

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け出され、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, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)-$]₀₌] 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。このような性質を有する 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。このよう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

射法を採用し、水晶振動子を用いて発生させた約 20 MHz の超音波パルスを、高温の試料部へアルミナロッドを通して伝播させた。

音速の温度変化には極小が現れ、その低温側での温度変化の様子は、液体 Se に類似しており、高温側では液体 Te に類似している。音速に極小が現れる温度は、圧力の増加に伴って低温側へ移動する。また、音速の圧力変化は低温側で小さく、高温側で大きい。注目すべきことは、極小のくぼみが加圧によって、しだいに鋭くなることである。さらに、Te の濃度が増すと、極小の現れる温度は低温側へと移動し、極小のくぼみは鋭くなる。

観測された音速の温度変化に現れる極小は液体 Se-Te 系における鎖状構造から 3 配位構造への転移に関係していると考えられる。音速から、圧縮率、密度のゆらぎ $S_{MN}(0)$ を見積って、この構造変化の詳細を議論する。

11. CuMn スピングラスの磁気余効について

戸 田 幹 人

Cu の結晶に少量の Mn を加えた資料が、低温で或る転移を経て、転移温度以上とは異なる種々の性質を示すことは古くから知られている。今日では、これはランダムなスピン系に広く見られる現象として、スピングラスという名で呼ばれ、広く研究されているが、その基本的な理解にはまだ不十分な点が多い。

スピングラスの性質の一つとして、それが磁気余効を持つという事がある。資料を静磁場の中で転移温度以上からスピングラスになるまで冷やした場合 (TRM)，または、スピングラスの状態にある資料に強磁場を加えた場合 (IRM)，いずれの場合についても加えた磁場を切ったあとに、磁気余効が残り時間に対して $\log t$ の形で減衰していく。

磁気余効に対する説明としては、次のようなモデルが考えられている。資料中のスピン系が或る独立な部分に分かれ、各部分は自発磁化を持ち、それぞれの場所で異方性磁場を感じ、そのために準安定な状態を持っている。磁場を加えると、各部分はそれぞれの場所での異方性磁場に応じて、準安定な状態に移るものもあり、磁場を切ったあとでも或る時間の間、準安定の状態にとどまる。

最近 CuMn について、磁気余効があたかも一つの双極子のようにふるまい、それに対して巨視的な異方性が定義できるという実験が、磁気余効のヒステリシス、磁気余効のある場合での