

様々な雰囲気下での実験を可能とする高感度 蛍光分光システムの試作と塩化ユウロピウム 析出結晶からの蛍光分析への応用

吉留 俊史* 吉田 圭佑* 徳永 容一** 肥後 盛秀*

Development of Photo-Luminescence-Measurement System Applicable to
Experiments under Various Circumstances and Its Application to
EuCl₃ Luminescence Analysis

Toshifumi YOSHIDOME*, Keisuke YOSHIDA*, Yoichi TOKUNAGA** and Morihide HIGO*

Photo-luminescence measurement system, which can be applicable to experiments under various circumstances such as in vacuum and around gases, was developed. It was enough high in both sensitivity and S/N to be applied to measurements of slight photo-luminescence from crystallized EuCl₃. The photo-luminescence from crystallized EuCl₃ became weak on evaporation of thin metal films. Methanol and water around EuCl₃ affected the EuCl₃ photo-luminescence.

Keywords: Photoluminescence, Europium chloride, measurement system, metal film, upconversion, fluoride glass, photocatalyst, enhancement

1. 緒言

光触媒として代表的な TiO₂ の活性化には 400 nm 以下の紫外光が必要である。しかし、太陽光や蛍光灯では紫外光が少ないため、光触媒反応の効率が低い。ところで、太陽光や蛍光灯には約 550 nm を最大とする可視光が多く含まれている。一方、ガラスマトリクス中にドーパした希土類イオンは、入射光よりも短波長の光を出射する(アップコンバージョン; UPC)ので¹⁾、これを利用すれば可視光から紫外光が容易に得られ、太陽光や蛍光灯での光触媒反応の効率の向上が期待される。我々は UPC 光を利用して光触媒反応が起こることを実証した²⁾。光触媒反

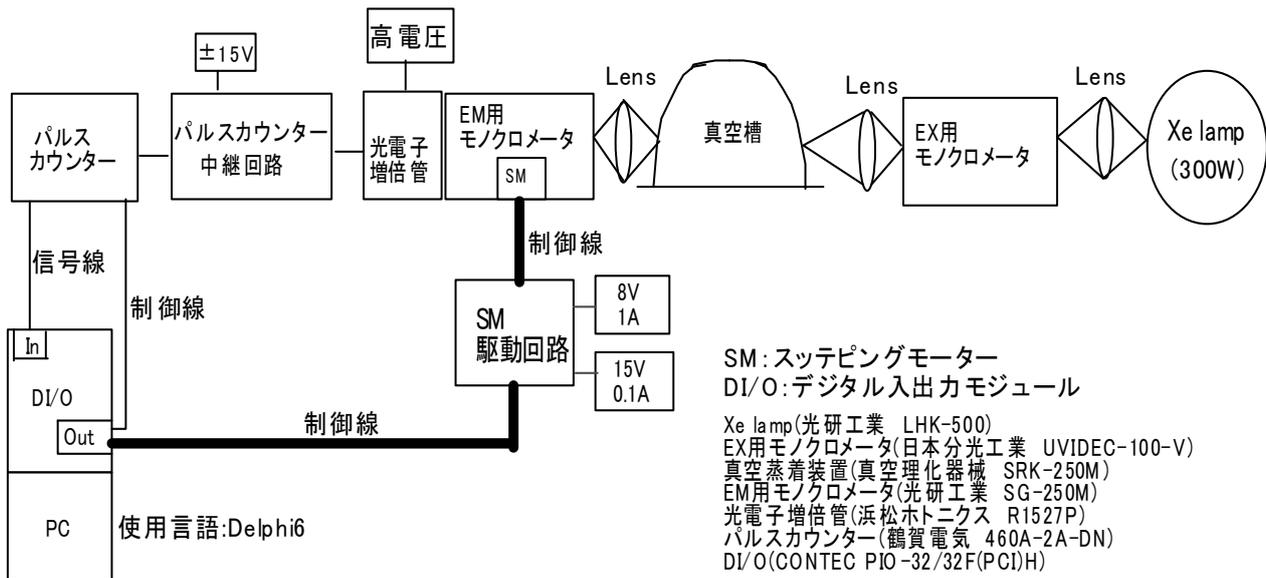
応の効率をさらに上げるために、金属微粒子の表面プラズマ現象³⁾⁻⁵⁾を利用する UPC 光の増強を試みている。現在 UPC 光の増強には成功しておらず、その報告例もない。そこでその基礎となる蛍光の増強現象について、その機構的・手法的研究を進めている。UPC 光を出射する希土類元素であり、かつ結晶状態でも蛍光性を示す EuCl₃ を用いて、金属微粒子の発光への影響を調べた結果、Au、Cu では消光するが Ag ではピーク強度比の変化とともに若干の増強が見られた²⁾。しかしこれらの結果は、湿度 35%以下という条件で観測されたもので、雰囲気の大きな影響が指摘された。

