



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104969061 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201380072255. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 17

G01N 21/64(2006. 01)

(30) 优先权数据

G01J 3/443(2006. 01)

2013-019409 2013. 02. 04 JP

G01N 21/01(2006. 01)

G01N 21/03(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 08. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/075033 2013. 09. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/119038 JA 2014. 08. 07

(71) 申请人 浜松光子学株式会社

地址 日本静岡県

(72) 发明人 铃木健吾 井口和也 江浦茂

池村贤一郎

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 杨琦

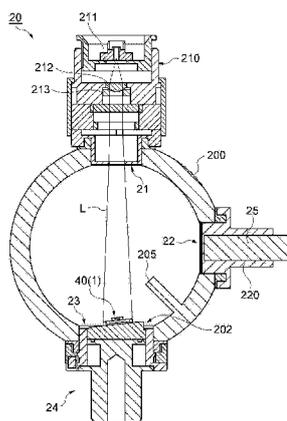
权利要求书2页 说明书10页 附图10页

(54) 发明名称

分光测定装置、分光测定方法及试样容器

(57) 摘要

一种对作为测定对象的试样照射激发光而检测被测定光的分光测定装置,包含:光源,其产生激发光;积分器,其具有入射激发光的入射开口部、及射出被测定光的射出开口部;收纳部,其配置于积分器内,且收纳试样;入射光学系统,其使激发光入射至试样;光检测器,其检测自射出开口部射出的被测定光;及解析单元,其基于由光检测器检测出的检测值,计算试样的量子产率;激发光以包含(内包)试样的方式被照射于该试样。



1. 一种分光测定装置,其特征在于,  
是对作为测定对象的试样照射激发光而检测被测定光的分光测定装置,  
包含:  
光源,其产生所述激发光;  
积分器,其具有入射所述激发光的入射开口部、及射出所述被测定光的射出开口部;  
收纳部,其配置于所述积分器内,且收纳所述试样;  
入射光学系统,其使所述激发光入射至所述试样;  
光检测器,其检测自所述射出开口部射出的所述被测定光;及  
解析单元,其基于由所述光检测器检测出的检测值,计算所述试样的量子产率,  
所述激发光以包含所述试样的方式被照射于该试样。
2. 如权利要求 1 所述的分光测定装置,其特征在于,  
所述入射光学系统以所述激发光包含所述试样的方式调整所述激发光。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的分光测定装置,其特征在于,  
所述收纳部以所述激发光包含所述试样的方式收纳所述试样。
4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的分光测定装置,其特征在于,  
所述积分器具有安装有用于将所述收纳部配置于所述积分器内的试样支撑体的试样  
导入开口部,  
所述试样支撑体以所述收纳部的开口面相对于所述激发光的照射光轴的正交面倾斜  
的方式安装于所述试样导入开口部。
5. 如权利要求 4 所述的分光测定装置,其特征在于,  
所述收纳部的所述开口面的倾斜方向与所述收纳部的开口面的长轴方向彼此为相同  
方向。
6. 如权利要求 4 或 5 所述的分光测定装置,其特征在于,  
所述入射光学系统包含光学构件,该光学构件具有具备长轴的形状的开口,  
所述光学构件的开口的长轴方向与所述收纳部的开口面的倾斜方向具有角度。
7. 如权利要求 4 至 6 中任一项所述的分光测定装置,其特征在于,  
所述试样支撑体具有用于载置包含所述收纳部的试样容器的载置面,  
所述试样支撑体以所述载置面相对于所述激发光的照射光轴的正交面倾斜的方式安  
装于所述试样导入开口部。
8. 如权利要求 7 所述的分光测定装置,其特征在于,  
所述试样支撑体包含具有所述载置面的倾斜构件。
9. 如权利要求 4 或 5 所述的分光测定装置,其特征在于,  
所述入射光学系统具有调整照射光轴相对于所述收纳部的开口面的角度的光学构件。
10. 一种分光测定方法,其特征在于,  
是对作为测定对象的试样照射激发光而检测被测定光的分光测定方法,  
包含:  
在积分器内配置所述试样的工序;  
以所述激发光包含所述试样的方式向所述积分器内照射所述激发光并入射至所述试  
样的工序;

检测自所述积分器射出的所述被测定光的工序；及  
基于所检测出的所述被测定光，计算所述试样的量子产率的工序。

11. 一种试样容器，其特征在于，  
是用于利用了积分器的量子产率测定的试样容器，  
包含：

矩形板状的板部；

设置于所述板部上的凸部；及

设置于所述凸部，且收纳作为测定对象的试样的收纳部，

所述收纳部以照射至所述试样的激发光包含所述试样的方式收纳所述试样。

12. 如权利要求 11 所述的试样容器，其特征在于，  
所述凸部的剖面为圆形状。

13. 如权利要求 11 所述的试样容器，其特征在于，  
所述收纳部的开口为具有长轴的形状。

14. 如权利要求 11 至 13 中任一项所述的试样容器，其特征在于，  
是通过将具有贯通孔的圆柱构件固定于板状构件的面上而形成的所述试样容器，  
所述板部由所述板状构件构成，所述凸部由所述圆柱构件构成，所述收纳部由所述贯通孔构成。

## 分光测定装置、分光测定方法及试样容器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及分光测定装置、分光测定方法、及试样容器。

### 背景技术

[0002] 一直以来,已知有对作为测定对象的试样照射激发光而检测被测定光的分光测定装置。作为该技术,例如专利文献 1 中记载有量子效率测定装置。该专利文献 1 所记载的量子效率测定装置中,由积分球对单一波长的放射的荧光体中的反射成分及被激发的荧光发光的全放射成分进行积分,测定其分光能量分布,并且由积分球对单一波长的放射的分光反射率标准中的全反射成分进行积分,测定其分光分布。然后,基于该测定值,计算荧光体所吸收的光量子量及荧光发光的光量子量,根据其比可以谋求计算出荧光体的量子产率。

[0003] 另外,例如专利文献 2 中,记载有在求取量子产率时,在积分球内未直接击中激发光的位置固定试样,根据将激发光间接地入射至试样所得到的强度、与将激发光直接入射至试样所得到的强度,求得试样的吸收率的绝对荧光量子效率测定装置。另外,非专利文献 1~3 中,记载有以将激发光入射于试样的一部分作为前提来计算量子产率。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1:日本特开 2003-215041 号公报

[0007] 专利文献 2:日本特开 2011-196735 号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献 1:“Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers Chemical Physics Letters Volume 241”、Issues 1-2, 14 July 1995、Pages 89-96、N. C. Greenham、I. D. W. Samuel、G. R. Hayes、R. T. Phillips、Y. A. R. R. Kessener、S. C. Moratti、A. B. Holmes、R. H. Friend

[0010] 非专利文献 2:“An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency Advanced Materials”、Vol. 9、Issue 3、March 1997、Pages 230-232、John C. de Mello、H. Felix Wittmann、Richard H. Friend

[0011] 非专利文献 3:“使用积分球的绝对荧光量子效率测定法的理论研究”、第 71 次应用物理学会学术演讲会(2010 年 9 月 12 日)、14p-NK-6、市野善朗(2010. 9. 12) 14p-NK-6

### 发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 然而,一般而言,若试样被激发,则在全方位放射被测定光(荧光)。另外,对多数试样而言,被测定光也作为吸收波长区域,因而会引起由自身吸收自身所发出的被测定光的自吸收。关于该点,量子产率以试样所吸收的激发光的光子数相对于被测定光的光子数的比表示,因而若由自吸收而吸收被测定光,则有估计所计算出的量子产率相对于真值小

的担忧。

[0014] 因此,本发明的一个侧面的课题在于提供可高精度地求得量子产率的分光测定装置、分光测定方法及试样容器。

[0015] 解决问题的技术手段

[0016] 为了解决上述课题,本发明的一个侧面所涉及的分光测定装置,其特征在于,其是对作为测定对象的试样照射激发光而检测被测定光的分光测定装置,包含:光源,其产生激发光;积分器,其具有入射激发光的入射开口部、及射出被测定光的射出开口部;收纳部,其配置于积分器内,且收纳试样;入射光学系统,其使激发光入射至试样;光检测器,其检测自射出开口部射出的被测定光;及解析单元,其基于由光检测器检测出的检测值而计算试样的量子产率;激发光以包含(内包)试样的方式被照射于该试样。

[0017] 本发明的一个侧面所涉及的分光测定装置中,可减少自吸收量,且可高精度地求得量子产率。这是由于下述理由。即,在激发光被照射至试样的一部分的情况下,试样中被照射区域与未被照射的区域的边界面积大的部分,自吸收量多,相对于此,本发明的一个侧面所涉及的分光测定装置中,由于激发光以包含(内包)试样的方式被照射,因而试样中被照射区域与未被照射的区域的边界面积变窄,自吸收量变小。

[0018] 另外,作为适宜地实现上述作用效果的构成,具体而言,可以列举入射光学系统以激发光包含(内包)试样的方式调整激发光的构成。另外,可以列举收纳部以激发光包含(内包)试样的方式收纳试样的构成。

[0019] 另外,积分器也可具有安装有用于将收纳部配置于积分器内的试样支撑体的试样导入开口部,试样支撑体以收纳部的开口面相对于激发光的照射光轴的正交面倾斜的方式安装于试样导入开口部。该情况下,可防止激发光的反射光直接返回到入射开口。

[0020] 另外,收纳部的开口面的倾斜方向与收纳部的开口面的长轴方向也可彼此为相同方向。另外,入射光学系统也可包含具有具备长轴的形状的开口的光学构件,光学构件的开口的长轴方向与收纳部的开口面的倾斜方向具有角度。这些情况下,激发光的照射形状变得更加纵长,可可靠地包含(内包)收纳部。

