

# 解説

## AC カロリメトリー

八尾晴彦

(受取日: 2001年10月25日, 受理日: 2001年12月27日)

### AC Calorimetry

Haruhiko Yao

(Received October 25, 2001; Accepted December 27, 2001)

AC calorimetry allows one to measure the heat capacity of a small sample with a high precision. On the other hand, it is difficult to measure latent heat with AC calorimetry. The current status of its advantages and disadvantages is reviewed and the possible development of the method is discussed.

#### 1. はじめに

AC カロリメトリーとは、試料を交流的に加熱し試料に生じる温度振動(交流温度)を測定して熱容量を計測する方法である。交流温度の測定にロックインアンプが使えるのと交流温度を多周期測定して平均化するので、試料の熱容量を高い精度(～0.1%)と温度分解能(～1 mK)で求められるという特長がある。また、試料からの熱損失が大きい条件でも測定できるので、微量な試料で測定できる(～1 mg)。輻射による熱損失の大きな高温下、圧力媒体による熱損失の大きな高圧下でも精度良く測定できる。また、加熱周波数を変えることにより、相転移などにおける動的振舞いを観測することができる。他方、欠点として一次転移における潜熱を定量的に測定することが難しく、熱容量の確度が良い点が挙げられる。本稿ではAC カロリメトリーの現状として、微量、高精度といった特長はどれくらいのレベルにあるか、また欠点はどの程度克服されているかについて述べる。

#### 2. AC カロリメトリーの原理

まず原理を簡単に説明する。Fig.1に原理図を示す。熱容量  $C$ 、厚さ  $L$  の平板状試料を考える。<sup>1)</sup> 試料平面は  $L$  に較べ

て十分広いとする。試料は熱抵抗  $R$  を介して温度  $T_b$  の熱浴と熱的につながっているとす。試料の上面を角周波数  $\omega$  の交流熱流で  $P_{ac} = P_0(e^{i\omega t} + 1)/A$  で均一に加熱する。このとき、下面の交流温度  $T_{ac}$  は、

$$T_{ac} = \frac{P_0 R}{\cosh\{kL(1+i)\} + AR\kappa k(1+i)\sinh\{kL(1+i)\}} \quad (1)$$

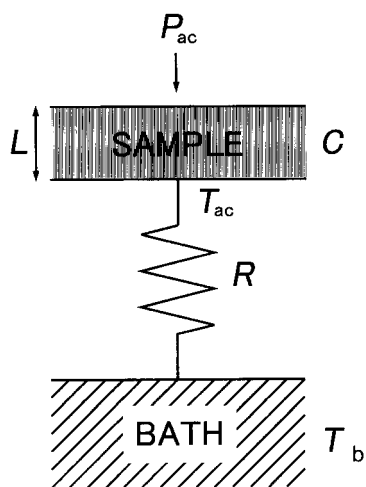
となる。ここで、試料平面の面積を  $A$ 、試料の熱伝導率を  $\kappa$ 、熱拡散率を  $D$ 、 $k = \omega/2D$  は熱拡散長(試料内で交流温度波が  $e^{-1}$  に減衰する距離)の逆数とする。 $L$  が熱拡散長より十分小さい場合 ( $kL < 1$ )、

$$|T_{ac}| = \frac{P_0}{\omega C} \left\{ 1 + (\omega\tau_{ext})^{-2} + (\omega\tau_{int})^2 + \frac{40}{\tau_{ext}} \tau_{int} \right\}^{-1/2} \quad (2)$$

$$\tau_{ext} = RC, \quad \tau_{int} = L^2/(90D) \quad (3)$$

と近似できる。ここで、 $\tau_{ext}$  は試料温度が定常値に緩和する早さを示す時定数で、外部緩和時間と呼ばれる。 $\tau_{int}$  は試料内の温度が一樣になる時定数で、内部緩和時間と呼ばれる。測定は通常  $T_{ac}$  が減衰しない断熱条件、 $\omega\tau_{ext} \gg 1$  と試料内の温度が一樣に変化する均熱条件、 $\omega\tau_{int} \gg 1$  が同時に成り立つ周波数を選んで行われる。このとき、熱容量は、

$$C = P_0/(\omega|T_{ac}|) \quad (4)$$



**Fig.1** Thermal model of an AC calorimeter. A slablike sample with heat capacity  $C$  is coupled to a thermal bath of a temperature  $T_b$  with a thermal resistance  $R$ . An oscillatory heat flux  $P_{ac}$  is supplied to the upper surface of the sample. The sample has a thickness  $L$ , an area  $A$ , thermal conductivity  $\kappa$  and thermal diffusivity  $D$ .

