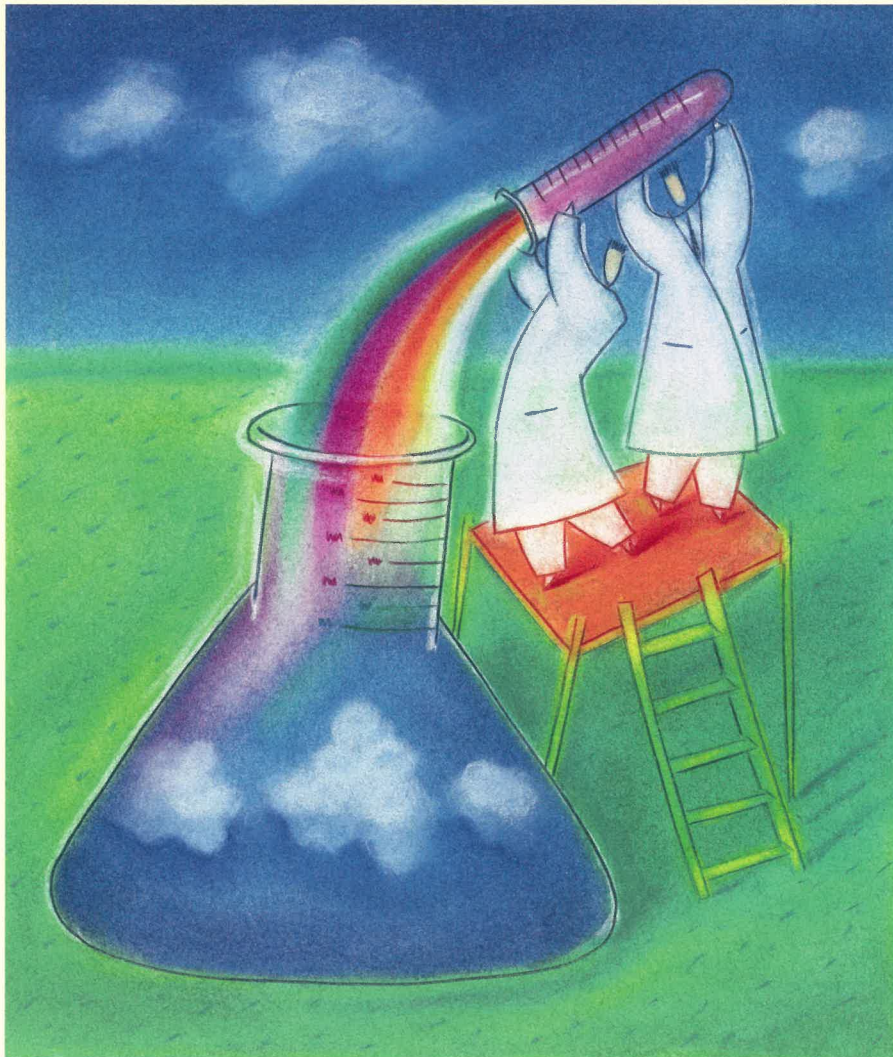


# UV TALK LETTER



Vol.1

2008.SPRING

## UV TALK LETTER 発刊にあたって

平素は弊社製品をご愛顧賜り、感謝申し上げます。

このたび、LC、FTIRに続き、UVの情報誌として、UV Talk Letterを発刊する運びとなりました。

分光光度計は、機器分析装置としては最も古くから用いられているもののひとつであり、測定法としての吸光光度法は比色法とも言われるように色を比較する方法から始まっています。文献によると機器分析となる前にすでに人間の目により測定物の色を比べて評価することがあったと考えられます。