[0021] 另外,存在试样支撑体具有用于载置包含收纳部的试样容器的载置面,以载置面相对激发光的照射光轴的正交面倾斜的方式安装于试样导入开口部的情况。此时,存在试样支撑体具备具有载置面的倾斜构件的情况。另外,存在入射光学系统具有调整照射光轴相对于收纳部的开口面的角度的光学构件的情况。

[0022] 另外,本发明的一个侧面所涉及的分光测定方法,其特征在于,其是对作为测定对象的试样照射激发光而检测被测定光的分光测定方法,包含:在积分器内配置试样的工序;以激发光包含(内包)试样的方式向积分器内照射激发光并入射至试样的工序;检测自积分器射出的被测定光的工序;及基于检测出的被测定光而计算试样的量子产率的工序。

[0023] 在该分光测定方法中,可实现减少由试样引起的被测定光的自吸收量且高精度地求得量子产率的上述作用效果。

[0024] 另外,本发明的一个侧面所涉及的试样容器,其特征在于,其是利用积分器的量子产率测定中所使用的试样容器,包含:矩形板状的板部、设置于板部上的凸部、及设置于凸部且收纳作为测定对象的试样的收纳部;收纳部以被照射至试样的激发光包含(内包)试样的方式收纳试样。

[0025] 在该试样容器中,也可实现减少由试样引起的被测定光的自吸收量且高精度地求得量子产率的上述作用效果。

[0026] 此处,凸部的剖面也可圆形状,收纳部的开口也可具有长轴的形状。另外,优选,上述试样容器通过将具有贯通孔的圆柱构件固定于板状构件的面上而形成,板部由板状构件构成,凸部由圆柱构件构成,收纳部由贯通孔构成,该情况下,可较容易地制造试样容器。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明的一个侧面,可高精度地求得量子产率。

## 附图说明

[0029] 图 1 是表示一个实施方式所涉及的分光测定装置的立体图。

[0030] 图 2 是表示图 1 的分光测定装置中的积分球的一个例子的剖面图。

[0031] 图 3 是表示图 1 的分光测定装置中的试样容器的一个例子的立体图。

[0032] 图 4 是表示图 1 的分光测定装置中的试样容器支撑体的一个例子的剖面图。

[0033] 图 5 是从载置面侧观察图 4 的试样容器支撑体的平面图。

[0034] 图 6 是说明光圈与收纳部的关系的图。

[0035] 图 7 是表示使用图 1 的分光测定装置的分光测定方法的流程图。

[0036] 图 8(a) 是说明向收纳容器的试样的收纳的立体图,(b) 是表示图 7(a) 的后续的立体图。

[0037] 图 9(a) 是表示参考测定中所检测的波长光谱的一个例子的图表,(b) 是表示样本测定中所检测的波长光谱的一个例子的图表。

[0038] 图 10(a) 是表示关于激发光的照射面积及试样的被照射面积的关系的一个例子的模式图,(b) 是表示关于激发光的照射面积及试样的被照射面积的关系的其它的例子的模式图。

[0039] 图 11 是表示变形例所涉及的分光测定装置的剖面图。

## 具体实施方式

[0040] 以下,参照附图,详细地说明优选的实施方式。还有,以下的说明中,对相同或相当的要素标注相同符号,省略重复的说明。

[0041] 图 1 是示意性表示一个实施方式所涉及的分光测定装置的构成的图。如图 1 所示,本实施方式的分光测定装置 100A,关于作为成为测定对象的样本的试样 1,通过光致发光法(PL(photoluminescence)法)测定或评价荧光特性等的发光特性。试样 1 例如为有机 EL(Electroluminescence(电致发光))材料、或白色 LED(Light Emitting Diode(发光二极管))用或 FPD(Flat Panel Display(平板显示器))用等的发光材料等的荧光试样,可使用例如粉末状、液体状(溶液状)、固体状或薄膜状的试样等。

[0042] 分光测定装置 100A 对试样 1 照射规定波长的激发光,检测对应于该照射而产生的被测定光。该分光测定装置 100A 包含:激发光供给部 10、积分球(积分器)20、分光分析装置 30 及数据解析装置 50。激发光供给部 10 用于将用于测定发光特性的激发光向试样 1 照射。激发光供给部 10 至少包含激发光源(光源)11、入射用光导 12、及滤光器 13 而构成。

[0043] 激发光源 11 使激发光产生,例如由氙气灯或分光器等构成。入射用光导 12 将激发光源 11 所产生的激发光向积分球 20 导光,作为入射用光导 12,可使用例如光纤。滤光器 13 选择来自激发光源 11 的光中的规定的波长成分,且射出该规定的波长成分的激发光。作为滤光器 13,使用干涉滤光器等。

[0044] 积分球 20 具有:入射开口部 21,其用于将激发光入射至积分球 20 内;射出开口部 22,其用于向外部射出被测定光;及试样导入开口部 23,其用于将试样 1 导入到积分球 20 的内部。在试样导入开口部 23,安装有(固定有)试样容器支撑体(试样支撑体)24,在积分球 20 内的试样容器支撑体 24 上,载置且保持有收纳试样 1 的试样容器 40。

[0045] 在入射开口部 21,固定有入射用光导 12 的射出端部,并且相对于入射用光导 12 在激发光的照射方向前方侧设置有滤光器 13。另一方面,在射出开口部 22,固定有将被测定光向后段的分光分析装置 30 导光的射出用光导 25 的入射端部。作为射出用光导 25,可使用例如单光纤或者光纤束。

[0046] 分光分析装置 30 将自积分球 20 的射出开口部 22 射出且由射出用光导 25 导光后的被测定光进行分光,取得其波长光谱。此处的分光分析装置 30 构成为具有分光部 31 及分光数据生成部 32 的多通道分光器。

[0047] 分光部 31 由将被测定光分解成波长成分的分光器 31a、及检测由分光器 31a 分解后的被测定光的光检测器 31b 构成。作为光检测器 31b,可使用例如将用于检测被测定光的各波长成分的多个通道(例如 1024 通道)的像素以 1 维排列的 CCD 线性传感器。还有,关于分光部 31 的测定波长区域,可根据具体的构成、用途等适当地设定。

[0048] 分光数据生成部 32 对自光检测器 31b 的各通道输出的检测信号进行必要的信号处理,生成被测定光的光谱数据即波长光谱的数据。该分光数据生成部 32 中所生成的波长光谱的数据向后段的数据解析装置 50 输出。

[0049] 数据解析装置 50 是对分光分析装置 30 中所生成的波长光谱进行必要的的数据解析,取得关于试样 1 的信息的解析单元。此处的数据解析装置 50 基于来自分光分析装置 30 的输出,计算试样 1 的量子产率(详细情况如下述)。

[0050] 另外,在数据解析装置 50,连接有用于关于数据解析等的指示的输入、或者解析条件的输入等的输入装置 61、及用于所取得的数据解析结果的显示等的显示装置 62。

[0051] 图 2 是表示图 1 的分光测定装置中的积分球的一个例子的剖面图。如图 2 所示,积分球 20 例如通过安装螺丝等而被安装于架台(未图示),在其内壁涂布有高扩散反射物质。积分球 20 包含积分球主体 200,在积分球主体 200 设置有上述的入射开口部 21、射出开口部 22、及试样导入开口部 23。

[0052] 入射开口部 21 设置于激发光 L 的照射光轴(以下单单称为“照射光轴”)的上游侧即积分球主体 200 上侧。在该入射开口部 21,插入且安装有将入射用光导 12(参照图 1)连接于积分球主体 200 的入射用光导支撑体 210。

[0053] 入射用光导支撑体 210 具有定位且保持射出用光导 25 的光导保持部 211。另外,在入射用光导支撑体 210,在照射光轴上自上游向下游侧依次配设有准直透镜 212 及光圈(aperture)(光学构件)213。准直透镜 212 及光圈 213 构成用于使激发光 L 入射至试样 1 的入射光学系统,以激发光 L 在积分球 20 内一边扩展一边传播的方式进行光学调整。具体而言,准直透镜 212 及光圈 213,如图 5 所示,以使激发光 L 的照射面积  $S_2$  大于试样 1 的被

照射面积  $S_1$  的规定扩展角照射激发光 L。此处,以包含(内包)试样 1 的方式将激发光 L 照射于该试样 1。

[0054] 还有,试样 1 的被照射面积  $S_1$  为试样 1 中接收激发光 L 的被照射区域  $R_1$  的面积,激发光 L 的照射面积  $S_2$  为关于向试样 1 的入射位置上的激发光 L 的照射区域  $R_2$  的面积。激发光 L 的照射区域  $R_2$  在上方视图中(自激发光 L 的照射方向观察)具有矩形状(例如长方形),且设定为向试样 1 的入射位置上的长轴方向长度例如成为 8mm 左右。

[0055] 返回图 2,射出开口部 22 通过积分球主体 200 的中心位置并且设置于照射光轴的垂直面上的规定位置。在射出开口部 22,插入且安装有将射出用光导 25 连接于积分球主体 200 的光导支撑体 220。

[0056] 试样导入开口部 23 以与入射开口部 21 相对的方式设置于积分球主体 200 的下侧。在试样导入开口部 23,插入且装卸自如地安装有将试样容器 40 配置于积分球 20 内的试样容器支撑体 24。

[0057] 另外,在积分球主体 200 的内壁面上的试样导入开口部 23 与射出开口部 22 之间的规定位置,设置有向积分球主体 200 的内部突出的遮光板 205。遮光板 205 防止来自试样 1 的荧光直接入射到射出用光导 25。

