

Application News

No. A573

光吸収分析

低温状態におけるスペクトル測定 - CoolSpeK の活用 -

物質が光を吸収したり発光したりする際は、電子状態の変化が伴っています。吸収は電子が基底状態から励起状態へ、発光はその逆で励起状態から基底状態へと変化します。各電子状態には振動のエネルギー準位があり、さらに各振動準位には回転のエネルギー準位が存在します。常温では物質はエネルギー的に電子基底状態内の幾つかの振動・回転準位に分布し、そこから励起状態へ遷移するためにブロードなスペクトルとなります。振動・回転準位の分布は周りの熱に影響され、物質を冷却すると高次の振動・回転準位への分布が抑えられるためにスペクトルがシャープになり、常温では観測できないようなピークが得られるようになります。

今回、ユニソク社製の CoolSpeK を利用し、紫外可視分光光度計および分光蛍光光度計で低温状態における液体の測定をしましたのでご紹介します。

K. Sobue

■ 低温状態におけるベンゼンの吸収

図 1 に紫外可視分光光度計 UV-2600 に CoolSpeK を取り付けた外観を示します。CoolSpeK は -182℃ ~ +100℃ まで制御することができ、室温 (20℃) 以下は液体窒素でフロー制御しています*1。

ベンゼン溶液 (溶媒: エタノール, 0.44 mg/ml) を、20℃ から -120℃ まで下げて測定した結果を図 2、3 に示します。なお、スペクトルは 280 nm の値で規格化しました。測定条件は表 1 に示します。

*1 測定には暗幕が必要な場合があります。

表 1 測定条件

装置	: UV-2600、CoolSpeK
測定波長領域	: 230-280 nm
スキャンスピード	: 中速
サンプリングピッチ	: 0.2 nm
スリット幅	: 0.5 nm

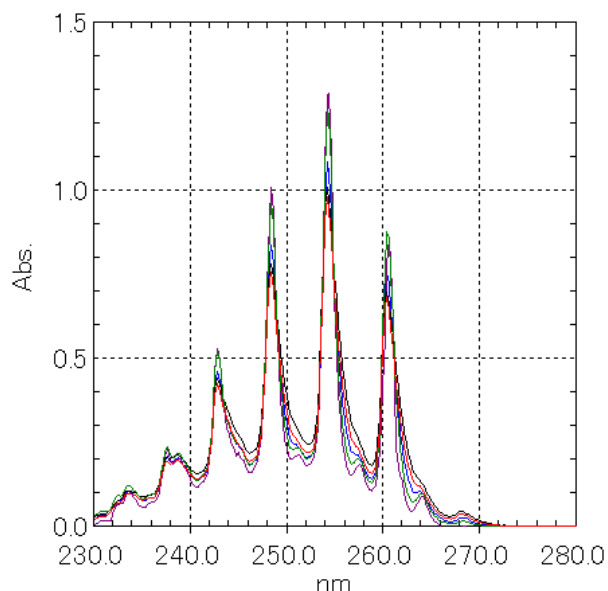


図 2 吸収スペクトル
黒: 20℃、赤: 0℃、青: -40℃、緑: -100℃、紫: -120℃



図 1 UV-2600 に CoolSpeK を取り付けた様子



図 3 図 2 の拡大

図2から20℃や0℃では、主に4つ(242 nm、248 nm、254 nm、260 nm)のピークが確認できます。温度を低下させることで各ピークがシャープになっていき、図3から-100℃や-120℃では264 nmや257 nmにもピークが観測できます。ベンゼンのエネルギー状態は室温では熱的な影響で電子基底状態の高次の振動・回転準位まで広く分布しているために、これらのピークは主なピークの裾に含まれていますが、低温状態にすることで高次の振動・回転準位の分布が少なくなり主なピークがシャープになると共に観測できるようになったと推測されます。

