

高压下熱測定より見た磁気相転移

竹田 和義*

(昭和63年3月28日受理)

Calorimetric Study of Magnetic Phase Transition at High Pressures

Kazuyoshi Takeda

Thermal and magnetic properties of low-dimensional magnetic systems, such as $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TMMC and $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, have been studied at high pressures and low temperatures. The contents of this review article are

1. Introduction of the calorimetry at high pressures.
2. Experimental method for the calorimetry at high pressures.
3. Pressure dependence of transition temperature and magnetic interaction.
4. Magnetic phase diagram and law of corresponding states at high pressures.
5. Thermal and magnetic observation of a structural transition.
6. Effect of compression on the first and the second order phase transitions.
7. Sharpness of phase transition and its reproducibility on the repeated application of pressure.

1. まえがき

物性を研究する上で、圧力は温度・磁場・電場等と共に重要な外部変数である。微視的には加圧により原子の波動関数の重なりが変化し、原子間の相互作用も変わる。地球物理学で対象とするのは数百 k bar (1 bar = 0.1 MPa) 以上の超高压で、例えばグラファイトがダイヤモンドに変態する圧力も 150 k bar (1800°C) は必要であると言われている。一方ここで述べる磁性化合物などの磁気相互作用の弱い系では ^4He 温度域で相転移を起こすものが数多く存在し、上の例に比べて低い圧力領域でも協力現象の本質をかなり詳しく論ずることができる。このような磁気的にも柔らかい物質の加圧効果については、これまで磁気共鳴、磁化、帯磁率測定等の実験手段による研究が主になされてきた。しかし高压下熱測定によって相転移現象を極低温度域に拡張して観測した実験例はあまりない。ここでは圧力領域を 10 k bar までに限って加

圧下で熱測定を行った実験例を紹介する。相互作用が弱いためこの圧力領域でも充分有意な加圧効果が現われる。具体的には非磁性材料である CuBe 合金を用いた圧力容器に、試料を圧力媒体と共に静水圧下で閉じ込め、圧力容器ごと熱容量を測定する。極低温であれば、上述した化合物の磁気比熱は比較的大きい熱容量を与え、定量的な解析もできる。

2. クランプ法による加圧下熱測定

以下に述べる装置は、基本的には断熱法による熱測定装置の試料容器を加圧セルで置きかえた装置と同じである。試料の熱容量を定量的に求めるには圧力媒体、圧力容器の熱容量を差引くことが必要となる。また、圧力値は極低温で検定する必要がある。以下実例を示しつつこれらの手順を述べる。

2.1 測定の概説

Fig.1 は液体 ^4He 下にある断熱真空容器内側の略図である。g が圧力容器で詳細は Fig.2 に示してある。この容器にはヒーター h およびカーボン抵抗温度計 e がとりつけてあり、容器自体はナイロン糸 d で空間に吊り下げたである。f は交流帯磁率測定用 2 次コイルで、すぐ外側に 1 次コイルが巻いてある。これにより試料及び容器内

* 九州大学工学部応用理学科：福岡市東区箱崎 6-10-1
〒812

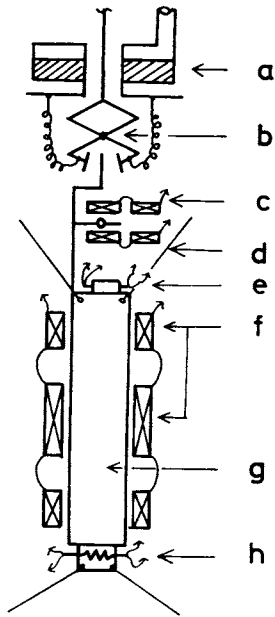


Fig. 1 Schematic description of the apparatus. a:³He pot, b:mechanical heat switch, c:coil, d:nylon thread, e:thermometer, f:coil, g:pressure clamp cell, h:heater.

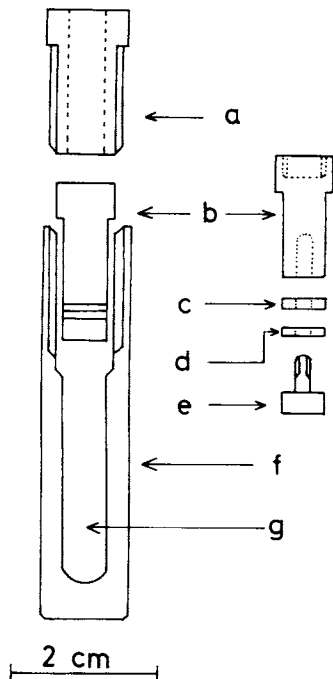


Fig. 2 Cross-sectional view of the pressure clamp cell. a:locking nut, b:piston, c:Cu seal, d:teflon seal, e:mushroom plug, f:cylinder, g:sample room.

に入れてある超伝導金属片(SnまたはIn)の帯磁率を測定する。後者は圧力検定用である。更に、この容器には1φの銅線が取付けてあり、その端はメカニカル熱スイッチbの位置まで伸びている。この銅線は途中で枝分れして、その先端にも同種の超伝導金属片が取付けてある。常圧下にあるこの小片の帯磁率は2分割コイルcで測定する。aは液体³He用のポットで試料を0.5 Kに冷却するのに役立つばかりでなく、断熱容器内の残留⁴Heガスのゲッターの役もする。

実際の測定手順は通常の断熱法の場合と同様である。これにより0.5 Kからの加圧下熱容量、帯磁率を同時に測定できる。熱パルスを加えた直後から温度が定常ドリフトになるまでの時間は、圧力媒体にApieson-Jオイルを用いる場合、長くても数分以内である。