吸光光度法では、試料の濃度と吸光度、光路長との関係であるランバート・ベールの法則（ブーゲ・ベールの法則）を基本法則としていますが、これらは18世紀中ごろから19世紀中ごろに確立されたものです。光源から発せられた光を試料に通過させ、その光を見ることに相当します。たとえば液体や薄いフィルムを明るいのにかざして見ることにあたります。一方私達が目にしているさまざまなものはこのような透過光だけではなく、物体から跳ね返った光（反射光）も見えています。こちらの基本法則は数種類の「反射」、「散乱」現象として説明されます。

装置を見ますと、比色計としては19世紀末から20世紀始めにいくつかのタイプが出されています。

現在の分光光度計に近い、光電分光光度計が使われ始めたのは1950年ごろで、その後間もなく国産品も作られるようになり、島津からは“QB-50形”をはじめさまざまな光電分光光度計が発売されました。

その後は、プリズム式から回折格子へと分光器が変わったり、今ではあまり使われなくなった言葉ですが、「マイコン制御」による機器が現れたり、また現在のようなスペクトルを出力できる、自記式（自動記録式）分光光度計が主流となり現在に至っています。

この冊子のタイトルにも用いております“UV”は今では紫外可視分光光度計をさす名称として用いられていますが、装置名として以前はスペクトルの“S”や“SP”などが、また石英製のプリズムを用いていたことから“Q”や、回折格子タイプには“G”が使われていました。資料によると弊社の分光光度計で最初に“UV”の名称をつけたのは1970年発売の“UV-200”です。

日本工業規格(JIS)をひもとくと、1964年11月に、他の分光分析法に先駆けて規格が制定されています。その後、数回の改正が行われ、標準物質の採用や、日進月歩の技術革新が図られている各種附属品、生物化学分野への定量応用例の追加が行われて来ました。対象試料は、定量分析を中心とした液体試料をはじめ、固体の物性研究、色彩測定や透過性や反射性に特長をもたせ高付加価値としたさまざまな光学部品などにも及んでいます。また波長領域も、半導体の物性を測ることを例に取ると、可視領域を超えて、近赤外線によるバンドギャップの評価や、半導体製造装置の照射レーザ短波長化に伴いこれまでの紫外線よりさらに波長の短い深紫外領域での特性をみる用途など、こちら大きく広がって来ています。分光光度計としての活用のほか、クロマトグラフィや自動測定機の検出器として利用されており、分析化学の根幹をなす技術、装置として広く行き渡っています。

このUV Talk Letterが、これからもますます活用される場を広げて行く分光分析の分野において、皆様にとって有益で、お役に立つ情報提供できるよう努力して参ります。皆様のお仕事の一助となりましたら幸いです。どうぞよろしくご愛読いただきますようお願いいたします。



# 光とは何か?

「光は波か?粒子か?」という問題は歴史的に様々に議論されてきました。ニュートンは「光は粒子である」と主張し、一方ホイヘンスは「光は波である」として理論を展開したことは有名です。現代物理では光は波であると同時に粒子としての性質も合わせ持っていることがわかっています。本稿では光の二面性と物質による光の吸収に関して解説します。

## 1. 光の二面性

### (1) 光の波動性

「光は波である」と一般に言われますが、光は水面に起る波のように媒質を必要としません。図1のように真空中を電場と磁場が垂直に絡まりあいながら進行していくものが光です。電場または磁場の波形の山から山の長さが波長となります。

