

acカロリメトリー——最近の動向から

江間健司

(平成5年3月2日受理)

Some Aspects in Recent Development in ac-Calorimetry

Kenji Ema

(Received March 2, 1993)

Some aspects in the recent development in ac calorimetric techniques have been reviewed. The topics included are as follows. Heat capacity spectroscopy as an effective tool for the study of dynamic process in a sample through entropy response. A microcalorimeter for a small quantity of liquid sample with a high accuracy. Thermal diffusivity measurement of thin films and fine wires. Heat capacity measurement of extremely thin free-standing liquid-crystal films. A complex calorimeter with ac- and relaxation-mode operation using the same sample cell and the same apparatus settings.

1. はじめに

acカロリメトリーすなわち交流法熱量計の基本的考え方はかなり歴史の古いものであるが、今日用いられているような形の精密測定としては1960年代初めごろから¹⁾³⁾ようやく行なわれ始めた。最近では交流法熱量計の市販品も出回るようになり、実験法としてはほぼ定着したように思われる。学会講演でも交流法熱測定を用いた発表がしばしば聞かれるようになってきた。また、単に熱容量を精密に測定するだけにとどまらず、交流法独特の事情を活かした多種多様な応用が行なわれるようになってきたという点も注目すべきである。本稿ではそのような情勢のもとで、acカロリメトリーに関する最近の動向について目についた点を紹介することにする。まず第2節では交流法の測定原理を簡単に復習する。言うまでもないが交流法の原理についてはすでに詳しい解説⁴⁾があ

るのでそれらも参照されたい。第3節では有限の周波数での熱応答を調べるという交流法の原理を活かした熱容量スペクトロスコピーについて紹介する。また第4節では比較的少量の試料でも測定が可能であるという交流法の特徴を積極的に活かしたマイクロカロリメトリーについて紹介する。第5節では交流法とそれ以外の熱量測定法の併用により効果的な測定を行なおうという試みについて紹介する。

2. 基本事項

Fig.1(a)は交流法の測定原理図である。熱容量 C をもつ試料が一定温度に保たれた熱浴と熱抵抗 R で熱交換している。この試料に角周波数 ω の交流熱を加え、それにより生ずる試料温度の交流応答を測定することにより試料の熱容量が求められる。ひとまず試料内の熱伝導が十分良く、したがって試料内での温度分布は無視できるとすれば、Fig.1(a)の電気的等価回路はFig.1(b)のようになる。ここで静電容量 C の両端の電圧が試料と熱浴の温度差に対応する。この等価回路から、試料温度の交流振幅 T_{ac} は

東京工業大学理学部物理学科 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

Department of Physics, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 Oh-okayama, Meguro, Tokyo 152, Japan

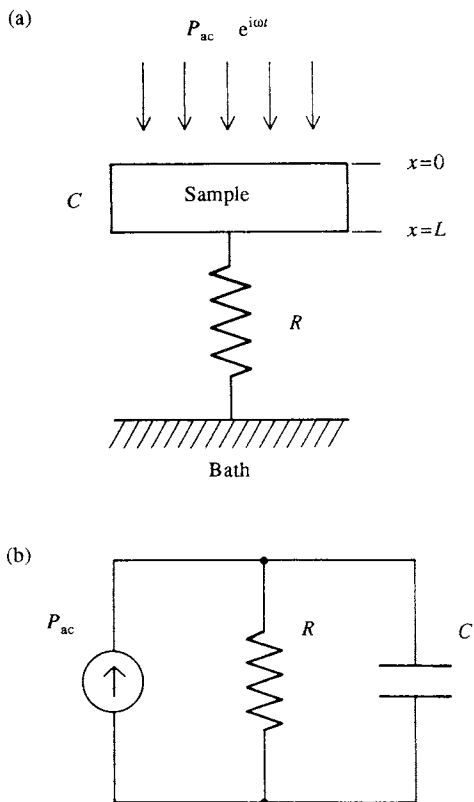


Fig.1 (a) Schematic view of an ac calorimeter. A sample with heat capacity C is coupled to a thermal bath through a thermal resistance R . (b) An electrical equivalent circuit of (a). The voltage across the capacitor corresponds to the temperature difference between the sample and the bath.

$$T_{ac} = \frac{P_{ac}}{R^{-1} + i\omega C} = \frac{P_{ac}}{i\omega C} \left[1 + \frac{1}{i\omega \tau_{ext}} \right]^{-1} \quad (1)$$