[0058] 图 3 是表示图 1 的分光测定装置中的试样容器的一个例子的立体图,图 4 是表示图 1 的分光测定装置中的试样容器支撑体的一个例子的剖面图,图 5 是自载置面侧观察图 4 的试样容器支撑体的平面图。如图 3 所示,试样容器 40 是利用了积分球 20 的量子产率测定等中所使用的试样容器,具有矩形板状(例如长方形状)的凸缘部(板部)41、设置于凸缘部 41 上的凸部 42、及设置于凸部 42 且作为容纳试样 1 的凹部的容纳部 43。

[0059] 还有,凸缘部 41 的形状并未限于矩形状,也可为圆形形状或椭圆形状等其它的形状。这样的试样容器 40 可将在中心部分具有贯通孔的圆柱构件通过粘结等固定于板构件(板状构件)上来制作。由此,板构件中未粘结有圆柱构件的部分成为凸缘部 41,另外,圆柱构件的贯通孔成为作为容纳试样 1 的凹部的容纳部 43。根据这样的制造方法,可较简单地制造试样容器 40。

[0060] 为了抑制由试样容器 40 引起的光的吸收等,该试样容器 40 优选由例如石英或合成石英等的透明材料形成。还有,试样容器 40 也可不完全透明。凸部 42 自上方观察具有圆形的外形,其剖面为圆形状。容纳部 43 自上方观察,在凸缘部 41 的长边方向上具有长条状的长圆形状(换言之,具有与凸缘部 41 相同的长轴的跑道形状)。即,由容纳部 43 的开口形成的面(以下,容纳部 43 的开口面 43a)的长轴方向 L1 与凸缘部 41 的长轴方向 L2 成为相同方向。另外,容纳部 43 的开口面 43a 的形状并未限于长圆形状,也可为长方形状或椭圆形状等、具有长轴的形状。容纳部 43 的开口面 43a 的形状具有长轴,因而可扩大开口面积。该容纳部 43 以被照射至试样 1 的激发光 L 包含(内包)试样 1 的方式容纳试样 1(参照图 5)。

[0061] 如图 4、5 所示,试样容器支撑体 24 将试样容器 40 保持在积分球 20 内。试样容器支撑体 24 的被导入到积分球 20 内的部分与积分球 20 的内壁相同涂布有高扩散反射物质。该试样容器支撑体 24 具备载置台(倾斜构件)241,载置台 241 具有载置试样容器 40 的载置面 242。载置面 242 形成为在试样容器支撑体 24 被安装于试样导入开口部 23 时,相对于照射光轴的垂直面(正交面)倾斜。因此,通过将试样容器支撑体 24 安装于积分球 20 的

试样导入开口部 23, 可使收纳部 43 的开口面 43a 相对于照射光轴的正交面倾斜。在该载置面 242 上的外周附近部, 形成有作为向上方突出的凸部的定位部 243。

[0062] 定位部 243 以对应于试样容器 40 的凸缘部 41 的外形的间隔配设于四个部位。这些定位部 243 具有其内侧上方的角部被切掉那样的角柱形状。通过以进入到这样的 4 个定位部 243 的内侧的方式配置试样容器 40, 从而试样容器 40 的凸缘部 41 卡合于各定位部 243, 由此, 试样容器 40 定位且保持于载置台 241 上。此处的定位部 243 以所配置的试样容器 40 中的收纳部 43 的长轴方向与激发光 L 的照射区域  $R_2$  的长轴方向成为相同方向的方式, 定位试样容器 40。另外, 此时, 以载置台 241 的倾斜方向也与所配置的试样容器 40 中的收纳部 43 的长轴方向成为相同方向的方式定位, 因而收纳部 43 的倾斜方向与长轴方向成为相同方向。

[0063] 图 6 是说明光圈与收纳部的关系的图。使用图 6, 说明上述的光圈 213 的长轴方向及收纳部 43 的倾斜方向 (收纳部 43 的开口面 43a 的长轴方向) 的关系、及其效果。如图 6(a)、(c) 所示, 激发光 L 通过光圈 213 的开口而被整形成具有长轴的形状 (例如, 长方形形状), 一边在积分球 20 内扩展一边传播。因此, 激发光 L 的照射光轴的正交面成为具有长轴的形状, 光圈 213 的长轴方向与照射光轴的正交面成为相同方向。相对于此, 如图 6(b)、(c) 所示, 通过载置台 241 的倾斜, 试样容器 40 的收纳部 43 的开口面 43a 相对于照射光轴的正交面倾斜, 试样容器 40 的收纳部 43 的开口面 43a 的倾斜方向与开口面 43a 的长轴方向成为相同方向 (即, 光圈 213 的开口的长轴方向与收纳部 43 的开口面 43a 的倾斜方向 (或长轴方向) 具有角度地相交叉)。因此, 激发光 L 的照射区域被光圈 213 整形而使形状进一步变得纵长, 因而更容易包含 (内包) 试样容器 40 的收纳部 43。

[0064] 其次, 关于由上述分光测定装置 100A 进行的分光测定方法, 参照图 7 的流程图进行说明。

[0065] 首先, 将未设置试样容器 40 的 (即, 无试样 1 的状态的) 的试样容器支撑体 24 安装于试样导入开口部 23 (S1)。还有, 该状态下, 该试样容器支撑体 24 起到作为积分球 20 的内壁的一部分的功能。然后, 进行在积分球 20 内未配置试样 1 的状态下的分光测定即参考测定 (S2)。

[0066] 具体而言, 使光自激发光源 11 射出, 通过入射用光导 12 使激发光 L 自入射开口部 21 向积分球 20 内导光。然后, 使在积分球 20 内部多重扩散反射后的被测定光通过射出光导 125 而自射出开口部 22 向分光分析装置 30 导光, 通过该分光分析装置 30 取得波长光谱 15a (参照图 9(a))。由于该波长光谱 15a 在激发波长区域内具有强度, 因而通过数据解析装置 50, 累计激发波长区域的强度而取得激发光区域强度  $I_a$ 。

[0067] 接着, 在试样容器 40 收纳试样 1 (S3)。即, 如图 8(a) 所示, 将圆环板状的收纳辅助盖 45 安装于试样容器 40。具体而言, 在收纳辅助盖 45 中使凸部 42 插入且嵌入到对应于凸部 42 的剖面外形的形状的开口 46, 并将该收纳辅助盖 45 载置于凸缘部 41 上而覆盖凸缘部 41 的上方侧。还有, 收纳辅助盖 45, 其厚度与凸部 42 为相同程度或比其小。另外, 收纳辅助盖 45, 由于试样 1 多具有黄色等的色调, 因而为了把握试样 1 的位置而优选具有黑色。

[0068] 还有, 收纳辅助盖 45 的形状并未限于圆环板状, 但优选开口 46 的形状为圆形。通过将嵌合于开口 46 的试样容器 40 的凸部 42 的外周形状设为圆形, 从而使用了镊子的嵌合等的操作变得容易。

[0069] 接着,如图 8(b) 所示,在安装了收纳辅助盖 45 的状态下,将试样 1 收纳于试样容器 40 的收纳部 43。然后,由金属刷等抚平试样 1 的表面且使试样 1 的露出部分平坦后,由镊子等自试样容器 40 卸除收纳辅助盖 45。在使试样 1 平坦化时,通过对于多余的试样 1,载置于收纳辅助盖 45 上,从而可在卸除收纳辅助盖 45 时一并除去。由此,可防止试样 1 附着于试样容器 40 的收纳部 43 以外的部分。附带说一下,若在试样 1 附着于收纳部 43 以外的状态下将试样容器 40 配置于积分球 20 内,则积分球 20 的内部被污染,有测定精度降低的担忧。

[0070] 其次,在试样容器 40 的凸部 42 载置试样盖(未图示),如图 4、5 所示,将试样容器 40 配置于试样容器支撑体 24 的载置台 241 上(S4)。此时,在 4 个定位部 243 内配置试样容器 40,且卡止于这些定位部 243。由此,在试样容器支撑体 24 上,试样容器 40 以在规定的方向上取向的方式定位且固定,其结果,试样容器 40 的凸缘部 41 的长轴方向、收纳部 43 的长轴方向、激发光 L 的照射区域  $R_2$  的长轴方向、及载置台 241 的倾斜方向 K1(收纳部 43 的倾斜方向 K2) 成为相同方向。

[0071] 其次,将设置有试样容器 40 的试样容器支撑体 24 安装于试样导入开口部 23(S5)。然后,在将试样 1 配置于积分球 20 内的状态下进行分光测定即样本测定(S6)。

[0072] 具体而言,自激发光源 11 射出光,通过入射用光导 12 将激发光 L 自入射开口部 21 向积分球 20 内导光,由此,使激发光 L 照射至试样容器支撑体 24 上的试样 1。此时,激发光 L,经过准直透镜,通过光圈 213,从而一边在积分球 20 内扩展一边以矩形状被照射于试样 1。其结果,如图 5 所示,激发光 L 以包含(内包)试样 1 的方式被照射。

[0073] 还有,光圈 213 优选具有具备长轴的形状的开口。作为具有该长轴的形状,可以列举椭圆形状或长方形形状等。此时,光圈 213 的开口的长轴方向与激发光 L 的照射光轴的正交面的长轴方向成为相同方向。因此,光圈 213 的开口的长轴方向与试样容器 40 的收纳部 43 的倾斜方向 K2(长轴方向)具有角度地交叉。

[0074] 其次,通过射出光导 125,将在积分球 20 内部多重扩散反射后的被测定光自射出开口部 22 向分光分析装置 30 导光,通过该分光分析装置 30 取得波长光谱 15b(参照图 9(b))。作为此处的被测定光,包含由于激发光 L 的照射而在试样 1 产生的荧光等的发光、及激发光 L 中在试样 1 被散射、反射等的光成分。

