高温・高压下における臨界点 近傍の流体水銀

Expanded Fluid Mercury near the Liquid - Gas Critical Point

八尾 誠 遠藤 裕久

Makato Yao and Hirohisa Endo

The experimental apparatus for measuring the *PVT*-data, electrical and optical properties of expanded fluid mercury near the liquid - gas critical point are reviewed. By using these apparatus, the equation-of-state, optical absorption spectrum, thermopower data can be obtained accurately over the wide temperature and pressure range. In fluid mercury the metal-non-metal transition occurs near the density of 9 g/cm^3 and the thermopower has a considerably large negative value in the vicinity of the critical point. The optical data for fluid iodine and chalcogen mixture are also included.

1. はじめに

水を始めとして、液体の研究は長い歴史を持っている。また古くから、液相と気相が臨界点を越えた領域で連続的につながることが知られており、これを理論的に定式化した van der Waals の仕事はあまりにも有名である。

金属・半導体・塩などの液体が物理学の研究対象として取り上げられたのは、1960 年頃である。これらの臨界点は高温・高压下にある。通常、実験室で定常的に実現できる最高温度は 2000°C 程度である。耐熱・耐圧材料の選択も限られるため、臨界点近傍の状態を実現して、その物性を測定することは、高度の技術が要求される。液体金属、液体半導体、熔融塩などを研究の対象として取り上げる興味は、これらの系で電子状態と原子配置が密接に関わるため、特異な現象がしばしば観測されるからである。1966 年、ドイツの Hensel や旧ソ連の Kikoin らにより、水銀の融点から臨界点近傍に到る密度と電気抵抗の測定結果が報告されている[1]。日本では、1973 年に臨界点近傍の液体金属の実験が遠藤、辻、池地、藤若、犬竹、星野、八尾など、京大および名大プラズマ研等のメンバーを中心として開始された。今日では、アルカリ金属のルビジウム、セシウム、

カリウムや水銀、イオウ、セレン、ヨウ素などの臨界温度、圧力、密度などが決定されている。また、電気伝導度、熱電能、ホール係数、中性子・X線回折、超音波音速・吸収、光吸収・反射率等の測定が可能になり、この分野の研究が進展している[2, 3, 4]。さらに、最近、パルス加熱法により、瞬時高温高压状態を実現し、鉄、ニッケルなど臨界点がより高温高压にある物質を対象とした研究が開始されつつある[5]。

本稿では、電気伝導度と密度の同時測定法や光学測定装置などについて解説し、水銀やハロゲン、カルコゲンについて、いくつかの興味ある結果を紹介する。

2. 実験装置

2.1 高压容器

Fig.1 の写真は、流体水銀の光吸収係数を 1600°C 、 2000 bar までの温度、圧力範囲で測定するために用いた高压容器とその架台である[6]。高压容器は、内径 60 mm 、外径 180 mm 、長さ 260 mm の高压円筒および円筒両側を塞ぐ厚さ 75 mm の 2 つのフランジから構成されている。耐圧を考慮して、円筒の内外径比は $1:3$ で、材料としては高温で引っ張り

強度の強いSNCM8鋼材を用いている。フランジは各々、10本のM27ネジで高圧円筒に固定されている。高圧容器とフランジの隙間は、Oリング(P65)でシールされ、真鍮製のΔーリングをバックアップとして用いている。また、高圧円筒およびフランジの外周には水冷用のジャケットが取り付けられている。

フランジの中心には、直径20 mm、厚さ14 mmのサファイア製の窓が付いている。窓のシールは、市販の50 μ m厚のテフロンシートをプレス加工によりさらに薄くしたものを用いている。フランジのひとつは高圧ガス導入に、他はヒーターおよび熱電対の導入に用いた。Fig.2(a)、(b)に、熱電対およびヒーター導入用高圧電極の断面を示す。これらの電極はいずれも、フランジの高圧側に掘った直径6 mm、深さ15 mmの穴に入れられる。熱電対として通常、0.3 mm径のアルメルクロメルや白金6%ロジウム-白金30%ロジウムなどを用いている。電極(a)では2組の熱電対を導入することができる。このため、4個の0.3 mm径の孔が開いた厚さ1.5 mmのテフロン板を、0.4 mm径の孔付きの布入りベークライト板で挟み、さらにその上下を0.8 mm

Fig.1. The high pressure vessel and stages for measuring the optical properties of fluids such as mercury at high temperatures and pressures.