で与えられることがわかる。ただし P_{ac} は試料に加えた交流熱の振幅であり、 $\tau_{ext} = RC$ はいわゆる外部緩和時間、すなわち試料に加えた熱が熱抵抗 R を通して熱浴へ逃げていく速さを示す時間である。また T_{ac} と P_{ac} の位相関係を示すために(1)式は複素数の形で示してある。通常はいわゆる断熱条件

$$\omega \tau_{ext} \gg 1 \quad (2)$$

が成り立つ条件のもとで測定が行なわれる。この時(1)式は交流温度振幅 T_{ac} が試料の熱容量 C に逆比例するというよく知られた形に帰着する。ただし、(2)式の断熱条件が満足されない場合でも、熱抵抗 R は緩和法の測定な

どによりかなり正確に知ることができるので、(1)式をそのまま用いて熱容量を求めることが可能である。実際、筆者ら⁵⁾はこの方法で最低周波数0.5mHzまでの測定に成功している。

さて、試料内の熱伝導が十分よくない場合には Fig.1(b)のように試料を集中定数の静電容量で置き換えることはできなくなる。この場合に T_{ac} がどのようなかを知るためには試料内部での熱拡散を考慮した熱拡散方程式を直接解く必要がある。この計算は Sullivan と Seidel³⁾をはじめ、多くの論文に示されている。Fig.1(a)において試料は平板状で厚さに比べて十分広く、加熱が試料平面全体にわたり一様に行なわれるとすれば、この系は試料の厚さ方向の1次元系として扱うことができ、計算は比較的簡単になる。試料内の熱拡散の効果は内部緩和時間 τ_{int} を通して入ってくる。 τ_{int} は一口に言えば試料内の温度が一様になるのに要する時間である。平板状試料の場合、試料の厚さを L 、試料の熱拡散率を D として τ_{int} は

$$\tau_{int} = \frac{L^2}{90 D} \quad (3)$$

で与えられる。Fig.1(a)に示すように熱流は $x=0$ の面に与えられ、熱浴との熱交換はそれとは反対側の面 ($x=L$) で行なわれるものとし、(2)式の断熱条件と、さらにそれに加えていわゆる均熱条件

$$\omega \tau_{int} \ll 1 \quad (4)$$

のもとで最低次の項だけ残すと、 $x=L$ の側の面での交流温度 $T_{ac}^{(x=L)}$ の絶対値 $\|T_{ac}^{(x=L)}\|$ および P_{ac} に対する位相 $\alpha^{(x=L)}$ は

$$\|T_{ac}^{(x=L)}\| = \frac{P_{ac}}{\omega C} \left[1 + (\omega \tau_{int})^2 + \frac{1}{(\omega \tau_{ext})^2} + \sqrt{40} \frac{\tau_{int}}{\tau_{ext}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$\alpha^{(x=L)} = -\frac{\pi}{2} + \arctan \left(\frac{1}{\omega \tau_{ext}} - \frac{\sqrt{10}}{2} \omega \tau_{int} \right) \quad (6)$$

のように表される。この結果から、 τ_{int} と τ_{ext} の効果は位相に対して互いに逆向きに働くことがわかる。このことは、位相の値が理想状態における値 $-\pi/2$ に等しくなっていたとしてもただちに τ_{int} と τ_{ext} の効果が無視できるとは結論できないことを示している。ただし、 τ_{int} と τ_{ext} の位相に対する効果はいつでもこのように逆向きになるわけではなく、温度を測定する位置、および熱抵抗の位置がそれぞれ試料面のどちら側であるかによって、逆向きにも同じ向きにもなり得る。