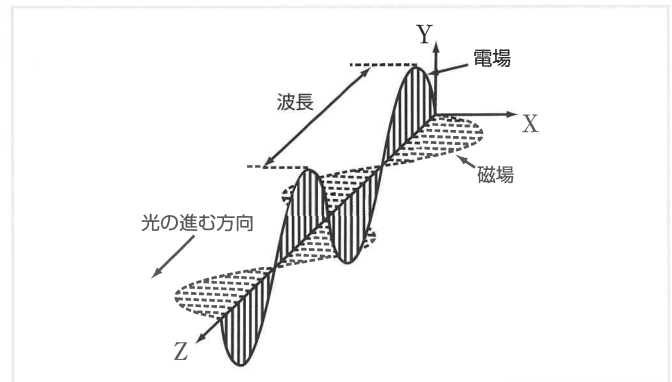


図1 光の電場と磁場の様子<sup>1)</sup>

光を扱うと、干渉や回折などの波特有の現象が表れます。光が干渉することを発見し、光が波であることを決定づけたヤングの実験は有名です。図2のように光源Lから出た単色光は単スリットを通過し、その後、二本のスリット $S_1$ 、 $S_2$ を通過します。後ろのスクリーン上には明暗の縞模様が観測されます。これはスリット $S_1$ 、 $S_2$ をそれぞれ位相の合った光源と考え、ここから波が伝わって後ろのスクリーン上で二つの波の位相が合うところで強め合い、合わないところで弱め合うと考えるとよく説明されます。紙面を水面、スリットを穴の開いたついたと考えると、左から右へ波を進行させると、類似の現象が起こることより、ヤングの実験は光が波の性質をもつことを直感的に示してくれます。ちなみに紫外可視分光光度計で使用されるグレーティング(回折格子)は、単色光を作り出すときに、光が回折し、干渉するという波特有の性質を利用しています。

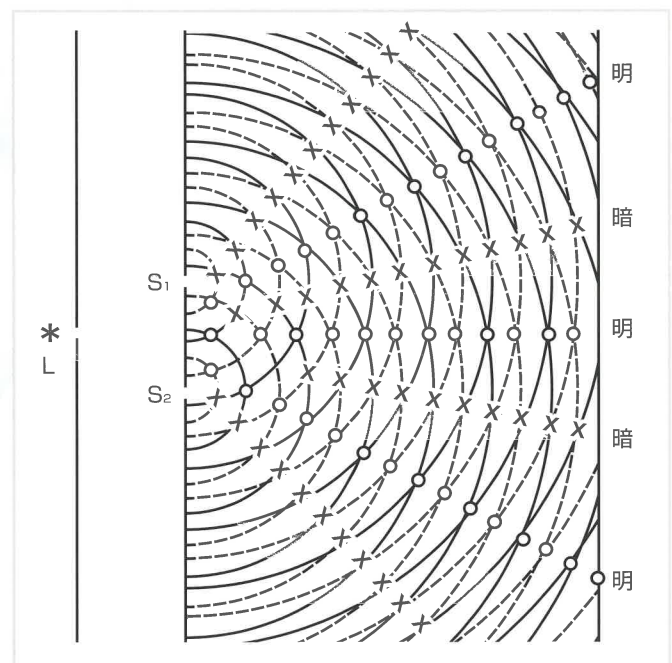


図2 ヤングの実験<sup>2)</sup>

光は電磁波の一種であり、電磁波は波長によって図3に示すように異なる呼び名が与えられています。光という一般的なには赤外線から紫外線までの電磁波を示しますが、可視光線だけを示す場合もあります。凡そ400nm~800nmの波長の光を可視光線と呼び、私たち人間が実際に見ることのできる光となっています。例えば470nmの光は青色、540nmの光は緑色、また650nmは赤色となります。人間が“見ることが出来る”電磁波ということで、私たちにとって特別に親しみのある光は可視光であると言えるでしょう。

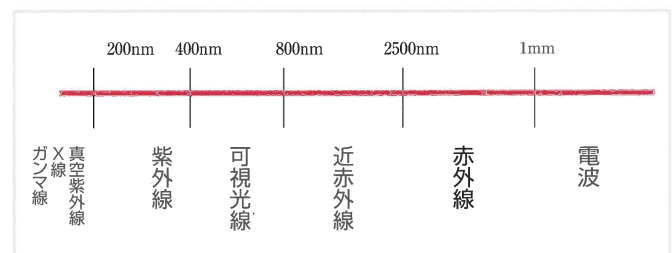


図3 波長による光の分類

## (2) 光の粒子性

次に、粒子としての側面を見てみましょう。光が粒子性をもつことを決定づけたものに19世紀後半から20世紀初頭に行われた光電効果の実験があります。波としての性質では説明がつかず、光を粒子としてとらえるとうまく実験結果が説明されます。粒子的な側面を強調する場合、光を“光子”と呼びます。

