解説・資料

顕微ラマン分光装置を使用した微小試料の解析

Micro-Raman spectroscopy of small crystals

鈴木 昭夫 (Akio SUZUKI)*

近藤 忠 (Tadashi KONDO)*

大谷 栄治 (Eiji OHTANI)*

A micro-Raman spectrometer is a very useful device to identify and characterize small crystals in natural and synthetic samples. Raman spectra are taken also at high pressure using mainly a diamond anvil cell. However, it should be careful to select diamond in order to avoid fluorescence. This article describes some technical information and several examples of Raman spectroscopy.

Keywords: Raman spectroscopy, Diamond anvil cell, High pressure, Olivine, Jadeite rock

I. はじめに

近年のラマン分光装置の普及により、誰もが比較的簡単にラマン測定を行うことができるようになった。とりわけ、光源としてレーザー、そして検出器として CCD が用いられるようになったため、低出力の光でも短時間での測定ができる。このことはまた、装置の小型化と低価格化をもたらした。

微小試料を用いた研究を行う場合、化学組成を調べるためには電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) が広く用いられている。また、微小領域 X 線回折装置を使用すれば、相の同定を行うことができる。回転対陰極を X 線源として用いる場合は、直径数十 μm のコリメーターを使用しても、場合によっては十分程度での測定が可能であるが、試料を揺動させるためコリメーター直径の倍以上の領域から X 線が回折する。例えば高圧実験で得られた生成物は一般に細粒で、粒径は 10 μm 程度であることが多いので、複数の相が混在している場合などは、同定が困難になることもある。微小相の構造に関する情報を得るには、透過型電子顕微鏡が有効であり、特に分析透過電子顕微鏡を使用すれば化学組成も求めることができる (宮島, 1998)。しかしながら、試料の調製が容易ではなく、また、試料を破壊してしまうため、後に他の分析を行うことができなくなってしまう。

一方、ラマン分光測定は、気体・液体・固体のいずれに

対しても行うことができ、例えば鉱物中の液体包有物を調べることでもできる (Pasteris, 1998)。また、試料を破壊することなく測定することができる点も有利である。確かにラマン分光法では結晶構造そのものを知ることはできないが、ラマンスペクトルは原子間の結合状態を反映しているため構造に敏感で、相のキャラクタリゼーションに有用な情報を与える。また、X 線粉末回折法において、JCPDS カードと比較して相の同定を行なうように、既知のラマンスペクトルとの「絵合わせ」により相同定ができる。鉱物のラマンスペクトルデータ集には、Web 上で公開されているものもあり、カリフォルニア工科大学のサイト (<http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Index.htm>) では約 100 種類の鉱物のラマンスペクトルを見ることができる。

ラマン分光法そのものの解説は McMillan and Hofmeister (1988) などを参照されたい。本稿では、実際の測定結果をいくつか示すことで、使用法の一例を解説する。

II. ラマン分光測定

1. 測定の準備

以下に、いくつかの試料についてラマン測定を行った結果を記す。いずれも測定には東北大学理学部設置の日本分光 (株) 製顕微ラマン分光装置 NRS-2000 を使用した。光源には Ar⁺ レーザーを使用し、後方散乱で行った。試料の位置あわせには反射顕微鏡像を用いるので、表面が平滑であることが望ましいが、荒れた面でも測定は可能である。

(平成 13 年 4 月 3 日受付, 平成 13 年 6 月 1 日受理)

*東北大学大学院理学研究科地学専攻, 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉

*Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 Japan E-mail: a-suzuki@mail.cc.tohoku.ac.jp

測定に先立ち EPMA などで行った場合には、蒸着膜からのラマン光や蛍光を防ぐために蒸着膜を取り除いて置かなくてはならない。また、スライドガラスなどに固定した薄片を測定する場合、どのような接着剤を使用したかを知っておく必要がある。ラマン測定では試料の間に充填された接着剤から強いスペクトルが得られることがあり、測定を妨げることもあるため注意を要する。測定を妨げる最大の問題は試料内外からの蛍光や迷光である。これらを完全に除去する有効な手段は無いが、顕微鏡の倍率を上げたり、励起波長を変えたりすることにより、ある程度影響を抑えることは可能である。現在我々が使用している装置では、波長 488.0 nm と 514.5 nm (Ar⁺ レーザー) および 647.1 nm (Kr⁺ レーザー) を適宜使い分けている。

