

極低温用帯磁率測定装置

I. 設計と製作

(59年11月30日 原稿受付)

自然科学教室 高 木 精 志
吉 弘 満
松 本 賢 昭

Instrument for Magnetic-Susceptibility Measurement
at Low Temperatures

I. Design and Production

by Seishi TAKAGI
Mitsuru YOSHIHIRO
Yoshiaki MATSUMOTO

Abstract

The instrument for magnetic-susceptibility measurement was constructed. It is highly sensitive Faraday-type magnetic-balance. CAHN 2000 type electrobalance is used to detect the force change induced by application of magnetic field. The magnetic field is generated by JM 205 type electromagnet (Japan Electron Optics) of which a pair of polepieces is improved so as to generate high magnetic field with spatial gradient. The instrument can be used to measure the magnetic-susceptibility in the wide temperature range of 1.5-370 K with liquid helium cryostat. The temperature is measured with Au-0.07 at.% Fe vs. chromel thermocouple.

1. はじめに

すべての物質はその状態に応じた固有の磁性を示す。磁性のないものは原子を構成している原子核とそれを取りまく電子であり、磁性はその物質の最も基礎的性質の一つである。^{1), 2), 3)} 電子や原子核を構成している核子(中性子, 陽子)は各々個々のスピン磁気モーメントを持っているが、前者のスピン磁気モーメントは後者のそれに比べて約2000倍程度大きく、物質全体の磁性を論じる時には後者の寄与は通常無視してもさしつかえない。また、電子は各々の磁気モーメントがお互いに打ち消すような配置をとる場合が多く、多くの物質は反磁性を示す。物質に外部磁場 H を加えた時に生じる磁化が M であるとき

$$\chi = M / H \quad (1)$$

によって帯磁率を定義するが、反磁性物質の χ は小さな負の値を示し、それらは一般に温度にほとんど依存しない。

奇数個の電子を持つ原子や分子、内殻軌道が部分的にしか満たされていない遷移元素、ランタノイド元素などからなる物質は常磁性や、磁気モーメントが整列した強磁性、反強磁性等を示す。常磁性物質の帯磁率は極低温、強磁場以外では磁場の大きさにはよらないが、一般に温度には大きく依存する正の値を示す。強磁性体等の帯磁率は一般に測定磁場の大きさ、方向等にも大きく依存するが、常磁性帯磁率に比べてかなり大きな正の値を示す。

帯磁率は物質の磁性の最も基礎的データの一つであり、帯磁率の大きさ、温度依存性、磁場依存性等を測定することによってその物質を構成している原子や分子の電子状態、及びそれらの集合状態についての知見を得ること

ができる。スピン磁気モーメント間に相互作用がなくて独立した磁気モーメントの集合とみなせる時には、そのスピン常磁性帯磁率はキュリーの法則に従った温度依存性を示す。相互作用がある時には帯磁率の温度依存性にキュリーの法則からのずれが観測されたり、キュリーの法則等とは著しく異なる振舞いが観測される。従って、帯磁率のデータよりスピン間相互作用についての情報を得ることもできる。

筆者の一人(高木)はシアニン系色素と称される一連の有機分子と、電子親和力の大きいTCNQと略称される7, 7', 8, 8'-テトラシアノキノジメタンとの有機錯塩結晶——シアニン色素-TCNQ系錯塩結晶——を作成し、これらの物質の示す特異な電子物性の解明に努めて来た。⁴⁾シアニン色素はプラス一価のカチオンであるが、電子の配置が閉殻構造をなしているため反磁性を示す。一方、TCNQ分子は中性で閉殻構造をした反磁性分子であるが、電子親和力が大きくて電子を1個もらって容易にマイナス一価のアニオンになる。もらったその電子は分子軌道の最低空準位に入り、ラジカル電子となって結晶の電子物性に大きく関与する。すなわち、ラジカル電子は固有のスピン磁気モーメントを持っているためこれらの錯塩結晶は一般に常磁性を示し、比較的身軽なラジカル電子は結晶中を移動し易く電気伝導に寄与する。この一連の錯塩結晶の磁性を明らかにする目的で電子スピン共鳴吸収の測定とともに帯磁率の温度依存性の測定を試みて来たが、後者については測定装置の感度や精度の不十分さが原因で、定量的な解析が可能なデータは得られていない。

