

## 実験技術

## 超臨界流体の XAFS 測定法について

田村剛三郎, 細川 伸也

広島大学総合科学部\*, 広島大学理学部

## On the Method of XAFS Measurement for Supercritical Fluids

Kozaburo TAMURA and Shinya HOSOKAWA

Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Faculty of Science, Hiroshima University

We describe the method of the XAFS measurement at high temperatures and pressures for supercritical fluids with high critical-constants. For the experiment, we have developed a high-pressure vessel and a polycrystalline sapphire cell of our own design. XAFS spectra as an example for liquid and dense-vapor Se are presented at temperatures and pressures up to 1600 °C and 150 bar.

## 1. はじめに

よく知られているように、沸点は圧力を加えらると次第に上昇してゆくが、ある圧力(臨界圧力)以上になるともはや液体から気体への一次相転移が起こらなくなり、液相と気相の区別がつかない超臨界流体と呼ばれる状態が出現する。このことは、温度と圧力をうまくコントロールすれば、臨界点を迂回することによって、融点近傍の液体から希薄な気体まで密度を連続的にしかも3桁以上も大きく減少させることが可能であることを意味する。液体はミクロにみると決して一様に膨張することはないが、平均として考えれば、この体積膨張の過程で原子分子間距離を10倍以上も広げることができる。

このように大きな体積膨張が起きるとき、流体

の構造と電子的性質にどのような変化が生じるかを調べることは、物性物理学の立場からみて非常に興味深い。とくに、半導体的な流体あるいは金属流体のように、いわゆるファン・デア・ワールス流体と大きく異なる場合には、体積膨張に伴い物性が大きく変化することが期待される。実際、融点直上で半導体として振舞う流体Seは、超臨界領域において半導体—金属—絶縁体転移をおこす<sup>1)</sup>。また、Rb、Cs等のアルカリ金属流体および二価の金属流体であるHgは、臨界点近傍で金属—非金属転移をおこす<sup>2)</sup>。さらに興味深いことに、これらの流体は熱力学的性質においても通常のファン・デア・ワールス流体と違った非常に特異な振舞いを示す。例えば、密度—温度平面上にプロットした気液共存曲線の形は大きく歪み、通常の

\*広島大学総合科学部物質生命科学コース 〒739 広島県東広島市鏡山1-7-1  
TEL 0824-24-6556(直) FAX 0824-24-0757

流体でみられる対応状態の法則や直線径の法則が成り立たないこと、あるいは臨界指数に異常な振舞いがみられること等<sup>3,4)</sup>、興味深い事実が最近の研究で次第に明らかにされつつある。このように、半導体・金属流体はファン・デア・ワールス流体とはひと味違った面白さがあり、今後の研究の発展が大いに期待される場所である。しかしながら、表1に挙げた種々の流体の臨界定数を比べてみてわかるように、半導体・金属流体の臨界温度圧力は、原子分子間に働く強い相互作用を反映して、ファン・デア・ワールス流体のものに比べ非常に高い。このことに伴う種々の技術的困難のため、これらの流体の超臨界領域における研

究は世界的にみても限られた場所ではなされておらず、その数も極めて少ないのが現状である。

最近我々は、半導体や金属流体の局所構造を調べるためにXAFS測定が可能な高温高压装置を開発し、高エネルギー物理学研究所(KEK)の放射光実験施設(PF)やフランスのESRFのXAFSビームラインを利用して、液体および高密度気体のSe<sup>7)</sup>、蒸気圧の高いAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>等の液体カルコゲナイド半導体<sup>8)</sup>、Ge、Ga等の液体金属についてXAFS測定を行ってきた。本稿では、非ファン・デア・ワールス流体の超臨界領域でのXAFS測定に向けて開発した高温高压下での測定技術、特に高压容器および試料容器について詳しく紹介する<sup>9)</sup>。この分野の研究者のための一助となれば幸いである。

Table 1 Critical temperatures, pressures and densities of various fluids.

	T <sub>c</sub> (°C)	P <sub>c</sub> (bar)	ρ <sub>c</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
Rb <sup>3)</sup>	1744	124.5	0.29
Cs <sup>3)</sup>	1651	92.5	0.38
Hg <sup>5)</sup>	1478	1673	5.8
Se <sup>4)</sup>	1615	385	1.85
N <sub>2</sub> <sup>6)</sup>	-147	33.5	0.311
Ar <sup>6)</sup>	-122	48	0.53

## 2. 実験方法

### 2.1 XAFS 測定系の全体構成

KEK, PFのビームラインBL-10BのXAFSスペクトロメータを利用し、透過法によるXAFS測定を行なった際の実験法について述べる。図1に、測定系全体の構成図を示す。2.5GeV, 300mAで運転されるストレージリングから出てくる放射光強度はおよそ10<sup>9</sup>photons/mm<sup>2</sup>である

