断熱磁化冷却

長谷田 泰一郎*・天 谷 喜 一**・徳 永 康 夫*
網 代 芳 民*・山 田 隆 一*・蔵 満 洋 一*

* 京都大学理学部物理学教室 京都市左京区北白川追分町

**大阪大学基礎工学部物理教室 大阪府豊中市待兼山町1番1号

(1969年6月9日受理)

Cooling by Adiabatic Magnetization

Taiichiro HASEDA*, Kiichi AMAYA**, Yasuo TOKUNAGA*, Yoshitami AJIRO*
Ryuichi YAMADA* and Yōichi KURAMITSU*

* Department of Physics, Faculty of Science, Kyoto Univ., Oiwake-cho, Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto

** Department of Physics, Faculty of Engineering Science, Osaka Univ., 1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka

(Received June 9, 1969)

A new method to get reasonable cooling down to below 1°K using paramagnetic substances is discussed.

Preliminary experiment gave a promising aspect and encouraged us to develop the method. The idea is essentially the same as that of Adiabatic Demagnetization. In some special substances, it is possible to increase amount of magnetic entropy by applying external magnetic field. Magnetic cooling can, in such cases, be followed by adiabatic magnetization process which is just contrary to adiabatic demagnetization. One of the substances used in the experiment, is $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$. Starting from $T_i = 1.6^\circ\text{K}$ in the course of adiabatic magnetization, the lowest $T_f = 0.5^\circ\text{K}$ was reached at 36 kG where the entropy maximum was expected.

1. 序

低温生成の変った方法¹⁾の一つとして断熱消磁の逆過程—断熱磁化—による冷却の試みについて報告する。断熱磁化冷却という idea は、そのやや反逆的なひびきも手伝って原理的な興味をそそるが、むしろ、磁場中冷却という特質を生かして、核断熱消磁達成へのより直接的な手法を意図するものとして受け取りたい。

我々は一連の常磁性塩に対する磁気緩和現象の研究を、特に低温域での高磁場依存性という面から進めて行く過程で、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ というやや特殊な物質が、断熱磁化冷却というかねてからある idea の検証に、あるいは適当であると考え、これを試みた訳である²⁾。実験結果そのものは未だ原理的検証の域を出

ていないので、適当な作業物質の選定なり、冷却能力といった「冷却」に固有の問題は今後に残し、ここでは、直接我々が扱った作業物質— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ —の物性、特にその磁氣的性質を中心に話を進める事になった。前述の冷却に固有な諸問題は、通常の電子断熱消磁と全く平行に論ずる事が出来るので、その発展なり応用なりはむしろ、読者の登場を期待する次第である。ただ、 He^3 cryostat、あるいは更に $\text{He}^3\text{—He}^4$ dilution cryostat³⁾⁴⁾ 等の実用化に伴って、従来の断熱消磁を始めとする種々の冷却法が、改めてその意義を問われつつある事も事実である。断熱磁化冷却法はその間に答えるものではないかも知れない。しかし、この小稿が、わが国における低温生成の論議をより活発化させる上で、何かプラスするものがあれば幸いである。

2. 断熱消磁

断熱磁化冷却は断熱消磁冷却の逆コースとして全く analogous に理解出来るので、ここで簡単に断熱消磁について触れておく事にする。断熱消磁法⁵⁾は前述のとうり、次第に現代的意義を失いつつあるが、それでも未だ当分は容易で安価な冷却法としてその活用を持ち続けるであろう。更に、核断熱消磁においては、極低温生成の最終段階として現在適用され得る唯一の手段として、なお本質的に重要な役割を果しているのである。

断熱消磁の歴史は古く、Debye⁶⁾, Giauque⁷⁾ による理論的提案がその最初の実験的成功⁸⁾を得てから今日まで約40年になるが、その背景として、実はもっと古く、P. Curie の達見を述べておきたい。彼は自ら発見した磁性体の Curie 則 ($\chi=C/T$) と理想気体の状態式 ($Pv=RT$) の類似と更に強磁性体の高温域で成立する Curie-Weiss 則と不完全ガスの van der Waals の式との類似をみていた。理想気体の断熱膨張による冷却と理想常磁性体の断熱磁気消滅による冷却に気のつくのは時間の問題であつたに違いない。彼は強磁性体を磁氣的凝縮状態と呼んでいるのである。原理的には理想ガスの断熱膨張における圧力を磁場に変えただけである。ここでは系のエントロピー (S) の変化に着目して述べる。次の熱力学的関係式

$$\Delta T = -\frac{T}{C_H} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \cdot \Delta H, \quad C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \quad (1)$$

