

解 説

超高压下の光散乱

清水 宏 夏

岐阜大学工学部電子情報工学科 〒501-11 岐阜市柳戸 1-1

(1988年11月30日受理)

Light Scattering under Ultrahigh Pressures

Hiroyasu SHIMIZU

Department of Electronics and Computer Engineering, Faculty of Engineering,
Gifu University, 1-1, Yanagido, Gifu 501-11

1. はじめに

極限状態下の物性研究の手段として、ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) による超高压下のラマンおよびブリルアン散乱は、近年各所で研究され着々とその重要性を増している。この解説では、それらの実験方法の現状を総括的に報告するとともにそれらの実験結果より得られる知見とその意義について強調し、最後に二、三の測定例をあげながら高密度に圧縮された状態下の特徴ある物性研究を紹介する。

2. 圧力発生とその評価

2.1 超高压発生用ダイヤモンド・アンビル・セル
 圧力は単位面積あたりの荷重で定義される。この面積を小さくすることにより、超高压 (1 GPa = 10 kbar ≈ 1万気圧以上) を発生しようとするのが DAC である。図1に示したように、直径約 300 μm の穴があいた金属製ガスケットを二つの対向するダイヤモンドの間にはさみ、穴の中 (体積、約 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$) に試料、圧力伝達媒体となる液体、そして圧力センサーのルビー小片 (10 μm 程度) を入れて圧縮することにより、静水圧を試料に加えることができる。ダイヤモンドを押しつけるには、1トン程度の力で十分なため、大きなプレスは必要なく、ネジやレバーなどを用いた種々の機構が考案されている^{1,2)}。今までのところ、最高到達圧力は 2.75 Mbar (= 275 GPa) まで上昇している³⁻⁵⁾。

ダイヤモンドは光やX線を透過させるので、上述のようにして圧力を印加した試料を、顕微鏡を用いて直接観

察することはもちろん、ポケットサイズのこの DAC を分光器に組み込んでのレーザー光散乱^{6,7)}や光吸収スペクトルの測定による高圧光物性の研究、そしてX線回折による高圧下の結晶構造の研究にも用いられる¹⁾。

2.2 ルビー蛍光法による発生圧力測定

DAC が高圧発生の革命的手段となりえたのは、簡便なルビー蛍光法による圧力測定にあるといつても過言ではない。DAC の総合的な技術開発を進めていた米国 NBS のグループは⁸⁾、1973年、ルビーからの蛍光波長 (1気圧で R₁ 線 694.2 nm, R₂ 線 692.8 nm) の圧力依存性を、圧力スケールとして用いることに成功した (図2 参照)。すなわち、約 20 GPa までの圧力領域では、R₁ 線の波長は圧力に比例して長波長側にシフトし、その関係は、 $d\lambda_{R_1}/dP = 0.364 \text{ nm/GPa}$ である。したがって、図1のガスケット内に入れたルビー小片に外から励起光をあて、その結果得られる蛍光スペクトルより試料室内の圧力を正確に決定できる。また、散らばったルビー小片の各スペクトル測定より、室内の圧力分布がわかる。最近では、圧力印加のダイナミックな効果を研究するため、ダイオード・アレー分光計を用い、ルビー蛍光の時間分解スペクトルを測定して瞬時に圧力値を決定する試みもなされている。