なお、磁場下で実験する場合は、断熱容器の外側に内径40φの超伝導磁石をとりつける。

2.2 試料の加圧と圧力値の検定

試料の加圧は常温でのクランプ法による。Fig. 2は圧力容器の一例である。材質はc, dのワッシャーがそれぞれ銅、テフロンである以外はすべてCuBe合金材で成形後熱処理硬化をしたものである。容器の形状で許容圧力値が異なるが、上述したものは今の研究目的に合わせた形にしてあり約7 kbar までの圧力下で使える。gの試料室に試料と超伝導金属片数+mg程度を入れる。更に試料と試料室の隙間を埋めるように適量の圧力媒体を入れて静水圧下に閉じ込め、ロッキングナットaで固定する。

次に圧力値の検定について述べる。大体の値は常温で加圧したときの油圧プレスの圧力ゲージで経験的にわかるが、極低温になったときの圧力値は当然異なる。このために、上述した超伝導金属の超伝導転移温度 $T_g(p)$ の圧力依存性から逆に圧力値 p (kbar)を知る方法をとる。

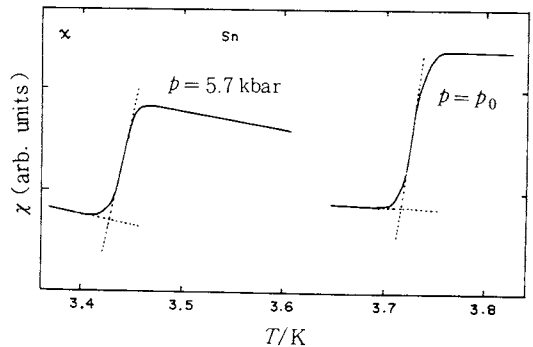


Fig. 3 Temperature dependence of the a.c. magnetic susceptibility of Sn at $p = p_0$ and 5.7 kbar.

約 10 k bar までの Sn, In に関しては

$$T_g(p) = T_g(p_0) - a_1 p - a_2 p^2 \quad (1)$$

となることが知られている。 p_0 は常気圧, a_1, a_2 は定数である²⁾。實際上, $T_g(p)$ は超伝導転移に伴う帯磁率 $\chi(p)$ の温度変化から求める。Fig. 3はその一例を示す。加圧下の $\chi(p)$ はコイル f で常圧下の $\chi(p_0)$ はコイル c で同時に測定する。圧力値は 0.1 k bar の相対精度で決定できる。

2.3 圧力媒体の加圧下の熱物性

圧力媒体には適度の粘性があり, 熱伝導が良く, 不活性で試料を変質させないことなどが要求される。我々は従来断熱消磁塩の熱バインダーに利用されていた Apieson-J オイル(平均分子量 1,300)の加圧下熱物性を測定し, 本研究に充分役立つことを見出した。通常の温度ではかなりの粘性(60℃で 1,250 cp)を示すので, 常温での取扱には温めて利用する。加圧下・極低温では当然固化しているため, 媒体に圧力分布が生ずることが心配されるが, 我々は超伝導金属片を数個オイル内の異なる場所に置いて前述の検定方法で圧力分布を調べた。その結果は分布があったとしても 0.1 k bar 以下であるという結論に達した。

試料の熱容量を求めるには加圧下の圧力媒体の熱容量 $C(p, T)$ を差引かなくてはならない。我々はオイルの熱容量の圧力依存性を調べ, 任意の圧力下で利用できる $C(p, T)$ の実験式を見出して使っている¹⁾。

2.4 加圧下熱容量の実測例

Fig. 4 は反強磁性体化合物 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の単結晶 (0.559 g) と Apieson-J オイル (0.586 g) を上述した手順で

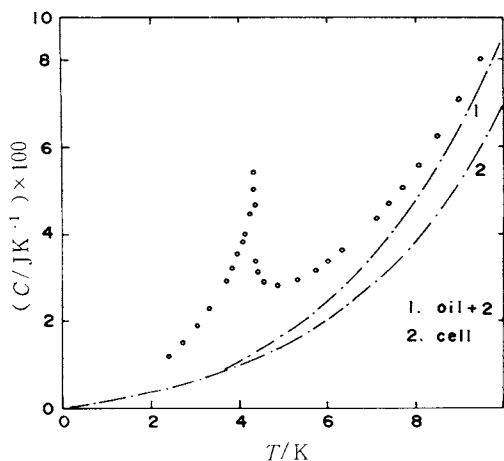


Fig. 4 Total heat capacity of the pressure cell which contains a single crystal of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.559 g) and the Apieson-J oil (0.586 g).

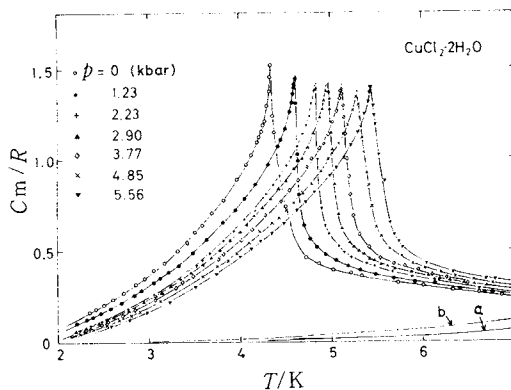


Fig. 5 Temperature dependence of the magnetic heat capacity of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at high pressures. The lattice contribution is estimated to be in the region between curves a and b. (R : gas constant).