図4に光電効果の概念図を示します。光電効果とは、金属に光を当てたときに、金属の表面から電子が飛び出す現象です。飛び出した電子を光電子と呼びます。強い光を金属に当てても電子は飛び出さないのに、波長の短い光を当てると電子が飛び出します。また、当てる光の波長を短くすると、飛び出す電子の数は変わらず、電子のエネルギーが大きくなります。光を強くしていくと、飛び出す電子の数が増え、電子のエネルギーは変わりません。これらの現象は、光が波動であるとした場合には説明がつかず、光を粒子としてとらえ、この粒子が金属に当たって、電子がはじき出されると考えると説明することができます。コンプトン効果の実験など他の実験も加わって、光は粒子性をもつことが認められるようになりました。なお、紫外可視分光光度計の検出器として用いられる光電子増倍管は、光電効果を利用して光を検出しています。

以上、光は波と粒子の二面性をもつことを説明しました。相反する二つの性質をもつというのは、一見不思議なことですが、これが現代物理がとらえる光の姿です。

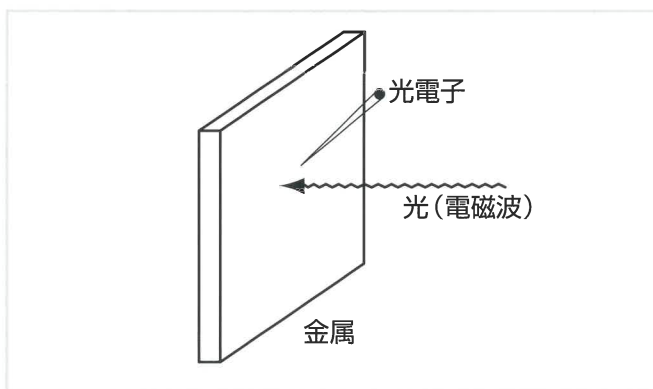


図4 光電効果の概念図<sup>3)</sup>

## 2. 物質による光の吸収

光を物質に照射することにより、その物質に関する様々な情報を取り出すことができます。紫外可視分光光度計では紫外線や可視光線を照射して、物質の電子の情報を得ることができ、さらにはその物質の量を測ることができます。

物質による光の吸収を考えます。これは量子力学と密接に関係しています。量子力学は、20世紀初頭に作られた理論で現代物理の支柱の一つとなっています。量子力学はニュートン力学と対比するとわかりやすく理解することができます。大雑把に表現すれば、ニュートン力学は大きな粒子の運動を扱い、量子力学は小さな粒子(原子、分子など)の運動を扱う理論です。ニュートン力学は粒子の運動を“連続的なもの”として扱いますが、量子力学では小さな粒子は“不連続な運動状態(エネルギー)をとる”ことを主張します。ニュートン力学全盛の当時においてこれは信じ難いものでしたが、徐々に証明されていきました。

原子中の電子に関する量子力学の方程式を解くと、図5のように電子のエネルギー状態がとびとびとなります。 $E_0$ を基底状態、 $E_1, E_2, \dots$ を励起状態と呼びます。電子が $E_0$ から $E_1$ のエネルギー状態へとび移るためには、 $(E_1 - E_0)$ のエネルギーをもつ光が電子にぶつかなければなりません。これが光の“吸収”という現象です。電子は固有のエネルギー準位をもっており、紫外線・可視光線は電子のエネルギー状態を変化させるエネルギーをもっています。

高いエネルギー状態 $E_1$ は不安定であるためすぐに基底状態 $E_0$ に戻ります。 $E_1$ から $E_0$ に戻る際に放出されるエネルギー $(E_1 - E_0)$ は熱に転化されます。もし熱に転化されない場合は光として放出されますが、光の放出現象は蛍光やりん光としてよく知られています。