2. 高圧下の試料の測定

高圧下でのその場のラマン測定の際には、主にダイヤモンドアンビルセル (DAC) が用いられる。高圧下で測定することの意義として、例えばラマンモードの圧力依存性を測定すると、モード・グリュナイゼン定数を求められ、さらに熱容量など熱力学的物理量も計算できることが挙げられよう。このような研究例として、Chopelas *et al.* (1994) は、 γ -Mg₂SiO₄ (リングウッドイト) のラマン測定を行い、MgO-SiO₂ 系の他の相のデータと合わせて、高圧下での相境界を求めた。ダイヤモンドは光に対して、ある程度透明であるから、試料室内を観察することが可能であり、高圧下の物質に様々な分光法を適用できる。特に、ラマン分光法は、測定が容易であるので X 線回折法と並んで、頻繁に使用される。しかしながら、ダイヤモンドからは不純物による蛍光が発せられ、測定の障碍となることがある。不純物がほとんどない Type IIa のダイヤモンドならば、ラマン測定には最適ではあるが高価である。Type I のものでも、メーカーに依頼して低蛍光型の原石を選んでカットしてもらうとよい。Figure 1 に住友電工 (株) 製の合成ダイヤモンドである「スミクリスタル (Type Ib)」の蛍光測定の結果を示す。測定条件は統一してある。レーザーは、波長 488.0 nm の Ar⁺ を使用し、出力を 40 mW にした。また、60 sec 露光したものを三回積算している。合成ダイヤモンドであっても、蛍光に関しては個体差があることが示されている。これらのダイヤモンドでは、蛍光強度に数十倍の違いがある。ダイヤモンドの選定法に関しては青木 (1993) に詳しく述べられているので参照されたい。

ダイヤモンドアンビルセル内に装填した試料のラマンスペクトルを測定したものが Figure 2 である。比較のため、ダイヤモンドを通さずに測定した結果も載せている。レーザー波長は 514.5 nm を使用し、露光時間はいずれも 120 sec にした。試料は、800°C で 7 日間加熱して合成したエジリン (aegirine) の粉末で、測定は常圧下で行った。低蛍光タイプの DeBeers 製天然ダイヤモンド (Type Ia) を使用してはいるものの、バックグラウンドが増大して S/N 比が悪くなっている。また、ダイヤモンドを通して測定したものには、770 cm⁻¹ 付近にダイヤモンド由来の蛍光線がみら

Fig. 1. Fluorescence spectra of synthetic diamonds 'Sumi-crystal'.

Fig. 2. Raman spectra of aegirine in the air (bottom) and in a diamond anvil cell (top).

れる。なお、Figure 2 ではベースライン補正を行っていない。つまり、ダイヤモンドアンビルセルを用いた測定では、直接測定した場合に比べて、バックグラウンド強度が数倍以上になったことを意味している。通常は、露光時間を長

くすれば、良質のスペクトルを得ることができるので、この試料についても試みた。例えばレーザーの出力を同じにした場合、CCDが飽和するまでの範囲で、約500 secまで露光時間を延ばすことができた。しかしながら、S/N比はあまり改善しなかった。ただし、先にも述べたように、蛍光には個体差があるので、さらに蛍光の少ないダイヤモンドを使用すればS/N比は改善する。ところで、数十GPa以上の高圧下では、ダイヤモンドが変形するためレーザーの焦点が合わず、S/N比が圧力の増加とともに悪化する。また、試料自体にかかる差応力のため、スペクトルの半値幅が広がる。

3. 多形の判別 (カンラン石とウォズレアイト)

(Mg, Fe)₂SiO₄ 組成のカンラン石 (α 相) および、その多形であるウォズレアイト (wadsleyite: β 相) とリングウッドイト (ringwoodite: γ 相) は、上部マントルの主要な構成鉱物である。この、(Mg, Fe)₂SiO₄ を含む単純系や多成分系の相平衡実験は数多くなされているが、多成分系で複数

の相と共存している場合などは、粉末X線回折法による結晶(粒)ごとの相同定は困難である。しかしながら、顕微ラマン分光法を用いると、結晶ごとに相を同定することができる。ウォズレアイト (β 相) およびリングウッドイト (γ 相) のラマンスペクトルは McMillan and Akaogi (1987) などでも測定がなされているが、両者は明瞭に識別できる。Figure 3a は、サンカルロスオリビンの単結晶を高温高圧下で相転移させた試料の顕微鏡写真である。この試料では、結晶の周囲から内部に向かってウォズレアイト (β 相) が成長している。この相転移の際、母相と生成相の間に化学組成の違いはない。Figure 4 には、この試料中のカンラン石 (α 相) とウォズレアイト (β 相) のラマンスペクトルを示した。なお、リングウッドイト (γ 相) のスペクトルは、後出 (Fig. 5) の試料から得られたものである。波長514.5 nmのAr⁺レーザーを出力20 mWで使用し、露光時間10 secのデータを二回積算した。対物レンズは、50倍のものをを用いた。試料にも依るが、このような短時間の測定

Fig. 3. (a) A photo micrograph of San Carlos olivine, which partly transforms to wadsleyite. (b) Raman map of spectra at 857 cm⁻¹. No peak of olivine was observed in 'black' region. (c) Raman map of spectra at 921 cm⁻¹. No peak of wadsleyite was observed in 'black' region.

