

講座

## 熱容量 1. 入門

阿竹 徹

(受取日: 2001年5月22日, 受理日: 2001年7月18日)

### Heat Capacity 1. Introduction

Tooru Atake

(Received May 22, 2001; Accepted July 18, 2001)

Elementary concepts of heat capacity are reviewed, and the important role of heat capacity in the thermodynamic studies of materials is explained. The definition of heat capacity is given at first, and the peculiar properties of liquid water are pointed out on the basis of classical thermodynamics. At low temperatures, the heat capacity of solids is described by quantum mechanics, and the Einstein and Debye models are introduced in this regard. The heat capacity of solids is described with some examples from new functional materials.

#### 1. はじめに

熱容量とは何だろうか。筆者の幼児体験で恐縮だが、真っ先に思い出されるのは「水の比熱は1カロリー」\* ということである。水1gの温度を1上げるには1カロリーの熱量が必要であり、これは他の物質、例えば岩石や金属などと比べて非常に大きい値であるということであった。つまり水は暖まりにくく冷めにくい性質を持っており、そのため地球上を広く覆う海が存在が昼と夜および夏と冬の寒暖の差を小さくして温暖な気候が維持されているのであると教わった。まさしくその通りであり、地球環境問題が深刻になっている現在、この記憶が鮮明に思い出される。

\* 英語でspecific (比) という語は、単位質量 (1 kg であるが、1 g も慣用される) 当たりという意味に限定される。正しくは比熱容量 (specific heat capacity) と呼ばねばならない。モル当たりではモル熱容量 (molar heat capacity) であるが、モルは省略してもよいとされる。単位を指定しない場合も熱容量という。なお日本語では、比という語はratioの意味でも使われるから注意が必要である。

このように極めて身近に感じられる熱容量は、化学熱力学データベースの中心的位置にあり非常に重要な熱力学量である。極低温から熱容量を精密に測定して積分することにより、 $H(T') = H(0) + \int_0^{T'} C_p dT$  として温度  $T'$  におけるエンタルピーの値を得ることができる。同様に  $S(T') = S(0) + \int_0^{T'} C_p / T dT$  としてエントロピー値も得られ、物質の安定性を決めるギブズエネルギー  $G(T') = H(T') - TS(T')$  の値を決定することができる。ここで  $H(0)$  は 0 K におけるいわば凝集エネルギーのようなものと考えられる。エネルギーの原点はどこにおいてもよいからこの値は任意であるともいえるが、物質相互の比較のためにはどこかの点でそろえて差を知る必要があり、そのためには燃焼熱や溶解熱などの測定データが不可欠である。また  $S(0)$  の値は、熱力学第3法則により乱れのない完全結晶では0と規定される。これらのデータを合わせて化学熱力学サイクルを完成することにより物質相互の関係が定量的に求められる。例えばある化学反応が発熱反応であるか吸熱反応であるかがわかり、実際に反応を起こすことなく、反応熱の値を計算で求めることができるのである。

熱容量はまた格子振動を直接反映した物性量であること

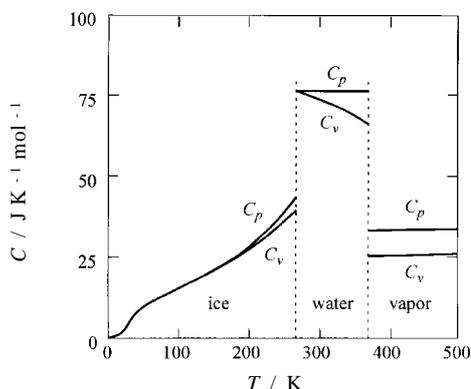


Fig.1 Heat capacity of  $\text{H}_2\text{O}$ .

から詳細な解析を進めることにより、物質を構成する原子や分子の結合状態や構造に関する情報を得ることができる。さらに相転移によるエントロピーの値と熱容量異常の形状は相転移機構解明のために極めて重要である。このように物質の熱容量は極めて豊富な情報を含んでいるのである。

## 2. 水の熱容量

水の熱容量はいかに大きいのであろうか。その温度依存性を氷と水蒸気についても合わせてFig.1に示す。図に示したのはモル熱容量であり、熱量の単位もジュールを用いているが、確かに「水の比熱は1カロリー」であり、沸点に至るまでほとんど温度依存性を示さないことがわかる。この値約  $75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  がいかに大きいものであるか考えてみよう。