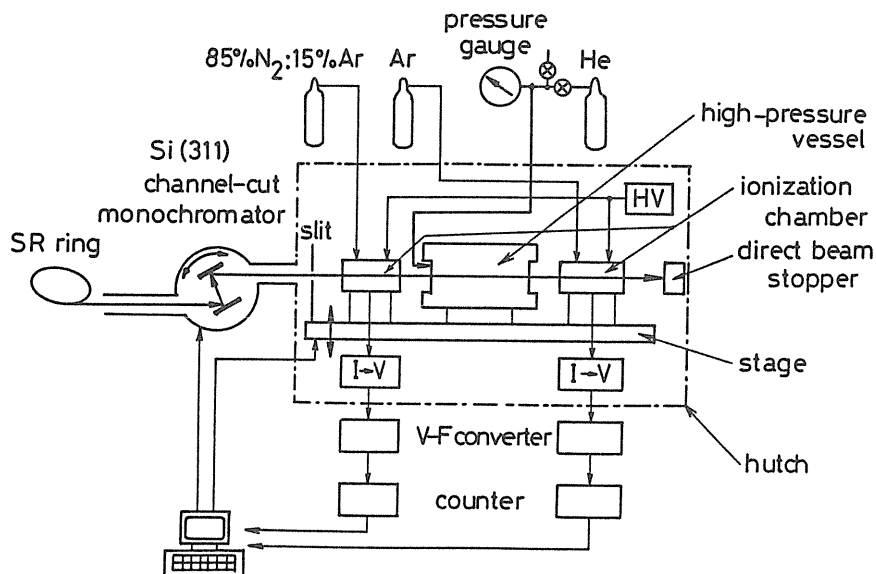


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for the XAFS measurements at high temperatures and pressures.

が、この放射光はSi(311)チャンネルカットモノクロメータを用いて分光される。分解能等の詳細については文献を参照されたい<sup>10)</sup>。分光結晶の回転に伴って分光されたX線ビームの高さが変化し、これに連動してステージの高さが変わるようになっている。このステージの上に高圧容器をセットしてあり、ハッチの外のヘリウムガスボンベから高圧配管を通して高圧容器にヘリウムガスを供給する。高圧容器の重量は約20kgであるが、ステージの動きに支障をきたすことはない。高圧容器の前後に置いた二つのイオンチャンバーで入射X線強度 $I_0$ および透過X線強度 $I$ を測定し、X線吸収度 $\mu t = -\ln(I/I_0)$ を求める。イオンチャンバーの長さは共に17cmであり、検出ガスとしてそれぞれ85%  $N_2$ -15% Arおよび純粋Arを用いた。通常の測定では、一点当たり2秒間の測定を行い、一つの温度圧力条件でのスペクトルを測定するのに約30分かかる。また、通常のVictoreen fitとcubic splineの方法を用いてバックグラウンドおよび孤立原子による吸収の差引を行うことによりXAFS関数 $\chi(k)$ を求めた。

## 2.2 高圧容器

図2は、測定に用いた1600°C、800barまでの温度圧力範囲でXAFS測定が可能な内熱型高圧容器(高圧化学社製)の側面図を示す。高圧容器は内径50mm、外径80mm、長さ145mmの肉厚円筒と、それを両側から塞ぐ厚さ約50mmの二つのフランジから成る。容器の材質は超高張力鋼SNCM-439である。高圧容器の中央には、多結晶サファイア製の試料容器に入れた流体試料が置かれている。左側フランジの中央にある高圧窓を通してX線を高圧容器内に導入し、試料を透過させ、出てくる透過X線を反対側のフランジの高圧窓から外に取り出す。X線用の高圧窓として、図3のように、特殊な圧力シールを施し、圧力を支えるためにテーパを付けた直径8mm、厚さ10mmの金属ベリリウム円柱(日本ガイシ社製)を用いている。このベリリウムは、熱処理を施したSUS630鋼製の窓ケースのテーパ面で支持されている。ベリリウムと窓ケースのテーパ面はダイヤモンドペーストを用いて共擦りし、さらに、それらの間にテフロン微粉末を塗布することにより、接合部に歪みができるのを防いでいる。本装置ではテーパ付きのベリリウム円柱を用いているが、最近我々は、