3. 熱容量スペクトロスコピー

従来、熱容量は静的な量であると考えられがちであったが、熱容量とは温度に対するエントロピーの応答であり、測定される系の何らかの内部自由度が熱容量測定の行なわれる時間スケールよりもゆっくりとしか変化できない場合、熱容量が時間や測定周波数に依存することが起こり得る。このような現象は80年代初頭に石英ガラス⁶⁾において初めて実際に観測された。交流法熱測定ではある特定の周波数における熱応答を見ているのであるから、このように熱容量が動的緩和現象を示す場合、ちょうど誘電緩和現象を誘電率の測定周波数を系統的に変えて測定することによって調べることができるように、交流法の測定周波数を系統的に変化させて熱容量を測定することにより試料内の緩和現象を調べることができる。これが熱容量スペクトロスコピーの概念である。熱測定では試料内に化学的プローブを入れることもなく、電場を加えなくてよいし、試料の異方性にも影響されにくいので、熱測定を通して試料の動的性質を調べることができれば有用である場合が多い。熱容量スペクトロスコピーについては本誌に八田、阿竹による解説⁷⁾があるので詳しくはそれを参照するとよい。現在までの所、熱容量スペクトロスコピーで測定可能な周波数範囲は誘電分散などの他のスペクトロスコピーに比べるとまだかなり狭く、この点をどのように克服するかが今後の課題である。この点で、はじめて本格的な熱容量スペクトロスコピーの測定を行なったBirgeら⁸⁾の装置では数十mHzから数kHzまでの約5桁の周波数範囲で測定が可能であり現在でもなお最先端を行くものである。とくに彼らの着眼の優れている点は、熱容量のかわりに熱容量と熱伝導率の積を測定することによって測定周波数の上限を広げたという所にある。Fig.2はBirgeのグループのDixon⁹⁾による最近の測定例で、誘電分散法と熱容量スペクトロスコピーによりそれぞれ求めた緩和時間(Fig.2(a))がよく一致することを示している。一方、Fig.2(b)に示されているようにこれら2つの方法で測定された緩和の周波数領域での広がりはやや異なっている。ただしこの図の縦軸は実測された緩和の広がりやをデバイ緩和における緩和の広がり規格化したものである。Dixonはこの差が生じる原因として、熱容量スペクトロスコピーではすべての内部自由度からの寄与をとらえるのに対し、誘電分散ではpolarなモードからの寄与のみを見ていることによることを挙げている。さて、測定周波数の低周波側の限界について見ると、Christensen¹⁰⁾は最低2.4mHzまで測定を行なった。また最近我々は最近0.5mHzまでの周波数を用いてリン脂質膜の主転移における緩和の測定を熱容量ス

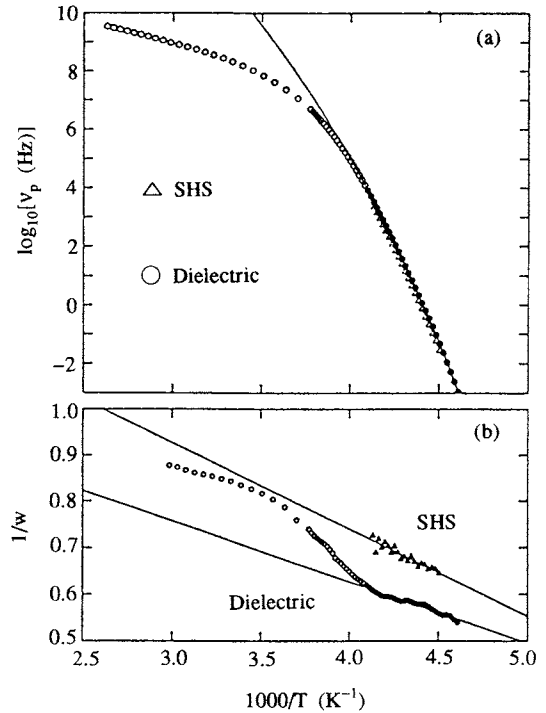


Fig.2 (a) Peak relaxation frequency plotted against $1000K/T$ for heat capacity spectroscopy (Δ) and dielectric dispersion data (\circ). (b) Normalized inverse width plotted against $1000K/T$ for heat capacity spectroscopy (Δ) and dielectric dispersion data (\circ)⁹⁾.

[P. K. Dixon, *Phys. Rev. B* 42, 8179 (1990)のFig. 3を転載]

ペクトロスコピーにより行なっている⁵⁾。超低周波領域での測定で一番問題となるのは測定中の温度制御であり、たとえば0.5mHzでの測定では1時間以上にわたって熱浴の温度を1万分の千度以内に制御する必要がある。周波数をさらに下げようとすればそれに比例して温度制御を精密にする必要があるが、現在入手可能なサーミスタなどの高感度測温体、温度係数のきわめて小さい精密抵抗などの使用により、まだまだ低周波数側に測定範囲を拡大することは可能であると思われる。

4. ミクロカロリメトリー(微量試料での熱測定)

試料が少量でも測定が可能であるという交流法の特長を生かし、きわめて微量の試料での測定、あるいは薄膜試料、細線状試料での測定への応用が多く試みられている。

八尾と八田¹¹⁾はFig.3に示すような外径0.17mm、内径

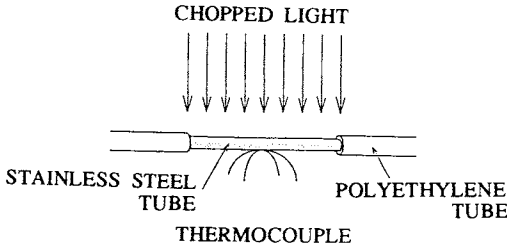


Fig.3 Schematic view of the sample cell of the ac microcalorimeter for a small amount of liquid sample with a high accuracy¹¹⁾. [H. Yao and I. Hatta, *Jpn. J. Phys.* 27, L121 (1988)のFig.1を転載]

