

Application News

No. A561

光吸収分析

低温状態における発光測定 - 低温測定ユニットの活用 -

蛍光などの発光現象は励起状態から基底状態への遷移の際に起こります。そしてその発光効率 (η) は輻射遷移 (W_R) と非輻射遷移 (W_{NR}) の割合によって以下の式で表されています。

$$\eta = W_R / (W_R + W_{NR})$$

励起状態からの遷移は、周りの環境に大きく寄与され、発光現象では特に熱の影響が小さくありません。熱の影響が大きくなると非輻射遷移が増加し、その結果発光効率が減少するため得られる発光強度は低くなります。そこで液体窒素などを用いて試料を低温化した状態での測定が多く試されています。

今回、分光蛍光光度計 RF-6000 に低温測定ユニット*1を用いて液体窒素温度 (77 K) における液体/粉末を測定したのでご紹介します。

K. Sobue

■ 液体の低温測定

図 1 に低温測定ユニットの断面図を示します。低温測定ユニットは試料室にデューワー瓶をセットし、その中に液体窒素を充填します。そこに試料を入れたサンプルロッドをセットすることで、液体窒素温度 (77 K) 近くまで試料を冷却することができます。また、図 2 のように試料室前部に付属している観測用窓から試料の様子が観察できるように設計されており、目視により試料に励起光が照射しているか、あるいは試料が発光しているかを確認することができます。

ナフタレン溶液 (溶媒: エタノール) を 2 種類 (1.0×10^{-5} mol/L と 5.0×10^{-5} mol/L) の濃度で、室温 (300 K) と液体窒素温度 (77 K) で測定した結果を図 3、4 に示します。なお、測定条件は表 1 に示します。

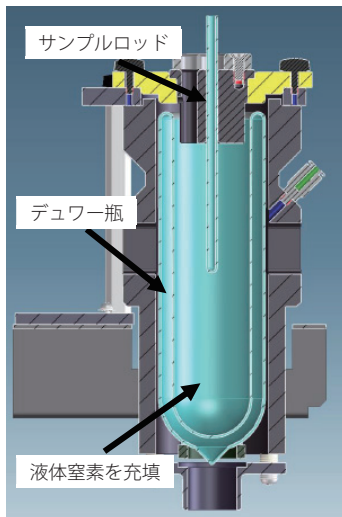


図 1 低温測定ユニットの断面図

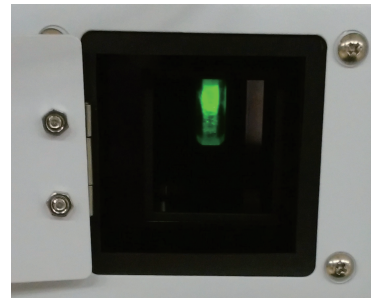


図 2 窓から覗いた試料室の様子 (励起光照射)

表 1 測定条件

装置	: RF-6000、低温測定ユニット
励起波長	: 275 nm
測定波長領域	: 290-530 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 3.0 nm、Em 5.0 nm
感度	: Low

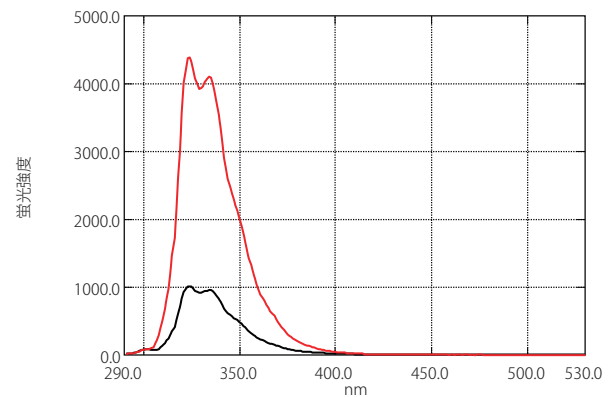


図 3 室温 (300 K) のスペクトル
黒: 1.0×10^{-5} mol/L、赤: 5.0×10^{-5} mol/L

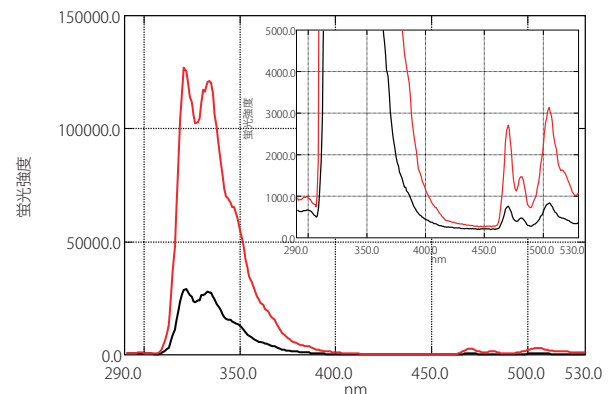


図 4 液体窒素温度 (77 K) のスペクトル
黒: 1.0×10^{-5} mol/L、赤: 5.0×10^{-5} mol/L

低温状態で測定すると、発光効率の増加により室温で観測されていた 325 nm と 335 nm 付近のピーク以外に、より長波長領域の 500 nm 付近に信号が観測されます。