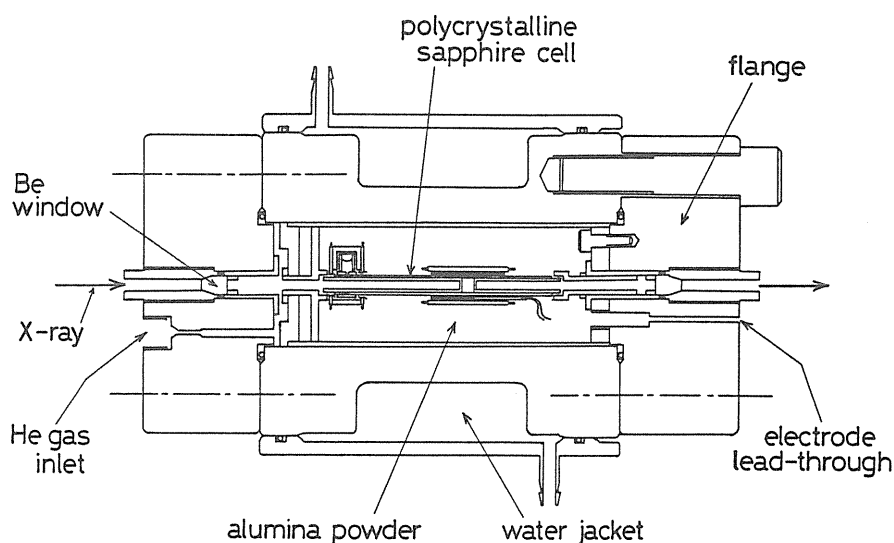


Fig. 2 Side view of the internally heated high-pressure vessel used for XAFS studies of fluids at high temperatures and pressures.

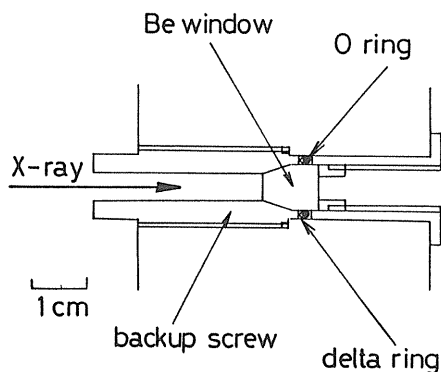


Fig. 3 The construction around the Be window.

図4のようにテーパのない長さ5mm直径4mmの小さなベリリウム円柱をX線用高圧窓として用い、2000barまでのガス圧実験を行なった経験がある<sup>11)</sup>。こちらの方が加工上はるかに容易であり高圧窓の小型化も可能なので、X線用高圧窓としてはこの方が有利である。さらに、右側のフランジからヒーター用3本、熱電対用6対の電極を、テフロンおよび布入りベークライトを用いたブリッジマン型圧力シールを施して容器外部へ取り出した。ヒーター電極、熱電対の圧力シールの方法については別の文献を参照されたい<sup>12)</sup>。圧力媒体としては、X線吸収係数の小さいヘリウムガスを使用した。高圧容器内のすき間は、X線の通る道筋以外、アルミナ粉末で充填し、対流によって高圧容器内壁の温度が上がるのを防いでいる。高圧容器の外壁には、水冷用ジャケットを取り付けてある。高圧パイプ、高圧バルブ等は主として米国のAutoclave Engineering社およびHarwood社のものを使用している。

### 2.3 多結晶サファイア製試料容器

1600°Cもの高温下にある流体試料を一定の厚さに保ち、試料との反応の心配もなく、しかもX線を容易に透過させ得る容器を製作するためには特別な工夫が必要である。これまで例えば、Crozierら<sup>13)</sup>はX線吸収係数が小さく高温で使用可能なBNを試料容器に用い、BNの薄板の間に液体試料を挟み込んで融点近傍の液体半導体のXAFSの測

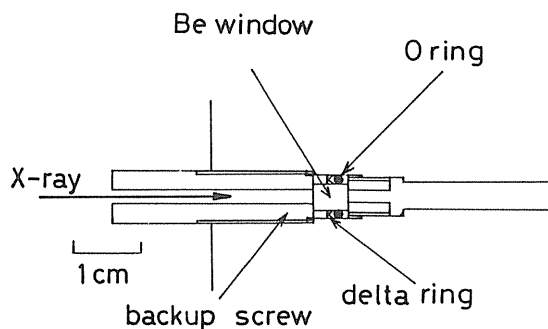


Fig. 4 An alternative construction around Be window<sup>11)</sup>.