分光分析における定量測定の関連で述べますと、溶液中に目的分子がたくさんあれば吸収が大きくなりますし、少なれば吸収は小さくなります。吸収の大小で物質の量すなわち濃度を測ることが定量測定の基本的な考え方となります。

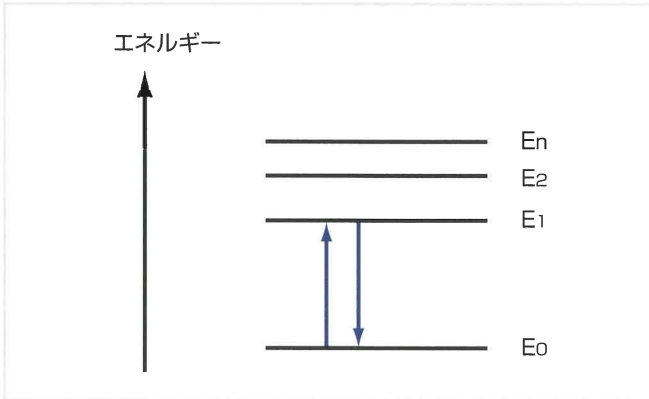


図5 エネルギー準位

横軸を波長、縦軸を吸収の大きさとしてグラフ化したものを吸収スペクトルと呼びます。吸収の大きさは、吸光度 (Abs) という単位で表されます。図6は島津紫外可視分光光度計UV-2550 (図7) で測定した $\beta$ -カロチン溶液の吸収スペクトルです。 $\beta$ -カロチンは人参の色を決定する主要素となっています。図6に示すように400nm~500nmの青・紫の光を主に吸収しています。可視光の中で残った緑・赤の光の混合色光が人間の目に届くために $\beta$ -カロチンを多く含む人参は黄・赤色に見えることとなります。

### 3.さいごに

今回は光の性質と吸収という紫外可視分光光度計の基礎となる部分を解説しました。分光分析という観点から見ると紫外可視分光光度計以外にも赤外分光光度計、原子吸光光度計、ラマン分光光度計、蛍光分光光度計など多種多様な分光計測機器があり、それぞれ特徴ある分析を行います。これらを使い分けることで試料の様々な情報を異なった側面から取り出ししていくことができます。次回からは紫外可視分光光度計の構造に関して解説していきます。

- 1) 木骨寛治: 光をはかる、10章 (照明学会編、日本理工出版会、1993年) p.172
- 2) 原島鮮: 初等量子力学 (裳華房、1987年) p.3
- 3) 阿部龍蔵: 量子力学入門 (岩波書店、1987年) p.31

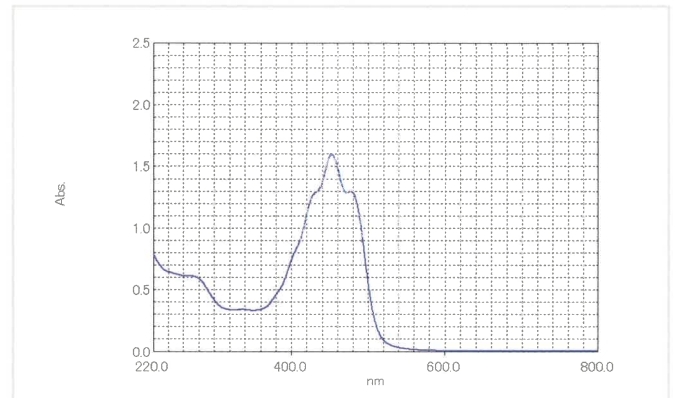


図6  $\beta$ -カロチンの吸収スペクトル



図7 島津紫外可視分光光度計UV-2550

## 膜厚測定

分光光度計を用いると単層の膜の厚さを容易に測定することができます。ただし、測定可能な膜厚の範囲は0.3μm～60μm程度で、膜物質の屈折率が必要となります。

反射測定での原理を説明します。膜に光がある角度で入射すると、図1に示すように膜の表面からの反射光Aと裏面からの反射光Bが干渉して図2に示すような波打った干渉スペクトルが生じます。ある波長範囲内における干渉スペクトルのピーク（山または谷）の数を数えることで(1)式から膜厚が算出できます。