3. 光散乱用 DAC とラマンおよび ブリルアン散乱測定

DAC により加圧された小さな試料室にとって、10 μm 程度まで絞れるレーザー光はこのうえないプローブとなり、これを光源とするラマン散乱 (周波数シフト：

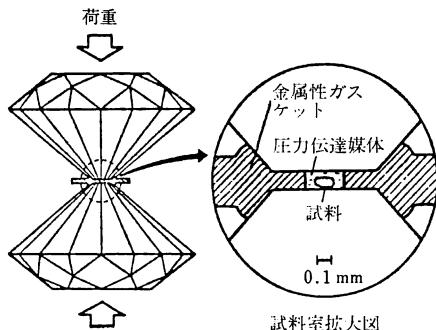


図 1 ダイヤモンド・アンビル・セルの原理と詳細図

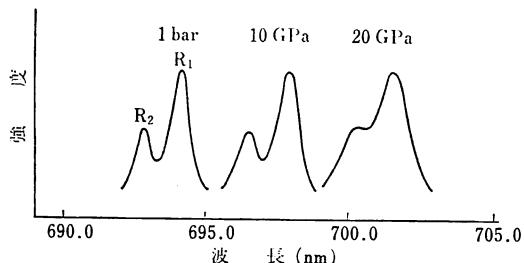


図 2 圧力センサー・ルビーの蛍光スペクトルの圧力による波長シフト

10~4000 cm⁻¹¹⁾ およびブリルアン散乱（周波数シフト： $2 \text{ cm}^{-1} = 60 \text{ GHz}$ 以下）は、物質の超高压・光物理研究にとって非常に重要な測定手段となりつつある。しかし、これらの光散乱測定から良いデータを得るためにには、次のような克服すべき点がある：

- (a) 入射光が試料（各方向ほぼ 100 μm）に正確にフォーカスされること。また検出器に入る散乱光が完全に入射光のフォーカス部分から効率よく集められること。
- (b) 弹性散乱のレイリー光強度が非常に大きいこと。これは周波数シフトの小さいブリルアン散乱にとっては、とくに重大な問題である。
- (c) 試料以外からの信号（ダイヤモンド、圧力媒体、ルビー等）が混入しやすいこと。

以上の諸点を念頭において、二、三の代表的な光散乱用 DAC の長所と短所、そして各種の散乱配置でのそれらの使用方法を考え、厳しい条件下でのラマンおよびブリルアン散乱の信号を効率よく検出するための方法と技術を説明する。

3.1 ラマンおよびブリルアン散乱用 DAC

図 3 は最も典型的な超高压ラマン散乱測定の概略図である¹²。可動ネジを手で回しピストンを進めることにより、二つの対向したダイヤモンドに力を加えて、圧力を

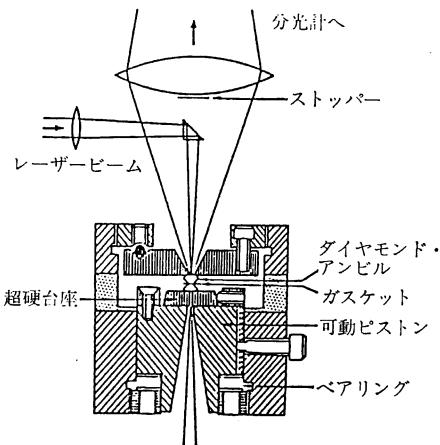


図 3 DAC による 180° 散乱配置での超高压ラマン散乱測定

発生させる。入射レーザー光をレンズにより DAC の試料部にフォーカスし、その散乱光を 180° 散乱配置で集めてラマン分光計に導入する。測定試料のラマンスペクトルに、ときどきダイヤモンドからの信号が混入するので、あらかじめその波数を知っておくと問題が生じない：118 (弱), 522 (中), 1330 cm⁻¹ (強)。

図 4(a) は Bassett セルを光散乱用に改良した DAC である⁹。このセルでは 180° 散乱以外に、前方、45°, 90°, 135° の散乱配置が可能である。とくに、よく用いられる 90° 散乱では、レーザー光は図 4(b) のように DAC の軸に対して 45° の角度で入射し、これに対して直角方向で散乱光を集め。前述の 180° 散乱と異なり、レイリー散乱光は大幅に減少するので、ラマン散乱では低波数域からの測定が可能になり、またブリルアン散乱では測定が非常に楽になる。さらに、後述するように、ブリルアン散乱を 90° と 180° の二つの散乱配置で測定すると、等方性物質の屈折率の決定も可能となる¹⁰。図 4(c) の 135° 散乱では、散乱光を希望する部分から集めやすく、また入射集光レンズと散乱光集光レンズを、同じ側で共通の焦点に設定しやすいという利点もある¹¹。試料部分は非常に微小であるので、図のように顕微鏡により、ビームの設定と状況を観察しながら測定する必要がある。

図 5 はとくにブリルアン散乱用に開発されたセルである¹²。音速は物質の結晶方位に非常に強く依存するので、X 線回折のために十分な開口径をとり、ラウエやプリセッション法による結晶軸方位・決定の後、ブリルアン散乱を測定する。セルを回転して各方向の 90° 散乱配置が可能なように、98° の円錐状の開口をもたせてあ

