ダイヤモンドアンビルを用いた 赤外吸収測定の基本技術

— A basic technique for IR measurement with diamond anvils —

青木 勝敏

Katsutoshi Aoki

Diamond - anvil - cell is a very powerful device for studying pressure - induced phase transition and chemical reaction by spectroscopy such as Raman scattering and IR absorption. Very thin diamond anvils and pressure transmitting mediums used for IR measurement are described.

ダイヤモンドは広い波長領域の電磁波に対して高い透過率を持つ。この特長を活かして各種の分光測定がダイヤモンドアンビルを用いて高圧下で行われている。分光測定を行う際の実験上のポイントは光学的にみたダイヤモンドの質である。さらに、その形状も良質なスペクトルを得る上で考慮すべき重要なポイントになる。本稿では私たちが赤外吸収実験に使用しているダイヤモンドアンビルの形状と圧力媒体について紹介する。

ダイヤモンドの選定

アンビルとして使われているダイヤモンドはタイプIAとタイプIIAである。タイプIAは窒素を不純物として含んでいるため、 $1100 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ (波長にして $9 \sim 7.7 \text{ }\mu\text{m}$) に強い吸収を持つがタイプIIAにはこの吸収は見られない (Fig.1)。可視光領域にはいずれのダイヤモンドも吸収はなく透明である。従って、アルゴンやクリプトンなどの可視光レーザを励起光に用いたラマン散乱測定にはタイプIAを、赤外領域の吸収測定にはタイプIIAを使うのが一般的である。

タイプIIAは品質管理が十分なされており、IIAと指定して購入したアンビル数個の赤外吸収スペクトルを測定し比較したところ差異は見られなかった。

本稿の目的と直接には関係ないがタイプIAの品質のチェックについて触れておきたい。ラマン散乱

測定で問題になるのはダイヤモンドからの蛍光であり、試料からの微弱なラマンピークを観測するためにはダイヤモンドからのバックグラウンドを極力抑えることが望ましい。蛍光の強さを測定してアンビルを選定したいのだが既に完成されたアンビルの中からユーザが選び出す事は嫌がられ、事実上出来ない。私たちはダイヤモンドの原石の蛍光を測定し、基準に合格したものを研磨してアンビルとして使用する事にしている。

原石のラマンスペクトルを $100 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ の領域で測定する。励起光は出来るだけ短波長が良く、クリプトンの青色の 482.5 nm を使っている。ダイヤモンドの一次のラマンピークの強度 (I_D) とある波数領域の強度の比をとり、その比が小さいものを選ぶ。当初、ダイヤモンドの一次ピーク (1332 cm^{-1}) と二次ピーク (2500 cm^{-1} 付近) の間を比較すべき領域としていたが、測定の手間を省くため現在は 500 cm^{-1}

Fig.1. Transmittance of type - IIA diamond.

と 1000 cm^{-1} の2点を使っている。 I/I_D の値は概ね $1 \sim 2 \times 10^{-3}$ であるが中には一桁以上大きいものも混在している。実際、 $<1.5 \times 10^{-3}$ の条件をクリアしたのは26個の原石の内わずかに8個であった。

赤外吸収用アンビルの形状

タイプIIAのアンビルでは $1100 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の不純物吸収は見られないと述べたが、 $1600 \sim 2600\text{ cm}^{-1}$ の広い領域に現れる赤外活性の2音子吸収は避けられない。従って、この領域でも吸収ピークを観測する必要があるのであればダイヤモンドアンビルを薄くするしか手だてではない。Fig.1に示したスペクトルは厚さ2 mmのダイヤモンドの吸収であるが、2000と 2150 cm^{-1} 付近の最大吸収領域でも10%の光が透過してくることが分かる。すなわち、高さ1.0 mmのアンビルを対向させて用いれば赤外の全波数領域で吸収スペクトルが測定できるわけである。実際、分子性結晶などではダイヤモンドの吸収帯と重なって赤外吸収ピークを持つものも多く、従来の高圧赤外吸収測定では捨てられていたこの波数領域の復活は非常に重要である。

このような観点から設計したのがFig.2に示す小型アンビルである。いわゆるドルッカータイプであるが、キュレットは16角形にカットされている。高さ1.0 mm、ガードル径2.0 mmと超小型である。タイプIIAのダイヤモンドの価格はIAの2~3倍と高価になるが、図のような小型アンビル(カラット

Fig.2 Diamond anvils for IR measurement.

数にして0.05)の価格は8~9万円程度であり、破損を気にせずに気楽に高圧実験が楽しめる。

次の問題は発生圧力である。ラマン散乱実験やX線回折実験では同じくドルッカータイプの高さ2.1 mmのアンビル(0.2カラット)を標準使用しており、キュレット径0.6 mmのアンビルでは30 GPaを安全使用限界として使用している。高さ1 mmのアンビルで一体どこまで圧力を上げられるかが興味のあるところであった。現在、キュレット径0.6 mmと0.5 mmの小型アンビルを使用しているが、それぞれ16 GPaと21 GPaの圧力を発生した実績がある。まだまだ余力が残っていそうで、破損を覚悟して加圧すればさらに圧力は伸びそうである。

高圧赤外吸収測定

私たちは顕微専用のFT-IRを使ってスペクトルを測定している。顕微専用機は、測定したい領域以外のマスキング、反射/透過のワンタッチ切替えなど操作性に優れているが、分解能(例えばH社のものでは標準仕様で 4 cm^{-1})に不満がある。私たちは干渉計に改良を加え分解能を 0.5 cm^{-1} まで高めたものを使用している。気体などと比べて分子間相互作用が強い固体では赤外吸収ピークのピーク幅は広くなるため、ピークの圧力シフトなどの測定ではこの分解能でも十分である。しかし、ピークの形状の微妙な変化などを測定するためには 0.1 cm^{-1} 程度の分解能が欲しいところである。

圧力媒体にはキセノンやクリプトンなどの希ガスを使用している。またヨウ化セシウムなどのアルカリハライドも試料によっては使用する。これらの物質は赤外不活性であるため試料の吸収ピークが圧力媒体の吸収に隠されることはない。ラマン散乱やX線回折で使われているアルコール混合液は多数の強い赤外吸収ピークを持つので不適當である。キセノンやクリプトンは液体窒素で冷却したダイヤモンドセルの試料部にそれらのガスを吹き付け固化させた後、セルを閉じてガスケット内に封入する。静水圧性を考慮するとアルゴンがより好ましいが、アルゴンの沸点は窒素の沸点と近いいため上述のように固化させて封入することは困難である。液体アルゴン中でダイヤモンドセルを閉じてアルゴンを封じ込む方がむしろ容易であるようにも思える。いずれ、試みることにしたい。

[1993年6月7日受理]