定を行っているが、この方式だと蒸気圧の高い液体を高温で測定しようとするとう気泡が発生したり、測定中に試料の厚さが変化する可能性が大きい。実際、我々もこの方式を試みたことがあるが、測定中にしばしば吸収スペクトルの飛びが生じ正確なデータを得ること非常に困難であった。最終的に我々は、試料容器の材料として粒径15 $\mu$ mの焼結多結晶サファイア(日本ガイシ社製、G-30, 31型)を採用した。ちなみに、単結晶サファイアを用いた場合には、吸収スペクトルに単結晶サファイアからの回折によるスパイクが現れるので、これを避けるためには多結晶のものを用いる必要がある。

図5は、自作した多結晶サファイア製試料容器の組立図(a)および試料部の拡大図(b)を示す。X線は矢印の方向から入ってくる。片方の端を封じた内径3mm、外径4.5mmの二本の多結晶サファイアパイプを、片端封じの部分が向かい合う形で、内径4.5mm、外径6mmの別のサファイアパイプに挿入してある。これらのサファイアパイプはメーカーに特別に作ってもらったものであるが、もともとの片端封じパイプの壁の厚さは約2mmであるので、X線が容易に透過できるように、壁の部分をダイヤモンドポイントを用いて切削しダイヤモンドペーストを用いて250 $\mu$ mまで薄く研磨した。サファイアパイプどうしを結合するために、高温接着材(米国Owen-Illinois社、01328-C型)を図(a)に示す箇所に塗布し、容器全体を1250°Cまで加熱することによってそれらを

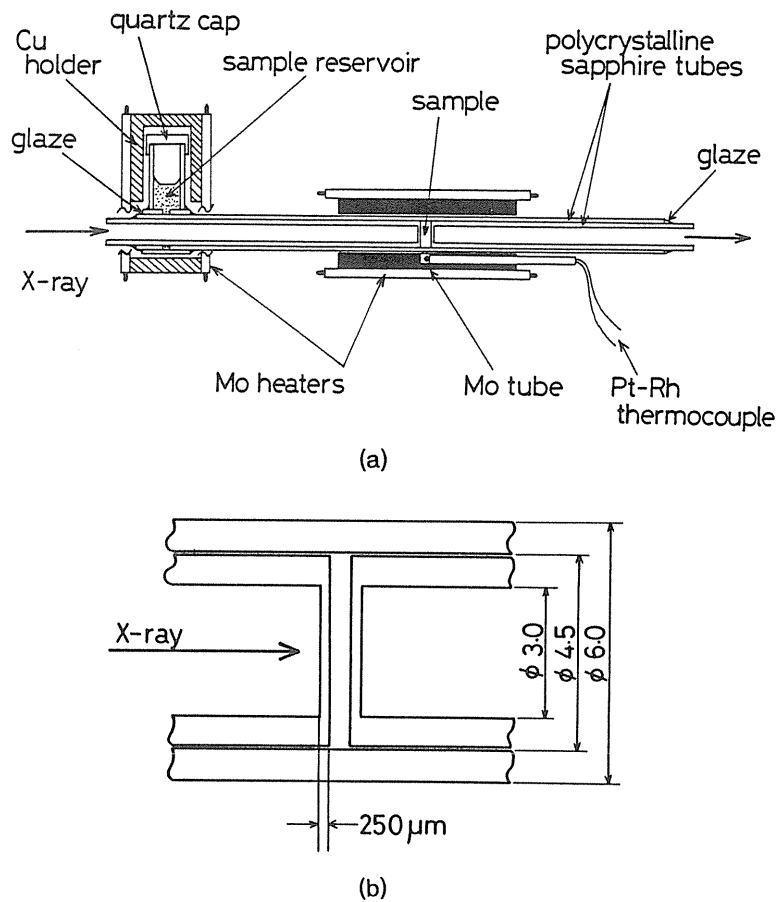


Fig. 5 (a). The construction of a polycrystalline sapphire cell for XAFS studies of fluids at high temperatures and pressures.  
 (b). The construction around the sample space on an enlarged scale.

互いに接着した。また、試料溜めの開口端以外は真空漏れのないことを予め確認しておく。試料スペースとして、図 (b) のように、片端封じパイプの二つの壁の間に、液体の場合には数十 $\mu\text{m}$ 、気体の場合には 10mm 程度の測定に適した厚さの隙間をつくり、次に述べる手順に従って、その隙間へ試料溜めから液体試料を送り込んだ。まず、試料溜めに固形試料を入れた状態で、高圧容器の内部全体を真空を引く。このときサファイア容器の試料部の隙間も真空になる。次に、メインヒーターにより試料部の温度を融点以上に上げ、引き続きサブヒーターにより試料溜めを試料の融点より約 50 $^{\circ}\text{C}$  上まで加熱し固形試料を溶かす。液面ができた頃合を見計らって 1 気圧程度のヘリウムガスを徐々に導入すると、液体試料は押されて真空状態にある隙間へと入ってゆく。試料スペースの