Fig. 4. Raman spectra of olivine, wadsleyite and ringwoodite.

であっても、相の同定には十分な情報が得られる。Figure 3a で白線で囲まれた領域のラマンマップが Figure 3b, c である。100×100 μm の領域を 4 μm おきに測定した結果を基に、カンラン石 (α 相) のラマンモード (857 cm^{-1} , Fig. 3b) と、ウォズレイト (β 相) 由来のモード (921 cm^{-1} , Fig. 3c) のピーク強度を 16 段階に色分けした。このようにカンラン石 (α 相) とウォズレイト (β 相) が混在している場合などには、顕微ラマン分光法は相の同定に極めて有用である。

4. 相のイメージング 1 (高压実験回収試料)

Figure 5a は、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の高温高压実験

から得られた回収試料の反射電子像である。EPMA 分析によると図の中央付近にある結晶のうち、明るい方はパイロープ組成で、暗いものは $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ 組成である。この試料を用いて、ラマン測定を行った。波長 514.5 nm の Ar^+ レーザーを出力 8 mW で使用し、露光時間 10 sec のデータを二回積算した。100 倍の対物レンズで、1 μm ごとに 15×20 μm の領域を測定することにより、二次元での情報が得られる。Figure 5b のマップは、928 cm^{-1} ピークの積分強度を表したもので、このモードはパイロープのものである。図中右の明るい領域が Figure 5a の明るい部分に相当する。ラマン測定により、この結晶がパイロープであることが分かった。また、Figure 5b で左下の暗い領域はリングウッドイト (γ 相) である。これらの結果から、結晶が数 μm 以下の大きさであっても充分測定が可能であることが示された。

5. 相のイメージング 2 (天然試料)

Figure 6a は、新潟県糸魚川市小滝産ヒスイ輝石岩の反射電子像である。Figure 6b-d はラマンマップを示している。対物レンズは、50 倍で、4 μm おきに測定した。波長 514.5 nm の Ar^+ レーザーを出力 20 mW で使用し、露光時間 10 sec のものを二回積算した。試料中にはヒスイ輝石 (jadeite) の他、オンファス輝石 (omphacite) と方沸石 (analcite) が共存している。マップは、各々の相に特徴的なラマン散乱ピークの強度を示しており、ヒスイ輝石については 700 cm^{-1} (Fig. 6b), オンファス輝石については 686 cm^{-1} (Fig. 6c), そして方沸石については 484 cm^{-1} (Fig. 6d) のピーク強度を 16 段階に色分けしてある。各相のラマンスペクトルは Figure 7 に示した。試料中には幅数十 μm 以下の方沸石が脈状に存在している。これらの鉱物ごとのマップは、化学組成のマップと十分に対比可能な分解能がある。

天然の岩石試料は、複数の鉱物が共存している場合が多い。特に、変成岩や隕石など、細かい鉱物が複雑に入り組んで共存しているものでは、顕微ラマン分光法による解析と EPMA による組成分析の併用が、効果的であると考え

Fig. 5. (a) A back-scattered electron image of a charge recovered from high pressure. (b) Raman map of spectra at 928 cm^{-1} .

Fig. 6. (a) A back-scattered electron image of jadeite rock from Kotaki in Niigata Prefecture, Japan. (b-d) Raman map of spectra of jadeite rock at 700 cm^{-1} (b), 686 cm^{-1} (c), and 484 cm^{-1} (d).

Fig. 7. Raman spectra of analcite, jadeite, and omphacite.

られる。

6. 他の使用例

以上、顕微ラマン分光装置を使用した測定例として、筆者らが行ったダイヤモンドアンビル中の試料、マルチアンビルを用いて高圧下で合成された試料、そして、天然の岩石試料での結果を示したが、他のいくつかの測定例を簡単に紹介しよう。

ラマンスペクトルは、結晶の対称性に敏感であるため、試料のキャラクタリゼーションには有効である。このことを利用し、Kingma *et al.* (1995) は、 SiO_2 が約 50 GPa でルチル型から CaCl_2 型へと相転移することを示した。 CaCl_2 構造は、ルチル構造から MO_6 八面体の配置が歪んだものであるが、ラマンスペクトルでは振動モードが増えるため、明瞭に識別できる。また、高圧実験で得られた試料では、細粒の結晶が何種類か混在している場合がある。このような試料で生成相を同定する際、微小領域 X 線回折装置が使われることが多いが、微量に存在する相などは判別できない。一方、顕微ラマン分光装置を使用すると、照射するレーザーの直径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度にすることもできるため、微細な結晶でも同定できる。例えば、Bertka and Fei (1997) は、シャープゴットタイト母天体組成での相平衡実験を高温高圧下で行ったが、回収した試料中に存在する $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ や $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ の多形を同定するためにラマン