[0075] 然后,通过数据解析装置 50,累计波长光谱 15b 中的激发波长区域的强度而取得激发光区域强度  $L_b$ ,并且累计荧光波长区域的强度而取得荧光区域强度  $L_c$ 。还有,激发光区域强度  $L_b$ ,其强度以激发光 L 被试样 1 吸收的量减少,荧光区域强度  $L_c$  成为自试样 1 产生的荧光量。

[0076] 其次,基于所取得的强度  $L_a$ 、 $L_b$ 、 $L_c$ ,由数据解析装置 50 计算量子产率(S7)。由于量子产率以试样 1 所发出的光的光子数与试样 1 所吸收的激发光 L 的光子数的比表示,因而可由“试样 1 的外部量子效率(自试样 1 产生的荧光量)”/“试样 1 的光吸收率(试样 1 所吸收的激发光量)”求得。因此,在上述 S7 中,例如基于激发光区域强度  $L_a$ 、 $L_b$  的差分而计算光吸收率,与荧光区域强度  $L_c$  有关的外部量子效率除以该光吸收率,从而求得量子产率。最后,在显示装置 62 显示解析结果,结束测定。

[0077] 此处,本实施方式中的上述运算中,相对于波长光谱 15a、15b,可进行分光测定装置 100A 整体中的关于测定特性或检测灵敏度等的装置修正。装置修正所使用的装置修正

系数例如可预先存储于数据解析装置 50。由此,可在试样 1 的分光测定时适当地考虑分光测定装置 100A 自身的影响。

[0078] 另外,本实施方式中的上述运算中,相对于波长光谱 15a、15b,可进行与由试样容器 40 引起的光的吸收有关的容器修正。容器修正所使用的容器修正系数可通过例如与试样 1 的分光测定(上述 S2、S6)分开地使用白色光进行参考测定及样本测定而计算。由此,可在试样 1 的分光测定时适当地考虑由试样容器 40 引起的光的吸收的影响。

[0079] 然而,若试样 1 被激发,则在全方位放射荧光,另外,对于多数试样 1 而言,荧光波长的光也作为吸收波长区域,因而会引起由试样 1 自身吸收试样 1 所发出的荧光的自吸收。因此,担心由于该自吸收而估计量子产率变小。

[0080] 关于该点,在本实施方式中,根据下述理由,可减少自吸收量,可高精度地求得量子产率。即,激发光 L 被照射至试样 1 的一部分的情况下,试样 1 中被照射区域与未被照射的区域的边界面积大的部分自吸收量多,相对于此,本实施方式中,由于激发光 L 以包含(内包)试样 1 整体的方式被照射,因而试样 1 中被照射区域与未被照射的区域的边界面积变窄,自吸收量变小。

[0081] 另外,例如使用一般的培养皿来作为容纳试样 1 的试样容器的情况下,会有所需要的试样 1 的量变多,并且由于激发光 L 被照射至试样 1 的一部分因而自吸收量也变多的倾向。相对于此,在本实施方式的试样容器 40 中,可容纳少量的试样 1,并且以包含试样 1 整体的方式照射激发光 L,因而即使试样 1 的量少,也可高精度地测定量子产率。即,本实施方式在使用了积分球 20 的量子产率测定中,即使对少量样本也可进行测定。

[0082] 另外,使用一般的培养皿的情况下,所容纳的试样 1 的量容易由于使用者而不同,但若使用本实施方式的试样容器 40,则可将试样 1 的量设为定量,因此,可易于比较不同的试样 1 的测定数据。附带说一下,在以少的试样 1 进行测定的情况下,也考虑使容纳部 43 的深度变浅,但该情况下,与试样容器 40 相比,试样 1 变得容易离散,因而至少在可用性的方面是不实用的。

[0083] 还有,通常,在量子产率测定的运算中,以激发光 L 的照射面积  $S_2$  小于试样 1 的面积为前提,未设想试样 1 面积小于激发光 L 的照射面积  $S_2$  的情况。然而,如上所述,量子产率由相对值所算出,因而可消除试样 1 面积及照射面积  $S_2$  的影响,因此,即使在该前提下,也可以说在本实施方式中可高精度地求得量子产率。

[0084] 另外,本实施方式中,如上所述,试样容器 40 以相对于照射光轴的垂直面倾斜的方式构成。由此,可抑制自入射开口部 21 入射至积分球 20 内的激发光 L 被试样 1 反射且自入射开口部 21 射出。其结果,可使来自试样 1 的被测定光或被试样 1 反射的激发光 L 在积分球 20 内被积极地多重反射,从而可更正确地测定量子产率。

[0085] 另外,本实施方式中,如上所述,在将试样 1 收纳于容纳部 43 时,通过容纳辅助盖 45,可防止试样 1 附着于凸缘部 41,可抑制试样 1 附着于涂布于积分球 20 的内壁或试样容器支撑体 24 的高扩散反射物质。另外,试样容器 40 的容纳部 43 的长轴与凸缘部 41 的长轴为相同方向,因而在安装试样容器 40 时,可唯一地决定容纳部 43 的方向。

[0086] 另外,本实施方式中积分球主体 200 的射出开口部 22 的位置并没有特别的限定,例如若为来自试样 1 的被测定光未直接入射的位置,则可为任意的位置。

[0087] 附带说一下,本实施方式中,也可以激发光 L 包含(内包)试样 1 的方式,进一步

设置使来自光射出部 7 的激发光 L 扩展的透镜。另外,具备准直透镜 212 及光圈 213 作为入射光学系统,但也可仅具备其中任一者。再者,另外由于扩展后的激发光 L 自入射用光导 12 射出,因而也可包含(或者仅由)入射用光导 12 的射出端部而构成入射光学系统。

[0088] 图 11 是表示变形例所涉及的分光测定装置的剖面图。如图 11 所示,变形例所涉及的分光测定装置 100B 具有可自相对于试样 1 倾斜而照射激发光 L 的构成。这样的分光测定装置 100B 具备暗箱 5。

[0089] 暗箱 5 是由金属构成的长方体状的箱体,遮蔽来自外部的光的侵入。在暗箱 5 的内表面 5a,施以由吸收激发光 L 及被测定光的材料形成的涂装等。在该暗箱 5 内,配置有积分球 14。积分球 14 在其内表面 14a 施以硫酸钡等的高扩散反射剂的涂布、或由 PTFE 或 Spectralon(漫反射材料)等的材料形成。在该积分球 14,经由射出开口部而连接有光检测部(未图示,光检测器)。

[0090] 另外,在暗箱 5 的一个侧壁,连接有光产生部(未图示)的光射出部 7。光产生部是由例如氙气灯或分光器等所构成的激发光源,产生激发光 L。激发光 L 由设置于光射出部 7 的透镜 8 而被准直,入射至暗箱 5 内。

[0091] 另外,在暗箱 5 内的透镜 8 与积分球 14 之间,在照射光轴上自上游向下游侧依次配设准直透镜 64、镜 65、66。在积分球 14 的入射开口部 21,设置有光圈 67。光圈 67 具有具备长轴的形状的开口部,在光圈 67 的开口部的至少一部分,形成有缺口 67a。缺口 67a 的形状形成为通过光圈 67 并入射至试样 1 的激发光 L1 宽于试样 1 的区域(上方视图中的试样 1 的面积)。

[0092] 这些准直透镜 64、镜 65、66 及光圈 67 构成用于使激发光 L 入射至试样 1 的入射光学系统。在该入射光学系统中,入射至暗箱 5 的激发光 L1 由准直透镜 64 平行化,且在镜 65、66 被依次反射,通过光圈 67 而入射至积分球 14,由此,激发光 L 在积分球 14 内以包含(内包)试样 1 的方式向试样容器 40 照射。镜 66 是以激发光 L 的照射光轴的正交面(垂直面)相对于试样容器 40 的收纳部 43 的开口面 43a 倾斜的方式调整激发光 L 的照射光轴的入射角度的光学构件。由此,收纳部 43 的开口面 43a 相对于激发光 L 的照射光轴的正交面的倾斜方向、与收纳部 43 的开口面 43a 的长轴方向 L1(参照图 3)成为相同方向。

[0093] 还有,在变形例所涉及的分光测定装置 100B 中,也可设置以激发光 L 包含(内包)试样 1 的方式扩展来自光射出部 7 的激发光 L 的透镜。另外,具备准直透镜 64、镜 65、66 及光圈 67 作为入射光学系统,但也可仅具备光圈 67。再者,另外由于扩展后的激发光 L 自光射出部 7 射出,因而也可包含(或者仅由)光射出部 7 的射出端部而构成入射光学系统。

[0094] 以上,说明了优选的实施方式,但本发明并未限于上述实施方式,也可在未变更各权利要求所述的要旨的范围内变形、或应用于其他的方面。

[0095] 另外,例如,在上述实施方式中,使用积分球 14 作为积分器,但只要是对其内部的光进行空间性的积分的单元(光学构件)即可,例如也可使用日本特开 2009-103654 号公报所公开的积分半球。另外,上述实施方式中,可以激发光 L 包含(内包)试样 1 的方式构成,例如,也可通过调整激发光 L 的入射光学系统、及试样容器 40 的收纳部 43 的形状的至少一者,从而使激发光 L 包含(内包)试样 1。

[0096] 另外,上述实施方式中,安装于积分器的试样支撑体即试样容器支撑体 24 保持具有收纳部 43 的试样容器 40,但也可将具有收纳部 43 的试样容器支撑体 24 安装于积分器。

