

# 水の特長 フロギストン

## 1次転移キネティクス (kinetics of first-order phase transition)

結晶化や融解などの1次相転移は、過冷却（過熱）状態にある準安定相から安定相への転移として捉えられる。その時間発展は、安定相の核生成、成長界面上でのダイナミクス、物質・熱流の拡散などが複雑に入り組んだ、過冷却（過熱）状態すなわち非平衡下での現象である。現象論の立場に立ち、安定相の核生成とドメイン成長に基づくキネティクスのモデルとしてよく知られているのが Avrami の式である。例えば、結晶化度  $\phi$  の時間発展は、 $\phi(t) = 1 - \exp(-Z t^n)$  という式でうまく表され、Avrami 指数  $n$  から相転移キネティクスについての情報が得られる。核形成過程や成長界面上でのダイナミクスは温度に強く（非線形に）依存し、キネティクスの時間発展自体も線形ではないので、相転移キネティクスは温度変化に対して非線形に振る舞う。そこで温度変調法の適用可能性も慎重に判断されなければならないのは事実である。

(広島大学総合科学部 戸田昭彦)

## 水の三重点 (triple point of water)

三重点は物質の固相、液相、気相が共存した熱平衡状態であり、単一物質ではその温度と圧力が一義的に決まる。水の三重点は、温度の単位「ケルビン(記号 K)」の定義に使われている。単位の決め方としては、再現可能な状態に数値を与える方法と、物理法則を使う方法とがある。前者は、例えば、三重点の温度値を決めることに相当し、後者は物理定数の値を決めることに相当する。1954年の国際度量衡総会では前者を採用し、水の三重点の温度を 273.16 K として、温度の単位を定義した。水の同位体組成の違いや熱平衡状態のあいまいさがあるため、単位、ケルビン、の不確かさは 0.3ppm 程度である。水の三重点の実用的な実現法として、ガラス容器に純水を密封した「水の三重点セル」と呼ばれる装置が使われている。このセルは 0.1 mK 程度の再現性があるが、密封後の試料の純度や内部の残留気体の影響が評価できないという欠点がある。なお、この装置が示す温度値と単位の定義とは別である。

(計量研究所 櫻井弘久)

## 高分子の結晶化・融解・再結晶化 (crystallization, melting and recrystallization of polymers)

通常の条件下では、高分子の分子鎖は途中で折り畳まれて結晶化している。折り畳まれた分子鎖が規則正しく配列されていると考えられているのが、希薄溶液から結晶化させたときに得られる単結晶である。溶融体からの結晶化では、この薄い板状の微結晶が分岐を繰り返しながら三次元空間を充填し、球晶などの微結晶集合体の高次構造を作る。分子鎖の折り畳みにより、高分子結晶は最も安定な状態（100%の結晶化度）にはない。そこで、より安定な（通常はより厚い）結晶への再組織化や融解後の再結晶化も起こりうる。つまり、通常の DSC でみられる吸熱ピークは、融解による吸熱流束と再組織化・再結晶化による発熱流束が重なったものである。通常の DSC 法でも、 $\gamma$ 線照射による構造固定化法などを用いることにより、これらの寄与の分離が可能となる。

(広島大学総合科学部 戸田昭彦)

## 白金抵抗温度計 (platinum resistance thermometer)

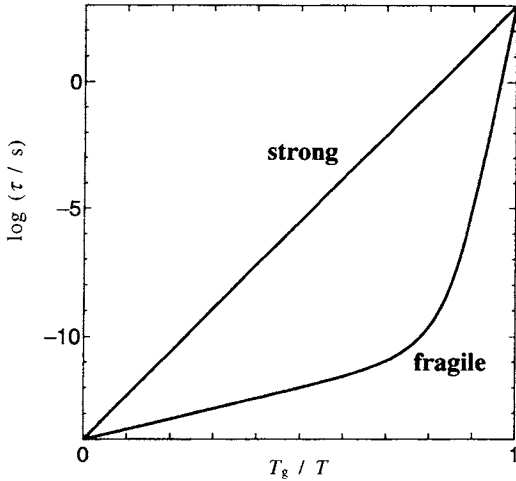
白金の抵抗が温度によって変化することを利用した温度計で、歴史は古く、19世紀末には開発されていたとのことである。温度と抵抗との関係がなめらかで、再現性がよく、広い温度領域で使えるという特長があり、使用目的に応じて、何種類か製作されている。1990年国際温度目盛などの温度標準に使われている温度計は、高純度の白金線を使い、白金線に応力が加わらない構造となっており、特に再現性がよい。使われる温度領域によって、カプセル型、ロングステム型、高温用の3数種類ある。高温用を除き、0.1 mK 程度の再現性がある。工業用には、白金合金線をアルミナ保護管に封じた構造のものと、白金薄膜を使ったものなどが使われている。このほかに純白金線をアルミナ保護管に封じた特性もよく、使いやすい温度計もある。

(計量研究所 櫻井弘久)

# phlogiston

## フラジル液体 (fragile liquid)

液体はその温度や圧力を急激に変化すると熱力学的に非平衡な状態になり、平衡状態に向かって緩和するが、その際に観測される緩和現象は一般に複雑な挙動を示す。Angellは、液体における緩和現象の統一的理解に向けて、緩和時間の温度依存性に基づく液体の分類を試みている。<sup>1)</sup> 図は、ガラス転移温度で規格化した温度に対して液体の緩和時間をアレニウスプロットした模式図である。



このうち、緩和時間の温度依存性が直線的でアレニウス性

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\epsilon_s}{kT}\right)$$

を示す液体はストロング (strong) 液体、曲率が大きく非アレニウス性の強い液体はフラジル (fragile) 液体として分類される。その度合いを表すフラジリティ (fragility)  $m$  は、ガラス転移温度における緩和時間の温度依存性

$$m \equiv \left. \frac{d \log \tau}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}$$

によって定義される。<sup>2,3)</sup>  $\text{SiO}_2$  や  $\text{GeO}_2$  はストロング液体の典型物質であり、*o*-ターフェニルやザロールなど多くの有機物はフラジリティの大きいフラジル液体である。

フラジル液体における非アレニウス性は、いまのところ温度の低下に伴って液体中で相互作用領域が発達し、分子再配置運動の活性化エネルギーが増大するためと考えられているが、そのスローダイナミクスの解明に向けて、現在も数多くの研究者が精力的に研究を進めている。

- 1) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **73**, 1 (1985).
- 2) R. Böhmer and C. A. Angell, *Phys. Rev.* **B45**, 10091 (1992).
- 3) D. J. Plazek and K. L. Ngai, *Macromolecules* **24**, 1222 (1991).

(東京工業大学 花屋 実)