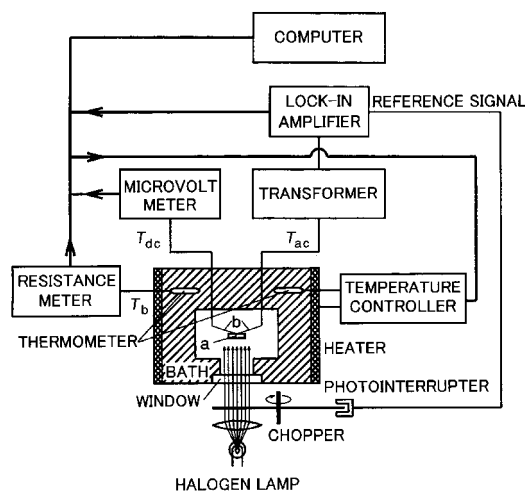
で求めることができる。

### 3. 試料の微量化

#### 3.1 光照射型ACカロリメトリー

ACカロリメトリーでは、試料を薄くすると $\tau_{ext}$ が小さくなり試料から周囲への熱損失による補正項(2)式の $(\omega\tau_{ext})^{-2}$ が増える。しかし、試料を薄くすると $\tau_{int}$ も小さくなるので、周波数 $\omega$ を高くすることができる。そのため、マイクロ化による熱損失の影響を受けにくく、原理的にマイクロ化に適した測定法であるといえる。

試料の交流加熱には、光照射、ジュール加熱、ペルティエ効果<sup>2)</sup>などを用いる。光照射型ACカロリメトリー<sup>3)</sup>ではヒーターなどを試料に付ける必要がないので、マイクロ化が容易である。反面、試料が吸収する熱流の大きさを見積もるのが難しいので、熱容量の絶対値を決めることが難しいという欠点がある。Fig.2に光照射型ACカロリメーターの概略図を示す。aは平板状試料である。温度センサは熱容量が小さくて応答性が良い極細の熱電対が用いられる。直径12.5  $\mu\text{m}$ の熱電対素線を用いれば0.1 mg程度までの微小な試料を測定できる。熱電対素線は十字に重ねてスポット熔接し、2組の熱電対bとして用いる。1組を交流温度 $T_{ac}$ の測定に、他の1組を試料と熱浴の間の直流温度差 $T_{dc}$ の測定に用いる。試料は銀ペーストやワニス(GE7031)で熱電対に接着する。振幅一定の交流熱流を試料に与えるには、

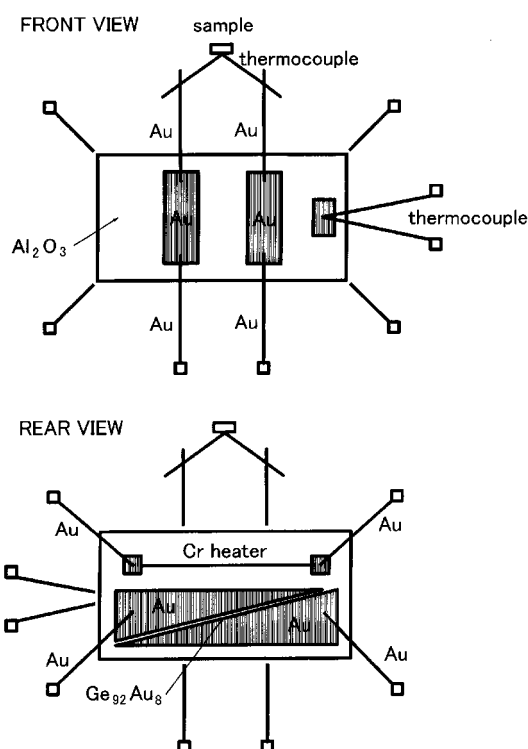


**Fig.2** Block diagram of a light-irradiation AC calorimeter. a: sample. b: thermocouples. The sample is periodically heated with chopped light from a halogen lamp.

