

安定な LED 光源を利用した微弱吸収スペクトルの測定法

* 池 山 剛 • ** 志 賀 千 紘 • ** 山 形 瑞 季

Observation method of weak absorption spectrum using a stable LED as a light source

IKEYAMA Takeshi SHIGA Chihiro and YAMAGATA Mizuki

Abstract

By using a stable LED as a light source and a polychromator equipped with a linear image sensor, a weak absorption spectrum observation method in the visible region is proposed. This method is applied to the weak absorption spectra of pure water and benzene. The observed spectra coincide well with those in literatures over a range of absorbance down to 2×10^{-3} .

Key words : weak absorption spectrum (微弱吸収スペクトル)

standard LED (標準発光ダイオード)

polychromator (ポリクロメーター)

pure water (純水)

benzene (ベンゼン)

vibrational overtone (振動の倍音)

1. はじめに

可視光の吸収スペクトルは、日常目にする物質の色の原因であり、吸光度は物質を透過する前と後の光の強度の比に基づいて表される理解し易い量の一つである。しかし、吸収が微弱な場合には、その測定は光の強度のわずかな減少を検出することが求められ、必ずしも容易ではない。

例えば、無色に見える水が、なぜ水色という言葉の表すような色につながるのかを示そうとすると、水は可視光の領域に微弱な吸収をもつことを示さねばならない。水については既に750 nm 付近 (赤色) に微弱な吸収があることが示されており、光路が非常に長い場合には、その補色である青色に見え、海の色 of 青の原因となることが報告されている¹⁾。

単純に光路長を長くすることによって、ある程度弱い吸収を測ることはできる。ベンゼンについて Ellis は、90年前に6.5 m のセルを用いて写真法により吸収を測定し²⁾、C-H 伸縮振動の振動量子数 $v=0$ から $v=8$ までの倍音への遷移の振動数を報告している。この場合には光路長を長くすることによって吸収強度を大きくし、微弱ではなくなった吸収を測定していることになる。

一方、微弱な吸収を直接測ろうとする提案もなされている。波長ごとに溶液と溶媒を通過する光の強度を交互に光子計数法により計測し吸収強度を求める方法^{1,3)}、光熱分光法、また、過渡回折格子法⁴⁾ などである。しかし、残念ながら、これらは光子計数法やレーザーの使用などを必要とし、容易な方法とはいえない。

本研究では、単純なシングルビーム方式を用い、安

* 宮城教育大学教育学部理科教育講座

** 宮城教育大学教育学部初等教育教員養成課程理科コース

定な光源と、リニアイメージセンサーを用いた多波長同時測光のコンパクトなポリクロメーターを利用した微弱吸収スペクトルの測定方法を提案する。

本研究では、この方法を微弱な吸収が既に報告されている2種類の液体、前述の水と液体ベンゼンの可視部吸収(いずれも振動の高次の倍音への吸収との帰属が既に報告されている)に適用し、文献値と比較することにより、この方法の妥当性を検討する。

2. 実験

シングルビーム方式では光源や検出器の揺らぎや変動が直接測定誤差につながるため、これらを安定なものとする必要がある。

発光ダイオード(LED)は比較的発光強度が安定した光源である。しかし、定電圧電源を用いても点灯後の時間経過とともにLEDの温度が上昇することにより、発光強度が変化する。そこで、LEDに温度計測用の白金抵抗素子を内蔵し、その示す温度に応じて温度を制御するためのペルチェ素子を組み込んだ「標準LED」が市販されている。本研究では、電球色標準LED(日亜化学工業、NLSL06S01A)を光源として使い、温度コントローラー(セルシステム社、TD-1000A)を内蔵ペルチェ素子による温度制御に使用した。これによりLEDの温度変動は $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$ (カタログデータ)に抑えることができる。

また、試料を透過した光強度の測定の際、モノクロメーターの波長を掃引して各波長の強度を順次測定すると、光源強度が時間で変動した場合、透過光強度が波長に対して変化しているのと区別できない。これを避けるために、波長掃引を行わず全波長領域を同時に測定するポリクロメーター(浜松ホトニクス C10082CAH)を使用した。なお、今回用いたポリクロメーターの光強度測定のA/D変換の精度は16bitである。

ベンゼン(ナカライテスク)は、スペクトル用試薬を精製せずにそのまま用いた。

液体試料は、光路長10 cmの石英セルに入れ、シングルビーム方式で室温 25°C において透過光のスペクトル測定を行った。また、セルを用いず空気を対照として、吸収スペクトルを得た。