Fig. 1 のように取付けた場合の全熱容量 (●印) である。ネール温度 $T_N(p_0) = 4.35 \text{ K}$ で転移に伴うピークが出現する。Fig. 2 の大きさをもつ压力容器だけの熱容量が曲線 2, これに上のオイルを加えた状態の熱容量は曲線 1 のようになる。このような手続きを経てこの塩の磁気比熱を求めたのが Fig. 5 に示してある。比熱曲線はどの圧力に対してもほぼ同じ形を保ったまま, 圧力とともに高温側にピークが移行しているのがわかる。

3. 磁気転移温度と磁気相互作用の圧力依存性

静水圧下に置かれた磁性化合物は, その応力の異方性により結晶方向で縮みの大きさに差が生ずるのであろう。

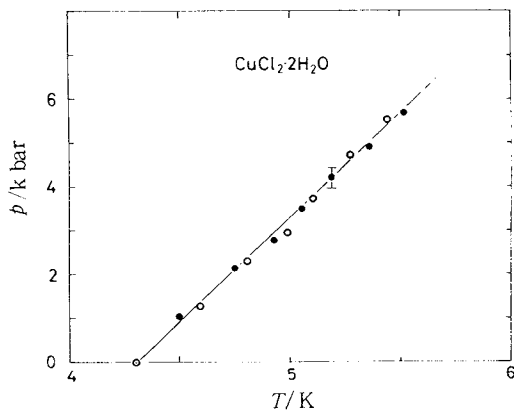


Fig. 6 Pressure dependence of the transition temperature $T_N(p)$ of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The points \circ and \bullet are taken from different runs of measurement on different single crystals.

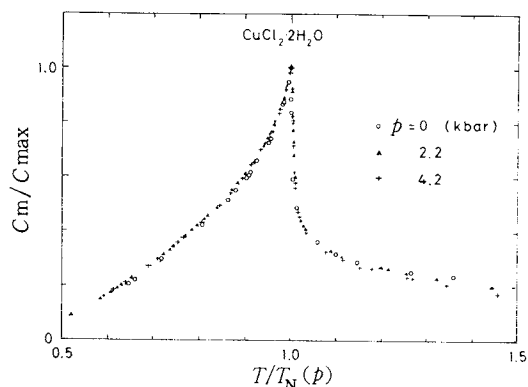


Fig. 7 Reduced magnetic heat capacity of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at $p = 0, 2.2$ and 4.2 kbar plotted against the reduced temperature.

磁性イオンのうける結晶場や、原子同志の波動関数の重なり方も変化し、それらは磁気転移温度や磁気相図に大きく影響を与える。結晶場効果を受け易い Ni^{2+} 塩や、いくつかの化合物で転移温度が圧力とともに減少する例があるが^{3),4)}、一般には転移温度は圧力とともに上昇する場合が多い。Fig. 6は Fig. 5で示した $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のネール温度 $T_N(p)$ の圧力依存性である。これから

$$T_N(p) = T_N(p_0) \{ 1 + 0.049(p - p_0)/\text{kbar} \} \quad (2)$$

と近似できる。 $p = 6$ kbarで転移温度は約30%も上昇している。一方、Fig. 5で温度軸を各圧力での $T_N(p)$ で規格化し、各圧力での磁気比熱を適当に定数倍してスケールすると Fig. 7のようになる。図には $p/\text{kbar} = 0, 2.2, 4.2$ の場合のみが示してあるが、どの圧力値に対してもほぼ共通の比熱曲線を描くことがわかった。これは加圧しても相転移を特徴づける体系の次元性、対称性、相互作用の有効距離などが変わらないような印象を与える。従って超交換相互作用 $J(p)$ の対称性も保たれていると考え(2)式の $T_N(p)$ の上昇を $J(p)$ と結びつけて考察してみる⁵⁾。

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の相互作用は $\langle \text{Cu} \langle \text{Cl} \rangle \text{Cu} \rangle$ 状に連なっている c 軸に沿う方向が最も強く、これに垂直な a-b 面内での相互作用は $-\text{Cu}-\text{Cl}-\text{O}-\text{Cu}-$ 等の道を介して前者のほぼ 1 割程度の強さであるということがわかっていて。これらを各々 $J_c(p), J_{ab}(p)$ と書くと、転移温度は、分子場近似から見積ると

$$k_B T_N \propto (|J_c(p) \cdot J_{ab}(p)|)^{1/2} \quad (3)$$

となる。今 $J_c(p), J_{ab}(p)$ の形を磁気イオン間の距離 r_c, r_{ab} を用いて

$$J_c(p) \propto r_c^{-n}, J_{ab}(p) \propto r_{ab}^{-n'} \quad (4)$$

のように仮定すると、微小な圧力変化に対して

$$T_N(p) = T_N(p_0) \left\{ 1 + \frac{nK_c + n'K_{ab}}{2} p \right\} \quad (5)$$

が導かれる。ここで

$$K_c = -\frac{1}{r_c} \left(\frac{\partial r_c}{\partial p} \right), K_{ab} = -\frac{1}{r_{ab}} \left(\frac{\partial r_{ab}}{\partial p} \right) \quad (6)$$

である。(5)式は(2)式の圧力依存性を定性的に説明する。定量的な検討には n, n' 及び極低温域での圧縮率の値が必要である。 n, n' の値は、磁氣的グリュノーアイセン定数

$$r = -\frac{\partial(\ln J)}{\partial(\ln r)} \quad (7)$$

に対応させることができる。超交換相互作用に対しては $r \approx 10$ であることが現象論から知られている⁶⁾。仮に $n = 10$ とし、 K_c, K_{ab} の値を室温のデータから見積って(5)式から n' を求めると $n' > 20$ となり、第2近接相互作用に予想される値よりも大きい傾向にある^{5),11),14)}。このことは交換相互作用の道筋に2つ以上の陰イオンが介在することによる特徴かも知れない。極低温での圧縮率の値が望まれる。