液体にかかる圧力とサファイア容器を取り巻くヘリウムガスの圧力は、試料溜めの液面を通じて常にバランスしているので、いくら高い圧力をかけてもサファイアの薄い壁に応力がかかることはない。したがって、XAFS スペクトルの測定中に試料の厚さが変化することは全くない。また、この方式では気泡が発生することもない。試料溜めの温度を試料の融点より 50 $^{\circ}\text{C}$  以上に保っておけば、試料部の温度を融点から 1600 $^{\circ}\text{C}$  まで、ヘリウムガスの圧力を 800bar まで変化させることによって、試料スペースの試料の状態を、液体から気体へ気体から液体へ、さらには超臨界流体へと自由自在に変えることができる<sup>4)</sup>。

### 3. 測定例

ここでは測定例として、1600 $^{\circ}\text{C}$ 、150bar まで

の温度圧力範囲で測定したSeの液体および高密度気体状態でのXAFSスペクトルを示す<sup>7)</sup>。図6は、Seの相図を温度-圧力平面上に示したものである。破線は飽和蒸気圧曲線、すなわち各圧力での沸点を結んだ曲線を示し、黒丸は臨界点を示す。白丸はこれまでにやってきた測定点を表わす。

はじめに、流体Seの構造と物性について簡単に触れておく<sup>14)</sup>。融点近傍の液体Seは、鎖状構造をもつ代表的な液体半導体として知られている。融点において一本の鎖に含まれるSe原子の数は10万個にもものぼるが、図6の時計回りの矢印の線に沿って温度と圧力を増加させてゆくと、鎖は切断され次第に短くなる。臨界点近傍に至り、その数が10個程度まで減少したとき半導体から金属への転移がおこる。さらに臨界点を迂回すると絶縁体となり、ついには同族元素である酸素やイオウのようにSe<sub>2</sub>二原子分子を主成分とする希薄な気体となる。このように流体Seはバラエティーに富む変化を示すが、中でも、臨界点近くに現れる半導体-金属転移は非常に興味深い。その特徴は、第

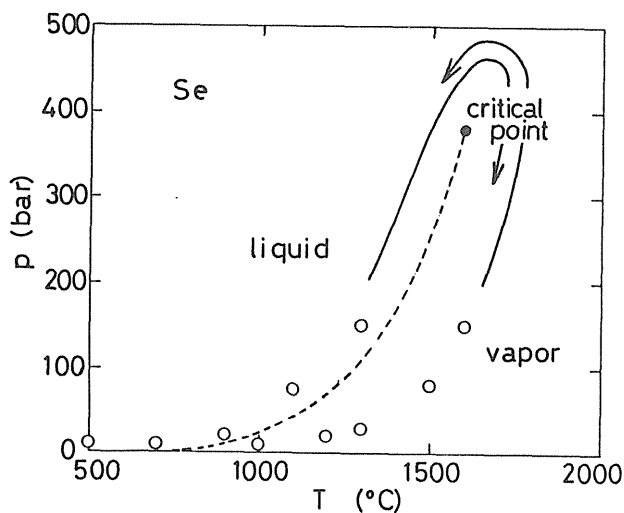


Fig.6 Phase diagram of Se on the pressure-temperature plane. Dashed curve denotes the saturated vapor-pressure curve and the full circles indicates the liquied-vapor critical point. Empty circles show the temperatures and pressures at which XAFS spectra were measured.

一に、液体から気体への連続的な体積膨張に伴って起きる点であり、第二には、鎖の切断が進行し10個程度のSe原子を含む長さになったとき金属への転移が生ずるとい鎖状構造の安定性に深い関わりをもつと考えられる点である。臨界点近くに金属的性質をもつ流体がなぜ出現するのかという問題は液体側からみて非常に興味深い問題であるが、図6の反時計回りの矢印のように、気体側のSe二原子分子がどのように金属的な流体へと凝集してゆくのかという逆の観点から考えても非常に興味深い問題である。超臨界領域での局所構造を調べることは、金属流体の成因を解明するために重要である。

図7は、得られたSeのXAFS関数 $\chi(k)$ を示す。温度の上昇と共に振動の振幅は次第に減少してゆくが、1300°Cという高い温度においても振動が明瞭に観測されたことに注目されたい。このことは、共有結合で結ばれた二配位鎖状構造が依然として強く残っていることを反映している。図8は、図7のXAFS関数に $k$ をかけた $k\chi(k)$ のフーリエ変換 $|F(r)|$ を示す。大きなピークは、最隣接原子によるものである。カーブフィットにより最隣接間距離を求めると、300°C、5barのとき、2.38Åであり温度の上昇と共にわずかに減少してゆく。