Fig.2のようにハロゲンランプの光を回転数一定のチョッパーで遮断するか、半導体レーザーの発光強度を周期的に変調させる<sup>4)</sup>ことなどで行う。熱電対の交流信号は数nV程度と非常に小さいので、トランスで100倍程度昇圧してからロックインアンプで増幅し測定する。測定可能な温度範囲は熱電対の種類によるが、よく用いられるE熱電対の場合は約10 K ~ 1170 Kで使用できる。温度振幅が1 ~ 10 mKのとき、熱容量の精度は0.1 %程度である。

#### 3.2 熱浴変調カロリメトリー (Modulated-bath calorimetry)

微小な試料の測定法として、Graebner<sup>5)</sup>は熱浴変調カロリメトリーを考案している。この方法は、試料を直接交流的に加熱するのではなく、熱浴の温度を交流的に変調させることによって熱抵抗 $R$ を介して試料に交流熱流を加える。そのため、試料にヒーターを付ける必要がなく微小な試料で測定が行える。Fig.3に熱浴変調カロリメーターの模式図を示す。熱浴は1 mm  $\times$  2 mm  $\times$  0.125 mmのアルミナ基板でできている。基板上のAu膜に直径25  $\mu\text{m}$ のAu線がボール・ボンドしてあり、その先に直径12.5  $\mu\text{m}$ 、長さ約1 mmのE熱電対がはんだ付けされている。試料は熱電対の先端に接着する。Au線の熱抵抗は無視できるほど小さいので、熱抵抗の値はE熱電対の長さを測って見積もる。基板の反対側には交流加熱のためのヒーターとして幅50  $\mu\text{m}$ 、厚さ100 nmのCr膜が、100 K以下の温度計として1.5 mm  $\times$  50  $\mu\text{m}$ のGe<sub>0.92</sub>Au<sub>0.08</sub>膜が蒸着されている。100 K以上の温度計としてはE熱電対が付けられている。測定温度範囲は7

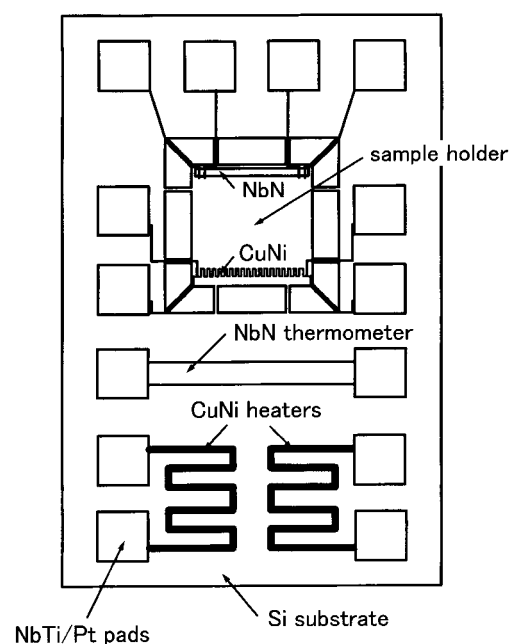


**Fig. 3** Schematic view of a modulated-bath calorimeter. The sample is attached on the junction of a thermocouple. The thermal platform is made of a  $1 \times 2 \times 0.125$ -mm<sup>3</sup> piece of crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The temperature of the platform is modulated by an ac electric power applied to a Cr heater, while the platform temperature is monitored by either a Ge<sub>0.92</sub>Au<sub>0.08</sub> thermometer or another thermocouple. The posts (open squares) are heavy Cu wires thermally anchored to the temperature-controlled base plate of the cryostat. Reproduced from *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1123 (1989).