径の孔付きのステンレス製小フランジで押す構造になっている。なお熱電対線は、高圧容器の外側へ飛び出さないように、高圧側のベークライトにアラルダイトで固定されている。電極(b)には、つば付きの2.5 mm径の燐青銅棒が挿入されている。

Fig.1に示した高圧容器の架台は4層構造で、ボールベアリングやジョインボール(旭精工製)等を利用して、XYZ軸方向移動および高圧容器の3軸回転の微調が可能ないように設計されている。

圧力媒体の高純度アルゴンガスは、2段の圧縮空気駆動型コンプレッサー(高圧化学製)で加圧し、高圧容器内に送り込む。また、圧力はブルドン管を内蔵したハイゼゲージで測定する。

2.2 試料セルと測定原理

2.2.1 電気伝導度と密度(アルキメデス法)の同時測定

電気伝導度等の物性を密度の関数として精密に知るには、物性量と密度を同時に測定する必要がある。例えば、液体-気体臨界点近傍では、僅かな温度や圧力の変化が著しい密度の変化をもたらすので、この方法の適用は有効である。Fig.3(a)に、液体水銀の密度と電気伝導度の同時測定用試料セルを示す[7]。セルは、内径8 mmの高純度アルミナ管とその中に挿入されたアルミナ棒(6個の細孔を有する)から成る。このアルミナ棒の中央部に試料測定室が設けられている。Fig.3(b)は試料測定室の断

Fig.2. High pressure feed-throughs for the thermoelements (a) and heater (b).

Fig.3. (a)The cell assembly for the simultaneous measurements of electrical conductivity and density; (b)the cross section of the test part; (c)details of the test part [7].

面図で、ハッチを施していない部分はアルミナ棒を一部削り落とした箇所、ここに試料を注入する。アルミナ管の両端(200℃以下に保たれる)は、ステンレス製の試料溜と蓋で塞がれており、バイトンやテフロン製のOリングを用いて気密性が保たれている。水銀試料は、試料溜部の細孔を通して試料測定室に送り込まれる。電気炉として、絶縁のためにアルミナ製のビーズに通したモリブデン合金線を、モリブデン炉心管に巻き付けたものを用いる。試料の測温には、アルミナ棒の細孔に挿入した(Fig.3(b)参照)白金6%ロジウム-白金30%ロジウム熱電対を使用する。

密度測定は、試料測定室内に比重のわかったモリブデンやニオブ製の小球を入れ、その浮沈を調べるアルキメデス法による。試料測定室の側面を拡大して、Fig.3(C)に示す。斜線部は、アルミナ棒の細孔に挿入したモリブデン電極である。電極C-C'間に電流を流し、試料測定室の上部(A-A'間)および下部(B-B'間)の電圧を検出する。昇温過程で、試料の密度が小球と同じになると小球が沈み、上部と下部に発生する電圧が逆転する。Fig.4に測定例を示す。このような温度を種々の圧力下で求めること

Fig.4. An example of the resistance measurement by using the cell shown in Fig.3.