シアニン色素-TCNQ系錯塩結晶は一般に常磁性を示すとはいうものの、分子量が大きいためグラム帯磁率にすれば 1×10^{-6} [emu/g]程度であり、分子の反磁性と同程度の大きさでしかない。^{5), 6)}このためスピン常磁性が分子の反磁性より小さく、測定により得られた結晶の全帯磁率が負になることもある。スピン間相互作用を解明するためには、温度にはほとんど依存しないとされている分子の反磁性を精度よく補正し、スピン常磁性帯磁率の温度依存性を求める必要がある。シアニン色素-TCNQ系錯塩結晶の場合、構成分子であるシアニン色素分子、TCNQ分子の反磁性帯磁率を測定により決定することが可能なので、これらの反磁性帯磁率やこれと同程度の結晶の帯磁率を精度よく測定できれば、目的とするスピン常磁性帯磁率を精度よく求めることが

できる。このためには高感度、高精度の極低温用帯磁率測定装置がぜひとも必要である。

帯磁率の測定方法はいくつか大別でき、測定物質の形状、量、帯磁率の大きさ、測定温度範囲等により使い分けられている。^{7), 8)}少量の試料で高感度、高精度の測定が可能で、しかも温度変化も比較的容易であることからファラデー法による帯磁率測定装置が汎用されているが、筆者らもこの原理に基づいて極低温域から室温域までの広い温度域で使用できる高感度な帯磁率測定装置(磁気天秤)を製作したのでここに報告する。本論文では装置の設計及び製作について報告し、続報⁹⁾では装置の基本性能と測定例について報告する。

2. 装置の概要

2.1. 測定原理——ファラデー法

ファラデー法は不均一磁場中におかれた物質に働く力を測定することによって帯磁率を求める方法の一つである。⁸⁾図1のような不均一磁場中におかれた物質に働く力 F は

$$F = \int (M \cdot \nabla) H dv \quad (2)$$

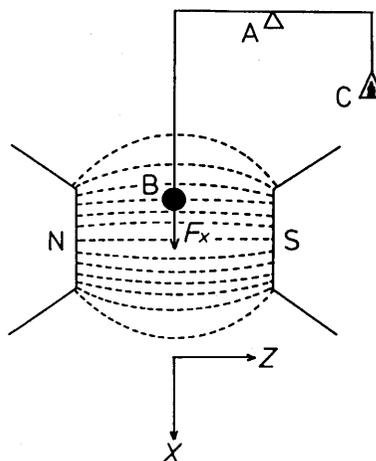


図-1 ファラデー法

で与えられ、物質の体積 v が十分小さいとすれば力 F は X 軸方向成分 F_x のみで

$$F_x = v\chi H_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial X} \quad (3)$$

となる。あるいは、試料のモル数を m 、モル帯磁率を χ_m とすれば

$$F_x = m\chi_M \cdot H_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial X} \quad (4)$$

となる。 $H_z \cdot (\partial H_z / \partial X)$ が既知であれば F_x を測定することによって物質の体積帯磁率 χ あるいはモル帯磁率 χ_M が求められる。通常は $H_z \cdot (\partial H_z / \partial X)$ を精度よく求めておくことは困難なので、帯磁率既知の標準試料との比較によって未知試料の帯磁率を決定する方法がとられている。

2.2. 構成

液体ヘリウムを使用することによって1.5 Kの極低温から370 Kまでの広い温度域で帯磁率が測定できるよう計画し、装置の心臓部である力の測定系には市販の電気天秤（CAHN 2000型）を購入して使用した。