一般に固体の熱容量は温度が高くなるといわゆる古典値に近づくことは、古くから金属の熱容量に関するデュロン-プティ (Dulong-Petit) の法則としてもよく知られている。それは構成原子が運動の1自由度当たり  $1/2 kT$  のエネルギーを持つという古典統計力学における等分配の原則に基づいている。つまり固体中では運動エネルギーとポテンシャルエネルギーがあり、さらに3次元空間にあることから全エネルギーは  $2 \times 3 \times 1/2 NkT$  となり、熱容量はこの温度による微分係数であるから  $3 Nk = 3 R = 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となるということである。多くの固体の熱容量が高温ではこの値に近づくことはよく知られた事実である。今の場合、まず分子結晶としての熱容量を考えてみよう。 $\text{H}_2\text{O}$  の分子内振動については  $1595, 3657, 3756 \text{ cm}^{-1}$  の三つの基準振動があるが、室温付近以下の温度ではほとんど励起されないから、いわば水分子は第1次近似として剛体と考えてよい。そうすると分子全体の回転と並進の自由度のみを考えればよいから、固体状態では  $3 R$  の2倍すなわち  $6 R = 50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  の熱容量が古典値である。この値と実測の水の

熱容量値との違いは余りにも大きい。そこで仮に水分子が全てバラバラになって水素原子と酸素原子からなる結晶と考えると、その熱容量は  $3 \times 3 R = 9 R = 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となるはずである。これは固体中で全原子に運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの等分配を仮定した古典値としての最大値である。この値は液体の水の実測値に合っているが、分子を原子にまでバラバラに分解した上、水を結晶と考え、構成原子が固体中のように格子点上で振動状態にあると考えることは、非現実的である。もちろん液体の熱容量に固体のモデルを適用すること自体、本質的に無理なことではある。しかしながら水の熱容量値  $75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  が異常に大きいことは、このような簡単な考察によっても理解できよう。このような水の異常性を支配している水素結合の役割について、興味は尽きない。

水蒸気の定圧熱容量は約  $36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であり、水に比べて非常に小さい値である。気体状態では分子はほぼ自由に空間を飛び回っており、固体中の分子のように振動状態にはないから、分子全体としての並進と回転の運動について熱容量の古典値は  $2 \times 3/2 R$  と見積もられ、計  $3 R$  となるのである。この見積もりは定容熱容量であるから、定圧熱容量は  $C_p = C_v + R = 4 R = 33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となって実験値に近い。実験値が温度上昇とともに大きくなるのは分子内振動が励起され始めていることによると考えられる。水蒸気の熱容量値は水の分子全体の並進運動と分子全体の回転運動および分子内振動の寄与に分解して加算性を仮定することにより、良い近似で見積もることができることがわかる。結局気体状態では、分子がほとんど自由に空間を飛び回っているのであるから、その振舞いは気体分子運動論により理解でき、それはまた実在気体の振舞いが、理想気体の運動方程式でかなりの程度まで近似できることにも符合しているのである。

一方氷の熱容量は、融点直下で水の約半分である。融解直前の熱容量値は古典値  $6 R = 50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  と比べてまだ小さく、温度上昇とともに熱容量値が上昇し続けていることは氷の結晶が比較的硬く、格子振動が励起されて古典値に向かう途上にあることを示している。一方、極低温の方へ向かって見ると温度の低下とともに熱容量が減少しつつ  $0 \text{ K}$  でその値が  $0$  となる。古典熱力学においても  $0 \text{ K}$  では熱容量の値は  $0$  とならなければ矛盾が生ずることはわかっていたが、このような熱容量の温度依存性を理解するには量子論によらなければならない。

## 3. 固体の熱容量の量子論による理解

結晶中の原子はFig.2(a)に示すようなバネによって繋がれていると考えることができる。これは第1次近似では調和振動子と考えられるから、Fig.2(b)に示すようなエネルギー

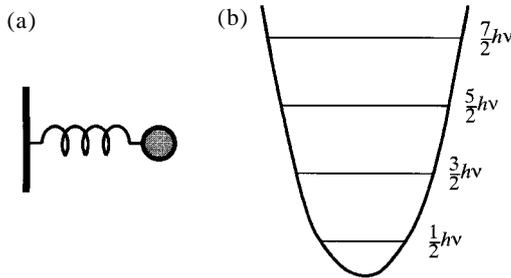


Fig.2 (a) Model of atomic vibration in a crystal. (b) Energy levels of a harmonic vibration.

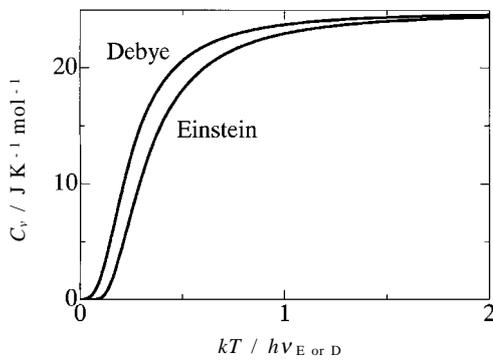


Fig.3 Heat capacity curves of Einstein and Debye models.