により、圧力-温度平面上で等密度線が得られる。また、上述のモリブデン電極間の電圧測定より、試料の電気伝導度の温度・圧力依存性を求めることができる。

アルキメデス法は測定原理が簡単なために、実験データから直接、非常に正確に密度を決めることができる。

2.2.2 電気伝導度・熱電能と密度の同時測定

アルキメデス法は高精度ではあるが、密度を温度・圧力の関数として連続的に測ることはできない。液面計を用いた密度測定を、電気伝導度および熱電能測定と同時に行うための試料セルをFig.5(a)に示す[8]。セルは、モリブデン製容器、ステンレス製のジョイント、ステンレス製ベローズを内蔵する試料溜、水銀液面計から構成されている。モリブデン製容器にはアルミナ製4つ孔管が挿入され、気密性が保たれている。モリブデン製容器先端部の試料測定室(容積約2 cm³)に入った水銀の熱膨張を、試料溜部のベローズを介して液面計に伝え、その読みから高温試料の密度を求める。液面計の側壁には、1.5 mm 間隔に電極が挿入され、隣接した電極間は2

k Ω の抵抗で架橋されている。一番上の電極と下の電極の間の抵抗値から、液面の高さを知ることができる。液面計としては他に、電気容量を測定する方法、高圧パイプを利用して液柱を高圧容器の外部に取り出し、液面に浮かべた鉄片の位置を差動トランスを用いて検出する方法などがある。

液面法では、図のように試料室が比較的大きくなるため、試料温度を均一に保持するためには複数のヒーターを独立に制御しなければならない。圧力媒体として用いるアルゴンガスの熱対流に起因する温度差を抑制するため、主ヒーターは上下2個に分かれている。また、軸方向の温度分布を小さくするため、補助ヒーターが取り付けられている。ヒーターの配置に応じて、複数の熱電対で測温する。

アルミナ製4つ孔管の細孔径は0.7 mmで、そのひとつの細孔にはFig.5(b)に示すように、0.6 mm径のモリブデン線が高温部にある先端まで挿入されている。他のひとつの孔は、低温部の先端を除いて、殆どが水銀で占められている。水銀試料の熱電能は、このモリブデン線と水銀柱から成る熱電対に発生する熱起電力を、高温試料の温度で微分して、モリブデンの絶対熱電能を差し引くことにより求めること

Fig.5. (a)The cell assembly for the simultaneous measurements of thermopower, electrical conductivity and density. (b)A schematic representation of the sample cell for explaining how the thermopower is measured.

ができる。ただし、この方法は、モリブデン線と細孔の隙間に入った試料の電気抵抗が、モリブデンに比べ十分大きい場合のみ、有効である。この点をチェックするには、他の細孔に細めのモリブデン線を挿入し(Fig.5(b)参照)、この線と水銀柱の間に発生する熱起電力も合わせて測定すればよい。

電気伝導度は、アルミナ管の4つの孔を利用して、四端子法で測定できる。

2.2.3 光吸収係数測定

Fig.6は、流体水銀の光吸収係数測定用セルである[6]。光学窓として2本の8 mm 径の単結晶サファイア棒を用いるが、サファイアは大きな熱膨張係数をもつ(1500℃で約1%も長くなる)ため、測定試料室である2本のサファイア棒の隙間を温度に依らず一定に保持するには、セルの容器として同じく単結晶サファイア製のパイプを、結晶のC軸を揃えて使用する必要がある。サファイア・パイプの片端は高温まで使えるガラス・フリット(日本電気硝子社製GA-13)で、気密に保たれている。パイプの他端は、ステンレス製のジョイントにつながっている。試料室のスペーサーとして、モリブデン細線を用い、サファイア棒は皿バネを用いて軽く押しつけられている。また、試料室の平行度はレーザー光を用いて確認する。セル内外の圧力バランスは、ジョイント部に取り付けけたステンレス製のベローズにより保たれる。

高圧容器材料のSNCM8鋼の引っ張り強度は、350℃以上の高温で低下する。ヒーターからの輻射熱やアルゴンガスによる熱対流により、高圧容器内壁の温度が上昇するのを抑制しなければならない。このため、高圧容器内壁に接するような金属容器を作り、これにヒーターおよび試料セルを納め、さらにその周辺にアルミナ粉末を詰める(Fig. 6 参照)。但し、光学測定の場合には、特に、アルミナ粉末が

光路の邪魔にならないように注意する必要がある。また、サファイア・パイプの熱膨張を妨げると試料セルが破損するという問題もある。我々は、滑りやすいタルクのリングを用いて、アルミナ粉末を閉じこめている。

Fig.7の写真は、Fig.1の高圧容器のフランジを90°回転して固定し、その上に光学測定用セルおよびヒーターを積み重ね、測定準備を行っている様子である。横に置かれたステンレス製の筒をかぶせ、アルミナ粉末を詰め込んだ後、フランジを元の方向に

Fig.7. The cell and furnace shown on Fig.6 are mounted on the high pressure flange.