図2に装置の全体図を示す。電気天秤は円筒形ガラスで作られた容器の中に保持されており、そのガラス容器Aは、真ちゅう板Cに垂直にたてられたV型の切り欠きを持つベークライト板Bで保持されている。これらを天秤部と称すことにする。天秤部は天秤部保持台Dでささえられ、Dはクライオスタット保持台Gと4本の連結棒Fで連結されている。ガラス容器Aの下部に

ガラス製保護管Eがとりつけられ、クライオスタットを保護管Eに挿入してクライオスタットはクライオスタット保持台Gで保持されている。架台Jに取り付けられた鉄板Iの上に、天秤部・保持台・クライオスタットが一体のまま載せられている。鉄板は電磁石で生じる漏れ磁束を遮る磁気シールドの役割も果たしている。

電磁石Mは電磁石用台車Nに載せられ、長さ3 mのレールOに沿って水平に移動して、ホール効果等の実験にも使用できるようにした。

クライオスタットの取り付け、取りはずしの際には電磁石を移動しなければいけないが、図2からも明らかのように、このままの状態だとデュワー瓶の下部が電磁石のヨーク部分に当たって電磁石を移動できない。クライオスタットも含め天秤全体を垂直に吊りあげることによってこれを可能にした。すなわち、天井に取り付けた2個の滑車Rに通したワイヤーSを架台に取り付けた手動ウィンチHで巻き取り、巻き戻すことで天秤部全体を上下することができる。

電気天秤を内蔵しているガラス容器内及びガラス製保護管内は真空排気口Qを通して真空に引いたり、熱交

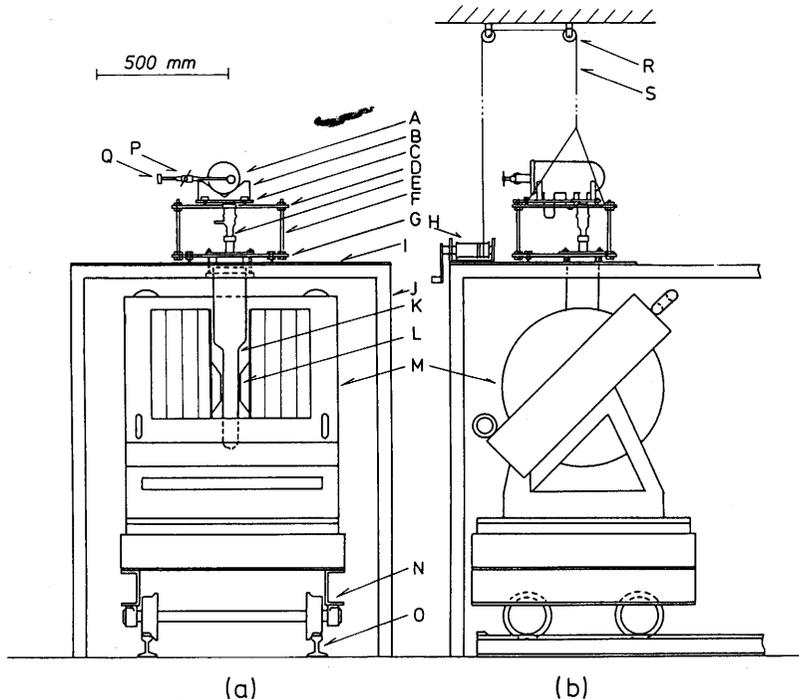


図-2 帯磁率測定装置（磁気天秤）の全体図。
(a)正面図, (b)側面図。

換用ヘリウムガスを封入できるようになっており、高真空バルブ P を閉じた状態で測定を行う。液体ヘリウム用デューワー瓶内はガス回収パイプライン及び真空排気用ポンプに連結してあり、ヘリウムガスの回収や排気ができるようになっている。