図9は、高密度Se気体のXAFS関数を示す。1600°C、150barにおいても明瞭な振動が認められるが、これは、Se二原子分子によるもので原子間距離は、1600°C、150barの場合、2.171Åであり、気体の最隣接原子間距離を求める方法として、これまでに電子線回折<sup>15)</sup>および分光学的方法<sup>16)</sup>が用いられてきた。前者から2.21Å(900°C)、後者から2.1764Å(1600°C)という値が得られているが、後者とXAFS測定から得られた値との一致は非常に良い。電子線回折や分光学的方法を高温高压下の流体の構造解析に適用することが不可能であることを考えると、液体と希薄な気体の構造を同じ精度で研究することが可能なXAFS法

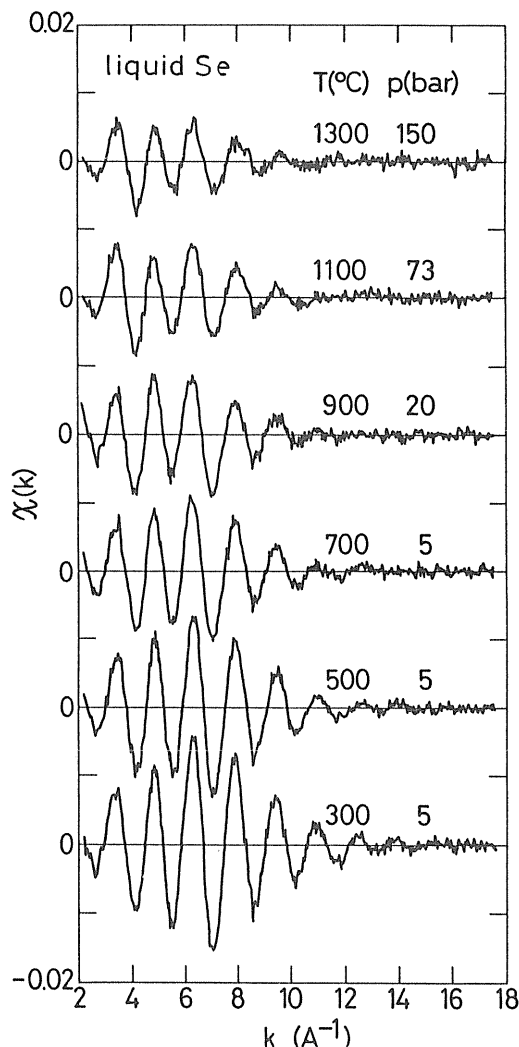


Fig.7 XAFS oscillation  $\chi(k)$  of liquid Se. Temperatures and pressures are indicated at the upper right-hand sides of each data.

は、超臨界流体の構造を調べることのできる有力で数少ない方法のひとつであると言える。

気体側のスペクトルが1600°Cもの高温まで明瞭に観測されたことは、予期しなかった成果である。今後は、図6の反時計回りの矢印に沿って圧力を挙げてゆきさえすれば、温度をそれほど上げなくても、気体側から超臨界領域に接近することができ、XAFSスペクトルの変化を追跡することが可能になる。

4. おわりに

高温高圧下にある超臨界流体の構造を調べる手

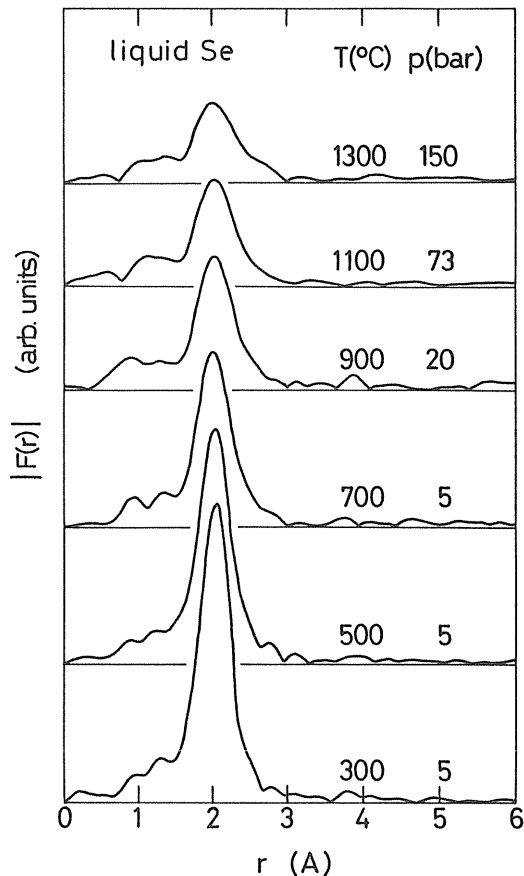


Fig.8 The magnitude of Fourier transforms.  $|F(r)|$ , of  $k\chi(k)$  for liquid Se.