4. 加圧下における磁気相図と対応状態の原理

体系が磁氣的に次元性、対称性、相互作用機構を保ったまま縮む場合は、圧力を変数を含む磁気相図にある種の対応状態の原理が成立するであろう。実際には結晶軸方向で応力が異なり、上述の原理は実現し難いであろう。しかし対応状態が成立するよう見える例もある。ここでは $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($T_N(p_0) = 2.29$ K) および $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の相図について考えてみる。

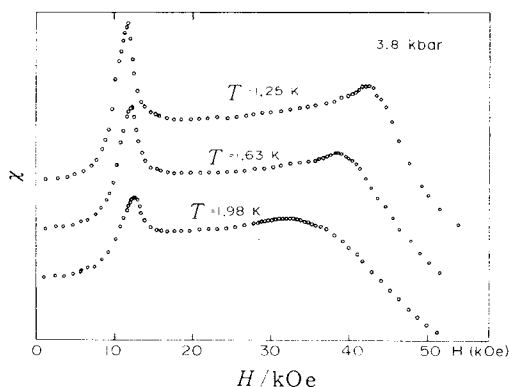


Fig. 8 Field dependence of the parallel susceptibility of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at $p = 3.8$ kbar.

Fig.8は加圧下で $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のスピンの容易軸(c軸)方向に磁場をかけた場合の等温帯磁率を示す⁷⁾。低磁場では反強磁性の秩序相(AF相: antiferromagnetic phase)にあるが、外部磁場が10kOe近々のフロップ磁界 H_{sf} に近づくとき χ にピークが出現し、磁気モーメントは磁場にはほぼ垂直な面内で反平行に並ぶようになる(SF相: Spin flopped phase)。更に外場が増加し、交換相互作用程度の値 H_{fp} (fpはflop-paraの意)になると χ にもうひとつの極値を示して反強磁性を失う(P相: paramagnetic phase)。この H_{sf} 、 H_{fp} の値を温度、圧力を変数にして磁気相図をつくるとFig.9のようになる。磁

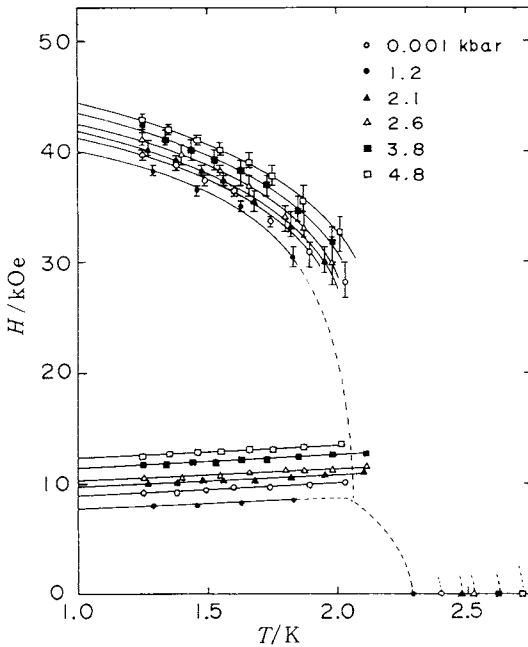


Fig. 9 Magnetic (T - H) phase diagram of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at high pressure.

場掃引による測定からは、垂直に近い境界線は決めにくい。これには一定磁場下の温度掃引による熱容量測定(後述)が適している。Fig.9から0 Kにおける H_{sf} 、 H_{fp} は

$$\begin{aligned} H_{sf}(p) &= H_{sf}(p_0) \left\{ 1 + 0.127(p - p_0)/\text{k bar} \right\} \\ H_{fp}(p) &= H_{fp}(p_0) \left\{ 1 + 0.0234(p - p_0)/\text{k bar} \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

と見積られる。これらの結果から、転移温度、磁気相互作用、異方性エネルギーの圧力依存性が議論できる⁷⁾。他の系、 FeCl_2 等に対する磁気相図の報告もある⁸⁾。

さて磁気相図に対する対応状態の原理が成立するか否かを問うた研究は、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系での例がある他にはあまり見当たらない。この例は加圧下NMRの実験からAF

-SF相境界線を決定し、臨界点(bicritical point)に対する温度 $T_b(p)$ 、磁場 $H_b(p)$ で境界線を規格化すると任意の圧力値($p \leq 10$ kbar)に対し、その境界線が

$$\frac{H(p)}{H_b(p)} = \frac{1}{a} \left[1 + b \left(\frac{T(p)}{T_b(p)} \right)^2 \right] \quad (9)$$

a, b は定数

となることを示し、分子場理論に基づいた考察を行っている⁹⁾。我々はこの化合物の反強磁性-常磁性相(AF-P)境界線でも上述のような対応状態が成立するか否か

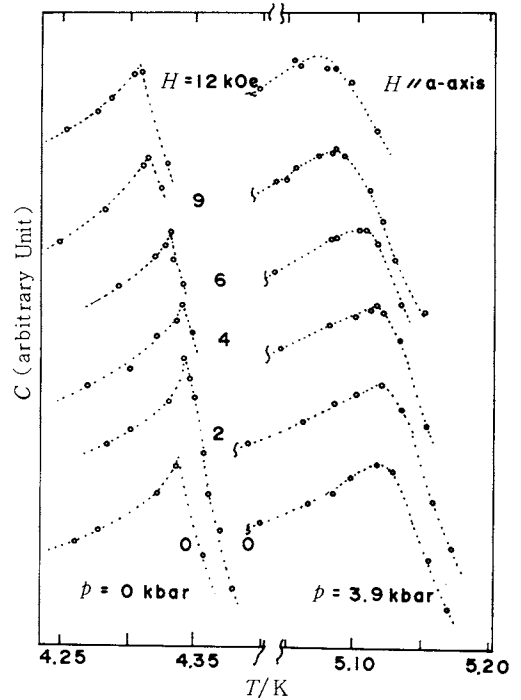


Fig. 10 Dependence of the heat capacity on the magnetic field applied along the a-axis of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at $p = 0$ and 3.9 kbar.