図 3 に測定システムのブロックダイヤグラムを示す⁶⁾。CAHN 2000 型電気天秤の片方には石英製のバスケットが細い石英棒を介して取り付けられており、そのバスケットに測定試料が入れられる。バスケット部分は加熱用ヒーターを巻いた銅パイプで囲まれ、測定試料の温度がほぼ一様になるように工夫してある。試料の温度は加熱用ヒーターで加熱したり、液体ヘリウム中のヒーターで冷たいヘリウムガスを発生して変えることができ、温度の測定は試料の近くに置いた極低温用熱電対を用いて行う。電気天秤の他方には天秤がほぼバランスするように錘が載せてあり、さらにトルクモーターで電氣的にバランスがとれるようになっている。試料部に磁場を加えた時と加えなかった時のトルクモーターに流れる電流の差に比例した出力を検出し、磁場によって試料に働いた力を求めることができる。

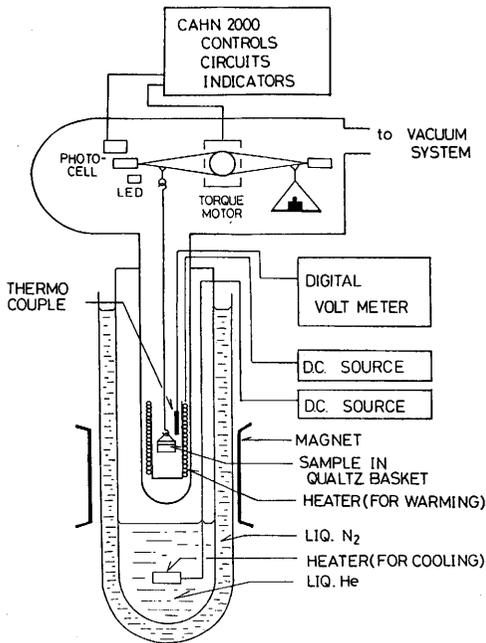


図-3 帯磁率測定装置 (磁気天秤) のブロックダイヤグラム。

3. 装置の製作

3.1. 天秤部及び架台

CAHN 2000 型電気天秤は、外径 127 mm、内径 114 mm の円筒形ガラスの一端を封じ、他端は O リングのついたアルミ板で閉じた容器の中に保持して使用するようになっている。厚さ 20 mm のベークライト板 B 2 枚を厚さ 5 mm の真ちゅう板で作ったガラス容器保持台 C に垂直に取り付け、ベークライト板の V 字型に切り欠いた部分でガラス容器を水平に保持する。ガラス容器は中心軸のまわりで回転可能であるので、適当な位置を決めて上部からバンドでしめつけて固定する。この一体となった天秤部 (ガラス容器、ベークライト板、ガラス容器保持台) は厚さ 5 mm の真ちゅう板で作った天秤部保持台 D に三点支持で載せてある。その支持部分は板にめねじを切って通したボルトでできており、ボルトのねじ込み深さを調節して天秤部の高さや傾きを調節できる。

ガラス容器 A の下部にガラス製試料保護管 E を取りつける。パイレックスで作ったその保護管の形状を図 4 に示す。上部はすり合わせになっており、枝管 (外径 8 mm) は熱電対やリード線を導入する為のもので、導入後は内部が真空にひけるようにエレクトロンワックスを流しこんで封じる。熱電対は極低温用に開発された (金 + 0.07 at. % 鉄) - クロメル熱電対 (大阪酸素, 0.2 mm 径) を使用している。