[0097] 另外,上述实施方式中,作为分光测定装置及分光测定方法的对象,主要列举量子产率(效率)测定,但并未限于此,也可将反射率测定或透过率测定等作为对象。

[0098] 产业上的可利用性

[0099] 根据本发明的一个侧面,可高精度地求得量子产率。

[0100] 符号的说明

[0101] 1…试样、11…激发光源(光源)、14、20…积分器、21…入射开口部、22…射出开口部、23…试样导入开口部、24…试样容器支撑体(试样支撑体)、31b…光检测器、40…试样容器、41…板部(凸缘部)、42…凸部、43…收纳部、43a…开口面、50…数据解析装置(解析单元)、64…准直透镜(入射光学系统)、65、66…镜(入射光学系统)、67…光圈(入射光学系统)、100A、100B…分光测定装置、212…准直透镜(入射光学系统)、213…光圈(入射光学系统、光学构件)、241…载置台(倾斜构件)、L…激发光。

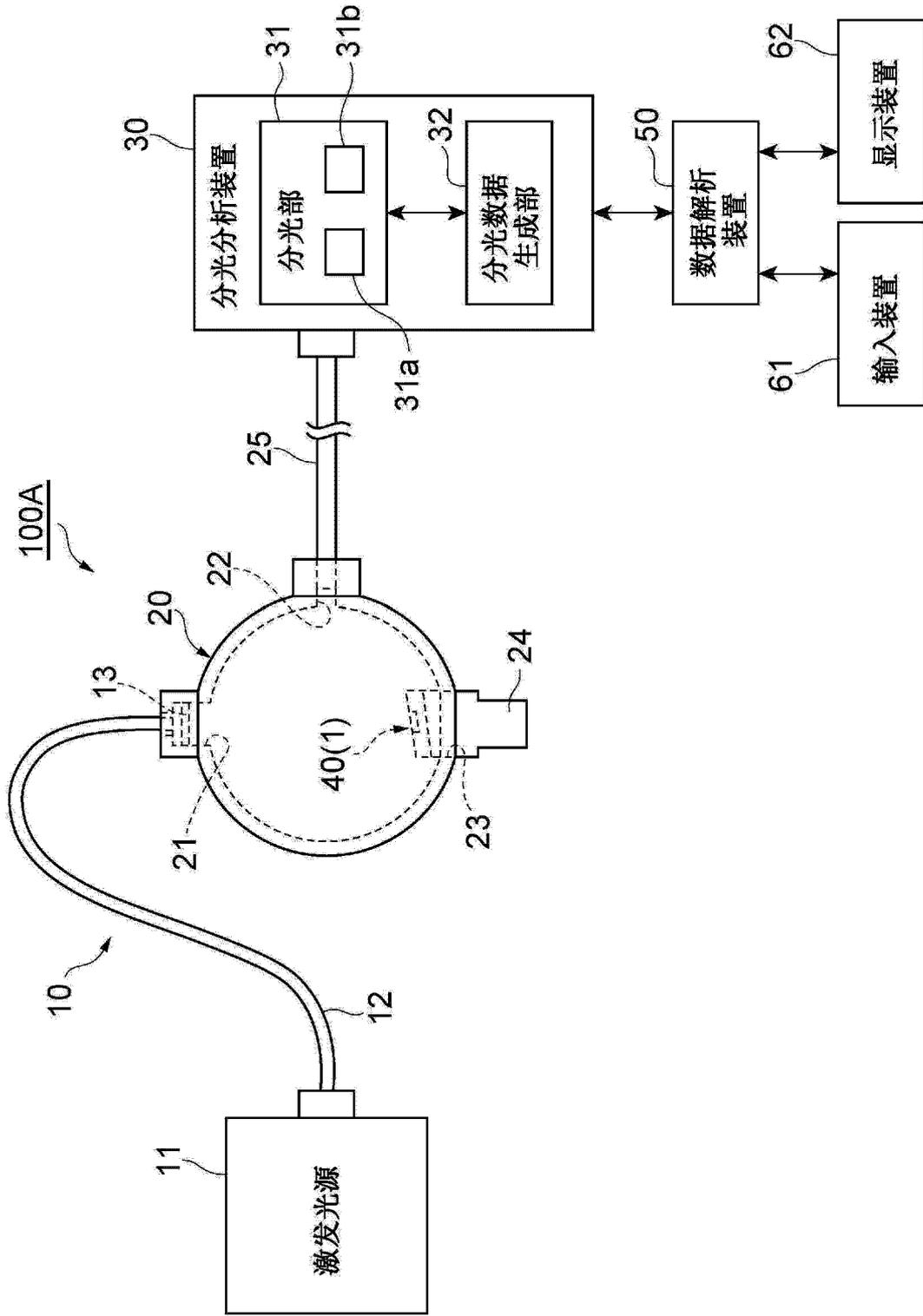


图 1