Fig.6. The cell assembly for the measurement of optical absorption spectrum.

回転し、高压容器内に挿入する。

光吸収係数測定の際の光学系およびデータ取り込み装置をFig.8に示す。高温試料部からの放射光が強い場合、光学系は光源—チョッパー—試料(高压容器)—分光器—検出器の順に設定しなければならない。

3. 興味ある測定例

3.1 流体水銀の状態方程式

一定圧力の下で温度を上昇するとき、液体は熱膨張し、その密度は次第に低下していく。さらに温度が上昇すると液体は気化し、密度は不連続に著しく小さな値へと変化する。圧力が増すと、沸点も上昇する。臨界圧力より高い圧力では、もはや液体と気体の区別はなくなり、密度は温度の上昇に伴い、連続的に減少していく。

前節で述べたアルキメデス法および液面法により流体水銀の密度を測定した例をFig.9に示す[9]。図の細線は、密度が一定である温度—圧力を結んだ線、即ち等密度線を示す。太線は飽和蒸気圧曲線で、丸印は臨界点を示す。水銀の臨界温度は約1478℃、臨界圧力は約167 MPaである。等密度線はほぼ直線で、その傾き γ_v (熱圧力係数(thermal pressure coefficient)と呼ばれる)は密度の減少に伴い、次第に緩やかになる。臨界密度は約5.8 g/cm³である。等密度線は、

$$P = \gamma_v T + P_i \quad (1)$$

で表わされ、この式より実験的に状態方程式を決定

Fig.8. The system for the optical measurements. The solid lines denote the optical path and the dashed lines the electrical signals.

することができる。ここで、 P_i は内部圧力と呼ばれ、 γ_v と共に体積(または密度)の関数である。

液体水銀の電気伝導度は融点近傍の13.6 g/cm³では約10⁴ ohm⁻¹cm⁻¹であるが、密度の低下に伴い減少し、非金属的な著しく小さな値へと変化する。臨界密度近傍で電気伝導度は約1 ohm⁻¹cm⁻¹である。この電気伝導度の結果等から、水銀は9 g/cm³付近の密度域で金属から非金属へと転移すると考えられている。金属—非金属転移に伴う原子間相互作用の変化が状態方程式にどのように反映されるか興味深い問題である。実験から得られた水銀の状態方程式を、アルゴンなど絶縁性流体の状態方程式を良く再現するvan der Waals方程式と比較してみる。van der Waals方程式では、 γ_v および P_i は、

$$\gamma_v = \frac{R}{(V-b)} \quad (2)$$

$$P_i = -\frac{a}{V^2} \quad (3)$$

で与えられ、 γ_v は原子間力の斥力部分、 P_i は引力部分に関係する。(2)式は、 γ_v ならびに V の臨界値 γ_v^c および V_c を用いて次のように書き直すことができる。

$$\frac{\gamma_v^c}{\gamma_v} = \frac{3}{2} \left(\frac{V}{V^c} - \frac{1}{3} \right) \quad (4)$$

Fig.10の実線は、水銀について実験から得られた γ_v^c/γ_v を V/V^c の関数として図示したものである[3]。また、点線は(4)式の直線関係を表す。水銀では $V/V^c \sim 0.6$ (密度9.6 g/cm³)に、すなわち金属—非金属転移領域近傍に折れ曲がりが見られる。図には破線で、セシウムの実験結果も示してある[10]。

Fig.9. The isochore lines on the temperature - pressure plane for fluid Hg[9]. The circle denotes the critical point.