そこで今回、雰囲気を自由に制御できる真空槽中で、希土類元素からの発光への金属微粒子の影響を調べるため、高感度な蛍光分光システムの設計、試作を行なった。それを真空中での EuCl₃ 結晶からの発光の研究へ応用した。

2007 年 8 月 20 日受理

* 応用化学工学科

**博士前期課程応用化学工学専攻



図一 高感度分光システムの概要図

2. 装置の試作

2.1 装置の設計と構成

システムを試作するにあたって、まず、その満たすべき要件は、

- ・真空槽内の試料を測定できること
 - ・試料に触れることなく、諸操作と測定が連続的にできること、
- の2点である。

また、満たすべき性能は、

- ・EuCl₃の蛍光は微弱なため高感度、かつ高 S/N であること

である。これらの要件、性能を考慮してシステムを設計、試作した。

真空槽、光学系、そして計測器に工夫を行った。まず、試料を真空槽内に固定したまま真空槽中での連続操作・測定を可能としたい。これを簡単に実現するため、ガラス製真空槽を採用した。これによってどの方向からも光の入出射が可能となり、真空槽中での連続操作・測定が容易になった。また、レンズ系のF値を小さくすることで高感度化を、さらに、光子計数法を採用することで、高S/N化を計った。

システムの概要を図一1に示す。光源には、高輝度の点光源で、連続スペクトルを持つXeランプ

(300 W) を使用した。Xe ランプからの連続光を励起(EX)用モノクロメータで分光し、真空槽内に設置した試料に照射する。出射した蛍光を蛍光(EM)用モノクロメータで分光し、光電子増倍管で検出し、パルスカウンター中継回路を介してパルスカウンターで計数する。パルスカウンターからのデジタル信号をデジタル入出力モジュール(DI/O)を介してPCに取り込み処理する。また、EM用モノクロメータを駆動するステッピングモーター(SM)を、PCとSM駆動回路により制御する。

制御用のソフトウェアは、市販の装置と同等の操作性を目指して、Delphi6を用いて開発した。

以下の節に試作した装置システムのうち、特に重要なものについて述べる。

2.2 光学系

図一2にシステムの光学系を示す。EX用分光器から出射された光をレンズL₁(f 60 mm)で平行光にして、L₂(f 200 mm)で真空槽内の試料に集光する。出射した蛍光をL₃(f 50 mm)で平行光にして、L₄(f 150 mm)でEM用分光器に集光する。L₁、L₃の焦点距離を短くするとともにその径を大きく(Φ=50 mm)して集光効率を上げ、高感度にした。