$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \times \frac{1}{\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right)} \quad (1)$$

ここでdは膜の厚さ、Δmは計算波長範囲の間の山の数、nは屈折率、θは試料への入射角、λ<sub>1</sub>とλ<sub>2</sub>は計算波長範囲の始点と終点の波長です。

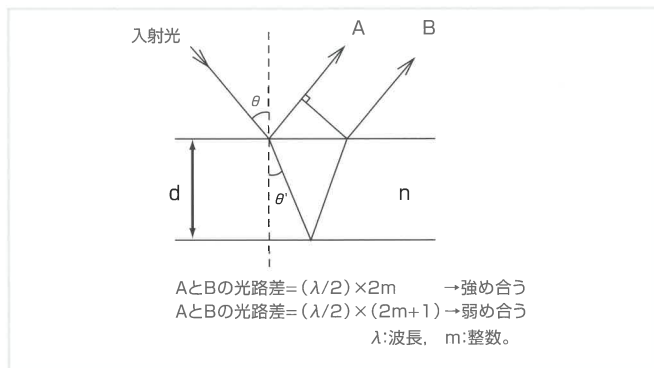


図1 干渉の原理

オプションとして販売されている膜厚測定ソフトウェアを使用すると、計算波長範囲と屈折率を設定するだけで、図2のように簡単に膜厚を算出することができます。図2の「ピークSD」値は膜厚計算の確からしさ示す指標となるので、「ピークSD」値を目安に計算範囲を決めます。

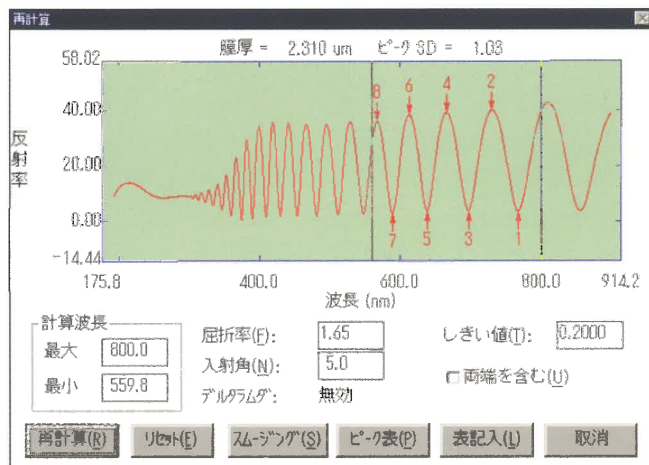


図2 島津膜厚ソフトウェアの再計算画面

図3、図4に示すように、膜厚が薄いものほど波形の周期が長く、厚いものほど短くなります。

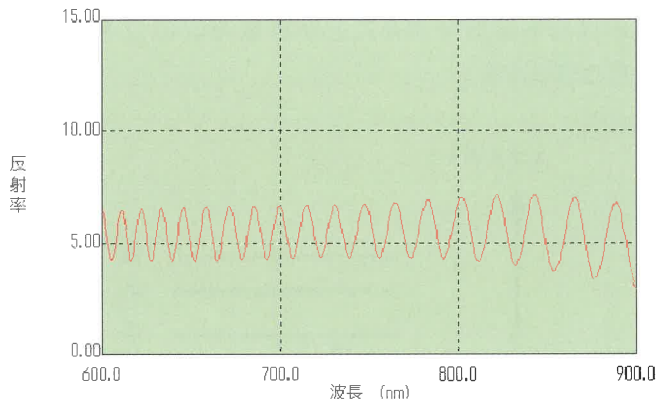


図3 膜厚10μm (ポリ塩化ビニリデン膜)