において、外部パラメーターである磁場 (H) の変化に際してのエントロピーの増減に対応して、系の冷却、加熱が可能となる事がわかる。ここに C_H は磁場一定の磁気比熱を与える。したがって、 $\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T < 0$, すなわち磁場を減少させていくとエントロピーの増大する系では $\Delta T < 0$, すなわち系の冷却が零磁場、もしくは低磁場域で実現される。そのような系つまり作業物質として多くの常磁性塩が調べられて来たが、 $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 等は代表的なものであり、それぞれ冷却能力、到達温度等の点で用途に応じた使いわけがなされている。特に $\text{Ce}_2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ は $\sim 2\text{ m}^\circ\text{K}$ まで規則配列を示さない理想的な常磁性塩として、したがってその意味では理想的な温度計として使用し得る塩として衆知のものである。断熱消磁過程での冷却は、エントロピー—温度曲線を描く事によって更に端的に理解される。

Fig. 1

Fig. 1 において、 $A \rightarrow B$ は初期温度 T_i における等温変化の際のエントロピー変化を表わし、初期磁場 H_i において充分熱平衡に達した後、断熱的 ($S=\text{一定}$) に消磁 $B \rightarrow C$ を施す事によって系の温度は $T_i \rightarrow T_f$ に降下する事を図示したものである。 T_i, T_f, H_i の関係はエントロピー一定の条件から

$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{H_L}{\sqrt{H_i^2 + H_L^2}} \sim \frac{H_L}{H_i} \quad (2)$$

で与えられる。

ここに H_L は、双極子相互作用、交換相互作用等のスピン間相互作用によって生ずる局所磁場を表わす。

最終到達温度 T_f はこれら系のスピン間相互作用 H_L の大きさによって押えられる事になり、通常これが 100 G の order があるので、温度に換算して到達温度 T_f も $\sim 10^{-2} \text{ }^\circ\text{K}$ という事になる。塩の選択、希釈、あるいは多段断熱消磁法等によっても、現在までの所 $\sim 1\text{ m}^\circ\text{K}$ が限界である。また、原理的にみて繰返し断熱消磁法等の工夫があるにしても、低温の保持に限界があり、むしろ、今後の発展として He^3 あるいは $\text{He}^3\text{-He}^4$ refrigeration による温度領域を出発点とする断熱消磁によって更に低温に向うことが計画されている。

3. 断熱磁化

断熱磁化冷却の可能性は最初 C. Kittel⁹⁾ により指摘され、次いで W. P. Wolf¹⁰⁾, 大塚¹¹⁾らによって二、三の常磁性塩結晶に対して具体的な検討が加えられた。実験の試みは後で述べる幾つかの理由によって成功していないようである。一方反強磁性体¹²⁾超伝導体¹³⁾における断熱磁化冷却にはいくつかの実験的検証があり、一応の成功をしているが、到達温度、冷却能力の点で問題を残している。ここでは Wolf に従って常磁性塩に対する断熱磁化冷却の概観を与える事にする。

常磁性塩に含まれる磁気イオンの基底状態が次のような単純なスピン・ハミルトニアンによって記述されるような場合について考える。

$$H = DS_z^2 + g\beta HS_z \quad (S=1) \quad (3)$$

すなわち、磁場 H は適当な結晶電場主軸 (z) の方向に、かつ、結晶場異方性定数 D は適当に大きい ($D \geq 1^\circ\text{K}$) のものと考えておく。(3)式に従って、磁場に対する energy level splitting およびエントロピー変化は、level の anticrossing の大きさ d をパラメーターにとって Fig. 2 に図示される。

Fig. 2

Fig. 2 から明らかなように $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \geq 0 \left(\frac{g\beta H}{D} \leq 1\right)$, $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T < 0 \left(\frac{g\beta H}{D} > 1\right)$ であるから(1)の熱力学的関係式に従って $g\beta H = D$ で温度極小が実現される事がわかる。断熱磁化過程での冷却効果をみる上では、むしろ $S-T$ 曲線を H, d をパラメーターにとって画く方が直観的であるが、それは我々の実験に対して与える事とし、ここではエントロピーが mixing point ($g\beta H \sim D$) の近傍で大きく変化し、その変化の度合いがパラメーター d によって著しく影響をうける点に注意しておく。更に、到達温度 T_f と初期温度 T_i の関係を Fig. 3 に与える。