を調べた。Fig.10は $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピンの容易軸方向に磁場をかけ熱容量を測定したときの臨界点近傍の様子を示す。いずれの圧力値でも磁場とともに $T_N(p, H)$ が低温側に移行しているのがわかる。これから温度-磁場相図を画くとFig.11のようになる。点線はAF-SF境界線に対応する。この温度、磁場に対する値をそれぞれ $T_b(p)$ 、 $H_b(p)$ で規格化したのがFig.12である。これを見るとAF-P境界線にも対応状態の原理が成立しているように思える。分子場理論により、これを考察してみよう。系のハミルトニアンを

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}(p) \{ \xi(p) S_i^x S_j^x + \eta(p) S_i^y S_j^y + \xi(p) S_i^z S_j^z \} \\ & - g \mu_B \sum_i S_i \cdot H \end{aligned} \quad (10)$$

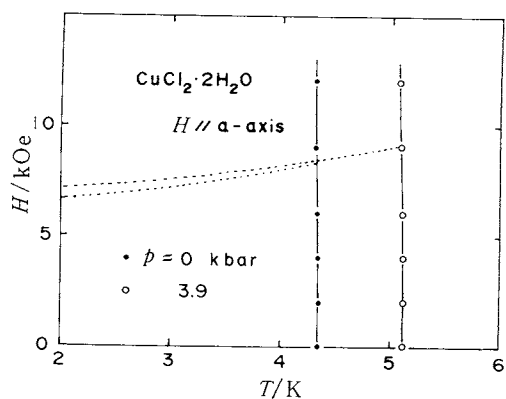


Fig. 11 Magnetic phase diagram of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at $p = 0$ and 3.9 kbar.

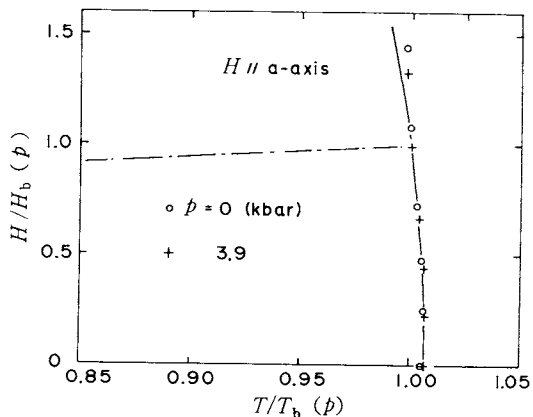


Fig. 12 Magnetic phase diagram of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at $p = 0$ and 3.9 kbar plotted for the reduced temperature and magnetic field.

とする。ξ, η, ζは相互作用の歪みにかかわる変数で、実際は結晶場等の変化に依存する。i, jは格子点の位置、Hは外部磁場である。交換相互作用については

$$J_{ij}(p) = \begin{cases} J(p) < 0 & \text{最近接} \\ J'(p) > 0 & \text{第二近接} \end{cases}$$

とし、金森-望月-芳田がこの系に対し展開した方法を加圧下に拡張すると¹⁰⁾,

$$\frac{T(p)}{T_b(p)} = \frac{1}{1-A(p)} \left[1 - A(p) \left(\frac{H(p)}{H_b(p)} \right)^2 \right] \quad (11)$$

$$A(p) = \frac{3}{2} \frac{\xi(p) - \eta(p)}{\zeta(p)} \quad (12)$$

となる。(11)式、(12)式から明らかのように対応状態が成立するには $A(p)$ が圧力に依存しない定数であること、つまり加圧下でスピンの対称性が変わらないことが要求される。Fig. 12の実線は $A(p) = A_0 = 7 \times 10^{-3}$ とした場合であり、この領域では対応状態が成立しているように見える。磁気比熱曲線は相転移を支配する変数の対称性、次元性を反映するが、Fig. 7で $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気比熱が同一曲線に乗っているように見えるのは、対応状態が成立することを支持していると思われる。いずれにせよ相図の解析から加圧下のスピンの対称性、相互作用、異方性エネルギー、結晶場の変化等に関する議論が展開できる。

5. 圧力誘起の構造相転移の熱・磁氣的観測

構造相転移は比熱の不連続を伴うが、相転移が1 K程度の極低温で起きる場合にはこの不連続な異常は観測にかかりにくい。格子振動そのものが非常に小さいからである。しかしその物質が磁性を示す場合には、観測した磁性の圧力依存性から逆に構造相転移の発生を知ること

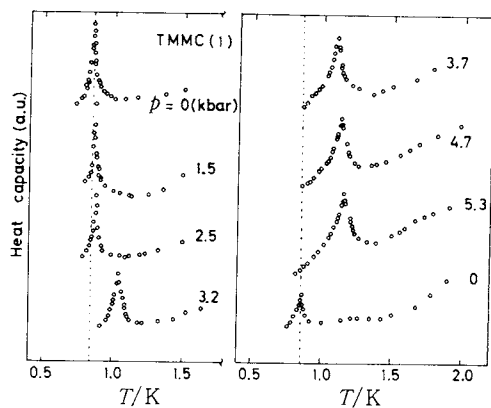


Fig. 13 Pressure dependence of the heat capacity of TMMC. The plotted line corresponds to $T_N(p_0) = 0.84$ K.

