

時間相関単一光子計数法を用いた蛍光寿命測定による 応力解析に関する研究

Research on Stress Analysis by Fluorescence Lifetime
using Time Correlated Single Photon Counting Method

精密工学専攻 56号 吉野和司
Kazushi Yoshino

1. 緒言

工業製品の破損を防止するとともに、資源を有効に活用するためには、様々な使用条件下における負荷や構造、材料の強度の正確な評価の下で、設計・製作が行われることが必要とされる。コンピュータにおける有限要素法などの数値解析がよく行われているが数値解析だけでは不十分であり実験による測定は欠かすことができない。そのとき重要な作業として物体に加わる応力測定がある。現在応力測定手法として最もよく利用されている方法としてひずみゲージ法があり、これはひずみゲージを被測定物体に貼り付けることによって、その部分に加わるひずみを電圧値として検出するものである。しかしこの手法の問題点としては、測定部分が広範囲であった場合、大量のひずみゲージを必要とするため、貼り付け時の手間や配線処理の煩わしさ、また剥がれてしまったときに測定できなくなることが挙げられる。そこで、それらを解決するために測定を対象物体に非接触で行う手法を提案する。

今回応力の非接触測定手法の一つの可能性として注目するものは蛍光である。蛍光物質はエネルギーが基底状態である時に、レーザー光などが持つ高エネルギーを吸収すると励起する。そしてエネルギーを失いながら再び基底状態に戻る過程において、熱や光を外部に放出する。この時に蛍光物質が外部から引張や圧縮などの力を受けると、変形し蛍光物質内部で生じるひずみによって発光効率が変化する。つまり蛍光の発光状態と応力の値の同期をとって測定することによって、光と力の関連性を明らかにする事が出来る。蛍光現象による応力測定法としては光弾性法や応力発光材料による方法⁽¹⁾などがあるが、今回は蛍光現象の中でも光子数や蛍光寿命を利用していく。蛍光寿命とは蛍光物質内部の電子が励起状態のままである時間の平均値である。これまでに特定の蛍光物質について、蛍光寿命が応力によって変化することが報告されている⁽²⁾。

本研究では、蛍光物質を含んだアクリル樹脂の試験片に一軸引張応力を加える事によってひずみを生じさせる。その試験片の一点にレーザー光線を照射し、試験片から生じる蛍光を時間相関単一光子係数法で計測する。時間相関単一光子係数法とは光源が蛍光材料を励起するたびに取得する光子数を一個にし積算する事で蛍光強度の時間変化方法である。最終的にこれらの実験で求めた蛍光強度から蛍光寿命を比較することで応力と蛍光の関係性を調べる。

2. 基礎理論

2.1. 蛍光現象

一般的に分子を構成している電子のエネルギーレベルは飛び飛びの値を取っている。その中でも分子が基底状態にある時その電子は S_0 と呼ばれる電子の状態が不安定なエネルギーレベルにある。励起状態の中で最もエネルギーレベルの低い状態は S_1 とよばれ通常 S_0 と S_1 のエネルギー差は約 100kcal/mol 程度である。ここで電子状態を励起する光子を考える。波長が λ の光子の持つエネルギーはプランク定数 h と真空中の光の速さ c を用いると hc/λ で表すことができる。1mol でのエネルギーに換算すると紫外光($\lambda=200\text{nm}$)では 140kcal/mol、可視光($\lambda=700\text{nm}$)では 40kcal/mol となっていて電子の基底状態と励起状態のエネルギー差はこの中に入っている。蛍光は蛍光分子内部の電子が光子との衝突によって励起し、高次のエネルギーを持った状態からエネルギーを失った基底状態に戻るまでの過程において生じる。最高次 S_i の励起状態から蛍光物質の電子は熱や光の形でエネルギーを外部に放出する。このときの光を蛍光と呼ぶが、この波長は蛍光物質を通過したこの発光スペクトルは蛍光分子との作用によって、励起光であるレーザー光からの吸収波長に比べ長くなる。蛍光寿命とは基底状態にあった蛍光分子が、レーザー光などの励起光源によってエネルギーを持った励起状態になり、その電子がエネルギーを放出しながら励起前の基底状態に戻るまで、蛍光物質が励起状態であり続ける時間の平均値である。単位時間に蛍光物質の単位体積から放出する蛍光強度 $F(t)$ を式(1)に示す。