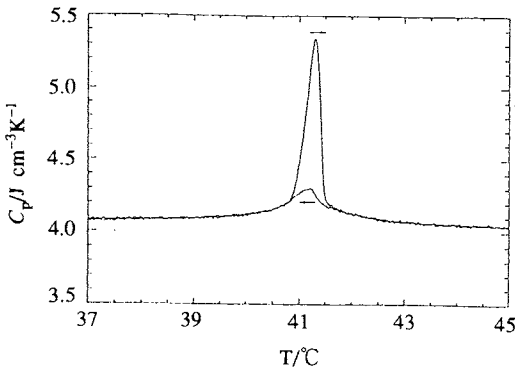


Fig.4 Temperature dependence of the heat capacity of DPPC (dipalmitoylphosphatidylcholine) vesicles suspended in water around the main transition¹²⁾ measured with the ac microcalorimeter¹¹⁾. [I. Hatta, *Pure & Appl. Chem.* 64, 79 (1992)のFig.6を転載]

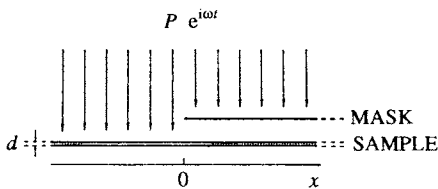


Fig.5 A cross-sectional view of a thermal diffusivity measuring system¹³⁾. The sample and the mask are composed of an infinite and a half plane, respectively. The ac thermal energy is supplied uniformly on the upper surface by light irradiation. [I. Hatta *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* 56, 1643 (1985)のFig.1を転載]

0.13mmのステンレス製チューブをサンプルホルダーとして使い、1 μ l程度の微量試料の熱容量を約1%の確度で測定することに成功した。チューブ内に未知液体試料を入れた場合、基準試料を入れた場合、および何も試料を入れない場合に光照射により生じる交流温度振幅をそれぞれ $T_{ac}^x, T_{ac}^r, T_{ac}^e$ とし、基準試料の熱容量を c^r とすれば、未知試料の熱容量 c^x は

$$c^x = \frac{(T_{ac}^x)^{-1} - (T_{ac}^e)^{-1}}{(T_{ac}^r)^{-1} - (T_{ac}^e)^{-1}} c^r \quad (7)$$

で求められる。Fig.4はこの装置による測定例¹²⁾で、DPPC(ジパルミトイルホスファチジルコリン)のベシクルを水に分散させた試料を約0.5 μ l用いて測定している。図中央付近に主転移に伴う熱異常が明瞭に観測されている。

八田ら^{13),14)}は光照射型交流法を巧みに用いて薄膜の面内方向や細線の長さ方向の熱拡散率を測定している。Fig.5はその原理図である。帯状の薄膜あるいは細線の一部(この図では $x>0$ の部分)をマスクで覆っておいて光照射により交流加熱すると、それにより生じた熱の波はマスクで覆われた部分に熱拡散によって伝播していく。試料が十分薄く、厚さ方向の熱拡散率と試料の厚さ d で決まる内部緩和時間について第2節で述べた均熱条件が成り立てば、この系は試料の長さ方向についての1次元系と見なすことができる。試料の厚さを d 、単位体積当りの熱容量を c 、光照射により加えられる交流熱流の振幅を単位面積当たり P として熱拡散方程式を解けば、第2節で述べた断熱条件すなわち(2)式が成り立つ条件のもとでは位置 x における交流温度振幅は

$$T_{ac}(x) = \frac{P}{2\omega cd} \exp \left[-kx - i \left(kx + \frac{\pi}{2} \right) \right] \quad (8)$$

で与えられる。ここで

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \quad (9)$$

はいわゆる熱拡散長の逆数であり、また D は試料の面内、長さ方向に沿っての熱拡散率である。したがって $T_{ac}(x)$ の振幅あるいは位相が x に対してどの様に変化するかを調べることで熱拡散率が求められる。このように平板状試料に対して横方向に不均一な熱流を与えてそれをもとに横方向の熱拡散率を求めるという試みはすでにSalomonら¹⁵⁾によって行なわれていたが、八田らはそのアイデアをもとにして、きわめて実用的な形でそれを応用することに成功している。Fig.6は八田らの装置での試料付近を裏側から見た図である。X字状の線は試料の

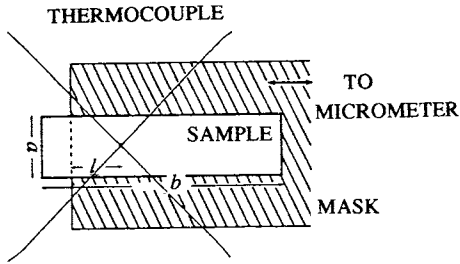


Fig.6 A schematical view of the rear face of the sample and the mask in the thermal diffusivity measuring system¹³⁾. In this method, the mask, and not the sample, is moved to get the change of distance l . [I. Hatta, et al., Rev. Sci. Instrum. 56, 1643 (1985)のFig.2を転載]