ギーレベルを持つ。これは1次元モデルであるが、実際には3次元空間を考え、そのエネルギーレベルにボルツマン分布させることで結晶のモデルとしてよいであろう。アインシュタインモデルでは結晶を構成する全ての原子を同じ振動数で振動する調和振動子であると考え、そうすると熱容量は次式で表される。

$$C_v = 3Nk \left( \frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu_E}{kT}}}{\left( e^{-\frac{h\nu_E}{kT}} - 1 \right)^2}$$

ここで全ての構成原子が同じ特性振動数  $\nu_E$  を持つと考えるのであり、これを温度で表した  $\theta_E = h\nu_E/k$  はアインシュタイン特性温度という。この熱容量を図に示すとFig.3のようになる(後で述べるデバイモデルによる熱容量も比較のため示した) まさしく熱容量は0 Kで0であり、温度上昇とともに増加して最終的に古典値に至る様子がよくわかる。これは結局、取り得るエネルギー値が量子効果により連続ではなく、とびとびの値しかとれないことに起因する。0 Kにおいてはしたがって励起することができないから熱容量が0となるのが理解できる。一方高温では構成粒子が持

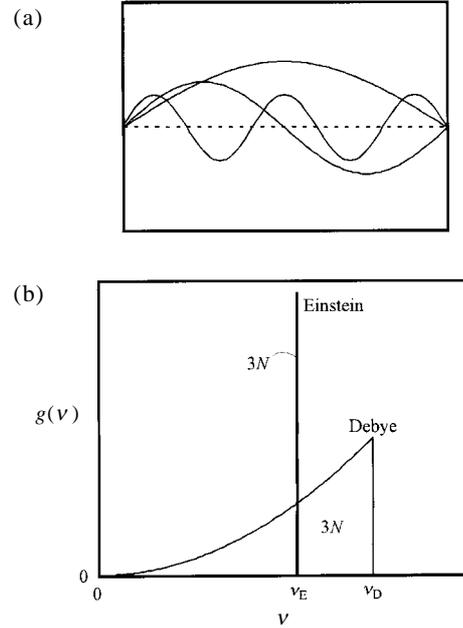


Fig.4 (a) Schematic illustration of lattice vibrations in an elastic cotinuum. (b) Frequency distribution of lattice vibrations based on Einstein and Debye models.  $g(\nu)$  is the number of vibrations per unit frequency band  $d\nu$ ;  $\int_0^{\nu_D} g(\nu)d\nu = 3N_A$ .

つエネルギーに比してエネルギーレベル間隔が無視できるように、実際上連続と見せるようになる。これはエネルギー値が連続であるとする古典力学と同じ状況になることを意味する。したがって高温では熱容量値はデュロン-プティの法則に接近して行くことになる。

しかしながらアインシュタインモデルは全ての原子に同じ振動数を仮定する点で単純化し過ぎている。実際の結晶ではFig.4(a)に示すように、結晶全体にわたる長波長のものから短波長のものまで分布を持った格子振動スペクトルとなっているはずである。そこでデバイモデルでは結晶を連続体と見なしてFig.4(b)に示すような2次関数の格子振動スペクトルを考える。ここで  $g(\nu)$  は振動数  $\nu$  を持つ振動子の数に比例し、

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu)d\nu = 3N_A$$

である。

その結果熱容量は次式で表される。

$$C_v = 9Nk \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad x = \frac{h\nu}{kT}$$

ここで  $\theta_D$  はデバイ(特性)温度である。この特性温度に

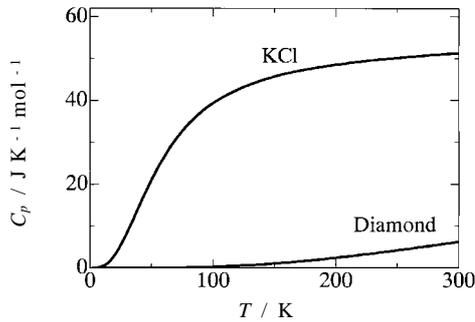


Fig.5 Heat Capacity of KCl and diamond.