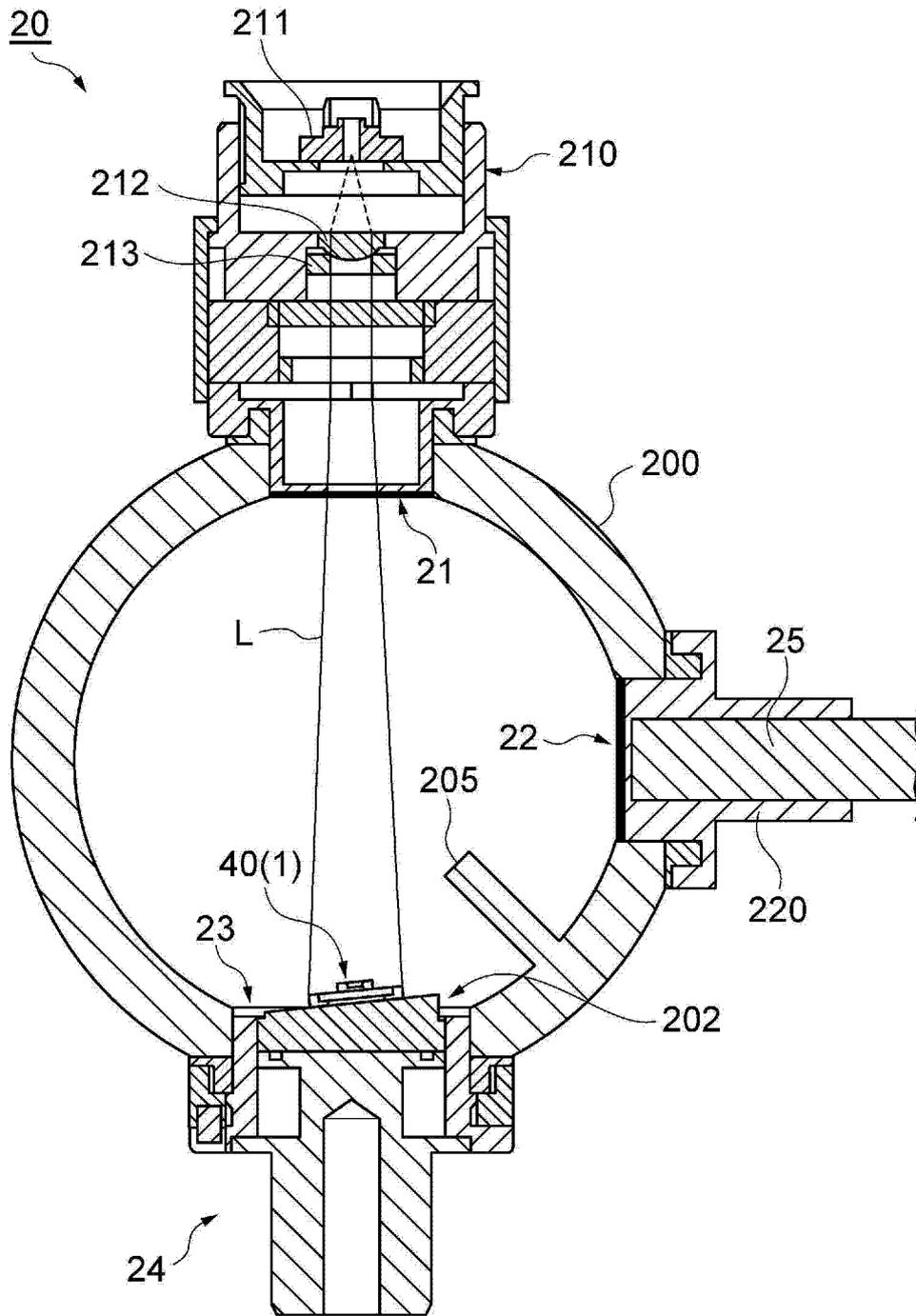


图 2

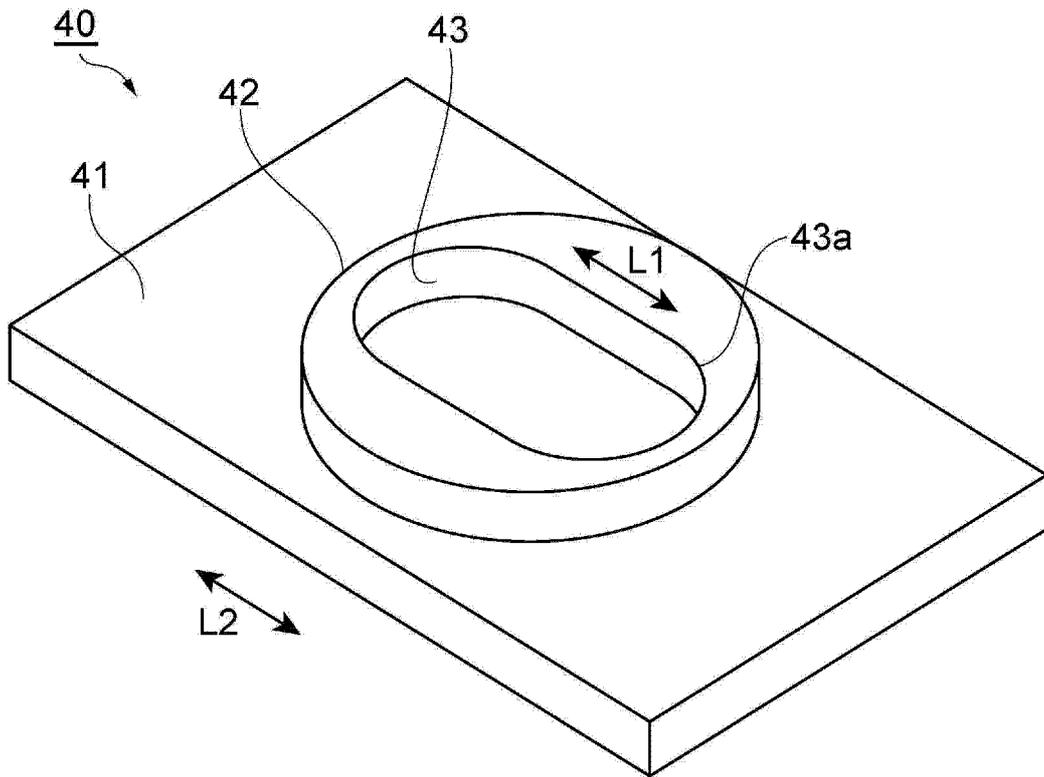


图 3

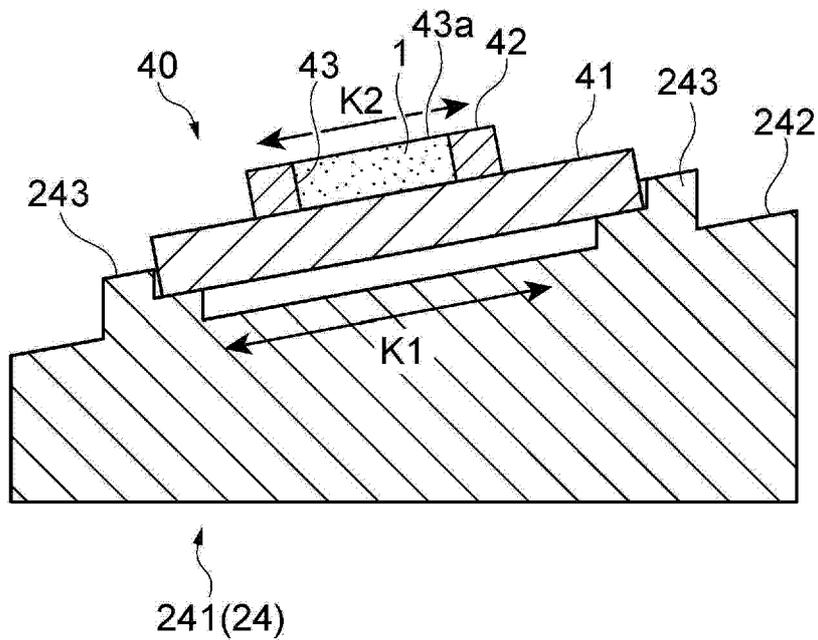


图 4

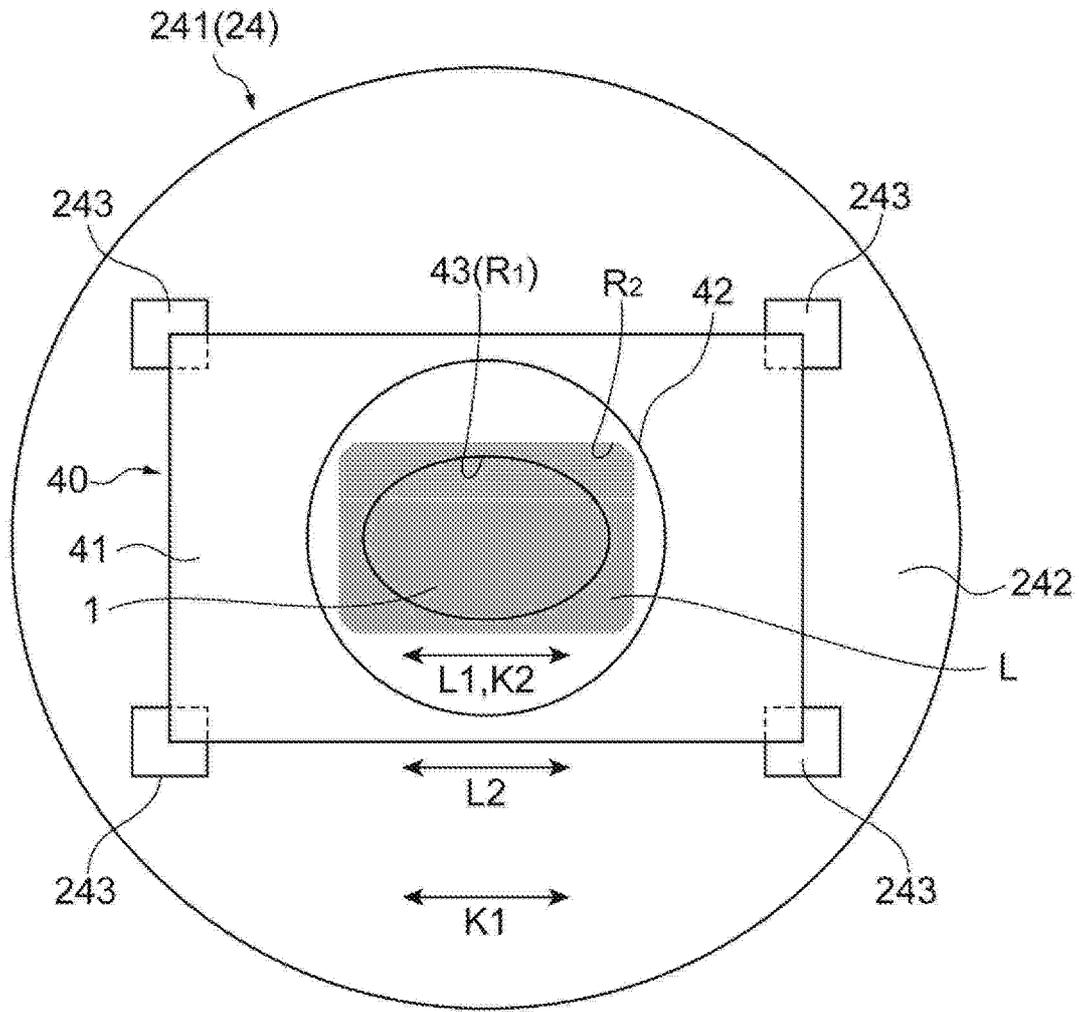


图 5

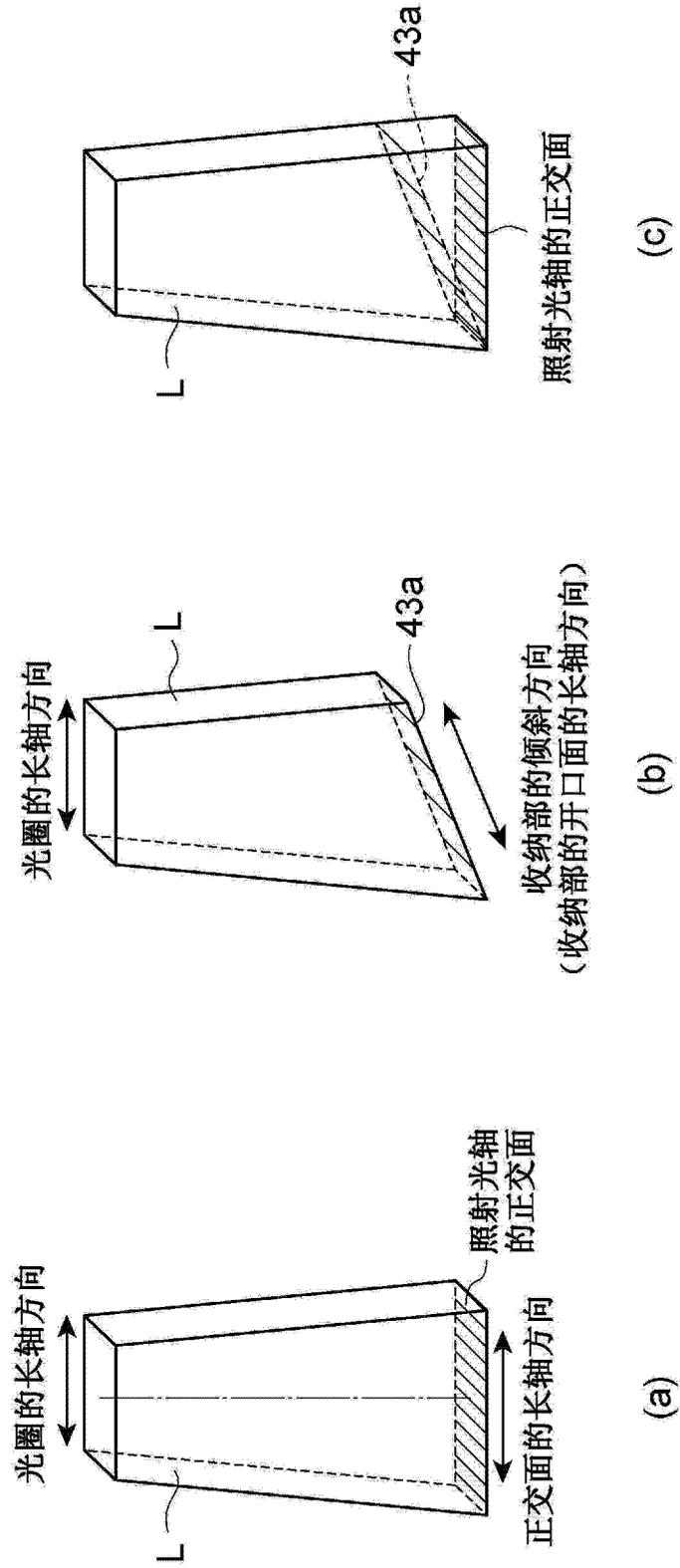


图 6