て詳細に検討を加え、さまざまな条件のもとでの測定の具体的な指針を与えた。また最近では直径わずか数 μm の単繊維1本での測定にも成功している¹⁶⁾。

一方、薄膜状試料の厚さ方向の熱拡散率の測定については、八田ら、筆者らなどによって試みられている。文献13,17およびそれらの中での参考文献を参照されたい。また最近の測定例としてはHashimotoら¹⁸⁾、Yangら¹⁹⁾によるものが挙げられる。ただし、上に述べた試料の面内方向に沿って熱拡散率測定に比べると、この厚さ方向の熱拡散率測定法はまだ確立されていないように思われる。

いま述べた薄膜や細線の熱拡散率測定法に関しては、試料の面内方向、厚さ方向ともにかなり詳しい解説²⁰⁾があるので参照されたい。

微量試料による測定の中でやや特異な例としてHuangら²¹⁾は液晶のfree-standing filmについて測定を行っている。Fig.7にその測定装置を示す。これは光照射型の一種であり、光源として3.4 μm の赤外レーザー光を周波数34Hzでチョップして用いている。レーザー光の強度の変動をできるだけ抑えるため、レーザー本体は0.1 $^{\circ}\text{C}$ 以内に温度制御されたハウジング内に収められている。直径9mmの円形の穴の開いたステンレス鋼製の板の上を図ではspreaderとして示されているスライドガラスで掃くことにより液晶のfree-standing filmを作っている。掃くときの速度や用いる液晶試料の量、膜を作るときの温度により膜の厚さを変えることができ、もっとも薄いものでスメクティック層2層(1層の厚さは約25 \AA)のものまで測定が報告されている。試料の温度は2組のクロメル=コンスタンタン熱電対(素線径0.013mm)を用いて測定する。このうち1組は試料膜の下方30 μm 以内の位置に接近させ(ただし接触してはいない)、もう1組はそれより約5mm下方におかれている。これらの熱電対は熱電対自体がレーザー光に照射されることにより温度が振動しており、上側の熱電対ではそれに加えて試料薄膜がレーザー光により照射されることにより生じた温度振動が装置内を満たしている交換ガスのアルゴンを通して熱電対に到達した信号が含まれるので、これら両者の熱起電力の差を取ることで試料の温度振動のみを検出できる。レーザー光の液晶試料による吸収は比較的僅かで、大部分はそのまま透過してしまう。この装置では試料の下側に鏡を置いてレーザー光を反射させ、再び試料中を通過させることによって効率を向上させている。また、ここで用いているレーザー光の波長3.4 μm は、以下で測定結果を示すnmOBCグループの液晶におけるアルキル鎖中の CH_2 および CH_3 基の振動による吸収ピークとよく一致しているのでその点でも効率を高くできる。液

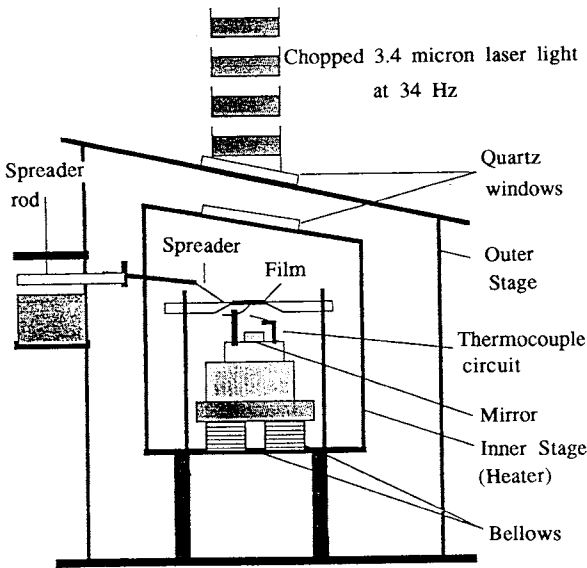


Fig.7 Calorimeter for free-standing film of liquid crystals²¹⁾. [R. Geer, et al., Rev. Sci. Instrum. 62, 415 (1991)のFig.2を転載]

温度を測定するための熱電対線で、交差した部分で点溶接されている。交流温度の x 依存性の測定は試料ではなくマスク(斜線の部分)の方を動かして行なう。試料と熱電対を固定しておけるため装置の構造が簡単になり、取扱いが容易になるという利点がある。試料の熱拡散率の大きさによっても異なるが、薄膜の厚さ、あるいは細線の直径が数十 μm 程度であれば測定が可能である。八田ら¹⁴⁾は試料の端の効果や外部緩和時間の影響などについ