対応する振動数  $\nu_D$  ( $\Theta_D = h\nu_D/k$ ) が結晶中の最大振動数であり、格子振動スペクトルは0からこの振動数にいたるまで放物線の形に分布する。熱容量を得るためのこのデバイ関数は解析的に解けないので数値計算によらねばならない。デバイモデルによる熱容量はFig.3に示したようにアインシュタインモデルと少し違っているが、これは格子振動スペクトルに分布を取り入れたことによるのであり、現実の結晶より近づいたものとなっている。

以上のように固体の熱容量が0 Kで0となること、また温度上昇とともに古典値に近づいて行くことは本質的に量子論によって理解されたということは間違いないが、実際の結晶の熱容量を取り扱うことを考えると、これらはあくまでも極めて単純化したモデルに過ぎない。最終的には実際の結晶を構成する原子の運動方程式を解かねばならないのである。しかしながら原理的に多体問題は解けないから、やはりここでも何らかの単純化が必要になる。格子力学では結晶の対称性と周期性を取り入れることにより厳密解が得られるとも言えるが、構成原子間のポテンシャルに大きな仮定が必要となる。分子動力学法によるシミュレーションにおいてもポテンシャルを仮定しなければならず、有限の粒子数を扱うことから周期的境界条件が必要である。結局  $6 \times 10^{23}$  個の系を取り扱うことはできず、またポテンシャルに仮定が必要であるという重大な限界があると言わねばならない。また実際の結晶においては決して周期性は満たされておらず、例えば不純物や格子欠陥などの乱れが存在し、これらの取り扱いには統計力学が必要となる。この乱れの定量化は唯一エントロピーによってのみ可能であり、それは熱測定という実験によって得られる。ここでも熱容量測定の役割が極めて重要であることがわかる。

#### 4. 結晶の熱容量

結晶の硬さや構造などの特徴が熱容量にどのように現れるか見てみよう。実例としてKCl<sup>1)</sup>とダイヤモンド<sup>2-5)</sup>の熱容量をFig.5に示す。KClの熱容量は温度上昇とともに増加

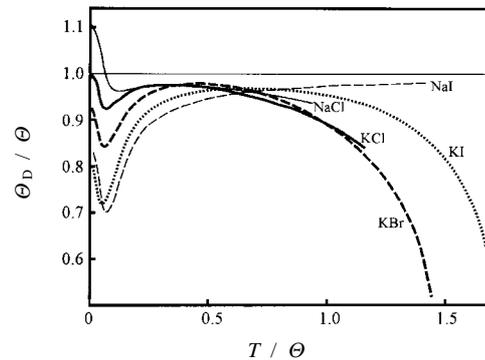


Fig.6 Debye characteristic temperatures (normalized by  $\Theta$ ) of some alkali halides derived from the heat capacity.

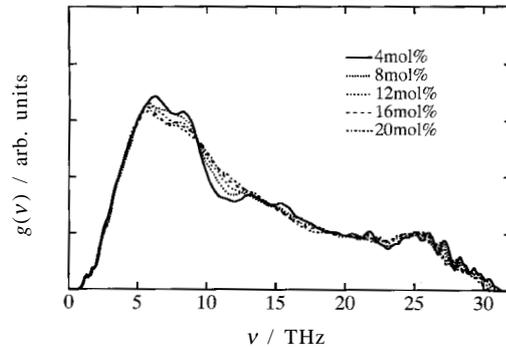


Fig.7 Calculated frequency distribution of the lattice vibrations in yttria stabilized zirconia (several mol per cents of  $Y_2O_3$  in  $ZrO_2$ ).

し、室温付近では古典値に到達していることがわかる。ここでKとClの2原子があることから、熱容量の値は  $2 \times 3R = 6R$  であり、1原子当たりとして比較するには2で割らねばならない。一方、ダイヤモンドの熱容量は室温でも極めて小さい値である。両者の違いは端的に言って結晶の硬さの違いによるのであり、ダイヤモンドの熱容量も高温では古典値に近づいて行く。KClのデバイ(特性)温度は約230 Kであり、ダイヤモンドは約1900 Kであるから10倍近く違っている。室温付近のダイヤモンドはKClでは約30 K付近に相当すると言えよう。

この熱容量の値に対応するデバイ(特性)温度を他のアルカリハライド結晶と共にFig.6に示す。これはデバイ温度が何度であれば、その温度における熱容量の実測値を再現するかという、デバイ関数表を逆引きする形で熱容量の実測値に対応するデバイ温度を求め、比較のため高温極限のデバイ温度  $\Theta$  で規格化して示したものである。デバイモ

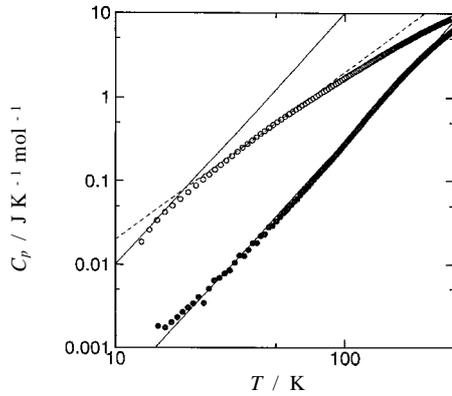


Fig.8 Heat capacity of diamond (○) and graphite (●) in a logarithmic scale.