$$F(t) = F_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1)$$

このとき τ が蛍光寿命、 F_0 は励起停止前の蛍光強度である⁽³⁾。Fig.1 に示すのは時間に対する蛍光強度の変化である。

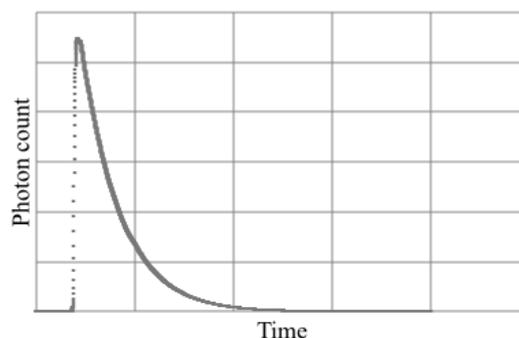


Fig.1 Time dependence of fluorescence intensity

2.2. 時間相関単一光子計数法

Fig.2 に時間相関単一光子計数法の概要を示す。単一光子計数法は光子を一個一個数える光検出法で微弱な光の強度を測定する場合に最も高感度な方法である。この方法ではデジタル量を積算するため、長時間の測定でも系統的な誤差が入りにくい。光子を光電子増倍管を用いて電気的なパルスに変換して計数している場合、光子の飛来頻度が十分小さく二個同時に光電面に当たらないと仮定すると電気パルスの計数と光の強度は比例する。例えば光で蛍光物質を励起した時間を $t = 0$ とする。このとき励起した光子は光電子増倍管で検出される。この時間を T_p とする。この光電子増倍管の応答が十分に速く、蛍光の強度も検出できるほどの強さであったなら、その出力の変化は蛍光強度の時間変化に比例することになる。そこで励起光のパルスの間(この時間を T_L とする)に光子が一個程度しか検出しないように調整すると光子は励起後のあるタイミングで検出されるはずである。この光子が検出される確率が蛍光強度の時間変化に比例するため同じ測定を何度も繰り返し光子が検出された時間と光子数を積算することで時間軸の最大値を T_L とした蛍光強度の時間変化が再現できる。これが時間相関単一光子計数法である⁽⁴⁾。Fig.3 に時間相関単一光子計数法で計測したデータを光子の積算時間ごとに示す。ここでの T_L は 100ns、つまりレーザの周波数が 10MHz のときの蛍光強度の時間変化である。Fig.3 に示されているように光子の積算時間が長くなるに蛍光強度のばらつきが減っていくことがわかる。

3. 蛍光強度の測定

Fig.3 に蛍光強度の測定装置の概略図を示す。蛍光材料を励起する光源としてピコ秒ライトパルサを用いた。PLP 集光レンズによってレーザ光を集光し、平行光に近い形で蛍光物質が含まれている試験片に一点照射させる。用いた試験片は三菱レイヨン社のアクリルサンデー板(色番 993)を直方体に切り出して使用した。サイズは断面 $15 \times 3 \text{mm}^2$ 、幅 100mm でレーザが試験片の中心に照射するように取り付けた。試験片とレーザ光源の間には蛍光現象だけを計測するためフィルタを二種類使用した。一種類目のフィルタは減光フィルタである。このフィルタは時間相関単一光子計数法を利用するためにあたって、取得する光子数を減らさなければならないため透過率 5% と 10% の二枚のフィルタを重ねて用いた。もう一種類は短波長遮光フィルタである。これはレーザの励起光と試験片の蛍光材料から発する蛍光を分別するため、レーザの短波長が光電子増倍管に入らないように使用している。光電子増倍管で取得した光子は時間相関シングルフォトンカウンティングモジュールを用いて時間に対する蛍光強度として計測している。荷重はロボシリンダを用いて加え同時にロードセルでモニタできる。