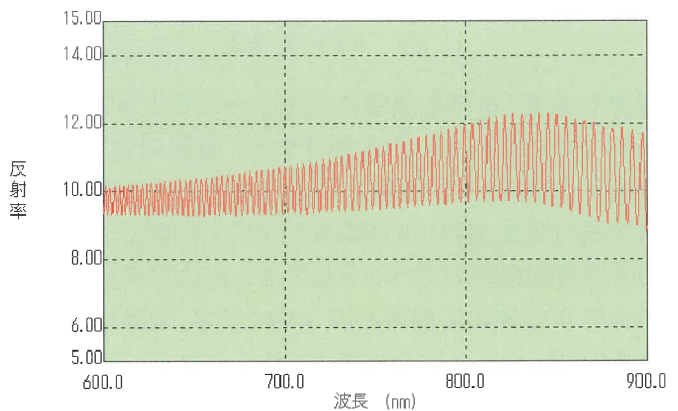


図4 膜厚46μm (ポリカーボネート膜)

ウエハ上の膜など基板が不透明なサンプルの場合は、反射測定により膜厚を測定します。また透明基板上の膜や膜単体を測定する場合は、透過測定でも膜厚が測定できます。

膜厚測定では、膜の表面がきれいな鏡面状態である必要があります。表面がざらついているサンプルでは測定できませんので、ご注意ください。

詳細は島津アプリケーションニュースNo.A292をご参照下さい。



Q

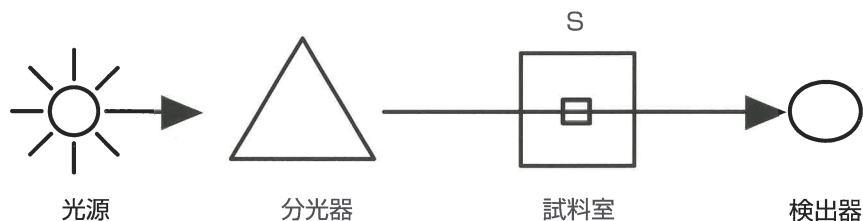
シングルビームの分光光度計と  
ダブルビームの分光光度計とでは  
何が違うのでしょうか？

A

分光光度計の試料室中の光束が1本の場合をシングルビーム、2本の場合をダブルビームと言います。図に示すように、シングルビーム装置は分光器から出た単色光をそのまま検出器へ入射させるのに対し（サンプル光のみ）、ダブルビーム装置は分光器から出た光をサンプル光とリファレンス光に分割し、検出器へ入射させます。シングルビーム方式を採用した装置は、構成が簡単になり、安価な製品となります。

分光光度計の光源強度や検出器の感度には経時的な変動があります。サンプル光だけを検出する場合、ベースライン測定時とサンプル測定時の間で、光源強度や検出器の感度が変動すると、測定値に誤差が生じます。リファレンス光はこの変動を常時モニターして変動の影響を補正する役割を果たしています。このためダブルビームの装置では光源強度や検出器の感度が変動しても安定して測定できることとなります。一方、シングルビームの装置の場合は、光源強度や検出器感度の変動の影響を直接受けることとなります。シングルビームの装置では電源をONしてから光源や検出器が安定するまで待つ、頻繁にベースライン補正やオートゼロ補正を実行するなどして、変動の影響を抑える必要があります。