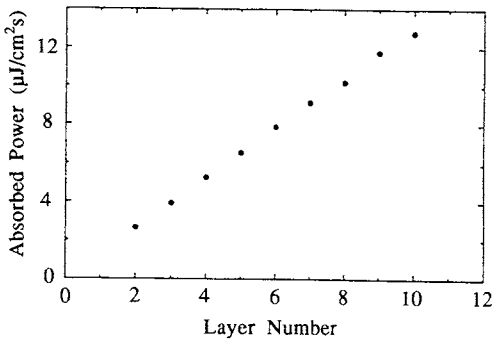


Fig.8 Calculated values of input power (absorbed laser irradiation) per area as a function of layer thickness for liquid crystal 75OBC²¹⁾.
[R. Geer, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 415 (1991) のFig.4を転載]

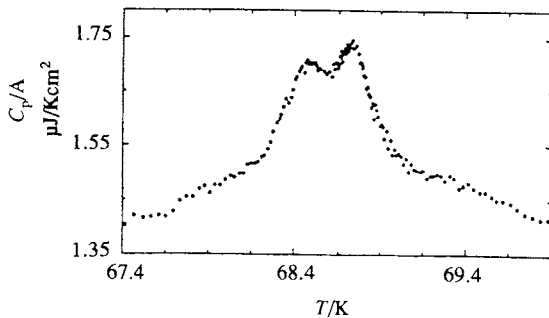


Fig.9 Heat capacity data for a five-layer film of liquid crystal 46OBC near the Sm A-Hex B transition²¹⁾. The two peaks are due to the surface transition and the interior transition.
[R. Geer, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 415 (1991) のFig.5(c)を転載]

晶試料が比較的薄く、層の数にして10層程度以下の場合、試料により吸収されるレーザー光の量は層の厚さにほぼ比例する。Fig.8はその様子を実際に示したもので、吸収された熱エネルギーが整数比の値を取り、層の数に比例している様子がわかる。Fig.9はこの装置による熱容量の温度変化の測定例で²¹⁾、試料は液晶46OBCであり、膜厚は5層である。2つのほぼ同程度の大きさの熱異常が見えているが、やや大きい方は表面の相転移に伴う異常、小さい方はバルクの相転移による異常に対応する。この方法に限らず、交流法では測温体からの距離がいわゆる熱拡散長より近い部分の熱容量を測定することになるが、この装置の場合、アルゴンガスの熱拡散長は測定

周波数35Hzにおいて約0.7mmであり、試料の面積にして0.5mm²、スメクティック層5層分の試料の場合、測定されている試料はおよそ20ナノグラムという超微量である。この測定の意義は試料が微量であることもあるが、むしろ基台なしの自由な状態での薄膜についての熱測定が可能になる点にあるということができ、薄膜に関する理論的予測との比較が容易になるので今後多くの研究がなされるものと期待される。

5. 他の熱量測定法との併用、複合型熱量計

現在用いられている熱容量測定の方法は断熱法、交流法、緩和法の3つに大別でき、それぞれに長所、短所があるので目的に応じて使い分けられてきた。しかし異なる測定法を別々の装置ではなく、同一の装置で使い分けられる方が便利な点が多い。最近筆者ら²²⁾⁻²⁴⁾は同一の装置、試料セルを用いて、同じセッティングで交流法と緩和法の両方の測定が可能である複合型の熱量計を開発した。交流法の最大の欠点は1次転移に伴う潜熱を定量的に評価することが困難であるという点であるが、この装置では交流法モードでの測定で高精度の熱容量データを得る一方で、緩和法モードでの測定で潜熱をある程度正確に求めることができる。数十mgの試料を直径約10mm、高さ約1.5mm、容器の肉厚0.2mmの金製のセルに封入し、セルに接着した面積5×2mm²のヒータを用いて試料を加熱する。交流法の測定は周波数数十mHzの超低周波で行なう。Fig.10は反強誘電性液晶MHPOBCについてこの複合型熱量計を用いて測定した結果である²³⁾。この温度領域でMHPOBCは4つの相転移を行なうことが知られているが、Fig.10(a)の交流法モードでの測定では単一の熱異常が見られるのみである。一方、Fig.10(b)の緩和法による測定ではさらに矢印で示した3箇所ですべて1次転移に伴う潜熱が観測されている。緩和法で得られたデータを解析した結果、これらの1次転移はきわめて小さい潜熱のほかにはほとんど熱異常を示さない特異な転移であることが明らかとなり、さらにこのデータから得られた潜熱の値は示差走査熱量計で得られた値と一致した。なおここで補足しておくが、Fig.10(a)におけるように交流法での測定で1次転移が検出されないのは必ずしも典型的な例ではなく、1次転移の存在が交流法で測定できる場合も少なくない。具体的に1次転移がどのような形で検出されるか、あるいはFig.10(a)におけるように全く検出されないかは、1次転移の進行の動的性質や、転移に伴う潜熱の大きさなどによって決まってくる。Fig.11は交流法により液晶試料における1次転移を捕らえた例で²⁵⁾、試料の交流応答の交流加熱に対する位相遅れ(図中右上の挿入図参照)が異常な値を示すこととして1次転移が検出さ

