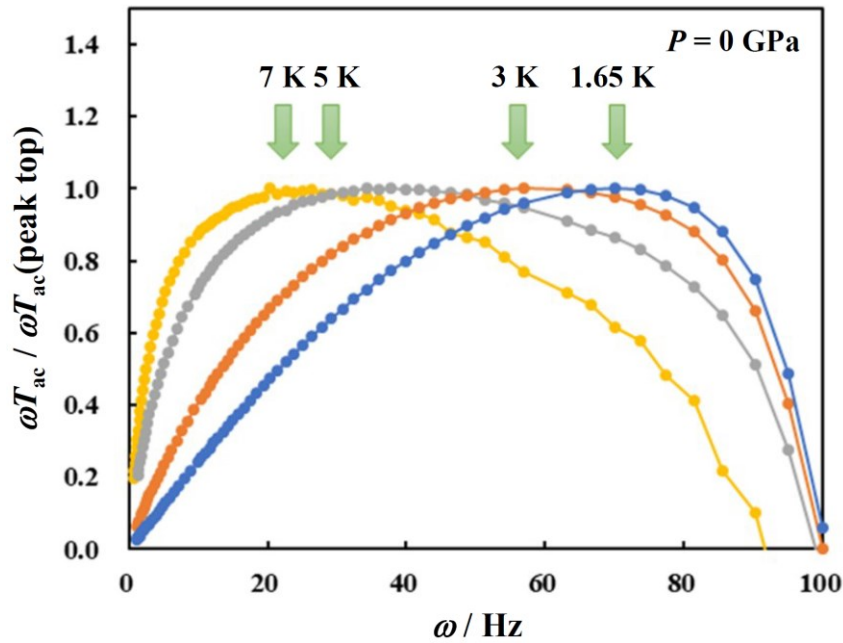


Fig. 2. Frequency dependence of the thermal amplitude (ωT_{ac} vs ω plot) under ambient pressure. These results are standardized by the value of ωT_{ac} at the peak top of each temperature. The arrows in the graph show the position of peak top in each temperature.

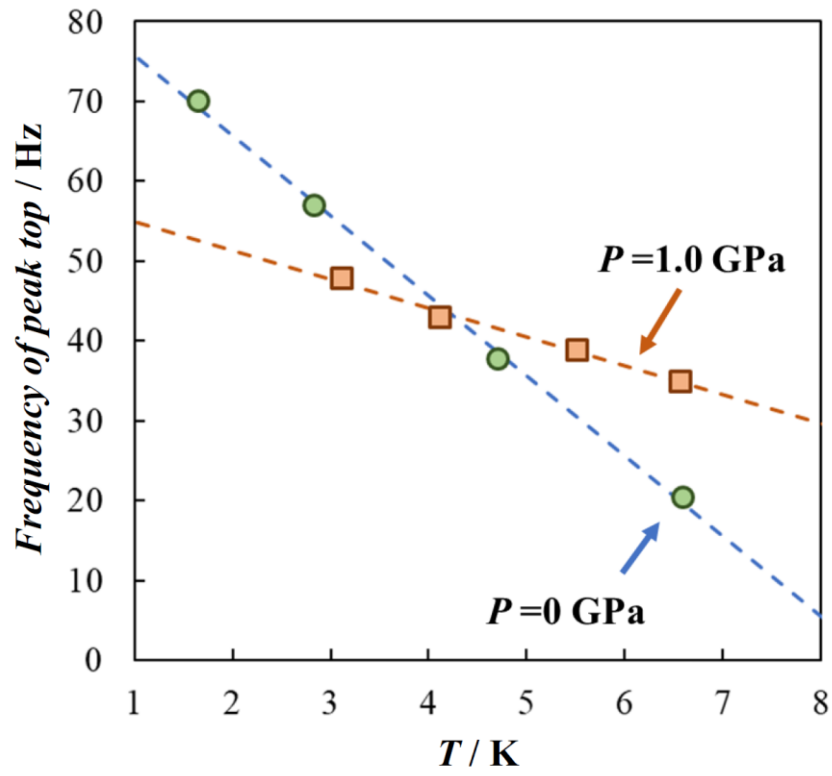


Fig. 3. Temperature and pressure dependence of frequency at the peak top in the ωT_{ac} vs ω plot. Dashed lines are linear approximate curves.