Fig1.10. The inverse of the thermal pressure coefficient is plotted as a function of volume for Hg, Cs and van der Waals's fluid[3].

一価金属のセシウムやルビジウムは、臨界密度に近い密度領域で金属から非金属へ転移することが知られている。金属-非金属転移領域の $V/V^c \sim 0.85$ (密度 0.45 g/cm^3) に折れ曲がりが見出される。 γ_v と同様、 P_i の体積依存性にも、金属-非金属転移領域で異常が見出されている[7, 10]。

3.2 流体水銀の光学的性質

気体中の水銀原子の基底状態は、最外殻の6s電子軌道が2個の電子で占有された状態(即ち $6s^2$)である。また、励起状態としては、1個の電子が6s軌道から6p軌道へ遷移した状態($6s6p$)がある。 $6s^2$ から $6s6p$ への光学遷移のうち、エネルギーの最も低いものが 4.9 eV に観測される。密度が増すと、外殻の電子軌道は隣接原子の軌道と重なり、6sおよび6p準位は有限のエネルギー幅をもつバンドを形成するようになる。Fig.11に、密度増加に伴う6sバンドと6pバンドの変化を模式的に示す。密度が十分高くなると、6sバンドと6pバンドが重なり、非金属から金属へと転移することが期待される。

我々は、前節で紹介した光学測定装置を用いて、この様相の詳細を明らかにしている[6, 8]。Fig.12に、気体側から臨界点を越えて液体領域に到る水銀の光吸収スペクトル $\alpha(\omega)$ を示す。この吸収スペクトルは、主として6s軌道に由来する価電子帯のトップから、6p軌道に由来する伝導帯のボトムへの

電子遷移を反映している。吸収端は密度の増加に伴い、速やかに低エネルギー側へ移動する。

液体やアモルファス半導体などにおける光学ギャップ E_g を見積るのに次式がしばしば用いられる[11]。

$$\alpha \hbar \omega \propto (\hbar \omega - E_g)^2 \quad (5)$$

E_g の密度変化はFig.13のようになり、温度に依らず 8 g/cm^3 近傍でギャップが消失する。

参考のためFig.13には、米国のWarrenグループにより核磁気共鳴測定から得られた[12]ナイト・シフト(Knight shift) $\Delta H/H$ の密度依存性も合わせて示す。フェルミ準位 E_F でのs電子状態密度に比例する $\Delta H/H$ は、 9.6 g/cm^3 近傍から急激に減少し、

Fig.11 The density variation of the 6s and 6p bands is shown schematically.

Fig.12. The optical absorption spectra for fluid Hg[8].

Fig.13. The density variation of the optical gap and the Knight shift[12] for fluid Hg.

8.9 g/cm³でゼロになる。

Fig.12に示した流体水銀の光吸収スペクトルには、4 g/cm³以上の密度で1 eV以下の近赤外領域に、新しい吸収帯が現れる。密度の増加に伴いこの吸収帯は急速に成長し、また吸収端の傾きは次第に緩やかになっていく。これらの結果から、密度ゆらぎの大きい臨界密度近傍で流体水銀が不均一になり、種々のクラスターが形成されることが期待される。

3.3 臨界点近傍の熱電能異常

Fig.13からわかるように、密度8 g/cm³以下の液体水銀はバンドギャップをもつ半導体である。n型の半導体における電気伝導は、伝導帯に熱励起された電子により担われる。このとき熱電能 S と光学ギャップ E_g は、大ざっぱには次のように関係している[13]。

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_g}{2k_B T} + 1 \right) \quad (6)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 e は素電荷である。Fig.5(a)に示したセルを用いて測定した流体水銀の熱電能を、Fig.14に、密度の関数として実線で示した[8]。破線は、(6)式に従う S の密度変化である。6 g/cm³ 以上の高密度域で S の実験値は、(6)式に近い振舞いを示す。ところが、臨界密度近傍では、 S は異常に大きな負の値をもつ。これは、電子が異常に大きな熱量を運ぶことを示唆するものと思われる。熱電能異常が、臨界点近傍におけるクラスター形成、特にその動的過程にどのように関わっているか、今後の興味深い問題である。