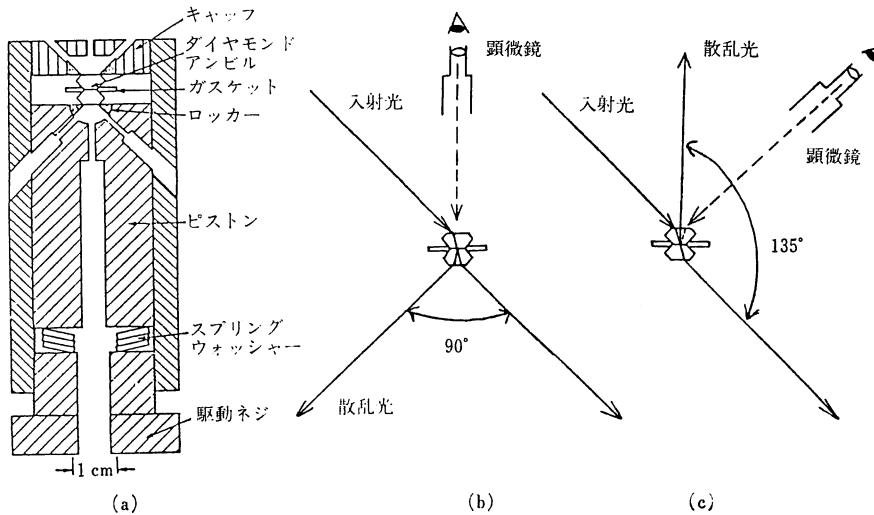


図4 (a)超高压ラマンおよびブリルアン散乱用DAC, (b)90°散乱配置, (c)135°散乱配置

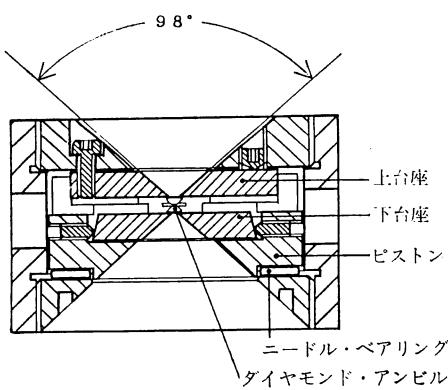


図5 超高压ブリルアン散乱用 DAC. X線回折による結晶軸方位の決定もその場でできる。

る。このセルで安定して 10 GPa までの圧力が発生できる。

3.2 ラマンおよびブリルアン散乱分光法

超高压ラマン散乱では、得られるスペクトルの周波数シフトは比較的大きい ($>10 \text{ cm}^{-1}$) ので、通常のダブルモノクロよりなるラマン分光計で十分満足なスペクトルが得られる¹³⁾。一方、ブリルアン周波数シフトは非常に小さい ($2 \text{ cm}^{-1} = 60 \text{ GHz}$ 以下)、ピエゾ・スキャンのファブリ・ペロー干渉計により分光する。とくに、DAC を用いた状態では、レイリー散乱成分が非常に強いので、図6のようにビームを 5 パス化して干渉計のコントラストを $C_6=10^{12} \sim 10^{13}$ [n パスのコントラストは $C_n=(C_1)^n$] 程度に上げることが必要条件となる^{7,10,14)}。