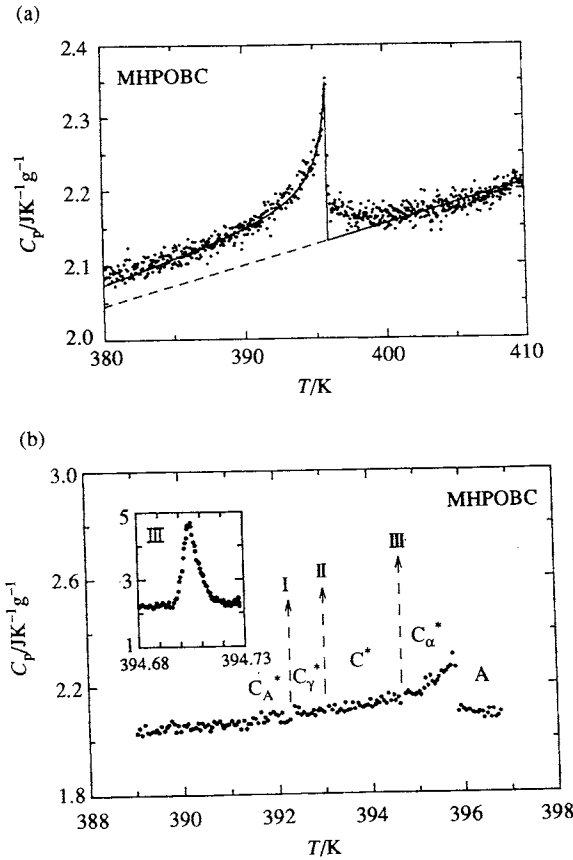


Fig.10 Heat capacity of antiferroelectric liquid crystal MHPOBC measured with the complex calorimeter²³⁾. (a) Data obtained in the ac mode. Solid line shows a Landau-fit to the data, and dashed line shows the baseline used in the fit. (b) Data obtained in the relaxation mode. In the regions shown by arrows, anomalously large values of heat capacity were observed. One of these regions are shown in enlarged scales in the inset.
[K. Ema, *et al.*, *Phys. Rev. E* **47**, 1203 (1993)の Figs.2, 3を転載]

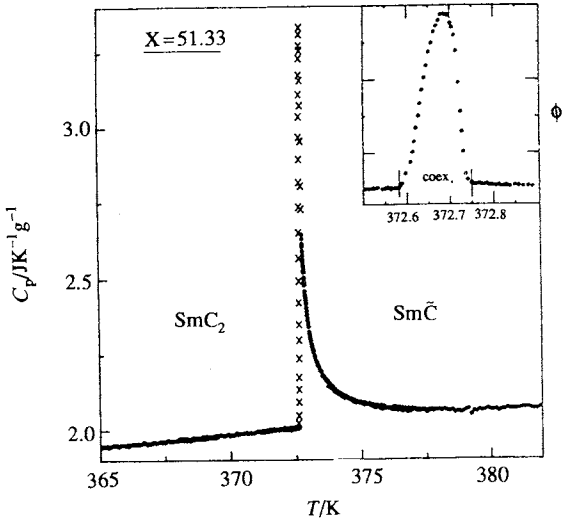


Fig.11 Heat capacity, and the phase lag of the ac response of the sample (inset) in the vicinity of the $Sm\bar{C}$ - SmC_2 transition for $DB_8ONO_2 + DB_{10}ONO_2$ mixture containing 51.33 mol% of $DB_{10}ONO_2$ ²⁵⁾. The phase lag shows an anomalous increase in the two-phase coexistence region at the first-order transition.
[K. Ema, *et al.*, *Phys. Rev. A* **39**, 2599 (1989)の Fig.5を転載]

6. おわりに

本稿では交流法熱測定における最近の応用例の中からいくつかをとりあげて紹介した。紙面の都合上あまり多くの例について紹介することはできなかったし、ここで取り上げたのは比較的筆者の専門に近いものである。これら以外にもさまざまな分野で多彩な応用が行なわれているが、はじめにも述べたようにacカロリメーターが測定法として確立し、広く普及してきたことによるものであると思われる。筆者の専門から離れたものについてはそれぞれの分野の専門家に任せるのが適当と考え、別の機会に譲らせていただくこととする。