具体的に $D/k = 3^\circ\text{K}$, $T_i = 1^\circ\text{K}$, $d/k = 0.1^\circ\text{K}$ として T_f を求めると $T_{f\min} \sim 0.05^\circ\text{K}$ になる。実際問題として、このような単純な基底状態をもつものはそうざらにある訳ではないが、それに近いものとして $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ について適用した結果は $T_i = 0.9^\circ\text{K}$, $d/k = 0.1^\circ\text{K}$, と取った場合、 $T_f = 0.16^\circ\text{K}$ でその時の外部磁場 (mixing field) は 19.5 kG になる。Wolf

Fig. 3

は更に、他の期待される塩として Ho^{3+} , Tb^{3+} 等の希土類イオンを含む塩、あるいは clathrate compound 中の O_2 , copper acetate における Cu^{2+} ion pair のようなものでもっと exchange の小さいもの等が可能性ありと指摘している。また、超伝導体の断熱磁化と比較して、比熱が大きく取れるとしている。

大塚は更に種々の Ni-tutton 塩を始め $\text{FeF}_6\text{Si} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{SO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等を取りあげ、特に unit cell に 2 個の磁気イオンを含む tutton 塩の場合について anticrossing parameter d による角度と冷却能力の関係について言及している。氏の $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 塩その他二、三の塩に対する実験の試みは、一つには装置的な理由一強磁場が得られぬ事、初期温度が高すぎる事等一によって、また一つには試料そのものによる起因する理由一unit cell 中の 2 種のイオンの存在による冷却効果の減少、単結晶の形で実験が行われる事による試料設定の誤差一等によって成功しなかったようである。前述の d は到達温度がこれによって決定されるという点で重要な量であるが、その原因はスピン間相互作用、結晶場の distortion といった理由より、むしろ、単結晶試料の場合には、磁場と結晶場の間の misalignment の効果が大きいと考えられる。更に、前述のように単結晶試料においては、unit cell 中に 2 種以上のイオンが存在する場合には磁場が最も効果的な方向に正しくかけられたとしても、冷却効果は単一イオンの場合に比べて大幅に後退する事になる。

後に述べる $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ に対しては粉末試料で行われたが、この場合は g 異方性による mixing field の幅が効いてくる事になる。

4. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の物性

4.1 帯磁率¹⁴⁾, 比熱¹⁵⁾, 磁化¹⁶⁾

Friedberg らは $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 結晶中では Cu^{2+} ions が互いに孤立した pair を形成してお

り、かつ pair の機構は isotropic な antiferromagnetic exchange interaction であるとして、帯磁率、比熱の結果がよく説明される事を示した。すなわち、 Cu^{2+} ion pair の Hamiltonian

$$H_{\text{pair}} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + g\beta H(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \tag{4}$$

から出発して帯磁率、比熱、磁化をそれぞれ導き出す事ができるが、これらはそれぞれ

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{1}{3 + \exp(|J|/kT)} \tag{5}$$

$$C = \frac{1}{2} Nk \cdot \frac{J^2}{3k^2T^2} \cdot \frac{\exp(|J|/kT)}{\left[1 + \frac{1}{3}\exp(|J|/kT)\right]^2} \tag{6}$$

$$M = \frac{Ng\beta \sinh(g\beta H/kT)}{\exp(|J|/kT) + 2\cosh(g\beta H/kT)} \tag{7}$$

となり、いずれも実験結果とよく一致している。

たとえば、Friedberg らは帯磁率 (Fig. 4) について、有限長一次元鎖 Heisenberg Spin 系についての Griffiths の理論計算との比較から $N=2$ の linear chain すなわち binary cluster として理解するのが妥当であるという結論を得ており、また比熱 (Fig. 5) の実験においても同様、Heisenberg および Ising Model での infinite chain と binary cluster との比較を試み、更に磁場依存性を加えて pair model の正当性を主張している。

これらに続く磁化の測定 (Fig. 6) においては、更に外部磁場に適当な内部磁場 H_{int}

$$H_{\text{int}} = nM$$

を考慮する事によって実験結果を更によく一致させる事が出来る事を示した。ここに n は分子場係数で強磁性 Fe, Co, Ni 等では普通 10^4 程度の大きさであることに注意しておく。以上の実験結果から得られた J, g, n 等の parameter の値を表 1 にまとめておく。