デルが正しければ、デバイ温度は温度依存性を示さず水平な直線となるはずであるが、実際の結晶ではそうではないことがわかる。逆に熱容量の温度依存性を調べるとき、デバイ温度は極めて感度の良い指標であると言える。Fig.6においてアルカリおよびハロゲンの各イオン種の相違を比較検討することは興味深いことである。<sup>1,3,6</sup> また一方、結晶の熱容量がデバイモデルではよく表されないことも確かである。後述する安定化ジルコニア<sup>7-9</sup>)について分子動力学法によるシミュレーションによって得られた格子振動スペクトル<sup>9</sup>)をFig.7に示す。このように複雑な形状をした格子振動スペクトルをデバイモデルでは単純な放物線で近似しているのである。

結晶構造の違いが熱容量に現れる例としてダイヤモンドとグラファイトの比較を対数目盛でFig.8に示す。グラファイトでは2次元層間の力が弱いことから全体としてダイヤモンドより柔らかく、熱容量の値が大きいことがわかる。またこれらの温度依存性を見ると、ダイヤモンドでは勾配がおよそ3であるのに対し、グラファイトでは2次元構造を反映して勾配が2の部分が見れ、0 Kに向かうにしたがい、最終的には勾配3に近づいて行く。これはデバイ関数の $T \rightarrow 0$ での展開式は $C = aT^3 + bT^5 + cT^7 + \dots$ であるから、極低温での熱容量が温度の3乗に比例するとすることになるからである。また2次元構造なら熱容量は温度の2乗に比例することになるが、最終的には3次元空間にあるのであるから0 Kに向かって勾配は3に近づくのであると考えられる。しかし詳細に解析を進め、さらにこれらと等電子構造を持つ立方晶および六方晶のBNと比較すると数多くの興味深い振舞い<sup>5)</sup>を見ることが出来る。

### 5. 固体の熱容量の実際

分子が自由に空間を飛び回っている気体状態では多形現

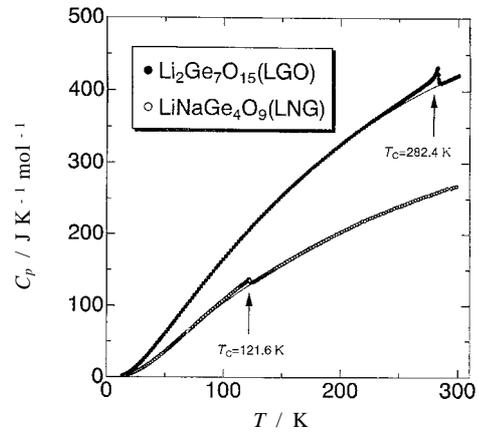


Fig.9 Heat capacity of  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  (LGO; ●) and  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  (LNG; ○).

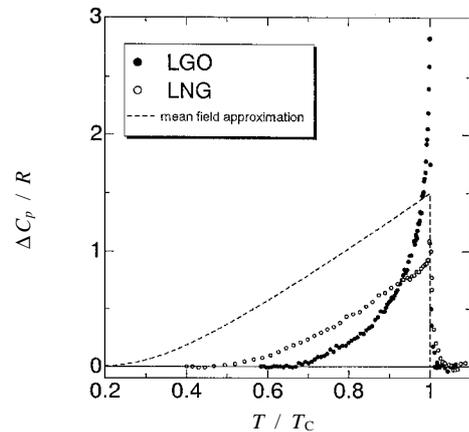


Fig.10 Excess heat capacity due to the ferroelectric phase transition in LGO (●) and LNG (○).