蛍光測定は外乱の影響がないように全て暗室内で行う。測定手順を以下に示す。

- (1) ピコ秒ライトパルサ、コンピュータ、PMEC の電源を入れる。このまま約 30 分ほど暖機する。特にピコ秒ライ

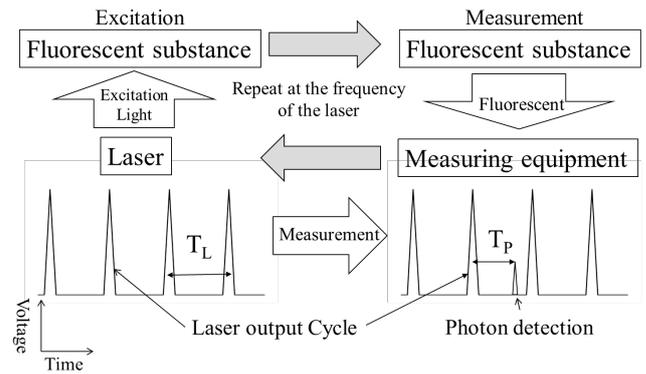


Fig.2 Schematic diagram of Time Correlated Single Photon Counting Method

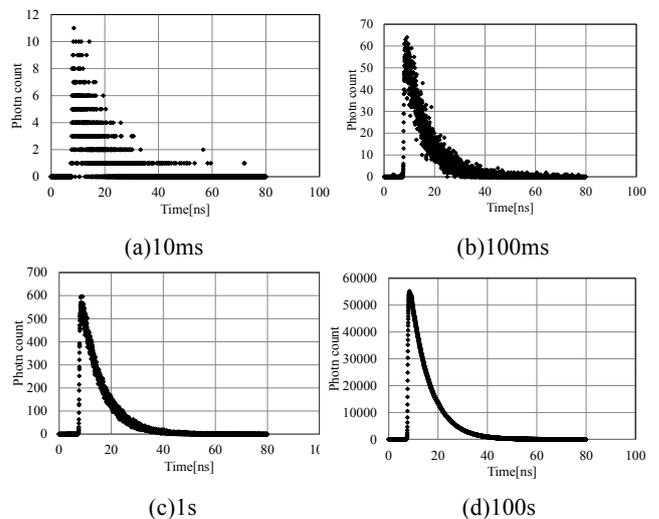


Fig.3 Time dependence of fluorescence intensity(Integration time)

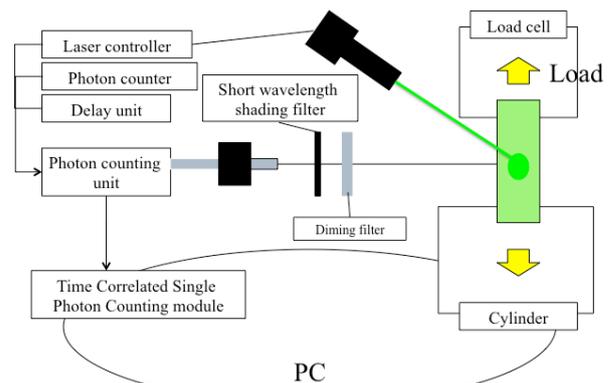


Fig.4 Schematic diagram of experimental apparatus

トパルサの暖気が十分に行われないと蛍光の光子が十分に放出、観察されないことがある。

- (2) コンピュータ内のカウンティングモジュールの制御ソフト spcm64, フォトンカウンターの制御ソフト C8855-01, ロボシリンダ制御ソフト PMEC, ロードセルの値を出力する DCS100A を立ち上げる。

- (3) PMECによって原点復帰した後、「動作条件表→2点停止→押し付け動作無→MDI数値入力」で変位範囲を入力する。
- (4) 暗室の蛍光灯を消し室内を真っ暗にする。
- (5) ピコ秒ライトパルサの出力キーをひねりレーザ光を試験片に照射する。
- (6) spcm64で実験回数や実験時間を設定する。
- (7) DCS100Aを用いて試験片に加わっている力をモニターする。
- (8) C8855-01で光電子増倍管が光子を取得した時に電圧が出力されるようにスイッチをonにする。
- (9) 蛍光測定を始めるため、コンピュータのディスプレイを消し光がでないようにし、暗室を出る。外部のパソコンからリモートで暗室内のパソコンを操作し実験を開始する。