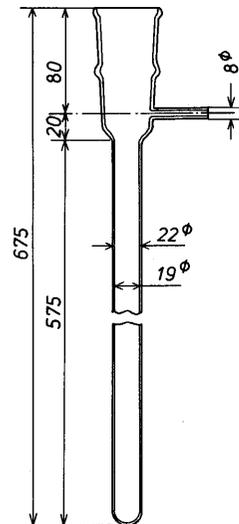


図-4 ガラス製試料保護管。

クライオスタットを取り付け固定するためのクライオスタット保持台は厚さ5 mmの真ちゅう板製で、この保持台は天秤部保持台と適当な距離を保って4本の連結棒Fで連結し一体となっている。図5にこの保持台の形状を示す。中央部の三ヶ所の切り欠きをもつ円形状の穴にクライオスタットの頭部の金具を通し固定するようにした。このクライオスタット保持台も、板に12 mm径のめねじF'''を切って通したボルト3本とその受け台による3点支持により架台上の鉄板I(厚さ4.5 mm)に載せられている。受け台はボルトの先端がはまる小さなくぼみを持っており、鉄板上の適当な場所に固定できるようになっている。天秤部全体を吊りあげる時のゆれを押えることを目的としたガイド棒を通す穴が20 mm径の2つの穴F''で、コーナーの13 mmの4つの穴F'で連結棒を固定している。鉄板がクライオスタット部と交差する部分はクライオスタットの取り付け、取りはずしにも支障がないように切り取ってある。

架台は厚さ6 mm、辺長50 mmの等辺山形鋼を溶接して作った高さ1,500 mm、幅1,200 mm、長さ3,200 mmのものである。

天秤部全体を吊りあげるには3 mm径のスチールワイヤーSを用い、ワイヤーは天井の2個の滑車Rを通して架台上の鉄板に取りつけたポータブルウィンチH(富士製作所100型)で巻き取ることにした。

3.2. 電磁石及び電源

電磁石Mは磁気共鳴用として開発された日本電子製JM 205型電磁石(仕様規格:水冷式,ヨーク傾斜角45°,ポールピース径200 mm,磁場間隙70 mm)を一部改造して使用している。ポールピースは平行平面であったものを図6に示すように頂点を共有する二つの円錐台型磁極片(半頂点角55°)に加工して中心の磁場を強くするとともに $H_z \cdot (\partial H_z / \partial X)$ が大きくとれるようにした。さらに、巻線ユニットの直列結線でコイル直流抵抗約1,500Ωの高入力インピーダンス型電磁石であったものをすべて並列結線とすることで、比較的低下インピーダンス(約190Ω)の電磁石とし、この電磁石用の電源として高砂GP 0350-10型直流電源(最大出力電圧350V,最大出力電流10A)を用いている。

電磁石用台車NはNKS・BB-30型チルド車2軸4輪に溝形鋼、鉄板を組み合わせて作った長さ840 mm、幅840 mm、高さ135 mmの台を取りつけたものである。レールOは長さ3 mの軽レール(A. S. 15 kg)2本を