2.3 パルスカウンター中継回路

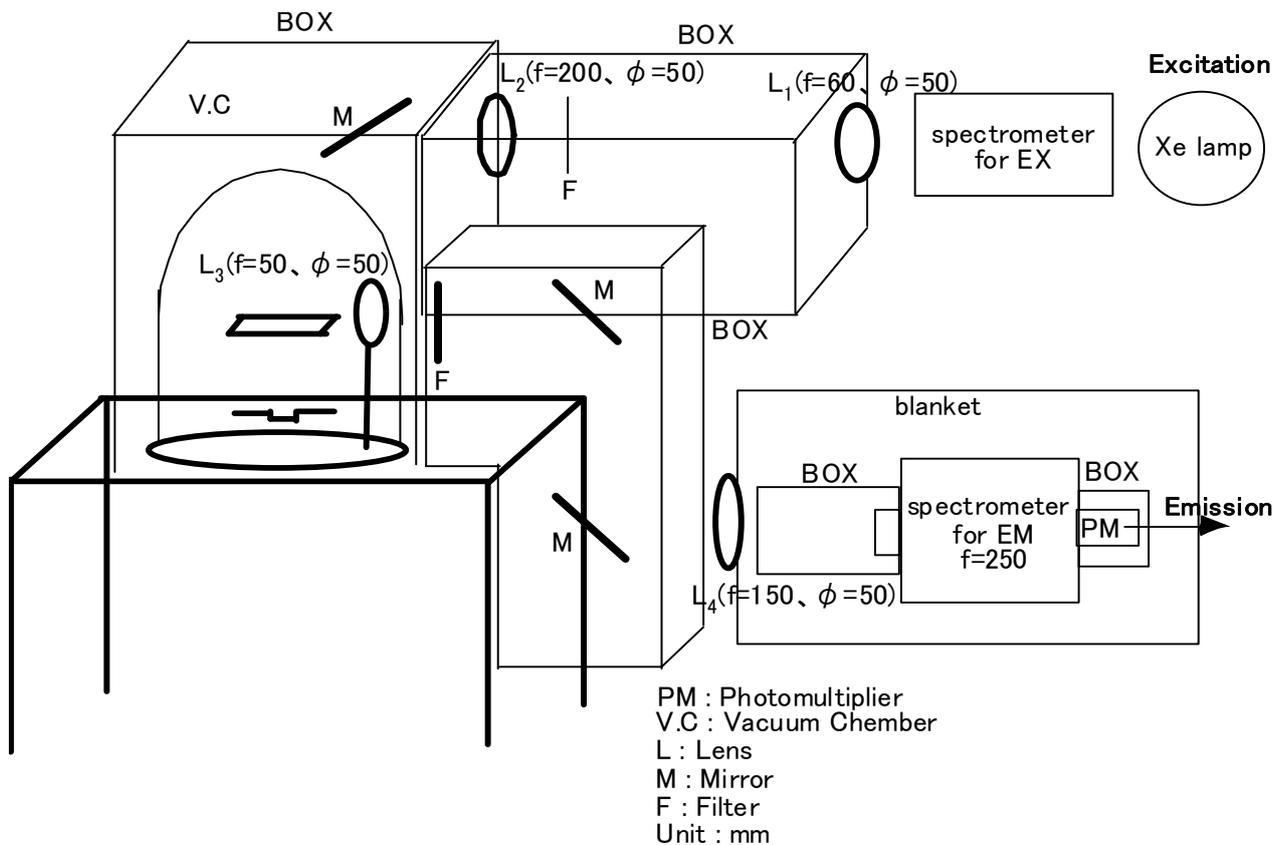


図-2 光学系

パルスカウンターは、蛍光が微弱であることから、低計数率のもので十分であり、パルスカウンター（鶴賀電気 460A-2A-DN）を採用した。しかし、光電子増倍管（PM）からの信号のパルス幅は $15 \mu\text{s}$ と小さいので、 $200 \mu\text{s}$ 以上のパルス幅を必要とする鶴賀電気 460A-2A-DN では認識することができなかった。そこで、パルス幅を制御できるパルスカウンター中継回路（図-3）を試作した。これは、非反転増幅回路、単安定マルチバイブレータ、および反転増幅回路から構成される⁶⁾。

単安定マルチバイブレータは、外部からの入力パルス毎にパルスを1発出力する回路であり、抵抗やコンデンサの値を変えることにより入力パルスのパルス幅を制御することができる。パルス幅の制御には R_1 、 R_2 、 C の値を変える。今回 R_2 に $50\text{k}\Omega$ の可変抵抗を用いてパルス幅の制御を可能にした。図-4 に可変抵抗が最小 (0Ω) の時と最大の時 ($50 \text{k}\Omega$) の単安定マルチバイブレータ通過後の信号を示す。

波形はいずれも $+15\text{V}$ から -15V への負論理の方形波であった。 R_2 が最小 (0Ω) の時はパルス幅約 $300 \mu\text{s}$ 、 R_2 が最大 ($50 \text{k}\Omega$) の時は 1ms であった。理論上パルス幅 T は、

$$T = C \times (R_1 + R_2)$$

で与えられる。ただし、 $R_1 + R_2 \gg R_3$ の時。今回作製した回路は $R_1 + R_2 \gg R_3$ という条件を十分に満たしていないためか、 R_2 が最小 (0Ω) の時 $0.6 \cdot \text{s}$ 、 R_2 が最大 ($50 \text{k}\Omega$) の時 0.3ms となり、いずれの場合も実測と大きく異なった。