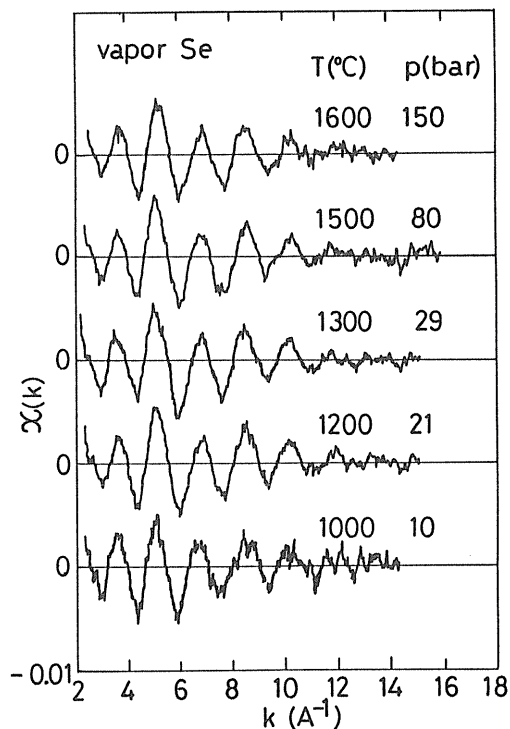


Fig.9 XAFS oscillation  $\chi(k)$  of dense vapor Se. Temperatures and pressures are indicated at the upper right-hand sides of each data.

段は、それほど多くは無い。XAFS法は、一方向から入射してきたX線がその方向でどれだけ吸収されて出てゆくかを測定するという比較的簡単な測定法であるから、X線用の高圧窓としては二つあれば充分である。このことは、高圧ガス技術とくに安全性の面から考えて、非常に有利な点である。10年以上も前のことになるが、XAFS法がアモルファス物質の局所構造解析の有力な手段として注目され始めた頃、京大におられた遠藤裕久先生や理学電機の方々と一緒に、超臨界流体の構造を調べるのにこの方法が使えないかどうかを検討したことがある。PFがまだ稼働する以前のことで、通常のX線発生源では強度が弱く、X線をどのようにして高圧容器内に導入するか、高温高圧下の流体試料自身が長時間のXAFS測定に耐えられるかどうかという問題等、克服すべき技術的な問題が山積していた。本稿で述べてきたような高温高圧技術と、強力で指向性の強い放射光とを結

び付けることによって、高い臨界点をもつ流体のXAFS測定が最近やっと可能になったところである。高圧ガスの取扱いに関する法的規制があるため、超臨界領域での高圧実験を簡単に行えるというわけにはいかないが、今後この方面の研究が盛んになるであろうことは大いに期待できる。フランスのESRFでは、圧力(気圧)と高圧容器の容積(リットル)との積が80以下であれば、もちろん極めて厳しい所内審査を受ける必要があるけれども、比較的容易に実験ができる。図2の高圧容器をそのまま使うとすれば、260bar以下の実験なら可能であることを意味する。ESRFの条件であれば、放射光源から出てくる強いX線ビームを細かく絞り、高圧窓、高圧容器を小型化することで到達圧力範囲を大きく広げることが可能になる。容器の小型化は技術的に難しいことではなく、図2の容器の内径と長さを少し短くすれば、Seの臨界点を簡単に超えることが可能である。

平成6年の夏、筆者の一人はごく最近稼働を始めたフランスのESRFのCNRS専用ビームラインを利用する機会を得、リヨン大学のDupuy教授、グルノーブルCNRSのRaoux博士らの協力により、流体セレンの超臨界領域におけるXAFS測定を行うことができた。内径40mm、長さ100mmという小さな内容積をもつ高圧容器を新たに製作しこれをESRFに持ち込んで、温度1620℃、圧力530barまでの超臨界領域でのXAFS測定に初めて成功した。超臨界領域においてもXAFSスペクトルに明瞭な振動が残っており、金属的振舞いがみられる領域でも共有結合が残っていることを示唆する興味深い結果が得られた。今後の研究の進展に大いに期待がもたれる。

本研究は、乾雅祝(広大)、八尾誠(京大)、遠藤裕久(福井工大)ならびに星野英興(弘前大)の諸先生方との共同研究として行われたものである。高圧化学には高圧容器の製作に関して技術的な面でお世話になった。皆様にお礼を申し上げます。