文献

- 1) Y. A. Kraftmakher, *Zh. Prikl. Mekhan. i Tekhn. Fiz.* **5**, 176 (1962).
- 2) P. Handler, D. E. Mapother and M. Rayl, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 386 (1967).
- 3) P. Sullivan and G. Seidel, *Phys. Rev.* **173**, 679

れている。

交流法と緩和法の測定が可能な熱量計は我々以外の研究者によっても試みられている。Bednarzら²⁶⁾はその一例である。ただし彼らの装置では緩和法による測定は交流法での測定結果の絶対値の決定に用いるのみで、潜熱の測定については報告されていない。いずれにしてもこのような試みは今後さらに増えるものと考えられる。

- (1968).
- 4) たとえば八田一郎, 生嶋 明, 固体物理 **5**, 471 (1970); M. B. Salamon, 日本物理学会誌 **27**, 584 (1972); I. Hatta and A. Ikushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1995 (1981); C. W. Garland, *Thermochim. Acta* **88**, 127 (1985); 八尾晴彦, 八田一郎, 固体物理 **24**, 769 (1989).
 - 5) H. Yao, H. Nagano, Y. Kawase and K. Ema, (in preparation).
 - 6) M. T. Lopenon, R. C. Dynes, V. Narayanamurti and J. P. Garno, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 457 (1980); M. Meissner and K. Spitzmann, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 265 (1981).
 - 7) 八田一郎, 阿竹 徹, 熱測定 **16**, 10 (1989).
 - 8) N. O. Birge, *Phys. Rev. B* **34**, 1631 (1986); N. O. Birge, S. R. Nagel, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1464 (1987).
 - 9) P. K. Dixon, *Phys. Rev. B* **42**, 8179 (1990).
 - 10) T. Christensen, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **46**, C8-635 (1985).
 - 11) H. Yao and I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L121 (1988).
 - 12) I. Hatta, *Pure & Appl. Chem.* **64**, 79 (1992).
 - 13) I. Hatta, Y. Sasuga, R. Kato and A. Maesono, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1643 (1985).
 - 14) I. Hatta, R. Kato and A. Maesono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L493 (1986); I. Hatta, R. Kato and A. Maesono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 475 (1987); I. Hatta, H. Yao, R. Kato and A. Maesono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2851 (1990); Y. Gu and I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1137 (1991); Y. Gu and I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1295 (1991).
 - 15) M. B. Salamon, P. R. Garnier, B. Golding and E. Buehler, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 851 (1974).
 - 16) 藪内恵子, 山根常幸, 片山真一郎, 十時 稔, 八田一郎, 第12回日本熱物性シンポジウム B305 (1991).
 - 17) 八田一郎, 江間健司, 加藤良三, 前園明一, 固体物理, **21**, 277 (1986).
 - 18) T. Hashimoto, Y. Matsui, A. Hagiwara and A. Miyamoto, *Thermochim. Acta* **163**, 317 (1990); 辻隆行, 橋本寿正, 熱測定 **19**, 156 (1992).
 - 19) G. Yang, A. D. Migone and K. W. Johnson, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 1836 (1991).
 - 20) 八田一郎, 熱物性, **4**, 112 (1990); 八田一郎, 金属, 1992年9月臨時増刊号 p.93.
 - 21) R. Geer, T. Stoebe, T. Pitchford and C. C. Huang, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 415 (1991).
 - 22) K. Ema, T. Uematsu, A. Sugata and H. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1846 (1993).
 - 23) K. Ema, H. Yao, I. Kawamura, T. Chan and C. W. Garland, *Phys. Rev. E* **47**, 1203 (1993).
 - 24) 江間健司, 固体物理, **27**, 620 (1992).
 - 25) K. Ema, G. Nounesis, C. W. Garland and R. Shashidhar, *Phys. Rev. A* **39**, 2599 (1989).
 - 26) G. Bednarz, B. Miller and M. A. White, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3944 (1992).

要 旨

acカロリメトリー技術における最近の発展の中から特徴的なものをいくつか取り上げて紹介した。内容は次の通りである。試料内の動的過程をエントロピーの応答を通して調べる有効な手段としての熱容量スペクトロスコピー。少量の液体試料の熱容量を高確度で求められるマイクロカロリメータ。薄膜、細線の熱拡散率の測定。きわめて薄い液晶の自立膜 (free-standing film) の熱容量測定。ac法および緩和法の測定が同一の試料セル, 装置設定で測定可能な複合型熱量計。