一方、A点での電圧を可変抵抗 R_3 で変えることで、オペアンプ TL081CP の負入力端への入力信号を弁別することができる。

R_3 を最小 (0Ω) にすると A 点の電圧は、
 $15(\text{V}) - 15(\text{V}) \times 300(\text{k}\Omega) / (300(\text{k}\Omega) + 5.1(\text{k}\Omega)) \doteq 0.3\text{V}$ 、

R_3 を最大 ($10\text{k}\Omega$) にすると A 点の電圧は、
 $15(\text{V}) - 15(\text{V}) \times 300(\text{k}\Omega) / (300(\text{k}\Omega) + 15.1(\text{k}\Omega)) \doteq$

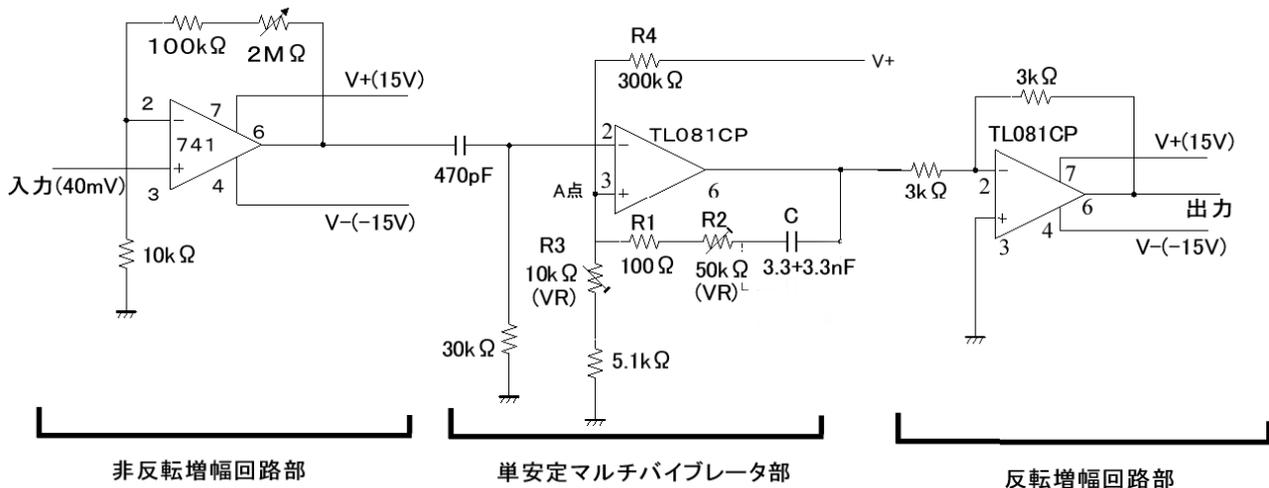


図-3 パルカウター中継回路

0.7V、
 となる。それぞれの場合で蛍光を実測して平均した結果、可変抵抗 R_3 を最小(0Ω)にするとパルス数が98.3個、最大(10kΩ)にすると63.4個となり、可変抵抗 R_3 により入力パルスを選別できた。

2.4 性能評価

試作したシステムと市販の日立 F-3000 それぞれで、同一の EuCl_3 を試料として蛍光スペクトルを測定した(図-5)。試作したシステムによるスペクトルは、バンドの相対強度が日立 F-3000 のものにほぼ等しく、ひずみは観られなかった。本システムの S/N 比(5.8)は日立 F-3000 のもの(7.3)に若干劣るものの、われわれの実験には使用可能なレベルであることがわかった。以上より、目的とする実験を可能にするシステムが試作できた。

3. 実験方法

3.1 金属膜蒸着前後の EuCl_3 蛍光スペクトル

- ①メタノール溶液からの EuCl_3 析出結晶を、真空蒸着装置内に、析出面をボート側に向けて設置する
- ②油拡散ポンプ(DP)で真空引きした後、一旦空気でリークし、その後約5分間油回転ポンプ(RP)で

真空引きした後、スペクトル(蒸着前)を測定する
 ③再度 DP で真空引きして金属を蒸着する。蒸着後、約5分間放冷したあと空気でリークする。約5分間 RP で真空引きした後、スペクトル(蒸着後)を測定する。

3.2 EuCl_3 (612nm) 蛍光への雰囲気の影響

メタノール溶液からの EuCl_3 析出結晶を真空蒸着装置内に析出面をボート側に向けて設置して以下の操作を行った：

大気→RPで15分真空引き→DPで50分真空引き→空気でリーク→RPで真空引き、
 これら一連の操作下での蛍光強度を記録する。

4. 実験結果と考察

4.1 金属膜蒸着前後の EuCl_3 蛍光スペクトル

試作したシステムを用いて、真空中で EuCl_3 析出結晶からの蛍光スペクトルに関する実験を行った。ただし、 EuCl_3 析出結晶の厚さは大気中実験の場合の数倍で行った。