3. 結果と考察

この装置により測定された蒸留水および液体ベンゼンの吸収スペクトルをそれぞれFig.1、Fig.2に示す。(なお、ここで縦軸は、参照が空気であるため、正確なベースラインは決定できず、適当な量上下にシフトさせて示している。)

Fig.1では、750 nm付近に吸光度0.1程度の吸収(10 cmセル使用)がみられる。これは、この波長領域のTsubomuraらの報告¹⁾とよく一致している。

また、Fig.2では、図中*を付した3つのピークがみられる。その極大波長と吸光度(ベースラインとの吸光度の差)は、長波長側から順に714 nm (5×10^{-2})、608 nm (9×10^{-3})、530 nm (2×10^{-3})である。なお、ベースラインが短波長側で上昇しているのは、参照をセル等を用いない空気としたために、セル表面の反射、あるいは試料液体による散乱が短波長側で増加することによるものと考えられる。測定されたピークは、Yamamotoら³⁾が光子計数法により報告している714.2 nm、607.0 nm、531.8 nmとほぼ一致している。彼らはこの吸収をそれぞれ基底状態のC-H伸縮振動の振動量子数 $\nu=0$ から5、6、7への遷移に帰属している。この結果から、少なくとも吸光度 2×10^{-3} 程度までは、既報と一致した結果が得られることが示されたといえる。すなわち、本研究の提案する比較的単純な装置により、吸光度差 2×10^{-3} 程度の吸収ピークの測定が可能であることが示された。

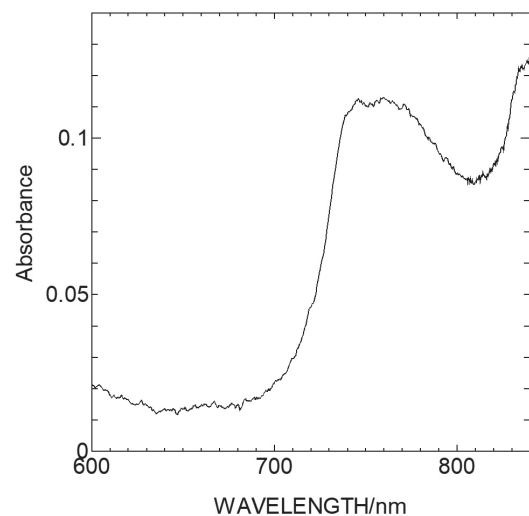


Fig. 1 Absorption spectrum of pure water in 10 cm cell at 298 K.

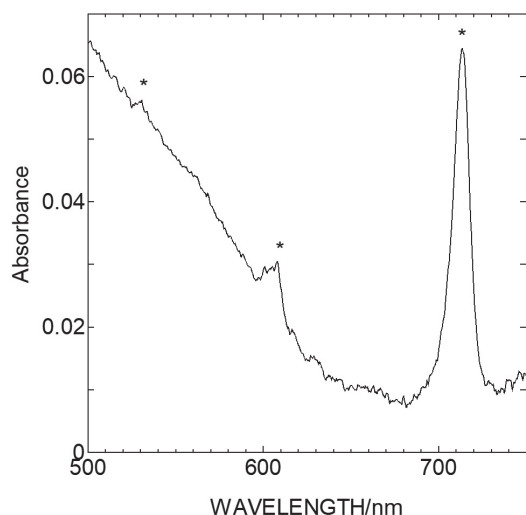


Fig. 2 Absorption spectrum of liquid benzene in 10 cm cell at 298 K.

なお、通常の分光光度計による禁制遷移の測定として、例えばジアセチルの一重項 - 三重項遷移について吸光度差0.04程度との報告がなされている⁵⁾ことを考えると、今回のロックイン検出も行わないシングルビームの装置は、これより一桁小さな吸光度差のピークを測定できることになる。今後、ジアセチルのような $n \pi^*$ 状態を持たず、更に吸収強度の小さい $\pi \pi^*$ 状態の一重項 - 三重項遷移への適用を行う予定である。

4. 引用文献

1. H. Tsubomura, N. Yamamoto, N. Matsuo and Y. Okada, *Proc. Japan Acad.* **56B**, 403 (1980) .
2. J. W. Ellis, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 888 (1929) .
3. N. Yamamoto, N. Matsuo and H. Tsubomura, *Chem. Phys. Lett.* **71**, 463 (1980) .
4. 日本化学会編、“実験化学講座(第5版) 9 物質の構造 I 分光 上”、丸善(2005)、p. 588.
5. L. S. Forster, *J. Chem. Phys.* **26**, 1761 (1957) .

(令和元年 9 月 27 日 受理)