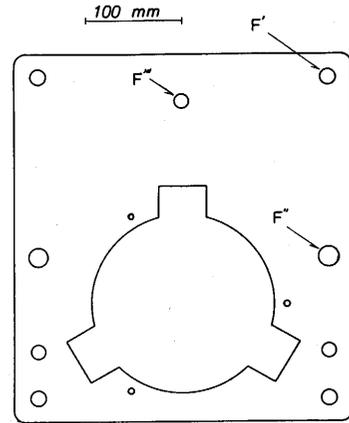


図-5 クライオスタット保持台平面図。
F': 連結棒用穴,
F'': ガイド棒用穴
F''': 支点用めねじ穴

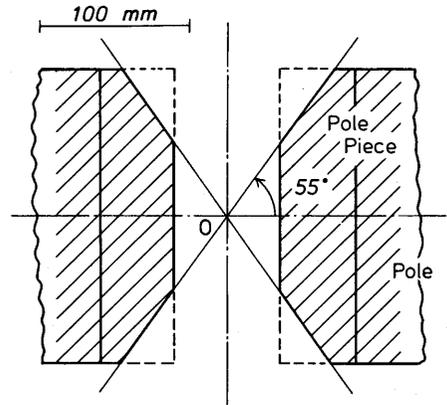


図-6 電磁石の改造磁極片(ポールピース)。

床面にアンカーボルトで固定したもので、レールの両端には脱輪ないようにストッパーをつけている。

3.3. 真空排気及び熱交換用ヘリウムガス導入系

一部に真空ゴム管を用いたが、真空ラインのほとんどを3/4インチの銅パイプで作成し、高真空排気装置(大並真空DS-312-U型)を用いて天秤内臓のガラス容器内及び試料部分を高真空に排気できるようにした。これは常磁性を示す酸素や、吸着した水分等を取り除き測定誤差を小さくするためである。しかし、このため温度変化をする際に熱交換が少なく試料の温度の測定に誤差が生じることがないように、一旦高真空に排気したのち熱交

換ガスとして熱伝導がよく凝縮温度が低いヘリウムガスを 5 Torr 程度導入できるようにした。そのヘリウムガスは液体窒素で冷却した活性炭の中を通して不純物である水分、酸素、窒素、などを前もって取り除いたものを使用できるようにした。

3.4. クライオスタット

クライオスタットの全体図を図7に示す。クライオスタットは2個のデュワー瓶(液体窒素用, 液体ヘリウム用)を重ねて上部に真ちゅう製の金具(キャップ)を取り付けたもので, そのキャップの部分をガラス製試料保護管へ挿入しクライオスタット保持台へ固定して使用する。保護管とキャップのすき間はOリング**b**をネジ付ふた**a**で締めつけて気密が保てる構造とした。cはトランスファータブ挿入口, dはリード線導入口, eはヘリウムガス回収・排気口である。

図8にキャップの形状を示す。内側デュワー瓶はパイプ穴**h**へ挿入し, 円筒形のラテックスゴムをパイプとデュワー瓶にまたがるようにかぶせて固定する。外側のデュワー瓶は, ゴム板を内張りした真ちゅう板製のベルト**g**を巻きつけ, 8 mm 径のステンレス棒**f** 3本を使ってキャップのつばの部分に固定する構造とした。これによりクライオスタット全体が一体となり好都合である。