ガラス基板に EuCl_3 結晶を析出させ、金属膜蒸着前後で EuCl_3 蛍光スペクトルを測定した。真空中では、Au, Cu, Ag いずれも蛍光の消光を引き起こし、

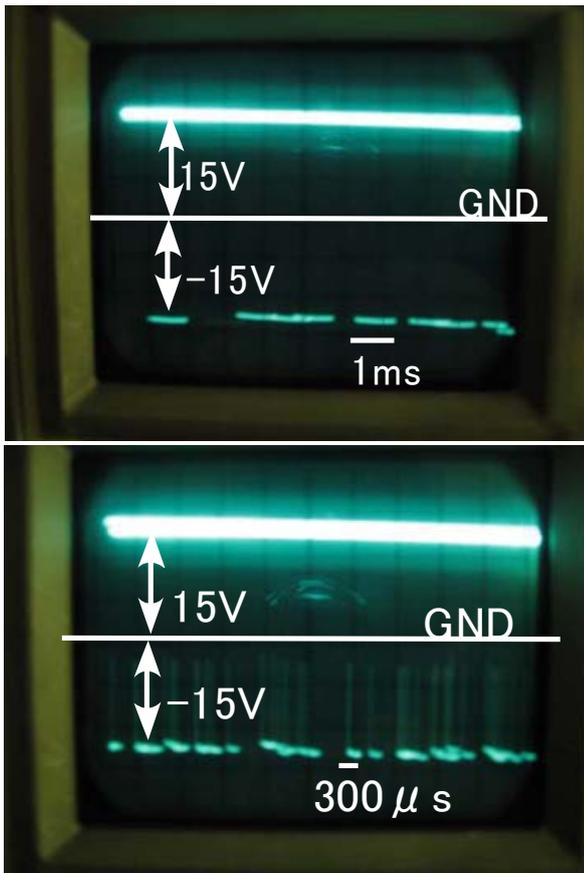


図-4 出力信号の例。上：R2=50 kΩ；下：R2=0 Ω

大気中実験で観られた Ag によるピーク強度の変化と若干の増強²⁾は、真空中では観測されなかった。これより、EuCl₃ 蛍光スペクトルへの雰囲気の影響が示唆された。しかし上述したように、今回の真空中実験での EuCl₃ 析出結晶の厚さは、大気中実験の場合の数倍であり、条件が異なる。今後更に実験を重ねる必要がある。

4.2 EuCl₃ 蛍光 (612 nm) への外部環境の影響

4.1 節の結果を受けて、EuCl₃ 蛍光強度 (612 nm) への雰囲気の影響を調べた (図-6)。EuCl₃ 溶液を滴下した後の大気圧状態を”AT₁”、その後 RP で 15 分間真空引きしている状態を”RP₁”、DP で真空引きしている状態を”DP”、空気でリークして大気圧に戻した状態を”AT₂”、再び RP で真空引き状態を”RP₂”と