### シングルビーム分光光度計



### ダブルビーム分光光度計

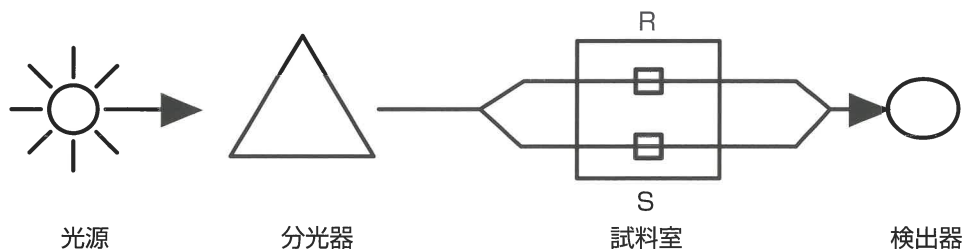
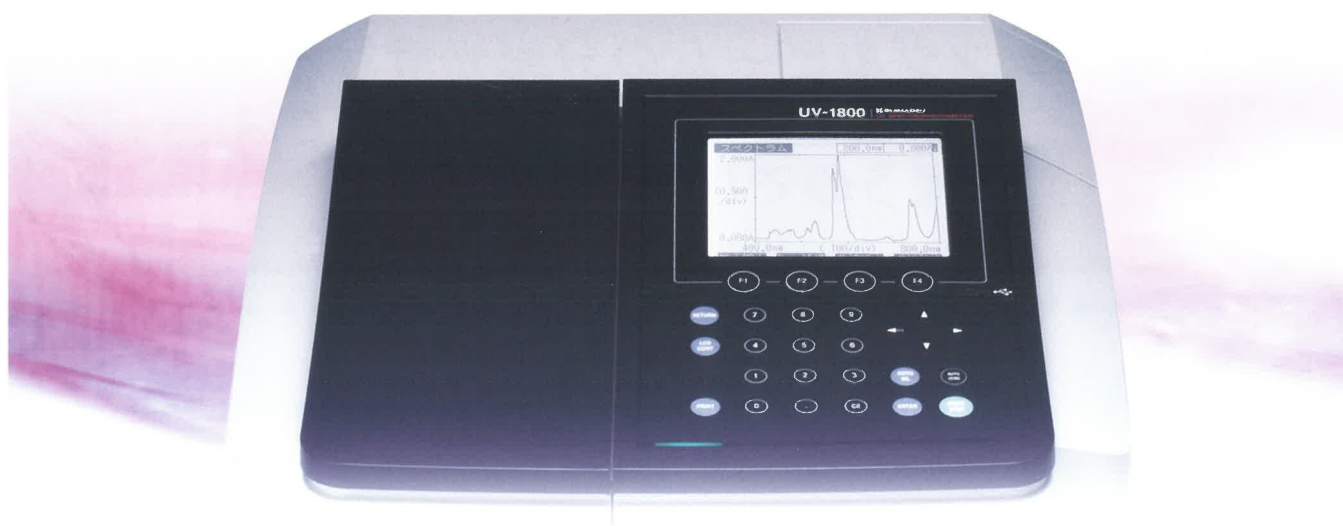


図 シングルビームとダブルビームの概念図

# NEW PRODUCTS



## 高分解

クラス最高レベルの分解1nm※

## 省スペース

小さな設置面積:W450×D490mm

## 操作性向上

USB端子を標準装備

## 島津紫外可視分光光度計

# UV-1800

## UV-VIS SPECTROPHOTOMETER

流線的なフォルムに包まれたコンパクトなダブルビーム紫外可視分光光度計です。分光器に本格的マウンティングであるツェルニー・ターナーマウントを採用し、クラス最高レベルの分解、明るい光学系、コンパクト化を実現しました。スタンドアロン機としても、PC制御機としても使用可能です。さらに、本体はUSB対応となっており、汎用性の高いUSBメモリに測定データを保存してパーソナルコンピュータでのデータ解析や印刷も可能となります。



※ 2008年3月現在の当社調べ

# UV

TALK LETTER

Vol.1

- 発行日 ● 2008年4月1日
- 編集・発行 ● 株式会社島津製作所 分析計測事業部 応用技術部
- 連絡先 ● 分析計測事業部 事業企画部 “Shim-Solutions Club” 事務局  
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1  
E-mail: [analytic@group.shimadzu.co.jp](mailto:analytic@group.shimadzu.co.jp)