3.4 ハロゲンおよびカルコゲンの光学的性質

結晶ヨウ素は、二原子分子から構成され、高圧下

の21 GPaで金属転移することが知られている。液相あるいは気相においても、ヨウ素は2原子分子を単位として存在し、臨界点は550℃、10 MPaである。Fig.15に、600℃において種々の压力下で測定した流体ヨウ素の光吸収スペクトルを示す[14]。ここでは、1モル当りの吸収量が図示されている。2.3 eV付近の吸収帯は圧力に殆ど依存しないが、4.5 eV付近の吸収スペクトルは圧力の増加に伴い、著しく増加している。このことから、2.3 eVのピークは分子内の光学遷移に起因するが、4.5 eV近傍

Fig.14. The density variation of the thermopower for fluid Hg. The solid lines denote the experimental data and the dashed line denotes the eq.(6).

Fig.15. The optical absorption spectra for fluid iodine[14].

の吸収には、分子間の相互作用が強く反映されることがわかる。

カルコゲンのセレンやテルルの結晶は、共有結合で結ばれた二配位鎖状構造を有する半導体である。セレンは液体状態でも半導体であるのに対し、テルルは融解に際して、金属へと転移する。セレンとテルルの液体混合系は、比較的狭い温度域で半導体—金属転移することが知られている。Fig.16は、液体 $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ の反射率測定の結果である[15]。金属化に伴い、近赤外領域の反射率が増加していく様相が見事に捉えられている。

Fig.16. The optical reflectance spectra for fluid $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ [15].

参考文献

- [1] 米沢富美子, 渡部三雄, 遠藤裕久: 日本物理学会誌, **29**, 665-675(1974), “液体金属の臨界点近傍の物性 I. 実験事実の整理”
- [2] 遠藤裕久: 『液体金属合金』, ランダム系の物理学, 日本物理学会編, 培風館, 1981年, 第5章
- [3] 八尾誠, 遠藤裕久: 固体物理, **26**, 541-551(1991),

“臨界点近傍の低密度化液体金属”

- [4] 遠藤裕久, 八尾誠: 『液体の構造と物性』, 物理学最前線, **31**, 大槻義彦編, 共立出版, 1993年
- [5] G.R.Gathers: Rep. Prog. Phys. **49**, 341-396 (1986), “Dynamic methods for investigating thermophysical properties of matter at very high temperatures and pressures.”
- [6] M.Yao, W.Hayami, H.Endo: J. Non-Cryst. Solids, **117/118**, 473-476(1990), “Optical absorption coefficient of dense mercury vapor.”
- [7] M.Yao, H.Endo: J. Phys. Soc. Jpn., **51**, 966-973(1982), “Thermodynamic properties of expanded liquid mercury in metal-nonmetal transition range.”
- [8] M.Yao, K.Takehana, H.Endo: J. Non-Cryst. Solids, (in press), “Cluster formation in expanded fluid mercury and dilute amalgams near the liquid-gas critical point.”
- [9] H. Endo, N. Kitano, M. Yao: *Solid State Physics under High Pressure*, ed. S.Minomura, pp.311-316, KTK/Reidel, 1985
- [10] S. Juengst: Doctoral Thesis, University of Marburg, 1985.
- [11] J. Tauc: *Amorphous and Liquid Semiconductors*, ed. J.Tauc, Chap. 4.
- [12] W.W.Warren, F.Hensel: Phys. Rev. **B26**, 5980-5982(1982), “Knight shift and dielectric anomaly in fluid mercury.”
- [13] N.F.Mott, E.A.Davis: *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, 2nd ed. Clarendon Press, 1979, Chap. 2.
- [14] I.Yamamoto, A.Tanaka, H.Endo: J. Non-Cryst. Solids, (in press), “The optical properties of fluid iodine”
- [15] H.Ikemoto: Private communication

[1992年10月27日受理]