表 1 J, g の値

	$-J/k(^{\circ}\text{K})$	g
χ	5.12	2.11~2.13
C	5.18	2.13
M	5.23	$g_{\parallel}=2.23$
M_n	5.14	$g_{\parallel}=2.35$

χ, C : powdered sample

M, M_n : single crystal, $H_{\parallel}b$

表中 M 欄は内部磁場を考慮しない場合、 M_n 欄は分子場係数 $n=-1.2$ mol/CGS として内部磁場を考慮した場合の値

この他 $N.M.R.$ の shift¹⁷⁾ も測定されており、これが既述磁化 M に比例して変化する事が認められている。

Fig. 4

4.2 交流帯磁率

我々は以前から $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を始め種々の Ni 塩に関して、高磁場中の交流帯磁率を He 温度領域で調べる事により、スピングリ緩和と共に、となり合うスピン同志のエネルギーレベル間の cross relaxation の効果を見出し、濃度依存、温度依存等を調べて来た¹⁸⁾¹⁹⁾。場合によっては隣接スピン対のみならず n 個 ($n \leq 7, 8$) のスピנקラスタ内における cross relaxation も観測出来た。この cross relaxation にあっては、磁気イオンのレベル構造によってあらかじめ定まった磁場値において、孤立帯磁率から断熱帯

磁率へという形で帯磁率が変化するのを適当な周波数帯で観測出来るという点が特徴的である。

詳細は別にゆずるとして、これを $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の場合に应用する事によって、高磁場域におけるレベルの交差を明確に把える事が出来る。したがって、交流帯磁率の測定からも、 χ, C, N の測定とは独立に、直接 Cu^{2+} pair の model の正当性を検証し得た²⁰⁾。Fig. 7 に Cu^{2+} pair の energy level と共に、 $f=50\text{kHz}$, $T=4.2^\circ\text{K}$ での交流帯磁率の磁場依存の結果を示す。

図から明らかに、基底のレベルが簡単な整数比をな

Fig. 7

して分たれるような磁場値、およびレベル交差を与える磁場値 ($H \sim 36\text{kOe}$) において特徴的な peak があらわれている。特にレベル交差の点で出現する peak の幅はいずれ anticrossing parameter d と密接に関係づけられるはずのものである。

交流帯磁率の磁場依存から求めた最低レベルの交差する位置、すなわち断熱磁化冷却によって温度の最低点が予想される磁場- H_{MIX} の値は、それぞれ powdered sample, single crystal (H //monoclinic axis;

b) に対し、

$$H_{\text{MIX}} = \frac{|J|}{g_{av}\beta} \sim 38.5 \text{ kG (powder)}$$

$$H_{\text{MIX}} = \frac{|J|}{g_{II}\beta} \sim 36.5 \text{ kG (single crystal)}$$

であった。exchange parameter J をこれより求めるには、 g 値を別に求める必要がある。我々が以前、常温で行なった E. S. R. の data によれば

$$g_{av} \sim 2.14, g_{II} \sim 2.32$$

である。これから J を求めると

$$|J|/k \sim 5.61^\circ\text{K}$$

とやや大きく出るが、分子場近似で与えた pair 間相互作用の効果を考慮すると、

$$|J|/k \sim 5.2^\circ\text{K}$$

となる。

4.3 結晶構造等^{21), 22)}

構造解析の結果によれば、市販の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は、実は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ と書かれるべきである。結晶系は $c2/c$ monoclinic group に属する。単結晶は針状であって、針状結晶の needle axis が monoclinic axis に一致している。結晶はまた needle axis の方向にきかい性があり、同時に潮解性を有する。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の Cu 原子の周囲の各原子配置についてはまだはっきりしない点もあるが、磁気的には一応 Cu—Cu の pair が linear chain を作っていると考えられるが²³⁾、この事は最近の Morosin の結晶

(a)

Fig. 8

(b)

図中 $A \rightarrow B$ は外場 $H_{\text{ext}} = 0$ から $H_{\text{MIX}} (= \frac{J}{g\beta})$ までは、断熱的に磁場をかける事を示しており、その際、たとえば $d \sim 0.5^\circ\text{K}$ と仮定すると、初期温度 $T_i = 1.5^\circ\text{K}$ から出発して到達温度 $T_f \sim 0.3^\circ\text{K}$ が期待される訳である。anticrossing parameter d がどれ位の大きさであるかはむしろ実験を定量的に行なう事で定められるはずのものである。Fig. 8(b)は、parameter d 値をいろいろ変化した時の一連の $S-T$ 曲線群を参考までにかいてみたものである。