ができる。Fig. 13は一次元性の非常に強い反強磁性体 $(\text{CH}_3)_4\text{N Mn Cl}_3$ (TMMC; $T_N(p_0) = 0.84\text{K}$) の加圧下の熱容量を臨界温度近傍で測定した結果を示す¹¹⁾。磁気鎖間に非常に弱い相互作用があるためこのような低温で磁気秩序を示す。この温度域では格子比熱は磁気比熱に比べて非常に小さく、図中のピークはほとんどが磁気比熱からの寄与である。 $T_N(p)$ の圧力依存性はFig. 14に示してある。 $T_N(p)$ は $p = 3.2 \pm 0.1$ kbar近傍で急変し、その上下での傾きが変わる(なお、図中のDMMCとあるのは $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{MnCl}_3$ ($T_N(p_0) = 3.60\text{K}$) に

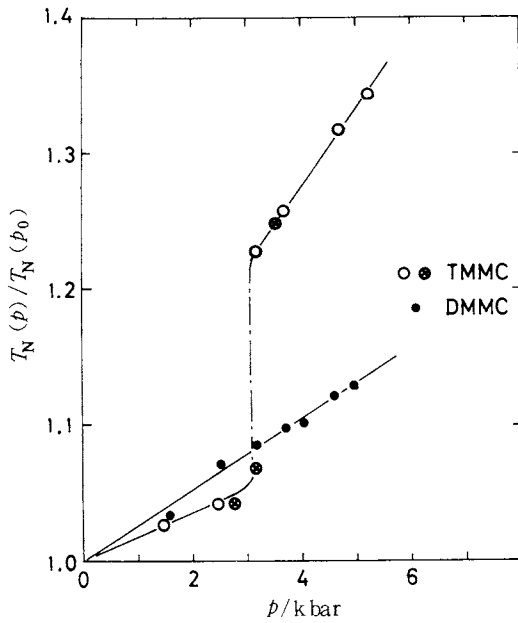


Fig. 14 Pressure dependence of $T_N(p)$ of TMMC and DMMC.

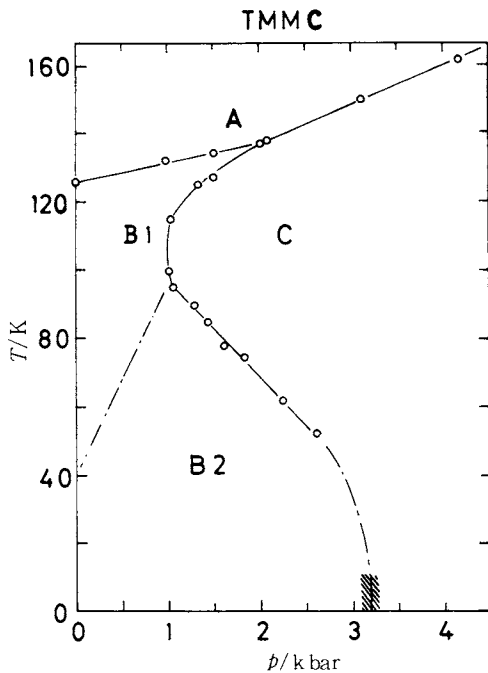


Fig. 15 Structural phase diagram of TMMC.¹²⁾ The present study gives the boundary with the shaded mark.

対する結果である)。これは、この圧力値で構造相転移が起こり、それを反映して磁気的な対称性も異なるためだと考えるのが自然である。TMMC に対する低温加圧下誘電率の測定から Samara 等は Fig. 15 のような相図を得ている¹²⁾。A の領域は $P6_3/m$, B は $P2_1/a$, C は $P2_1/m$ の結晶構造を示す。我々の観測した上述の異常は、図中の影をつけた部分に対応し、B-C の境界線の 40K 以下への伸び方に見通しを与えたと思われる。

6. 加圧効果の一次・二次相転移のかかわり方

加圧下で磁気イオンのまわりの原子配置はどのようになっているであろうか。きちんと周期性を保っているのか、あるいはある種のランダムフィールドを生じるように乱れているのか。これらのことがら転移の鋭さの度合に反映されるであろう。相互作用や結晶場の乱れが一

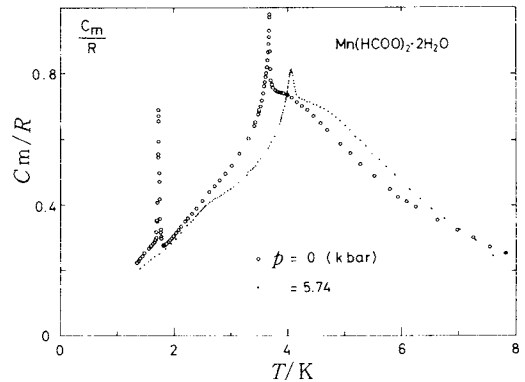


Fig. 16 Magnetic heat capacity of $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ at $p = 0$ and 5.74 kbar (R : gas constant).