4. 測定結果

4.1 蛍光と応力の関係

蛍光測定に用いるレーザの周波数を 10MHz, 光子の積算時間を 100s としてロボシリンダで荷重を加えた時の蛍光と応力の関係を調べた。

Fig.5 にこの実験で加えた応力の時間変化を示す。試験片に加えた荷重は六段階で一段階ごとに五回光子数の計測をした。Fig.6 に六段階に分けて加えた応力ごとの 100 秒間に取得した光子の積算を、Fig.7 に六段階に分けて加えた応力ごとの 100 秒間に取得した光子数の最大値を示す。Fig.6 と Fig.7 における Forward と Backward は Fig.5 の 4000s までの応力が上昇していく過程を Forward, 4000s 以降の減少していく過程を Backward とした。Fig.6 からわかるように同じ応力下であっても Forward の時の光子数と Backward の時の光子数に変化があることがわかる。これは Fig.7 でも同様である。このことから今回用いた試験片は負荷時と除荷時で異なる蛍光強度を示すことがわかった。

4.2 蛍光寿命と応力の関係

蛍光強度の時間変化を計測できるようになったため次に蛍光寿命を求めた。まず応力ごとに計測した蛍光強度のピーク、つまり蛍光物質が励起してから蛍光強度の時間変化のデータを取り出す。そのときの蛍光強度の減衰を最小二乗法を用いて式(1)に当てはめ蛍光寿命を求めた。Fig.8 に時間ごとに求めた蛍光寿命を示す。まず蛍光寿命を求めるのに必要なデータ数を求めるため励起終了後から 1~40ns 間の蛍光強度の変化から蛍光寿命を求めた。このデータも Fig.5 と同じ入力から取得したデータのため Forward と Backward に分けて蛍光寿命を求めている。Fig.8 からわかるように短い時間から求めた蛍光寿命は同じ応力においてもばらついてしまうため蛍光寿命を求めるときは励起してから 20ns 以上のデータが必要であることがわかる。しかし今回用いた実験装置の性能上測定できる光子数の最大値が決まっているため励起してから蛍光寿命を求めるときに取得する時間は長すぎても測定できない。