図9にデュワー瓶の形状を示す。デュワー瓶は外側

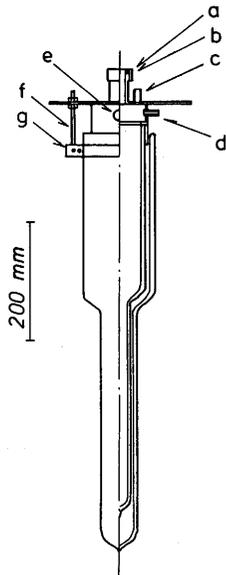


図-7 クライオスタット組立図。

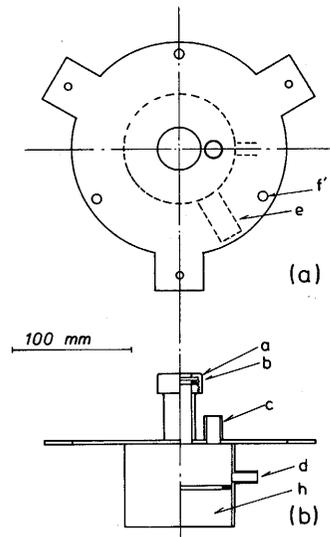


図-8 クライオスタット上部金具(キャップ)。

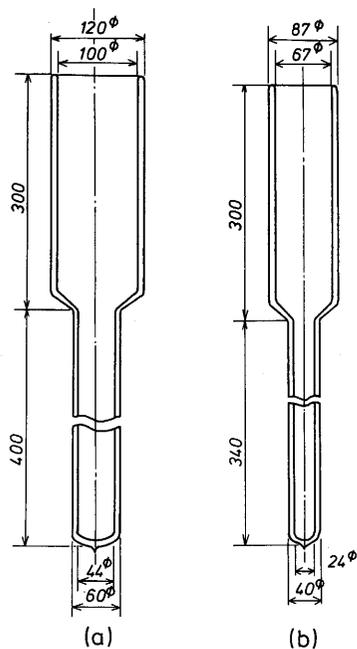


図-9 クライオスタット用デュワー瓶。
(a) 液体窒素用,
(b) 液体ヘリウム用。

デュワー瓶(液体窒素用)(a)がパイレックスガラス製、内側デュワー瓶(液体ヘリウム用)(b)がモリブデンガラス製で、各々縦方向に幅10 mmのスリットを2本入れて液体窒素や液体ヘリウムの液面が見えるようにした特注品である。

3.5. ヘリウムガス回収・排気系

九州工大にはヘリウムの精製・液化装置がないので再液化による利用は断念し、使用済みのヘリウムガスの大部分は大気中に放出することにしたが、将来回収の必要が出てくることも考慮し、さらに、ヘリウムガスの強制排気によって4.2 K以下1.5 K程度まで温度が下げられるよう回収・排気系を備えた。ヘリウムガス回収・排気用の配管は3/4インチの銅パイプで行った。クライオスタットのヘリウムガス回収・排気口eに真空ゴム管、ガラスコックを介して銅パイプをつなぎ、ヘリウムガスの一部はガスホルダー(気球製作所、球形1 m³型)で回収し、残りはオイルトラップを通して大気中に放出する構造とした。強制排気はロータリーポンプ(日本真空PVD-180 K型)で行い、その時のヘリウムガスの蒸気圧は水銀マンオメーターで測定する。

4. おわりに

原子や分子の反磁性程度の小さな帯磁率が精度よく測定できる高感度帯磁率測定装置(磁気天秤)の製作について報告した。力の測定系にはCAHN 2000型電気天秤を用い、電磁石は磁気共鳴用に開発された旧型の電磁石を一部改造して使用した。液体ヘリウムを用いて1.5 K程度の極低温まで測定できるようクライオスタットも設計・製作した。旧型電磁石を改造して使用し、手作りの要素を多くしたために経費が大幅に節減でき、しかも、

使い勝手の良い装置とすることができた。試料の取替え時にクライオスタット下部と電磁石のヨーク部が接触することをさけるために天秤部全体を吊り上げる機構とした。

謝辞

本研究の一部は文部省科学研究補助金、一般研究(C)(課題番号58540189)、特定研究「分子集合体の高次組織と機能」(課題番号59212031)及び明専会80奨学金を受けて行われた。装置の設計・製作に際し本学電子工学科・大重力教授、電気工学科・野上暁一教授から御援助をいただき、卒業研究生であった坂井邦行君(現・三五株式会社)及び副田広明君(現・九工大大学院生)に御協力いただいた。大阪大学・理学部・伊達宗行教授には、日本電子JM 205型電磁石を阪大・理学部より九州工大へ移管して使用できるよう多大の御配慮をいただいた。これによってはじめて装置の製作が可能になったといっても過言ではない。ここにつつしんで感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 近角聡信著;「強磁性体の物理(上)」(裳華房, 1978)。
- 2) 金森順次郎著;「磁性」(培風館, 1969)。
- 3) 菅野暁編;「磁性と分子」(共立出版, 1967)。
- 4) 高木精志;学位論文「シアニン色素-TCNQ系有機陰イオンラジカル塩結晶の電子物性に関する基礎的研究」(大阪大学, 1979)。
- 5) S. Takagi & K. Kawabe; J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 440.
- 6) T. Uemura, S. Takagi, K. Okuda & M. Date; J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 760.
- 7) 近角聡信編;「磁気」(共立出版, 1968)。
- 8) 日本化学会編;「新実験化学講座3・磁気」(丸善, 1976)。
- 9) 高木, 吉弘, 松本;九州工業大学研究報告(工学) No. 50 (1985)。