K ~ 300 Kである。この温度領域では熱容量が大きく変わるので、測定周波数は数段階に変えて行く。温度振幅0.1 Kで熱容量が 0.1 ~ 0.5 % の精度、10 ~ 15 % の確度で測定できる。これを用いて、Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub>の微小な結晶 (25 μm 立方の単結晶 20個, 2.9 μg) の熱容量の測定が報告されている。

### 3.3 ACナノカロリメトリー

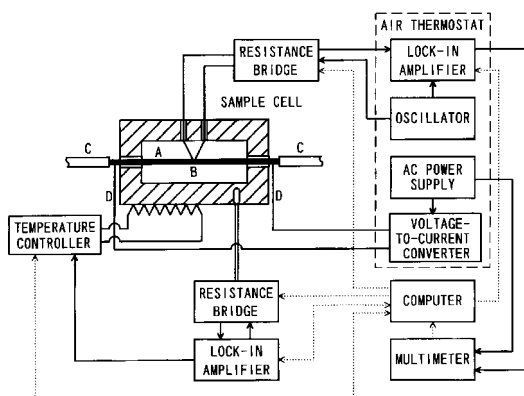
Fominaya ら<sup>6)</sup>は、半導体微細加工技術を用いたACナノカロリメーターを開発している。Fig. 4に模式図を示す。10 mm × 15 mm × 280 μm のSi 基板内に12本の梁で支えられた3.3 mm × 3.3 mm × 5 μm のSi 膜を形成し、その上に温



**Fig. 4** Schematic view of an AC nanocalorimeter. The Si substrate has the dimensions of 10 mm × 15 mm × 280 μm. In the upper middle, a Si membrane (3.3 mm × 3.3 mm × 5 μm) which serves as a sample holder is suspended by twelve 40-μm-wide Si bridges. An AC heat flux is generated at the CuNi heater of the membrane and the sample temperature is detected with the NbN thermometer of the membrane. Open squares are Au films as pads for wire bonding. Reproduced from *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4191 (1997).

度計としてNbN薄膜と交流加熱のヒーターとしてCuNi膜を形成して試料ホルダとした。試料が薄膜の場合は試料ホルダに直接蒸着する。微小な結晶の場合はアピエゾン・グリースで接着する。測定温度範囲は1.5 ~ 20 Kである。Siの熱容量は低温で小さくなるので、試料ホルダの熱容量は4 Kで3 nJ K<sup>-1</sup>, 1.5 Kで0.5 nJ K<sup>-1</sup>になる。4 KでnJ K<sup>-1</sup>オーダーの試料の熱容量が0.1 % の精度で測定可能である。これを用いてMn<sub>12</sub>O<sub>12</sub> acetateの微小な単結晶 (600 μm × 60 μm × 30 μm, 1 μg) やPb蒸着薄膜 (150 nm × 2 mm × 2 mm) の熱容量の測定が報告されている。

ACカロリメトリーのマイクロ化で今後問題となるのは微小試料の取り扱いである。微小な試料はピンセットでも取り扱いが困難であるが、顕微鏡下でマイクロマニピュレータを用いるなどすれば数μm オーダーの微小な試料は測定可能である。それ以下の大きさの試料は現在のところ蒸着あるいは液体に分散させて吹き付けるか液体に分散したま



**Fig.5** Block diagram of an AC microcalorimeter for liquid samples. A, borosilicate glass capillary; B, thermistor; C, glass tubes; D, lead wires. The measuring instruments are placed in an air thermostat to keep the temperatures constant.