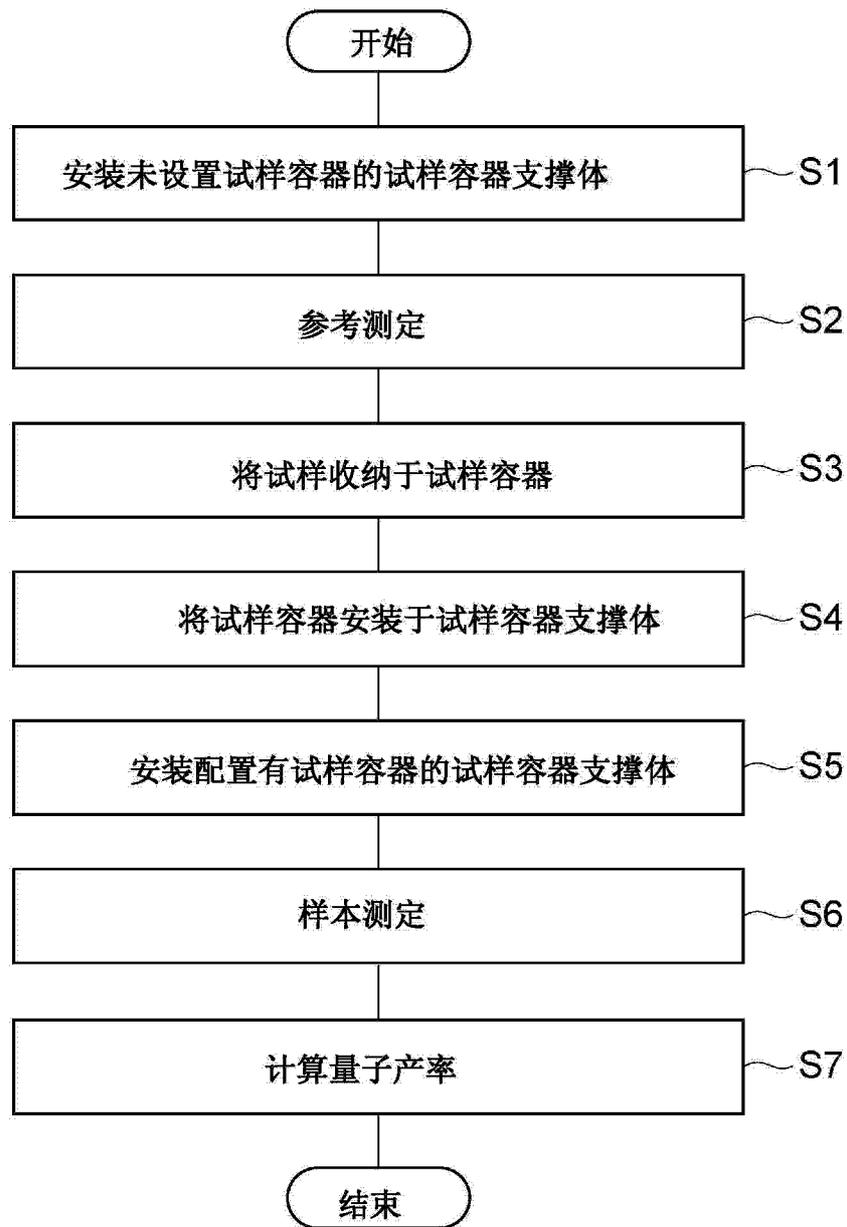


图 7

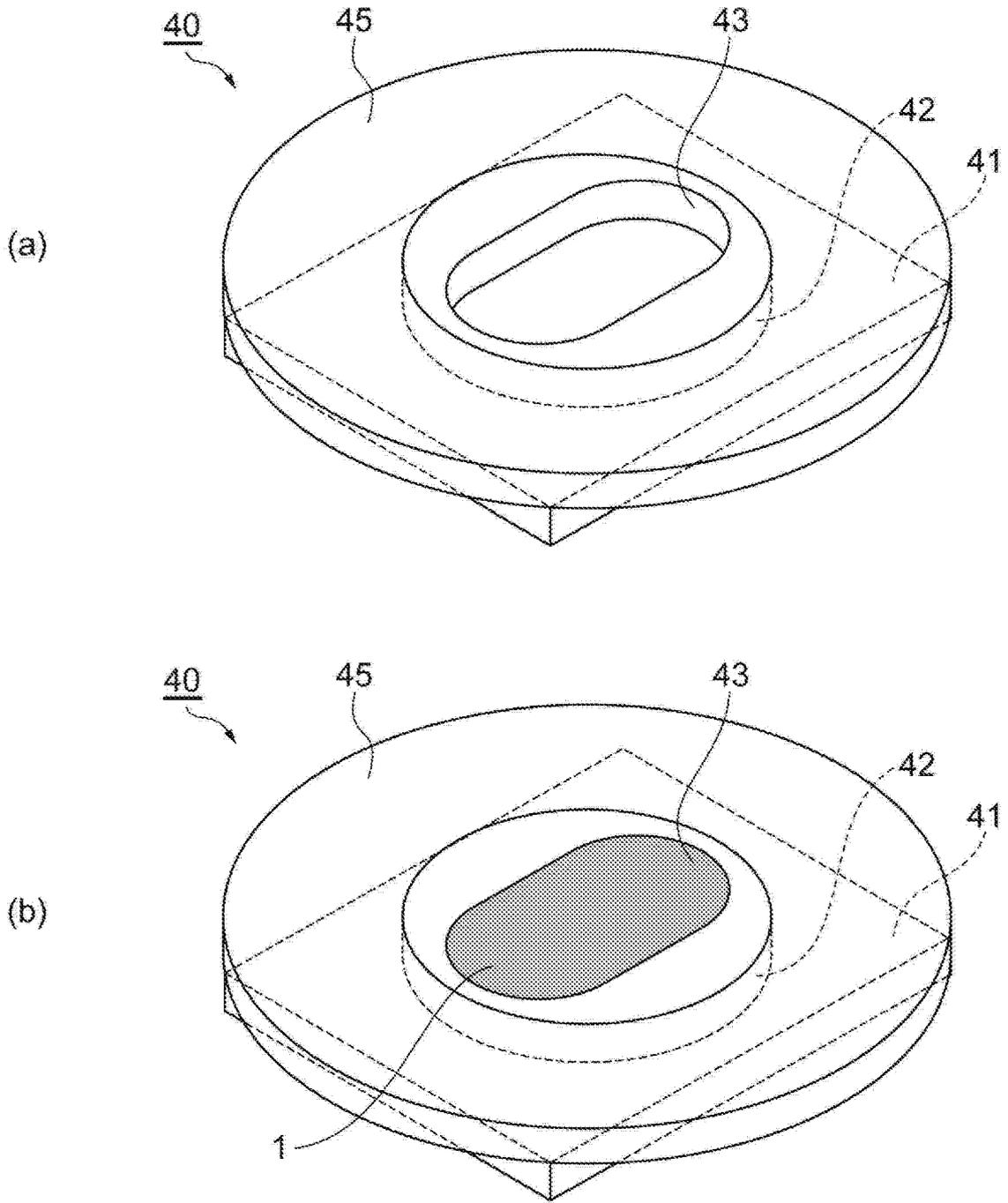


图 8

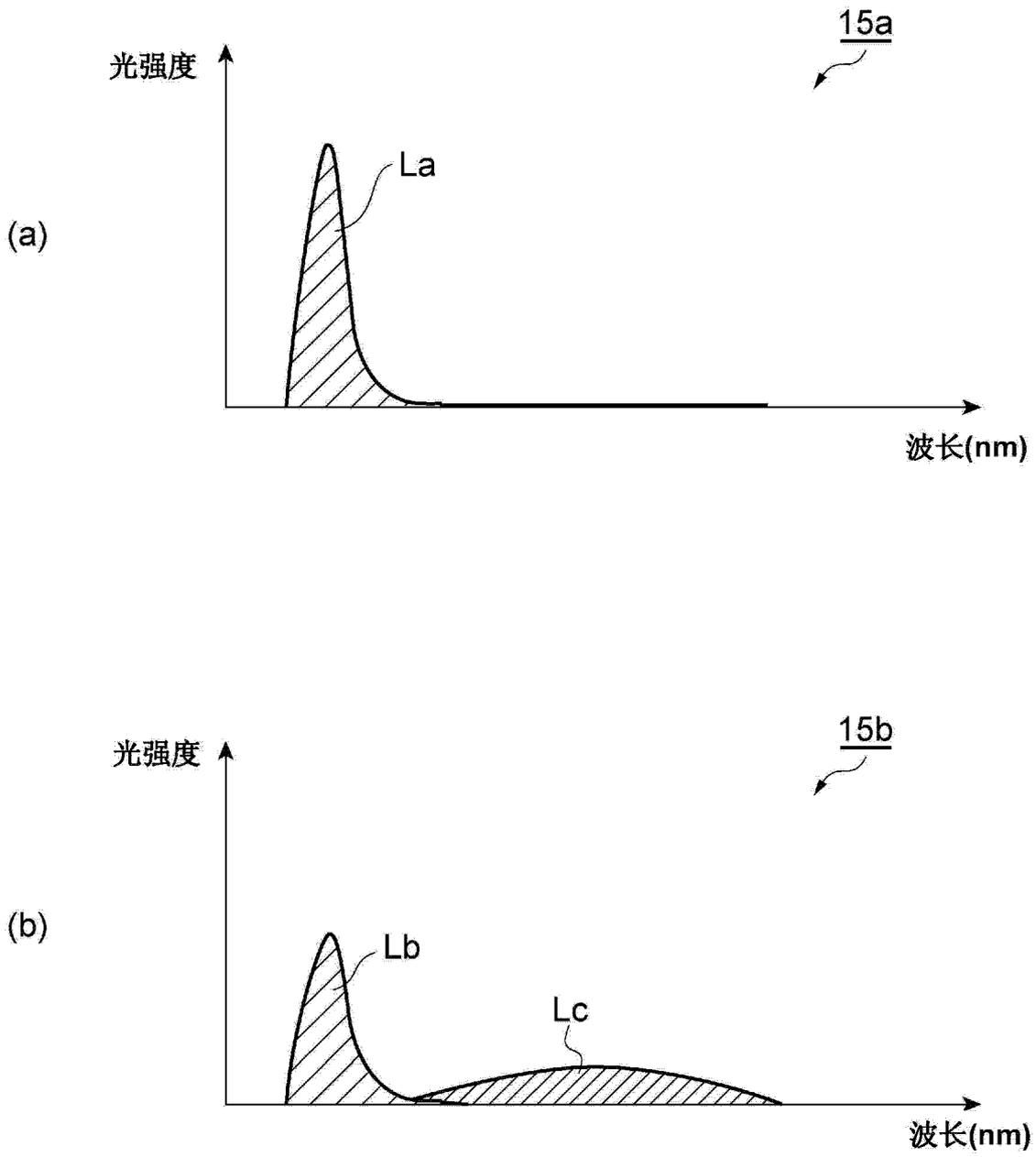


图 9

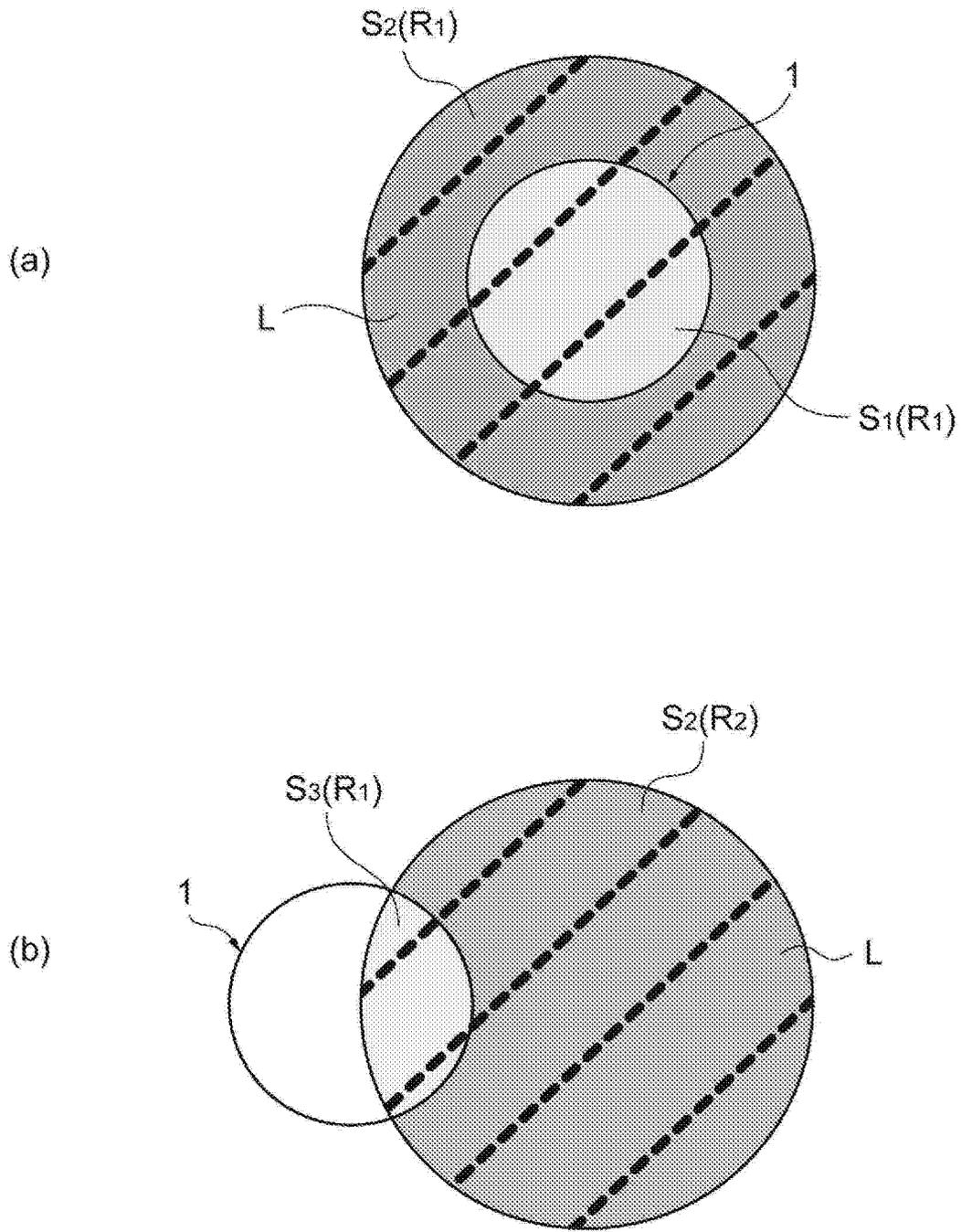


图 10

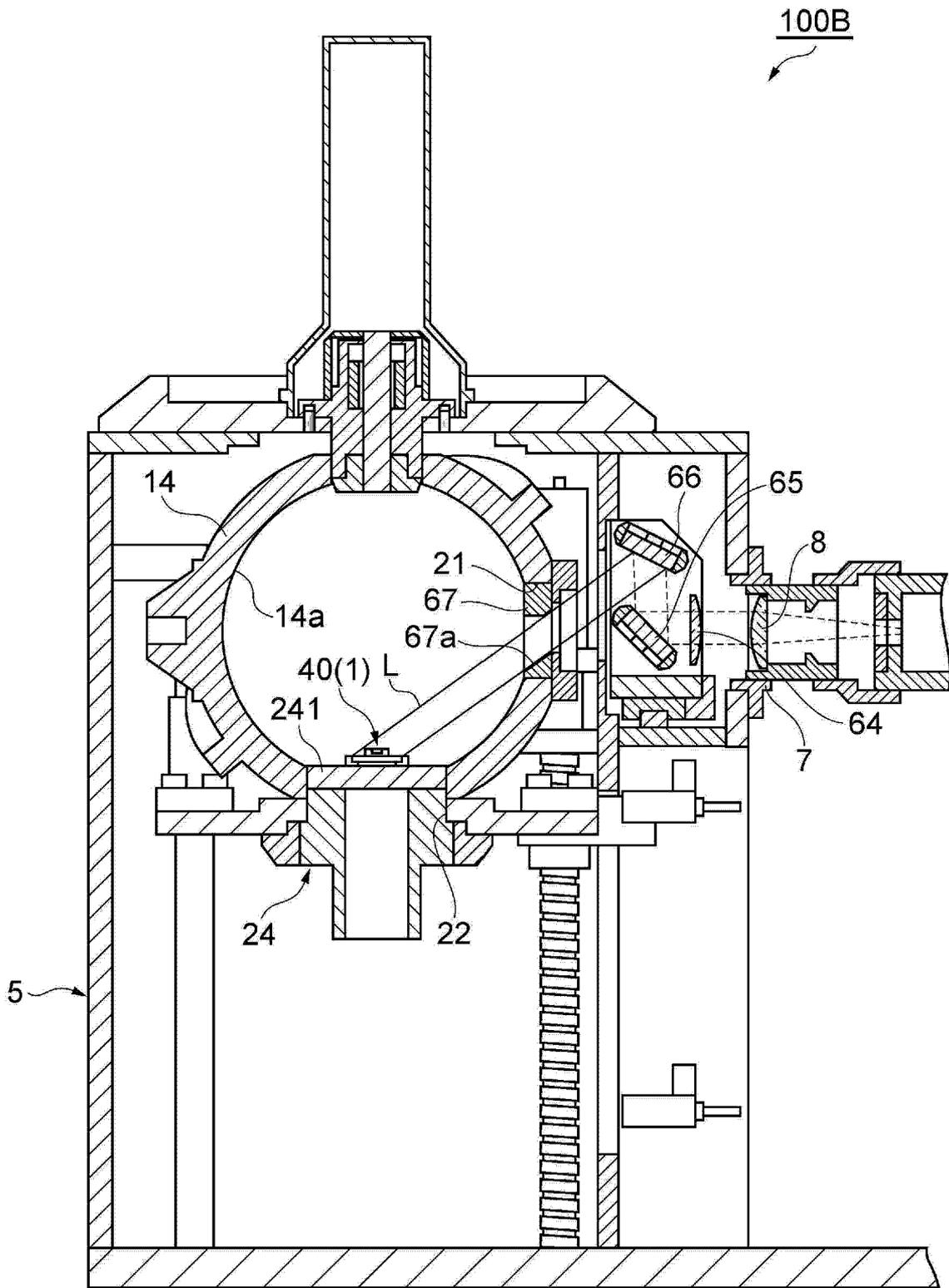


图 11