象が見れないのに対し、固体状態では相転移現象や準安定相など種々の多形現象が見られることは意味深長である。各種機能性材料はそのような固体状態における多彩な現象を利用したものであり、その機構解明に熱容量測定が極めて重要な役割を果たすことになる。上述したように固体の熱容量は、理論的には決して厳密に取り扱うことができず、モデル化あるいは単純化が不可避である。しかしながら実験で得られる固体の熱容量は極めて豊富な情報を秘めており、理論はその手助けとして重要な役割を果たすことになる。そこで2, 3の実例について固体の熱容量を考えてみることにしよう。

Fig.9に誘電体結晶 $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO)と $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (LNG)の熱容量<sup>10)</sup>を示す。いずれの物質についても典型的な2次相転移による熱異常が282.4 Kと121.6 Kに観測される。図

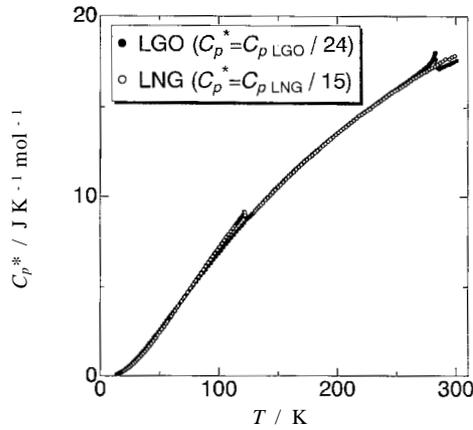


Fig.11 Normalized heat capacity  $C_p^*$  of LGO (●) and LNG (○).

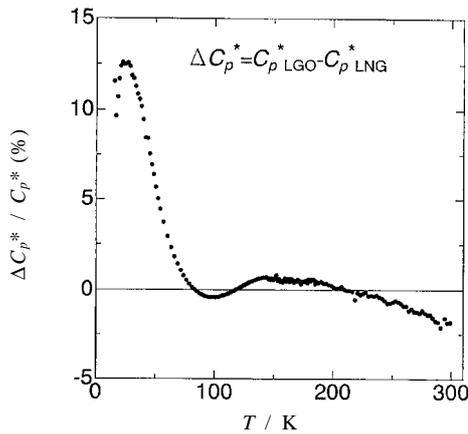


Fig.12 Heat capacity difference between the normalized heat capacity of LGO and LNG.  $\Delta C_p^* = C_p^*_{LGO} - C_p^*_{LNG}$ .

中に示したようなベースラインを仮定すると転移エントロピーの値はそれぞれ1.50および1.95  $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ である。これらの相転移による过剩熱容量を転移温度で規格化してFig.10に示す。相転移の考察は本稿の主題ではないので述べないが、过剩熱容量の形状はその機構を反映していると考えられる。

格子熱容量の値についてはFig.9に示したような化学式量1モル当たりでは含まれる原子数が異なるから、このまま比較することはできない。熱容量の定量的な比較のためには当然原子数をそろえる必要がある。そこでLGOについては24で、LNGについては15で割った熱容量をFig.11に示す。両者の熱容量が極めてよく一致していることがわかる。実は両者の結晶構造は極めて類似しているのであり、

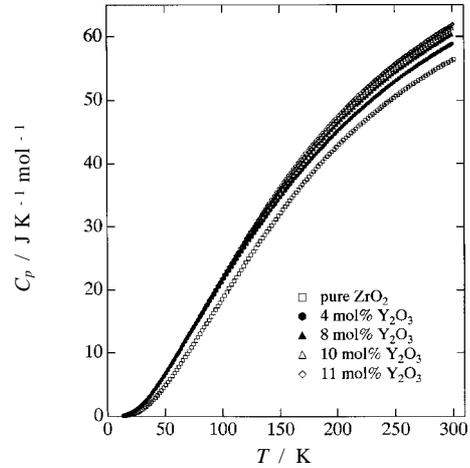


Fig.13 Heat capacity of pure zirconia and yttria stabilized zirconia.

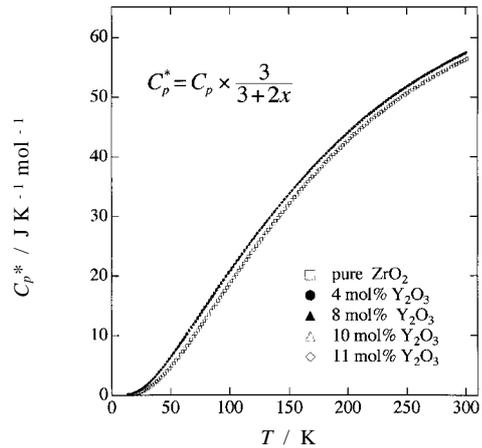


Fig.14 Normalized heat capacity of pure zirconia and yttria stabilized zirconia.