さて、実験装置ははなはだ simple なものであっ

解析からも support されていると聞く。なお、Cu 間の距離はおおよそ $5\text{\AA}$ であるが、intra pair 間の方が inter pair より大きいようである。

5. 実験

§4 で述べたように、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 中の Cu^{2+} pair の基底状態として最下位 2 準位のみを考えると、通常の電子断熱消磁に使用される作業物質における磁気イオンの基底状態とは正反対の磁場依存を示す事がわかった。したがって、 J が isotropic である事から powder を試料に、§3 で述べた断熱磁化によって、 $H_{\text{MIX}} \sim 38\text{ kG}$ 近傍で系の温度が極小になると期待される。この点をはっきりさせる為に、 $H_{\text{ext}} = 0$ の場合と $H_{\text{ext}} = H_{\text{MIX}}$ の場合について $S-T$ 曲線を描いたものが Fig. 8(a)である。ここに $J = 5^\circ\text{K}$, $d = \frac{J}{10}$ とした。

て、その block diagram を図に示す (Fig. 9)

要するに、試料中にうめ込まれた carbon 抵抗によって試料の温度変化を検出する事とし、断熱セルの外から超伝導マグネット ($H_{\text{MAX}} \sim 60\text{ kG}$) によって高磁界を発生させ、断熱磁化過程での温度変化を連続的に X—Y recorder にかかせるようにしたものである。断熱性の良否、熱伝導の時定数は recorder chart の上である程度 check する事が出来る。実験結果を Fig. 10 に示す。

図には断熱磁場変化に先立って、等温磁場変化のレスポンスを reference として画かせたが、断熱磁化に

際し、初期温度 $T_i \sim 1.6^\circ\text{K}$ 、磁場掃引速度 $50\text{ kG}/15\text{ min}$ で期待どおり $H_{\text{ext}} \sim 38\text{ kG}$ 近傍で抵抗値極大、すなわち温度極小を明瞭に把える事が出来た。温度極小値を抵抗の温度変化から求めた結果 $T_f \sim 0.5^\circ\text{K}$ であった。この事から d の大きさは少なくとも $d/k > 0.5^\circ\text{K}$ であろうと予想される。

ただし、我々の場合、断熱条件、抵抗値の磁場補正、 g 異方性の効果、等の点で不備な点もあり、今後引き続き、anticrossing の正確な大きさ、最終到達温度の決定を行なう心算である。また、初期温度を更に下げる事が必要で、近く liq. He^3 温度から出発する事を試みる予定であるが、たとえば 0.3°K から出発する断熱磁化冷却は、最終到達温度を更に下げようと意図する限り、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ に代わるより適当な塩において効果的であろう。

6. 考 察

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 中の $\text{Cu}^{2+}\text{pair}$ の E. S. R. の

Fig. 10

結果によれば、 g 異方性が 10% 以上もあるので当初断熱磁化を単結晶で行なう事を考えたが、powder の結果をみて、また磁化の測定から推定された pair 間相互作用 ($J' \sim 1.28^\circ\text{K}$) が意外と大きいのでむしろ到達温度はこの相互作用の方で決められているものと考え、未だ試みてないがこれもまた近く check する心算である。Mixing field 近傍での ESR 磁化の温度変化、交流帯磁率の解析等から pair 間相互作用の機構、その大きさ等を調べ得る可能性があるが、これらは結晶の磁気構造と関連して、特にその一次元鎖の示す効果に関し興味があるが、主題からややそれるので別

BLOCK DIAGRAM of APPARATUS

Fig. 9

の機会にゆずり、ここでは $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ に代わる適当な塩について考えてみよう。Tutton, Bromate, Nitrate 等の塩はすべて unit cell に 2 個以上の磁気イオンを有し既述の理由で結晶軸と磁場との関係を押えても、不利な試料というべきである。その点、既に大塚の指摘した $\text{FeF}_6\text{Si} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は高磁場 ($\sim 10\text{ W G}$) が使用されるならば、かなり冷却効果は期待される。その他 Cr^{3+} のハロゲン化物等も面白く、一般に多核錯塩類の中からも見出せるかも知れない。高磁場という事で不満の向きには、rare earth 等のように一般に g 値の大きい塩が考えられる。