まで、多数をまとめて測定する必要がある。1個だけの微小試料を測定するにはプローブ顕微鏡などによる微小試料の操作技術を同時に開発する必要がある。

#### 4. 測定の高精度化

##### 4.1 液体のACマイクロカロリーメトリー

基板上的薄膜や溶液中の微量物質などの測定では基板や溶媒の寄与が大きいため0.1%程度の精度では十分ではなく、更に高精度な測定が望まれる。高精度化の例として筆者らが開発した液体のACマイクロカロリーメトリー<sup>7)</sup>を挙げる。Fig.5に装置の概略図を示す。試料セルは外径0.60 mm、内径0.52 mm、長さ50 mmのガラス毛细管Aで、テフロンを介して熱浴に固定されている。毛细管の表面にはヒーターとしてNi膜を被覆している。このヒーターに交流電流を流すことにより、試料に周波数0.05 Hzの交流熱流を加える。液体試料は毛细管の両端に付けたガラス管Cを通して装置外部から導入する。試料の温度は高感度な温度センサーであるサーミスタB(直径0.125 mm)を毛细管の中央に接着して検出する。サーミスタの抵抗は交流ホイートストンブリッジ法(駆動周波数20 Hz)で精度良く測定する。ブリッジの非平衡交流電圧は交流温度により周期的に変化するが、それをロックインアンプで検出する。既存のデジタルロックインアンプは4桁半までしか読めないため、ロックインアンプとしてはアナログ式を用いる。その出力をデジタル電圧計で読み取って交流温度の波形を求め、フーリエ変換して振幅と位相を求める。この測定は非常に高精度で試料周囲の環境変化(気体の対流など)による熱抵抗Rの僅かな変動が無視できないため、位相を使ってその影響を

除いている。測定値のドリフトを抑えて精度を上げるため、ロックインアンプなどの温度係数が無視できない計測器は空気恒温槽に入れて温度変動を±0.1 Kに保つ。ブリッジは温度係数1 ppm K<sup>-1</sup>の抵抗を使用して製作している。測定温度範囲273 K ~ 373 K、温度振幅0.1 ~ 0.3 Kで、10 μLの液体の熱容量を±0.5%の精度、±0.001%の超高精度で測定可能である。この精度は計測器の温度係数と同程度であり、これ以上高精度化するには計測器を開発しなければならない。この温度係数の問題を回避するには次に述べる示差ACカロリーメトリーが有望である。

##### 4.2 示差ACカロリーメトリー

Dixonら<sup>8)</sup>は双子型セルを用いる示差ACカロリーメトリーを考案した。試料セルの熱容量をC<sub>s</sub>、基準セルの熱容量をC<sub>r</sub>とすると、(4)式が成り立つ条件下でそれぞれのセルについて、

$$C_s = P_0 / (\omega |T_s|), \quad C_r = P_0 / (\omega |T_r|) \quad (5)$$

が成り立つ。ここで位相はほぼ等しいとする。二つのセルの交流温度の差をΔT = T<sub>r</sub> - T<sub>s</sub>とおくと熱容量差C<sub>s</sub> - C<sub>r</sub>は、

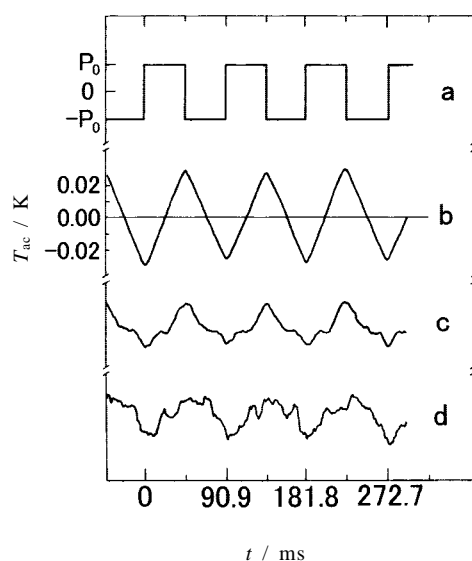
$$C_s - C_r = (\omega C_r^2 |\Delta T|) / P_0 = C_r |\Delta T| / |T_r| \quad (6)$$

で与えられる。よって、ΔTを測定することでバックグラウンドの寄与を除くことができる。例えば、バックグラウンドの寄与を90%キャンセルできれば精度が1桁良くなる可能性がある。この方法を用いてリン脂質DMPC<sup>8)</sup>や酸化物超伝導体Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub><sup>9)</sup>の測定が報告されている。この方法の難点は二つのセルの熱容量、交流熱流、熱抵抗などがほぼ等しくないと振幅や位相に違いが生じてバックグラウンドの寄与を打ち消せず、満足な結果が得られない点である。Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub>の測定ではバックグラウンドの寄与を99%程度キャンセルできている。