次・二次相転移に与える効果を同一試料で観測するのは興味ある。

$Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ は 3.68 K で反強磁性体に転移する。Fig. 16 に見られるように常圧下の磁気比熱はここで鋭いピークを示し、磁気モーメントは b 軸に沿って秩序化する。更に温度が 1.70 K まで下るとスピンの向きは b に垂直な d 軸の向きにフロップする*。このとき磁気比熱は一次転移に特徴的なピークを伴う。これらの転移を $p = 5.74$ kbar の加圧下で観測すると、比熱は図に見られるように、二次転移のピークは鋭さをさほど失うことなく高温側に移行するのに対し、低温側の一次転移のピークは非常に幅広くなり 2.6 K あたりわずかの痕跡を残すようになる¹³⁾。この圧力値までの実験結果を Fig. 17 に示した。ここでは実線で画いてあるが測定点の数は Fig. 16 と同程度である。加圧すると一次転移のピーク

脚注 *) この系には弱い反対称性相互作用があり、1.70 K 以下ではスピン容易軸は d 軸となる。

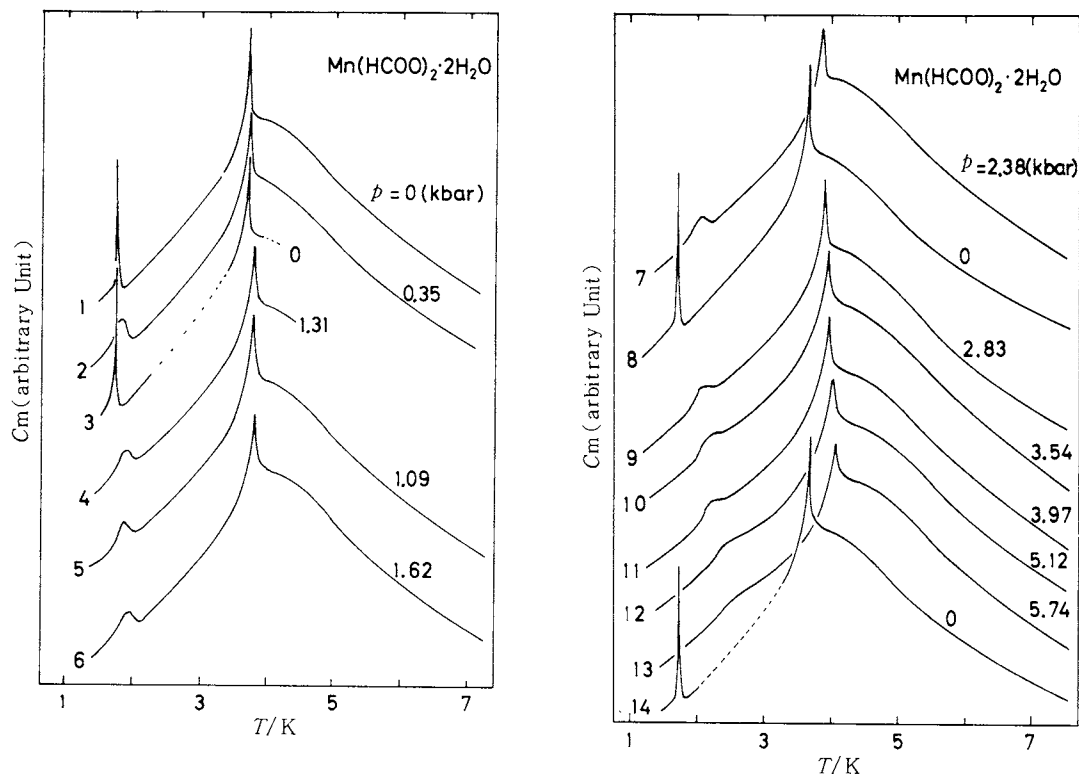


Fig. 17 Pressure dependence of the magnetic heat capacity of $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

はただちにつぶれて広がることがわかる。

途中の圧力値で2度、又最後に常気圧に戻して測定しても初期の鋭さを全く失っていないことは興味深い。

一次転移のピークの消失は、加圧による局所場・結晶場の乱れに関連するであろう。一方、二次転移のピークが加圧下でも鋭さを保つのは協現象に本質的なものと思われる。 Mn^{2+} の軌道はS状態にあり、結晶場の乱れをさほど感じないで相互作用し得る。しかし局所場の乱れが存在するため系全体のスピンの同じ温度で反転することは起りにくくなっている。圧力を常圧に戻すとピークが再現する事実は、この圧力範囲で磁気的な連続性が保たれ、系がいわば磁気的にゴムのような状態にあることを想像させる。

他方磁気的な乱れは非磁性イオンで磁性イオンを置き換えてもつくれる。この場合のランダム性は相互作用のトポロジカルな切断に効き、結晶場の乱れには強い影響は与えない。従って希釈効果の一次・二次相転移への関与の仕方は加圧による場合とは逆の傾向になる¹³⁾。

7. 圧力変化に伴う転移の鋭さと再現性

前項の $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の場合とは逆に、常気

圧に戻してピークを観測すると、はじめの鋭さを失っている場合がある。Fig. 18は $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の比熱の発散が静水圧下でつぶれてゆく様子を見たものである。横軸は各圧力下での $T_N(p)$ で規格化してある。 $\epsilon \equiv |T - T_N(p)| / T_N(p) \leq 10^{-2}$ の臨界温度領域でも鋭かったピークが、加圧とともに鈍ってくる様子がわかる。これを再び常気圧下に戻して測定しても、その鈍りがそのまま残っている。加圧により試料そのものが微結晶になるとか、変質するとかの非可逆な変化を経たことを予想させる⁷⁾。

8. あとがき

ここではクランプ法の利点か、極低温加圧下熱測定にどの程度生かせるかを磁性化合物を対象にして述べてきた。磁気的にやわらかいか否かの目安は、転移温度 $T_m(p)$ の圧力依存性から知ることもできる。Table 1はいくつかの試料における $(1/T_m(p_0)) \cdot (dT_m(p)/dp) = \beta$ の値を示したものである。一般には弱い相互作用を含む系、あるいは低次元格子磁性体系で β の値は大きい傾向にある。特に表中の下の2例は有機ラジカル結晶で、磁気的グリューナISEン定数は超交換相互作用に対する値よりはるかに大きい。磁気相互作用の機構の問題を提

Table 1 Pressure dependence of the magnetic transition temperature of some magnetic compounds : $\beta = (1/T_m(p_0)) \cdot dT_m(p)/dp$. ($p_0 = 101$ kPa)