その他 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 同様, pair を作っているものとして $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ があるがこれらは J の値は小さいが内部磁場もかなり小さくなっていると考えられるので, 0.3°K から出発する断熱磁化の好個の example となり得るであろう。我々は更に, こういった一連の, ground state が singlet であるような塩における collective excitation の問題にも興味を持っており, これらの効果を例えば磁気緩和という形で捉える事が出来るのではないかと考えている。

極低温においても long range order を示さない paramagnetic salt というのも何だか妙なものであるが, 筆者の一人は磁場中 (すなわち mixing field) での order という一今では誰も否定的に受け取っている一idea をまじめに考えた事もあるので, その点, 逆に order を起こさないという事が, かえって断熱磁化冷却を効果的にするという, 変なめぐり合わせに遭遇している次第である。

最後に, 序に述べたように最も正統的な応用として, 核偏極, 整列の検出には好適な手段であって, 従来にない高磁場下における核整列の実験が期待される。

追記 本研究に当って超伝導ソレノイドを快よくお貸し下さった京大工研森本教授に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 田沼静一: 固体物理 Vol. 3. No. 12 (1968) 641
永野弘: 低温工学 4 (1969) 26
- 2) 天谷, 徳永, 長谷田: 物性, Vol. 9. No. 12 (1968) 1
- 3) J.C. Wheatley: Physics. Vol. 4. No. 1 (1968) 1
- 4) 信貴豊一郎: 固体物理 Vol. 2. No. 1 (1967) 24
- 5) C. G. B. Garret: Magnetic Cooling (1954) 24
D. De Klerk: Handb. der Phys. 15 (1956) 38
D. De Klerk and M.J. Steenland: Progress in Low Temp. Phys. Vol. I. XIV. (1957)
F. F. Hoare et al: Experimental Cryophysics, 165, Butterworths (1961)
- 6) P. Debye: Ann. Physik 81 (1926) 1154

- 7) W. F. Giaque: J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 1864
- 8) W. J. de Haas, E. C. Wiersma and H. A. Kramers: Physica 1 (1933-34) 1
W. F. Giaque and D. P. MacDougall: Phys. Rev. 43 (1933) 768
N. Kurti and F. Simon: Nature 133 (1934) 907
- 9) C. Kittel: Physica 24 (1958) 388
- 10) W. P. Wolf: Phys. Rev. 1 (1959) 1196
- 11) 大塚泰一郎: 「物性と原子核との相互関連問題」物性短期研究会報告 (1961) 99
- 12) J. H. Schelleng and S. A. Friedberg: J. Appl. Phys. 34 (1963) 1087
- 13) M. Yaqub: Cryogenics 1 (1960) 101
- 14) L. Berger, S. A. Friedberg and J. T. Schrieffer: Phys. Rev. 132 (1963) 1057
- 15) S. A. Friedberg and C. A. Raquet: J. Appl. Phys. 39 (1968) 1132
- 16) B. E. Myers, L. Berger and S. A. Friedberg: Technical Report No. 12, Carnegie-Mellon Univ. (1968)
- 17) S. Wittekoek and N. J. Poulis: J. Appl. Phys. 39 (1968) 1017
- 18) 天谷, 徳永, 長谷田: 物性 Vol 9. No. 12 (1968) 1
- 19) K. Amaya, Y. Tokunaga and T. Haseda: Physica 40 (1969) 550
- 20) K. Amaya, Y. Tokunaga, R. Yamada, Y. Ajiro and T. Haseda: Phys. Lett. 28 A (1969) 732
- 21) von K. Dornberger-Schiff and Janus Leciejewicz: Acta Cryst. 11 (1958) 825
- 22) Jan Garaj: Acta Chem. Scand. 22 (1968) 1711
- 23) Kobayashi (現 Carnegie-Mellon Univ. 滞在中) から私信。

附記 外部磁陽がちょうど crossing point にあるとき, 十分に低温に達していれば, イオン間またはイオン対間相互作用によって long range order が起こるかどうか, 起こるとすればどのような構造のものかは非常に興味ある問題であるが, ごく最近恒藤敬彦氏 (京大理) が, 分子場近似の扱いで一風変った磁気配列の出現を予告された (Physica に掲載予定)。