分光法を用いた。同様に、天然の試料中にある細かい鉱物の同定にも、ラマン分光法は有効である。例えば Mikouchi and Miyamoto (2000) は、SNC 隕石中の角閃石の同定に使用した。また、Gillet *et al.* (2000) は、衝撃を受けた隕石中に Hollandite 型の $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ を見いだした。この相を同定するには、X 線回折とラマンスペクトルのデータが用いられたが、Hollandite 型 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ は合成されておらず、Hollandite 型 KAlSi_3O_8 のスペクトルを比較対象にした。このように、これまでに、衝撃変成を受けた隕石中からいくつかの高圧鉱物が発見されているが、いずれも L コンドライトからであった。しかしながら最近、Kimura *et al.* (2000) は H コンドライト中からヒスイ輝石やウォズレイト ($\beta\text{-(Mg, Fe)}_2\text{SiO}_4$) を発見し、L コンドライトと同様に高圧鉱物が含まれることを明らかにした。この際、高圧鉱物の探索には顕微ラマン分光装置が使用された。

III. 結言

高圧鉱物の観察に電子顕微鏡を用いる場合、電子線の照射が結晶の非晶質化を引き起こすなど、試料の損傷は問題となる。ラマン分光測定の際のレーザー照射では、出力を抑えれば、試料の損傷はほとんどない。空間分解能という点では、確かにラマン分光法は、電子顕微鏡には到底及ばないが、試料の調製が容易であるということと、試料を破壊せずに済むということから、微細な相の同定や解析に対して、顕微ラマン分光法は極めて有効な手法と言えよう。

謝 辞 高圧実験の試料は東北大学大学院理学研究科の久保友明博士と鎌田貴之氏から提供していただいた。また、ヒスイ輝石岩の試料は、フォッサマグナミュージアムの宮島宏氏の協力による。東北大学大学院理学研究科の伊藤嘉紀氏には、EPMA 分析を行っていただいた。また、東北大学総合学術博物館の長瀬敏郎助教授と東北大学大学院理学研究科の大山次男氏および栗林貴弘氏には、ヒスイ輝石岩の解析に際し協力していただいた。これらの方々に、

記して謝意を表する。

引用文献

- Bertka, C.M. and Fei, Y. (1997): Mineralogy of the Martian interior up to core-mantle boundary pressures. *J. Geophys. Res.*, **102**, 5251-5264.
- 青木勝敏 (1993): ダイヤモンドアンビルを用いた赤外吸収測定の基礎技術。高圧力の科学と技術, **2**, 254-255.
- Chopelas, A., Boehler, R., Ko, T. (1994): Thermodynamics and behavior of $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ at high pressure: Implications for Mg_2SiO_4 phase equilibrium. *Phys. Chem. Minerals*, **21**, 351-359.
- Gillet, P., Chen, M., Dubrovinsky, L. and El Goresy, A. (2000): Natural $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -hollandite in the shocked Sixiangkou meteorite. *Science*, **287**, 1633-1636.
- Kimura, M., Suzuki, A., Kondo, T., Ohtani, E. and El Goresy, A. (2000): Natural occurrence of high-pressure phases, jadeite, hollandite, wadsleyite and majorite-pyrope garnet in an H-chondrite, Y75100. *Meteorit. Planet. Sci.*, **35**, A87-A88.
- Kingma, K.J., Cohen, R.E., Hemley, R.J. and Mao, H. (1995): Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature*, **374**, 243-245.
- McMillan, P.F. and Akaogi, M. (1987): Raman spectra of $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ (modified spinel) and $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ (spinel). *Amer. Mineral.*, **72**, 361-364.
- McMillan, P.F. and Hofmeister, A.M. (1988): Infrared and Raman spectroscopy. In *Reviews in Mineralogy* vol. 18 (Hawthorne, F.C. Ed.). *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*. Mineralogical Society of America, 99-159.
- Mikouchi, T. and Miyamoto, M. (2000): Micro Raman spectroscopy of amphiboles and pyroxenes in the martian meteorites Zagami and Lewis Cliff 88516. *Meteorit. Planet. Sci.*, **35**, 155-159.
- 宮島延吉 (1998): 高温・高圧実験と分析透過電子顕微鏡による下部マントル物質の解析。鉱物雑, **27**, 69-80.
- Pasteris, J.D. (1998): The laser Raman microprobe as a tool for the economic geologist. In *Reviews in Economic Geology* vol. 7 (McKibben, M.A. *et al.* Eds.). *Applications of Microanalytical Techniques to Understanding Mineralizing Processes*, 233-250.