#### 5. 欠点の克服

##### 5.1 交流温度波形の解析

ACカロリーメトリーでは一次転移における潜熱の測定が困難である。しかし、交流熱流が潜熱より大きい場合には交流温度波形の歪みとして潜熱が観測できるので、波形を測定して解析することにより潜熱を見積もることができる。GarnierとSalamon<sup>10)</sup>はCrの一次転移における波形を解析して潜熱を測定した。Fig.6に交流温度波形を示す。試料にはaのような矩形の交流熱流を加えた。bは一次転移点より0.4 K上での試料の交流熱流波形である。交流熱流として矩形波を加えた場合、一次転移点の外ではbのような三角波となる。cは一次転移点での交流熱流波形を16回平均したものである。昇温時と降温時にプラトーが見られ一次転移

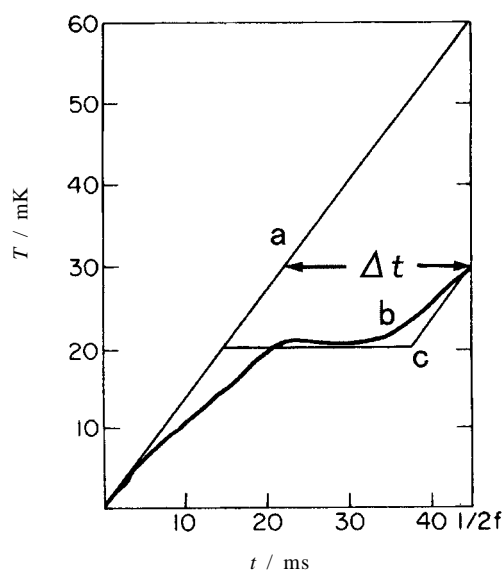


**Fig.6** Temperature oscillations of a Cr sample. a: square-wave heat flux ( $f = 11$  Hz) applied to the sample. b: triangular temperature oscillations at  $T = T_N + 0.4$  K. c: appearance of a plateau when the temperature oscillations span the first-order hysteresis loop. The curve is the average of sixteen passes. d: single pass spanning  $T_N$ . The overshoot and undershoot are due to superheating and supercooling. Hysteresis is apparent on heating and cooling portions of the cycle. Reproduced from *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1523 (1971).

の特徴がよく現れている。Fig.7は交流温度波形の昇温側の半周期を模式的に示したものである。aは潜熱がない場合で、温度は時間とともに線形に増加する。bは一次転移における波形を平均したものである。cは理想的な一次転移の場合である。b, cでは潜熱 $L$ による遅れが時間 $\Delta t$ だけ現れる。潜熱 $L$ は $\Delta t$ 間に試料に加えたエネルギーに等しいので、潜熱 $L$ は、

$$L = P_0 \Delta t \quad (7)$$

で与えられる。ACカロリメトリーでは温度走査を何回も繰り返すことに相当するので、平均化によって直流的な測定よりむしろ潜熱の測定精度は向上すると考えている。最近ではロックインアンプを用いなくてもブリッジ、ADコンバータ、コンピュータなどを用いてデジタルロックイン計測を行うことができる。この場合、交流温度の振幅や位相だけでなく波形も積算して精度良く求めることができるので、ACカロリメトリーで潜熱の測定が行われるようになるかもしれない。



**Fig.7** Schematic representation of Fig.6. Without a latent heat the temperature rises linearly (curve a) with time. In an idealized first-order transition, a plateau is observed (curve c). The average of many passes through the transition (curve b) rises to the same final temperature as the idealized transition. Reproduced from *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1523 (1971).