したがって格子振動スペクトルもよく似ていることを反映して熱容量の値が殆ど等しいのであるとすることができる。しかしながら両者の熱容量の差をとり、百分率で示すとFig.12のような差違が見られる。明らかにLGOは50 K以下の温度領域で大きな熱容量を持っている。これはいわゆる低励起モードと総称される低振動数の格子振動が数多くあることを示している。LGOは弱強誘電体 (weak ferroelectrics) と呼ばれる1群の強誘電体の一員であることから、この低振動数モードはFig.10に示した相転移による过剩熱容量の形状とともに、この一群の物質に特有の現象であるかもしれない。

格子に欠陥がある場合の例として安定化ジルコニアの熱

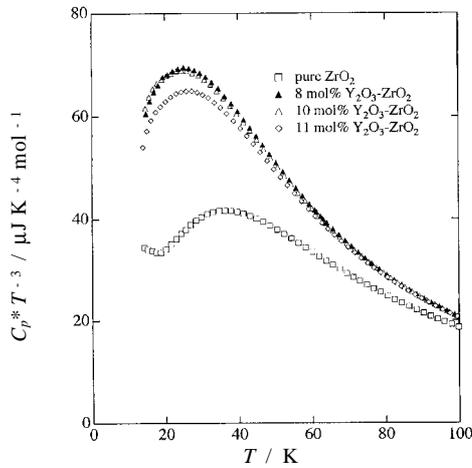


Fig.15 Heat capacity of pure zirconia and yttria stabilized zirconia at low temperatures.

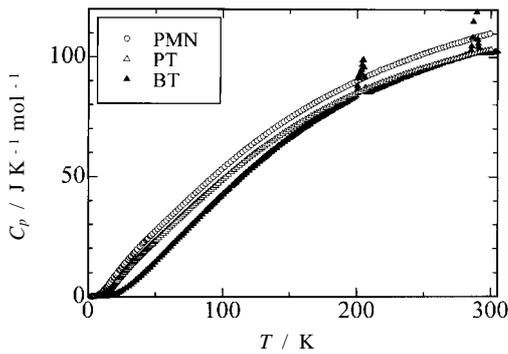


Fig.16 Heat capacity of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN;  $\circ$ ),  $\text{PbTiO}_3$  (PT;  $\triangle$ ), and  $\text{BaTiO}_3$  (BT;  $\blacktriangle$ ).

容量<sup>7-9)</sup>をFig.13に示す。ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )にイットリア( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )をドーブすると酸素欠陥ができ、高温で高い酸化イオン伝導を示すが、約8モル%で最大値を示し、それ以上の添加では逆にイオン伝導率は低下することが知られている。Fig.13の熱容量は $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{1+x}$ と表記したモル熱容量であるから、定量的な比較のためには原子数をそろえた規格化熱容量 $C_p^* = 3C_p / (3 + 2x)$ を用いる必要がある。Fig.14に示したように規格化したことにより熱容量の差は小さくなっているが詳細に比較すると欠陥構造の相違が見られるのである。<sup>7-9)</sup> イットリアのドーブにより熱容量値がジルコニアより大きくなっているのは主として結晶構造が異なってしまったことによると考えられる。

低温領域での熱容量の比較をFig.15に示す。明らかにイオン伝導率が極大の8モル%のものが低温で大きな熱容量を示している。高温でのイオン伝導は酸素欠陥構造に起因

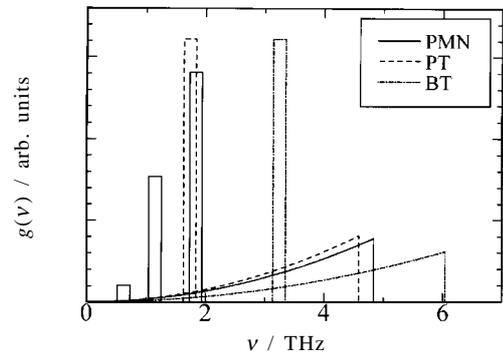


Fig.17 Frequency distribution of lattice vibrations derived from the measured heat capacity on the basis of Einstein and Debye models.

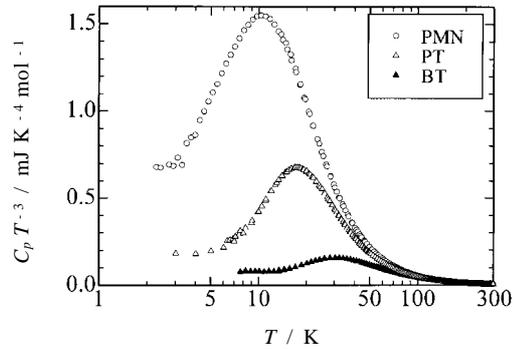


Fig.18 Heat capacity of PMN ( $\circ$ ), PT ( $\triangle$ ) and BT ( $\blacktriangle$ ) in a logarithmic scale.