図6にこの分光計を含めた測定系の全体図が示されている。ピンホール P_1 は空間フィルターとコリメーターと

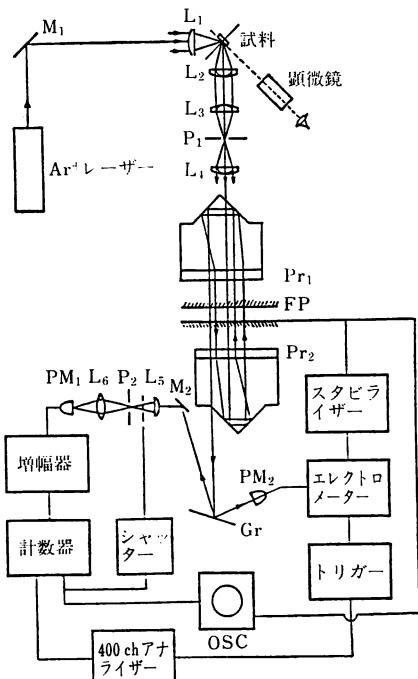


図6 超高压ブリルアン散乱測定総図。5パス・ファブリ・ペロー干渉計 (FP) を使用

して作用し、そのサイズ (40~100 μm) はガスケット内の試料の厚さや大きさに依存して選択される。また、レイリー散乱光が非常に強いので、その信号が設定値よりも大きくなると機械的にシャッターが動き、光電子増倍管を保護するようにしてある。

4. 超高压光散乱により得られる知見とその実験例

超高压光散乱により得られる各種の事項と現象を整理し、それらの実験例として、最も単純な物質である液体および固体水素のラマンおよびブリルアン散乱をとり上げ、それぞれの特徴を簡単に説明する。

4.1 超高压ラマン散乱

ラマンスペクトルより得られる各振動モード周波数、そのスペクトル幅と強度、等の圧力依存性より次の事項が判明する。

- (a) 原子間および分子間の結合力とその圧力依存性
- (b) 圧力-温度相図
- (c) 圧力誘起の相転移（秩序-無秩序、構造相転移、ポリマー化、分子の解離、金属化）
- (d) 圧力同調の振動モード間共鳴現象
- (e) グリュナイゼン定数

次に実験例として、液体および固体水素(H_2)と重水素(D_2)を紹介する。水素は室温、印加圧力5.7 GPaで液体-固体の相転移を示す。この変化の様子は、DACを用いた顕微鏡下の観察により目あたりにできる¹⁵⁾。液体水素と同様に固体水素も透明である。水素と重水素の超高压ラマン散乱が1.14 Mbar (=150 GPa)まで測定され、分子内のH-HおよびD-D伸縮振動モード周波数の圧力依存性が決定された^{16,17)}。図7は圧力に対する周波数の変化率を示したものである：水素では約0.36 Mbarで最大を示している。この圧力までの周波数の増加は、通常の分子性結晶でみられるように、圧縮によるH-H結合の強化であり、それ以上の圧力下での周波数のソフト化は、分子内のH-H結合が弱くな

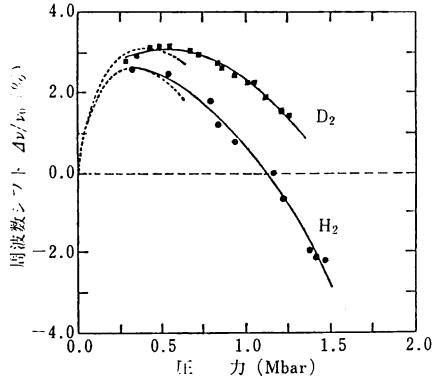


図7 固体水素と重水素のビブロン伸縮モード周波数(1気圧で H_2 : 4155 cm^{-1} , D_2 : 2987 cm^{-1})の圧力による変化率¹⁷⁾

ってくることを示している。さらに、1.14 Mbarでは、1気圧の状態と周波数が等しくなるまで減少していく。これは各分子自身の結合がこわれ、原子と原子の結合がどんどん強くなっていることを物語っている。すなわち、まだ分子自身の完全な解離には至っていないが、金属化に近づいていることは確かである。また、図7は重水素に比べて、水素の方が先に金属化する可能性も示している。ごく最近、同じカーネギー・グループは、77 Kで固体水素のラマン散乱を圧力200 GPaまで測定し¹⁸⁾、145 GPaで水素分子の回転的秩序化による相転移を発見した。