また、図 5 に観測用窓から観察した励起光を照射している様子とシャッターを閉じて約 1 秒後の様子を示します。寿命の長い発光現象（りん光）も確認できます。

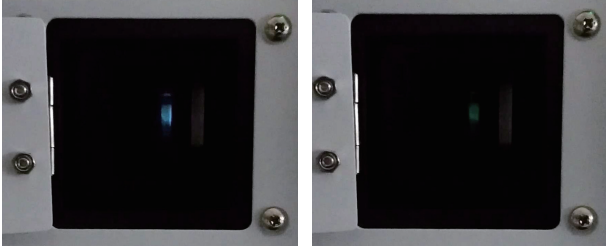


図 5 左：励起光照射中、右：シャッター閉じて約 1 秒後

■ 粉末の低温測定

図 6 に粉末や微量の液体を低温測定するためのサンプルロッドを示します。3 枚の亚克力板で構成され、厚さ 1 mm の空間に試料を充填します。図 6 の右側の突起部分が液体窒素素に浸かることで、試料が冷却され低温測定が可能となります。

ベンゾフェノン粉末を室温 (300 K) と液体窒素素温度 (77 K) で測定した結果を図 7 に示します。なお、測定条件は表 2 に示します。

低温状態では、室温状態よりシャープな信号が得られました。これは、室温状態では熱的なエネルギー失活過程があるのに対して、低温状態ではその過程が減少したことによるものと推定できます。

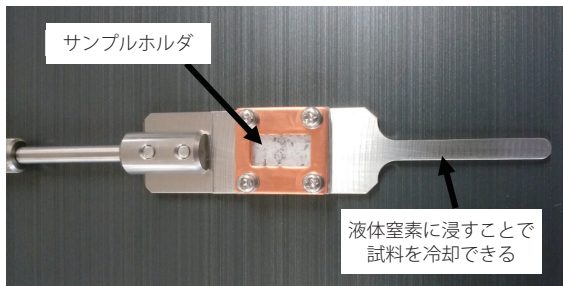


図 6 粉末や微量液体用サンプルロッド

表 2 測定条件

装置	: RF-6000、低温測定ユニット
励起波長	: 350 nm
測定波長領域	: 370-660 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 3.0 nm、Em 5.0 nm
感度	: Low

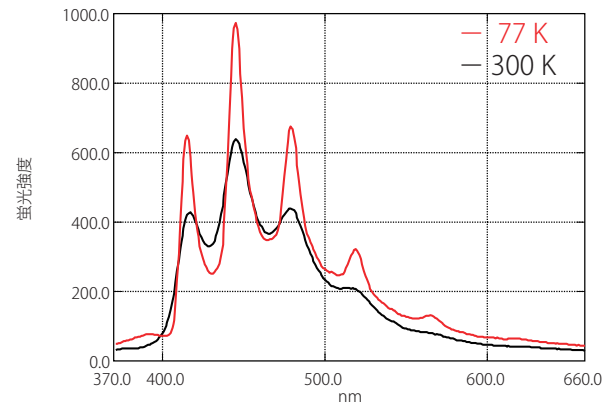


図 7 ベンゾフェノン粉末のスペクトル
黒：室温 (300 K)、赤：液体窒素素温度 (77 K)

■ まとめ

分光蛍光光度計 RF-6000 と低温測定ユニットを用いることで、液体や粉末の低温状態における発光特性を調べることができました。

ナフタレン溶液（溶媒：エタノール）では、低温状態で室温では観測できなかった発光が、スペクトルとして確認できると共に、低温測定ユニットの観測用窓からも目視で確認できました。また、ベンゾフェノン粉末の低温測定では、室温状態のスペクトルよりシャープな信号が得られました。

参考文献

蛍光体同学会編集：蛍光体ハンドブック（株式会社オーム社）

*1 本製品はセミカスタム品です。詳細は島津営業もしくは代理店にご相談ください。