## 5.2 複合型カロリメーター

他の測定法を併用できる複合型カロリメーターによりACカロリメトリーの欠点を補うことができる。緩和法<sup>11)</sup>非断熱走査カロリメトリー<sup>12)</sup>などにより、一次転移の検出と潜熱の測定が行われている。また、緩和法による測定値で校正することにより熱容量が2%の確度で求められている。<sup>13)</sup>

## 6. 周波数依存性

熱容量の周波数依存性を測定することにより、相転移などにおける動的振舞いを研究することができる。リン脂質DMPCの主転移<sup>14)</sup>における熱容量が0.04 Hzから1 Hzの周波数で、タンパク質チクロームcの熱変性<sup>15)</sup>における熱容量が0.1 Hzから1 Hzの周波数で測定されている。しかし、更に高い周波数では熱拡散長が短くなり均熱条件を満たすことが難しいので、均熱条件のない3 $\omega$ 法<sup>16)</sup>の方が適している。

超低周波数領域では試料から熱浴への熱損失が無視できなくなるが、試料と周囲の熱浴との熱抵抗を緩和法などで測定して熱損失の補正をすれば、熱容量の周波数依存性を測定することができる。<sup>17)</sup> 筆者らはリン脂質の主転移にお

ける熱容量の周波数依存性を, 0.0005 Hz から 0.1 Hz の周波数領域で測定している。しかし, 1 点の温度について周波数依存性を測定するのに数時間かかるので, より低周波数領域の測定には断熱法などの方が適している。

また, 熱容量の測定ではないが, 試料に周期的な圧力変動を加えてその温度応答を測定することによって動的振舞いを測定する体積摂動カロリメトリー (Volume-perturbation calorimetry) が開発されている。これを用いてリン脂質の主転移の動的振舞いが 0.01 Hz から 100 Hz の周波数領域で測定されている。<sup>18)</sup>

### 文 献

- 1) P. F. Sullivan and G. Seidel, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968); I. Hatta and A. J. Ikushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1995 (1981).
- 2) I. K. Moon, D. H. Jung, K.-B. Lee and Y. H. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2451 (2000).
- 3) P. Handler, D. E. Mapother, and M. Rayl, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 356 (1967).
- 4) M. J. Marone and J. E. Payne, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4516 (1997).
- 5) J. E. Graebner, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1123 (1989).
- 6) F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit, and J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4191 (1997).
- 7) H. Yao, K. Ema, and I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 945 (1999); 八尾晴彦, 江間健司, 高橋克忠, 八田一郎, 第35回熱測定討論会講演要旨集, P42 (1999); H. Yao, K. Ema, and I. Hatta, 第21回熱物性シンポジウム講演論文集, 13 (2000).
- 8) G. S. Dixon, S. G. Black, C. T. Butler, and A. K. Jain, *Anal. Biochem.* **121**, 55 (1982).
- 9) A. Carrington, A. P. Mackenzie, and A. Tyler, *Phys. Rev. B* **54**, R3788 (1996).
- 10) P. R. Garnier and M. B. Salamon, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1523 (1971).
- 11) K. Ema, T. Uematsu, and H. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1846 (1993).
- 12) H. Yao, K. Ema, and C. W. Garland, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 172 (1998).
- 13) G. Bednarz, B. Miller, and M. A. White, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3944 (1992).
- 14) O. L. Mayorga, W. W. Van Osdol, J. L. Lacomba, and E. Freire, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **85**, 9514 (1988).
- 15) W. W. Van Osdol, O. L. Mayorga, and E. Freire, *Biophys. J.* **59**, 48 (1991).
- 16) N. O. Birge, P. K. Dixon, and N. Menon, *Thermochim. Acta* **304/305**, 51 (1997).
- 17) H. Yao, H. Nagano, Y. Kawase, and K. Ema, *Biochim. Biophys. Acta* **1212**, 73 (1994).
- 18) W. W. Van Osdol, R. L. Biltonen, and M. L. Johnson, *J. Biochem. Biophys. Methods* **20**, 1 (1989).

### 要 旨

AC カロリメトリーは微量な試料の熱容量を高精度で測定できる方法である。他方, AC カロリメトリーで潜熱を測定することは難しい。それらの長所と短所についてその現状を概説し, 将来の発展の可能性について述べた。

八尾晴彦 Haruhiko Yao  
 東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻, Dept. of Condensed-Matter Physics, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, TEL./FAX. 03-5734-2705, e-mail: hyao@o.cc.titech.ac.jp  
 研究テーマ: リン脂質膜, 液晶, タンパク質などの物性, AC カロリメトリー