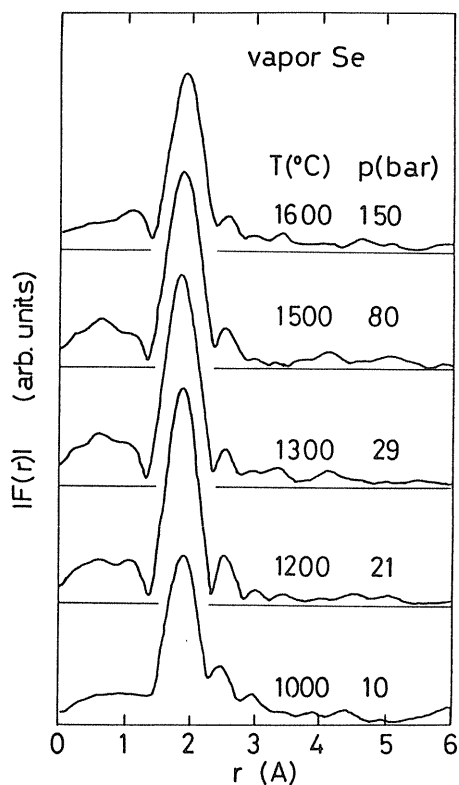


Fig.10 The magnitude of Fourier transforms,  $|F(r)|$ , of  $k\chi(k)$  for dense vapor Se.



## 文献

- 1) H. Hoshino, R. W. Schmutzler and F. Hensel: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **80**, 27 (1976).
- 2) F. Hensel: Physica Scripta, **T25**, 283 (1989).
- 3) S. Jünst, B. Knuth and F. Hensel: Phys. Rev. Lett., **55**, 2160 (1985).
- 4) S. Hosokawa and K. Tamura: J. Non-Cryst. Solids, **117/118**, 52 (1990).  
細川伸也, 久保井健, 田村剛三郎: 高圧力の科学と技術, **3**, 246 (1994).
- 5) W. Götzlaff, G. Schönherr and F. Hensel: Z. Phys. Chem., NF**156**, 219 (1988).
- 6) E. H. Kennard: Kinetic Theory of Gases, McGraw-Hill (1938).
- 7) S. Hosokawa, K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo and H. Hoshino: J. Chem. Phys.: **97**, 786 (1992).
- 8) K. Tamura, S. Hosokawa, M. Inui, M. Yao, H. Endo and H. Hoshino: J. Non-Cryst. Solids: **150**, 351 (1992).  
S. Hosokawa, K. Tamura, M. Inui and H. Endo: J. Non-Cryst. Solids, **156/158**, 712 (1993).
- 9) K. Tamura, M. Inui and S. Hosokawa: Rev. Sci. Instrum. **66**, 1382 (1995).
- 10) M. Nomura and A. Koyama: KEK Report, **7**, 87 (1989).
- 11) S. Hosokawa, T. Matsuoka and K. Tamura: J. Phys.: Condens. Matter, **3**, 4443 (1991).  
K. Tamura and S. Hosokawa: J. Non-Cryst. Solids, **150**, 29 (1992).
- 12) 細川伸也, 田村剛三郎: 広島大学総合科学部紀要IV, **17**, 1 (1992).
- 13) E. D. Crozier, F. W. Lytle, D. E. Seyers and A. Stern: Can. J. Chem., **55**, 1968 (1977).
- 14) 田村剛三郎, 細川伸也: 固体物理, **26**, 20 (1991).
- 15) L. R. Maxwell and V. M. Moseley: Phys. Rev., **55**, 238 (1939).
- 16) K. P. Huber and G. Hertzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold. New York, 1979) p.582.

## バックナンバー紹介

講演会テキスト

放射光フォーラム '93 「放射光が拓くミクロの世界」

主催 日本放射光学会

体裁 B5判, 116頁 定価 2,000円 (送料込) 申込先 日本放射光学会事務局

## 内 容

- |                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| 1. X線光学概論 .....           | 青木貞雄 (筑波大学物理工学系)    |
| 2. X線顕微鏡装置 .....          | 安藤正海 (高エ研PF)        |
| 3. X線顕微鏡の応用 (生物観察) .....  | 篠原邦夫 (都臨床医学総合研)     |
| 4. LIGA マイクロマシン加工 .....   | W. Menz (独カールスルーエ研) |
| 5. X線望遠鏡光学 (宇宙観察) .....   | 山下廣順 (宇宙研)          |
| 6. マイクロビーム (分析への応用) ..... | 二宮 健 (日立中研)         |
| 7. X線縮小露光 (超々LSI) .....   | 木下博雄 (NTT LSI研)     |

申込先 日本放射光学会事務局 〒170 豊島区東池袋2-62-8 ビックオフィスプラザ507

(有)ワーズ内 TEL 03-5950-4896 FAX 03-5950-1292