■低温状態におけるベンゾフェノンの発光

図4に分光蛍光光度計 RF-6000 に CoolSpeK を取り付けた外観を示します。CoolSpeK 下部の台座部分を選択することで、紫外可視分光光度計 UV シリーズだけでなく分光蛍光光度計 RF-6000 にもセットすることができます。

ベンゾフェノン溶液(溶媒: エタノール、 2×10^{-5} mol/L)を、20℃から-180℃まで下げて測定した結果を図5、6に示します。なお、測定条件は表2に示します。

ベンゾフェノン溶液は20℃~-100℃では発光が確認できませんが、-150℃程度から発光が確認できることがわかります。これは、室温状態では熱的なエネルギー失活過程が多く占めていたのに対し、低温状態にはその過程が少なりと共に発光過程が観測されたと推測できます。



図4 RF-6000にCoolSpeKを取り付けた様子

表2 測定条件

装置	: RF-6000、CoolSpeK カットフィルターIHU310
励起波長	: 265 nm
測定波長領域	: 350-600 nm
スキャンスピード	: 200 nm/min
データ間隔	: 1.0 nm
バンド幅	: Ex 5.0 nm、Em 5.0 nm
感度	: Low

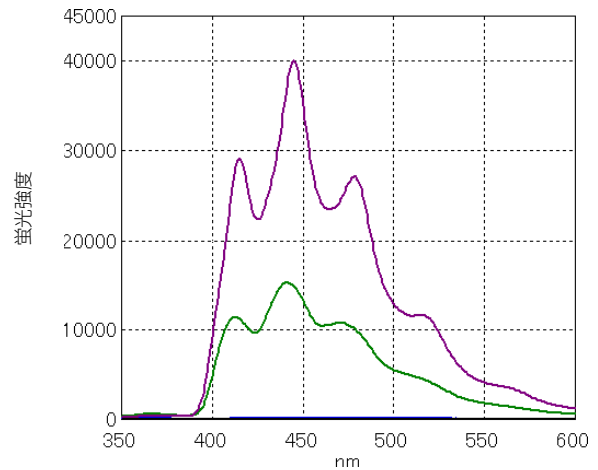


図5 ベンゾフェノン溶液の発光スペクトル
黒: 20℃、赤: -100℃、青: -150℃、緑: -160℃、紫: -180℃

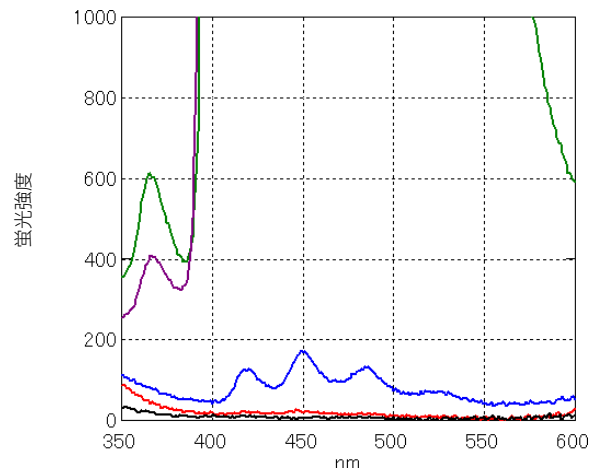


図6 図5の拡大

■まとめ

紫外可視分光光度計や分光蛍光光度計とCoolSpeKを用いることでベンゼン溶液とベンゾフェノン溶液の低温状態におけるスペクトルを測定することができました。

紫外可視分光光度計 UV-2600 によるベンゼンの吸収スペクトルでは、室温状態では吸収ピークの裾にあった信号が、低温状態にすることで区別して確認できました。

分光蛍光光度計 RF-6000 によるベンゾフェノン溶液の測定では、20℃~-100℃では観測できなかった発光スペクトルが、低温状態の-150℃付近から確認できることがわかりました。

参考文献

前田秀一 編著 最初に読む光化学の本(日刊工業新聞社)