Compounds	$T_m(p_0)/K$	$\beta/kbar$	ref.
$(NH_4)_2CuBr_4 \cdot 2H_2O$	0.60	0.019	4
$K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	0.88	-0.016	4
$MnBr_2 \cdot 4H_2O$	2.12	0.014	15
$FeCl_2$ (I)	22.9	0.011	8
$FeCl_2$ 2 (II)	24.8	0.028	8
$Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$	3.68	0.022	13
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2.29	0.038	7
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	4.36	0.049	5
DMMC	3.60	0.026	11
TMMC ($p < 3.2$ kbar)	0.84	0.019	11
TMMC ($p > 3.2$ kbar)	0.84	0.058	11
<i>p</i> -Cl-BDPA	3.25	0.083	14
TANOL	0.49	0.15	14

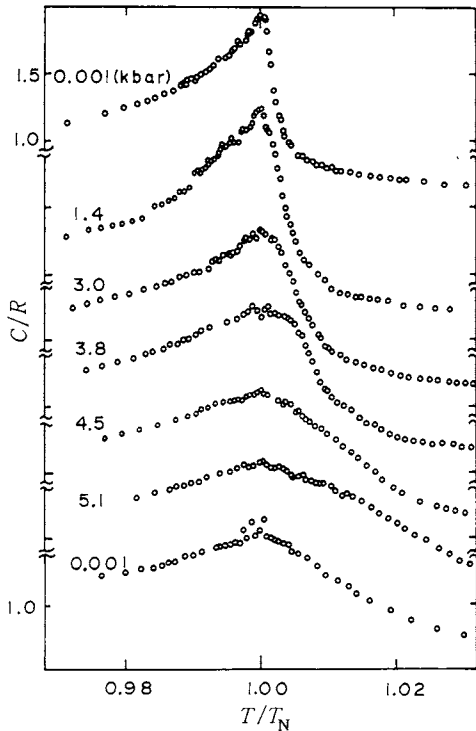


Fig. 18 Effect of the pressurization on the heat capacity peak of $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ in the critical region for $\epsilon \leq 10^{-2}$. (R : gas constant).

示している¹⁴⁾。

加圧下で得た観測値の変化を単に圧力値と対応させるだけでなく、その物質の構成原子の配置の変化と対応させて考えることが本質的に重要であることは言うまでもない。この意味で加圧下の構造解析を極低温に拡張して実行することが加圧下磁性研究を一步前進させることになる。

最後に、本研究遂行にあたり終始情熱的な検討を重ねて下さいました桐蔭学園横浜大学・長谷田泰一郎教授（元、大阪大学基礎工学部）をはじめ、貴重なご協力を賜りました多くの方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) K. Takeda, M. Wada, M. Inoue, T. Haseda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 947 (1987).
- 2) L.D. Jennings, C.A. Swenson, *Phys. Rev.* **112**, 31 (1958).
- 3) A.A. Galkin, I.M. Vitebsil, V.P. D'yakonov, I.M. Fita, G.A. Tsintsadze, *Sov. Phys. - JETP Lett.* **35**, 474 (1982).
- 4) A.A. Galkin, V.P. D'yakonov, G.A. Tsintsadze, I.M. Fita, *Sov. Phys. - Solid State* **18**, 928 (1976).
- 5) K. Takeda, T. Idogaki, K. Tsuru, N. Uryu, M. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26-3**, Suppl. 863 (1987).

- 6) D. Bloch, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 881 (1966).
 7) M. Wada, K. Takeda, A. Ohtani, A. Onodera, T. Haseda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3188 (1983).
 8) C. Vettier, W.B. Yellon, *Phys. Rev.* **B11**, 4700 (1975). A. Liowski and Z. Oryszkiewicz, *Phys. Stat. Sol. (b)* **131**, K117 (1985).
 9) V.G. Bar'yakhtar, A.A. Galkin, V.T. Telepa, *Sov. Phys. - JETP Lett.* **22**, 272 (1975).
 10) 金森順次郎, 望月和子, 芳田 奎, 物性論研究 **63**, 28 (1953).
 11) K. Takeda, T. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26-3**, Suppl. 859 (1987).
 12) G.A. Samara, P.S. Peercy, B. Morosin, *Solid State Commun.* **13**, 1525 (1973).
 13) K. Takeda, K. Koyama, K. Yamagata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 3725 (1986).
 14) K. Takeda, N. Uryu, M. Inoue, J. Yamauchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 736 (1987).
 15) W.A. Ortiz, F.P. Missel, *Phys. Rev.* **B24**, 4013 (1981).

===== 入 会 案 内 =====

日本熱測定学会では、(I)会誌「熱測定」の発行(年4回)、(II)熱測定討論会の開催(年1回)、(III)「熱測定の進歩」の発行(年1回)、(IV)熱測定講習会の開催(年1~2回)、(V)熱測定ワークショップの開催(年1~2回)、(VI)各国の熱測定学会および国際学術組織(IUPAC, ICTA, CODATA等)との交流を事業として行って

おりますほか、BCT情報収集作業グループ、熱測定応用研究グループ、熱力学データベース作業グループなどの各研究グループを設けて、会員の便宜をはかっております。

入会を希望される方は、事務局に入会申込書がありますのでご利用下さい。

会 費 (会計年度は10月1日より翌年9月30日)

正 会 員 (個人) 年 額 3,000 円

維持会員 (法人) " 20,000 円 (1口) 以上

日本熱測定学会事務局 〒113 東京都文京区湯島2-16-13 斉藤ビル2F

電 話 03-815-8514 振替東京9-110303

FAX 03-815-8529