4.2 超高压ブリルアン散乱

ブリルアン周波数シフトの圧力および散乱配置依存性より、次の事項が評価できる。

- (a) 音速(v)の圧力依存性
- (b) $\rho v^2 = C_{ij}$ の関係式(ここで、 ρ は密度)より弾性定数の圧力依存性
- (c) 音速の圧力依存性と次の熱力学的関係式を用いて、密度の圧力依存性、すなわち状態方程式

$$\rho(P_B) - \rho(P_A) = \int_{P_A}^{P_B} (\gamma/v^2) dP \quad (1)$$

ここで、 γ は定圧比熱と定積比熱の比である。

- (d) 180° 散乱配置における周波数シフト($\Delta\nu_{180}$)と 90° 配置における周波数シフト($\Delta\nu_{90}$)の二つの測定より、次式を用いて屈折率(n)の圧力依存性

$$\Delta\nu_{180}/\Delta\nu_{90} = \sqrt{2} n \quad (2)$$

室温で液体および固体水素と重水素のDACによる超

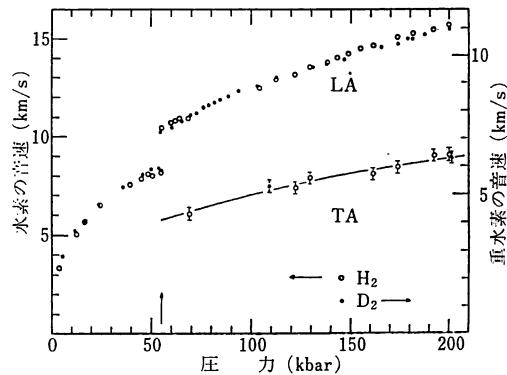


図8 室温での液体および固体水素と重水素の音速の圧力依存性。水素の音速の縦軸スケールは、重水素の $\sqrt{2}$ 倍にしてある。LA: 縦音響モード、TA: 横音響モード。縦方向矢印は57 kbar (=5.7 GPa)での液体-固体の相転移点を示す。

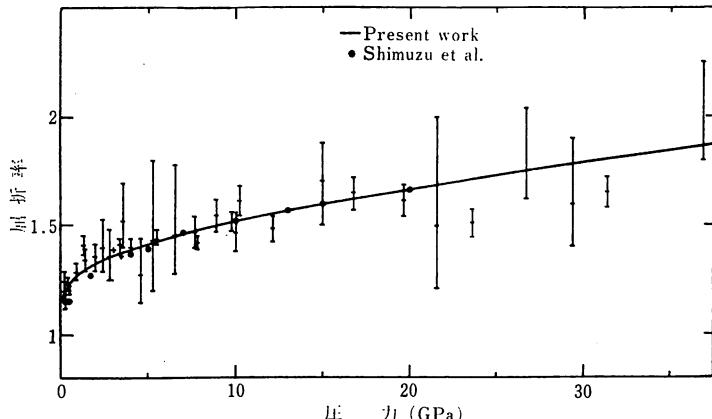


図 9 光干渉法による DAC 中水素の屈折率の圧力依存性²²⁾ 黒丸はブリルアン散乱法¹⁰⁾

高圧ブリルアン散乱が 200 kbar (=20 GPa) まで測定され、音速、屈折率、状態方程式 (EOS)、が決定された^{10,19,20)}。図 8 はブリルアン周波数シフトより得られた水素と重水素の音速の圧力依存性を示す。圧力の増大とともに音速は大きくなり、矢印で示した液体-固体の相転移点で不連続的に縦波 (LA) と横波 (TA) に分離し、さらにそれぞれ増大する。この音速の圧力依存性より、上の(1)式を用いて EOS が計算される。詳細は紙面の都合で割愛するが、この結果を含めた超高压固体水素の EOS に関する最近の進展を別誌²¹⁾に解説している。

次に、180° と 90° 散乱配置で測定された周波数シフトの比より、上の(2)式を用いて屈折率の圧力依存性が図 9 の黒丸のように決定された¹⁰⁾ (測定誤差は約 ±1.5 %²⁰⁾)。ごく最近、DAC 中の水素の屈折率が干渉法により求められ²²⁾、図 9 に示されているようにブリルアン散乱法との良い一致がみられた。

5. おわりに

超高压光散乱について、主として超高压力発生用 DAC とそれらを用いたラマンおよびブリルアン散乱測定方法に力点をおいて解説した。最近では、もう一つの実験条件である温度、すなわち (室温のみでなく) 高温もしくは低温下の同様の実験もできているが、これらについては次の機会にふれたい。

超高压光散乱実験は、少しばかり技術的なノウハウを要する点があるようだが、この小文が少しでもそれらを解消し、また新しくこれらの研究に興味をもつ人々があれば、この解説の目的は達成されたといえよう。

文 献

1) A. Jayaraman: "Diamond anvil cell and high-pres-

sure physical investigations," Rev. Mod. Phys., 55 (1983) 65-108.

