

8. 高温高压下における液体Se-Te混合系の σ , S , PVT データの測定

柴山 哲 広

周期律表の第Ⅵ族に属するSeは融解して液体になっても、固体結晶における2配位の鎖構造と半導体的性質を残している。温度を上げると鎖は切断されて1200°C付近で10原子程度の長さになり、この状況で圧力を加えると鎖構造は崩壊すると考えられている。この構造変化と電子状態の変化との相関を調べるためにSe, および不純物としてTeを添加した混合系の電気伝導度 σ , 熱起電力 S , 密度を広い温度圧力範囲で測定することを試みた。

1600°C・1400 barまでの高温高压状態は、内熱型超高張力鋼製円筒に圧縮Arガスを注入することによって実現した。密度の測定方法として膨張計法を新しく導入し、金属ベローズ・差動トランスなどを設計・製作して実験を行った。 σ と S はセルおよび電極をそれぞれ高純度アルミナ管およびグラファイトで作成して同時測定を行った。

液体Seの密度の測定結果は、Fischerによる結果の一部と一致したが、現時点では十分なデータが得られていない。石英セルと金属ベローズとを高温下で真空接続する技術的問題点を解決しなければならない。

一方、測定によれば、SeとTeの液体混合系では温度・圧力を増すと、 $\sigma \cdot S$ はそれぞれ増加・減少する。両者の等温圧力変化を調べてみると、ある温度領域で極大を示すことがわかった。この極大は圧力が大きいほど低温で現れる。またTeの濃度を増しても同様に低温側へ移動する。さらに、Mottの理論に従って σ の対数を S に対してプロットすると曲線に折れ曲がりが見られる。この折れ曲がり電子の伝導機構の変化を意味するものであって、 σ , S の圧力変化に極大が現れる位置とほぼ対応していることがわかった。

9. PEA-PVDF混合系の cloud pointの圧力依存性

鈴木 康 之

2種の物質が“混ざる”か否か、という問題は古くから興味をひくものであり、高分子物質

はその分子鎖の長さゆえ混合エントロピーが小さく“混ざらない”ものとされてきた。しかし、最近になり“混ざりあう”高分子混合系が見つげ出され、そのうちのいくつかについて「下の臨界共溶温度 (LCST)」型の相図を示すことが報告されている。これは低温側では均一な状態であったものが、ある温度を越すと組成の異なる二相に分離する型のもので、この温度を cloud point (濁って見える点) と呼ぶ。

本研究では LCST 型を示す高分子 2 成分系 (ポリエチルアクリレート [PEA, $-\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$] とポリフッ化ビニリデン [PVDF, $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$] の混合系) のふるまいが圧力によってどのように変わるか調べた。即ち、白色光の試料による散乱強度を測定することにより、昇温の際の cloud point の圧力依存性を測定した。

結果としては、PEA-rich のサンプルでは cloud point は圧力の増加とともに初めは低下し、極小値 (約 70MPa) を通過したのち逆に上昇する。PVDF-rich 側では圧力の増加とともに cloud point は単調に増加する。その結果として、PVDF 側にあったと考えられる臨界点 (LCST) が、圧力の増加につれて上昇しつつ PEA 側に動くという特異性が観測された。

この結果は従来の Flory-Huggins の理論、および McMaster の理論では説明できないものであり、双極子相互作用が分子鎖の形態に特異的に働いているためかと思われるが、今回は主として熱力学的立場からの解釈を試みたのでその結果を報告する。

10. 液体 Se - Te 系の音速

滝 本 清

液体 Se は融点から 1200 °C の高温まで結晶と類似な 2 配位の鎖状構造を残し、電気的には半導体的性質を示す。一方 Te は、結晶でみられた鎖状構造が融解と共に崩壊して、3 配位の網目構造をとり、金属的性質を示す。この様な性質を有する Se と Te の混合系は、ある濃度、温度領域で液体 Se に類似な 2 配位構造から液体 Te に類似な 3 配位構造へと転移し、同時に半導体的振舞から金属的振舞へと変化する。この様な転移の前後で熱力学的性質を調べることは興味深く、また加圧による影響を調べることは、この転移の機構を知る上で有効である。

我々は種々の濃度の液体 Se-Te 系の音速を Ar ガスを圧力媒体とした内熱型高压容器を用いて、1100 °C、2000 bar までの高温高压下で測定した。音速測定には超音波パルス透過・反