記述した。DP で真空引きすると蛍光強度が緩やかに減少した。これは、EuCl₃ に配位していたメタノ

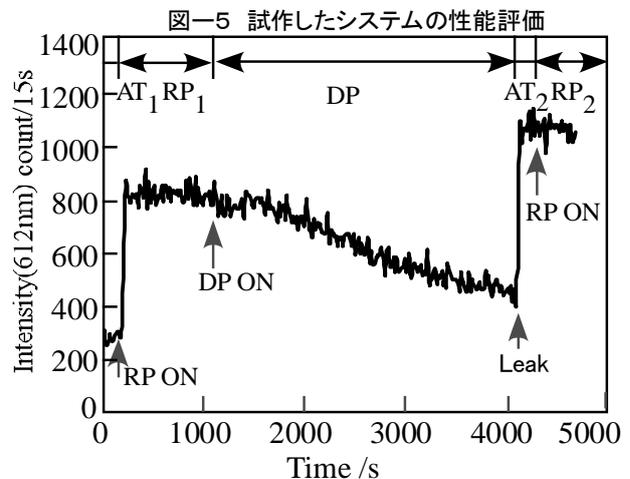
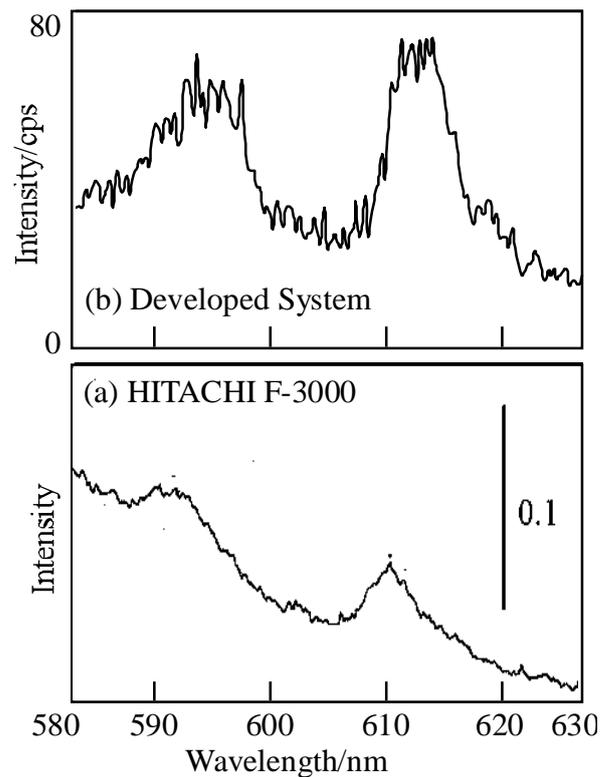


図-6 EuCl₃析出結晶からの蛍光強度の雰囲気依存性一ルが脱離したためと考えている。また、”AT₂”及び”RP₂”の蛍光強度が”AT₁”及び”RP₁”より増大した。これは、メタノール配位から水の配位に変わったためと考えている。しかし図-6に観られる変化の様子は、真空中での実験であるにもかかわらず、定量的には大気中湿度に影響されることが示唆され、今後更に実験を重ねる必要がある。

5. 結言

真空槽中で、EuCl₃析出結晶からの微弱な蛍光の連続操作・測定を可能とする高感度蛍光分光システムが構築できた。

大気中実験の場合より EuCl₃析出結晶が厚い条件においては、真空中では金属膜によって EuCl₃蛍光は消光した。EuCl₃蛍光はメタノールや水の配位の影響を受けることが示唆された。

謝辞

本研究を行うに当たり、特に研究の立ち上げの時期において、鹿児島科学研究所、財団法人鹿児島県育英財団、トヨタ自動車株式会社トヨタ先端科学技術研究助成プログラム、財団法人米盛誠心育成会、財団法人鉄鋼業環境保全技術開発基金の各団体様に資金提供をいただきました。更に本研究は、科学研究費補助金（課題番号：萌芽研究 14658173、平成 14-16 年度）、またその一部が、科学研究費補助金（課題番号：基盤研究(C) 17550081、平成 17-19 年度）の補助により行われたものです。御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Tanabe S., K. Tamai, K. Hirao and N. Soga (1993): Excited-state adsorption mechanisms in red-laser-pumped uv and blue upconversions in Tm³⁺-doped fluoroaluminate glass. Phys. Rev. B, Vol.47, p2507.
- 2) 徳永容一(2005) : アップコンバージョン光の光触媒反応への応用と発光の増強に関する基礎的研究. 修士論文, 鹿児島大学大学院理工学研究科応用化学工学専攻, 鹿児島, 71pp.
- 3) Osawa M. and M. Ikeda (1991): Surface-Enhanced Infrared Absorption of *p*-Nitrobenzoic Acid Deposited on Silver Island Films: Contributions of Electromagnetic and Chemical Mechanism. J. Phys. Chem., Vol.95, p.9914.
- 4) Yoshidome T., T. Inoue and S. Kamata (1997): Intensity Enhancement of the Infrared Transmission Spectra of *p*-Nitrobenzoic Acid by the Presence of the Pb films. Chem. Lett., No.6, p533.

- 5) Yoshidome T., S. Kamata (1997): Surface Enhanced Infrared Spectra with the Use of the Pb Film and its Application to the Microanalyses.. Anal. Sci., Vol.13 suppl., p.351.
- 6) トランジスタ技術編集部/編(1986) : 実用電子回路ハンドブック 1. CQ 出版社, 273pp.