- 2) 清水宏晏: “光散乱用ダイヤモンドアンビル超高压セル”, 分光研究, 35 (1986) 483-484.
- 3) K. A. Goettel, H. K. Mao and P. M. Bell: "Generation of static pressures above 2.5 megabars in a diamond-anvil cell," Rev. Sci. Instrum., 56 (1985) 1420-1427.
- 4) J. A. Xu, H. K. Mao and P. M. Bell: "High-pressure ruby and diamond fluorescence: Observations at 0.21 to 0.55 terapascal," Science, 232 (1986) 1404-1406.
- 5) 清水宏晏: “ダイヤモンドアンビルセルによるメガバル発生とその圧力評価法”, 応用物理, 55 (1986) 234-237.
- 6) R. J. Hemley and R. F. Porter: "Raman spectroscopy at ultrahigh pressures," Scripta Metall., 22 (1988) 139-144.
- 7) 清水宏晏: “超高压力下の固体のブリルアン散乱”, 応用物理, 52 (1983) 22-28.
- 8) J. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini: "An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell," Rev. Sci. Instrum., 44 (1973) 1-9.
- 9) H. Shimizu, W. A. Bassett and E. M. Brody: "Brillouin-scattering measurements of single-crystal forsterite to 40 kbar at room temperature," J. Appl. Phys., 53 (1982) 620-626.
- 10) H. Shimizu, E. M. Brody, H. K. Mao and P. M. Bell: "Brillouin measurements of solid n-H₂ and n-D₂ to 200 kbar at room temperature," Phys. Rev. Lett., 47 (1981) 128-131.
- 11) S. K. Sharma, H. K. Mao, P. M. Bell and J. A. Xu: "Measurement of stress in diamond anvils with micro-Raman spectroscopy," J. Raman Spectrosc., 16 (1985) 350-352.
- 12) S. Sasaki and H. Shimizu: (unpublished).
- 13) H. Shimizu: "Pressure-tuning resonance between the vibron and the libron in CH₂Br₂ and CD₂Br₂, molecular solids," Phys. Rev. B, 32 (1985) 4120-4125.
- 14) H. Shimizu, S. Sasaki and T. Ishidate: "Brillouin scattering of carbon disulfide at pressures up to 70 kbar," J. Chem. Phys., 86 (1987) 7189-7193.
- 15) H. K. Mao and P. M. Bell: "Observations of hydrogen at room temperature and high pressure," Science, 203 (1979) 1004-1006.
- 16) S. K. Sharma, H. K. Mao and P. M. Bell: "Raman

- measurements of hydrogen in the pressure range 0.2-630 kbar at room temperature," Phys. Rev. Lett., **44** (1980) 886-888.
- 17) H. K. Mao, P. M. Bell and R. J. Hemley: "Ultrahigh pressures: Optical observations and Raman measurements of hydrogen and deuterium to 1.47 Mbar," Phys. Rev. Lett., **55** (1985) 99-102.
- 18) R. J. Hemley and H. K. Mao: "Phase transition in solid molecular hydrogen at ultrahigh pressures," Phys. Rev. Lett., **61** (1988) 857-860.
- 19) H. Shimizu, T. Kumazawa, E. M. Brody, H. K. Mao and P. M. Bell: "Acoustic velocity measurements for various directions of solid n-D₂ at 136 kbar and 300 K by Brillouin scattering in a diamond anvil cell," Jpn. J. Appl. Phys., **22** (1983) 52-56.
- 20) 清水宏晏: "超高压下の水素と重水素", 月刊フィジクス, **4** (1983) 414-421.
- 21) 清水宏晏: "超高压固体水素の状態方程式", 日本物理学会誌, **44** (1989) (印刷中).
- 22) J. van Straaten and I. F. Silvera: "Equation of state of solid molecular H₂ and D₂ at 5 K," Phys. Rev. B, **37** (1988) 1989-2000.