するが、その欠陥構造を反映していわゆる低励起モードが生じ、それが低温領域で過剰熱容量となって観測されているとすることができる。実際、この低温での過剰熱容量は約8モル%付近で極大であり、それよりドーブ量が増しても減少しても過剰熱容量は減少するのである。これらの欠陥構造と低温熱容量の詳細な解析については本誌の解説<sup>9)</sup>を参照されたい。

結晶中のドメイン構造による熱容量への寄与についても興味深い現象が見られる。実例としてリラクサー型強誘電体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)の熱容量<sup>11-13)</sup>を典型的な強誘電体である $\text{BaTiO}_3$ (BT)および $\text{PbTiO}_3$ (PT)と一緒にFig.16に示す。ここでは各物質1モル中の原子数が等しいから直ちに熱容量の絶対値を比較することができる。明らかにPMNが大きな熱容量の値を示しており、この結晶が他の2物質に較べて柔らかいと言える。一般にリラクサー型強誘電体は明確な相転移現象を示さず、広い温度範囲にわたって大きな誘電率を示し、また周波数分散を示すなどの特徴

を持っている。これについてはドメイン構造の形成を一種のガラス状態と捉える考えもあり、その機構は未だ解明されていない。PMNの場合、250 ~ 300 Kの広い温度範囲にわたって誘電率が大きくブロードな極大を持ち、しかも顕著な周波数依存性を示しているが、この付近にはこれまで相転移現象は観測されていない。Fig.16の熱容量を再現する格子振動スペクトルをデバイおよびアインシュタイン型のモデルフィッティングにより求めると、Fig.17が得られる。典型的強誘電体であるBaTiO<sub>3</sub>(BT)およびPbTiO<sub>3</sub>(PT)と比べ、明らかにPMNでは低振動数領域にスペクトルのピークが見られ、いわゆる低振動数モードがあることがわかる。実際Fig.18に示すようにPMNの熱容量はBaTiO<sub>3</sub>およびPbTiO<sub>3</sub>と比べて低温領域で大きな値を持っていることがわかる。これがFig.17にも現れたものと考えられ、リラクサー型強誘電体に特有の現象である可能性は高い。測定した全温度領域にわたって顕著な熱異常は観測されていないが、関連物質についても研究を進め比較検討した結果、いくつかの興味深い現象が見い出されている。<sup>14)</sup>

## 文献

- 1) W. T. Berg and J. A. Morrison, *Proc. Roy. Soc. A* **242**, 467-477 (1957).
- 2) T. Atake, A. Honda, Y. Saito, and K. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1869-L1870 (1990).
- 3) 阿竹 徹, *NEW DIAMOND* **6**, 16-21 (1990).
- 4) T. Atake, S. Takai, A. Honda, Y. Saito, and K. Saito, *Report Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Technol.* **16**, 15-25 (1991).
- 5) H. Mori and T. Atake (unpublished).
- 6) 徂徠道夫, 大阪大学大学院理学研究科博士論文 (1968).
- 7) T. Tojo, T. Atake, T. Mori, and H. Yamamura, *J. Chem. Thermodyn.* **31**, 831-845 (1999).

- 8) T. Tojo, T. Atake, T. Mori, and H. Yamamura, *J. Therm. Anal. Anal. Calorim.* **57**, 447-458 (1999).
- 9) 東條壯男, 川路 均, 阿竹 徹, *熱測定* **27**, 186-194 (2000).
- 10) K. Morikawa, T. Atake, M. Wada, and T. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1994-1998 (1998).
- 11) Y. Moriya, H. Kawaji, O. Fujishima, and T. Atake, *Proc. Third Symp. Atomic-scale Surf. Interface Dyn.* 137-140 (1999).
- 12) Y. Moriya, O. Fujishima, H. Kawaji, and T. Atake, *CATS-99 1A1640*, 26-27 (1999).
- 13) S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, Y. Moriya, H. Kawaji, and T. Atake, *Physica B* (in press).
- 14) Y. Moriya, H. Kawaji, and T. Atake (unpublished).

## 要 旨

熱容量の基本概念を説明し、物質の熱力学的研究における重要性を指摘した。まず熱容量の定義から始め、水の熱容量の特異性について古典熱力学による解釈を示した。低温領域の熱容量は量子論によって理解できることを述べ、アインシュタインおよびデバイモデルを説明した。固体の熱容量について、いくつかの機能性材料を例にとり説明した。

阿竹 徹 Tooru Atake  
 東京工業大学応用セラミックス研究所,  
 Materials and Structures Laboratory,  
 Tokyo Institute of Technology, TEL.  
 045-924-5343, FAX. 045-924-5339,  
 e-mail: atake1@rlem.titech.ac.jp  
 研究テーマ：材料科学  
 趣味：読書