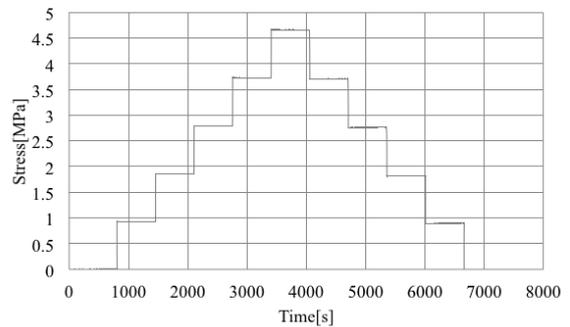


Fig.5 Time dependence of stress

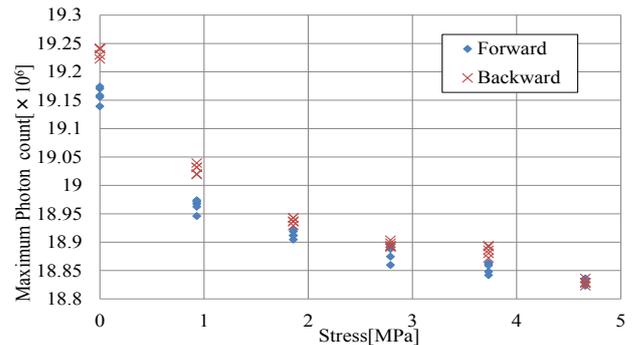


Fig.6 Relationship between total number of photon count and stress

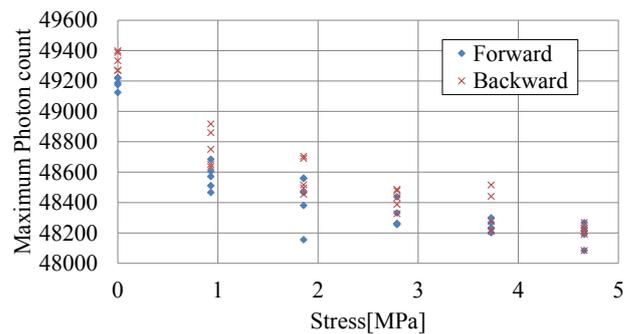


Fig.7 Relationship between maximum photon count and stress

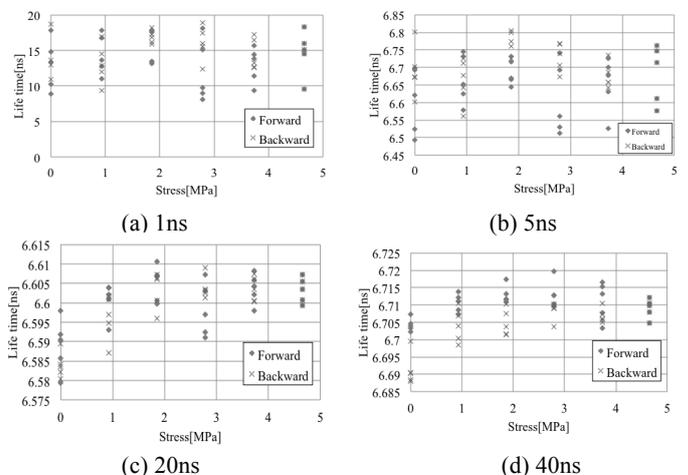


Fig.8 Relationship between fluorescence lifetime and time

また同様の荷重を加えたときに蛍光寿命の値がぶれていて、低荷重と高荷重での蛍光寿命の差が大きく違うことも読み取れる。そこで蛍光測定での荷重の加え方を変えた時の各応力における蛍光寿命を調べた。Fig.9 に今回の実験で利用した荷重の時間変化を Fig.10 に Fig.9 の荷重を加えた時の Forward と Backward での応力に対する蛍光寿命を示す。エラーバーは繰り返し荷重を加えた時の蛍光寿命の標準偏差である。Fig.9 と Fig.10 における part1~part4 まで対応しており、Fig.9 の(a)は Fig.5 と同様の荷重を繰り返した荷重変化の形で、part1 が 0.6~5.3[MPa], part2 が 1.6~6.2[MPa], part3 が 2.5~7.1[MPa]まで変化させた。(b)は(a)の段階を 8 段階に増やし 0.6~7.1[MPa]まで変化させた荷重変化である。Fig.10 に示されているように Forward のときの蛍光寿命と応力の関係は Backward の時の蛍光寿命と応力の関係と値は少し異なるが同じような挙動を示した。Fig.10 から 2.5MPa 以下の応力での蛍光寿命の変化は 2.5MPa 以上の応力での蛍光寿命の変化より大きな変化を示しており、2.5MPa 以上の応力での蛍光寿命は応力の増加に対して蛍光寿命もまた延びていく傾向が見られた。そこで蛍光寿命と応力の関係が安定し始めた 3.4MPa 以上での応力と蛍光寿命の関係式を求めた。求めた式は式(2)のようになった。 σ は応力、 τ を蛍光寿命とした。

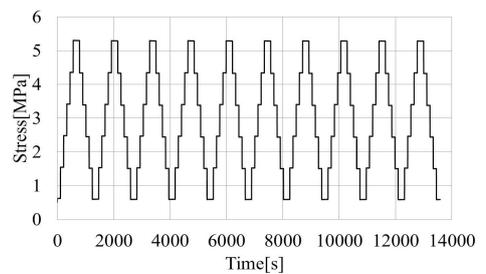
$$\sigma = \tau / 525.7 \quad (2)$$

5. 結言

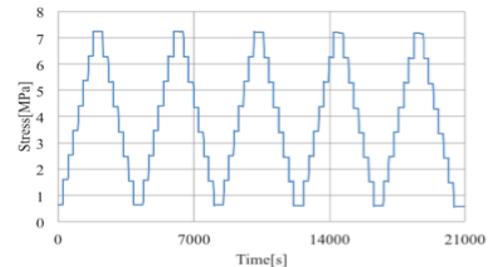
本研究では、時間に対する蛍光強度の変化を時間相関単一光子計数法を用いて計測し、そこから蛍光寿命を求めた。この手法は励起光の周期と光子の積算時間によって蛍光強度の時間変化に影響が出ることを見出した。また荷重の周期と荷重の加え方を変えることで蛍光寿命と応力の関係を調べた。荷重を加えることで蛍光寿命が延びることがわかった。また連続して段階的に荷重を除荷した時、蛍光寿命と応力の関係は比例する事がわかった。この際の蛍光寿命と応力の関係から蛍光寿命を求めることで応力を推定することができる。今回の実験から蛍光寿命と応力の関係性はわかったためこれからは加える荷重パターンを変化させていくことで蛍光寿命と応力の関係式を導出していきたい。

参考文献

- (1) Chao-Nan Xu, Yusuke Imai, Seeing Stress by Elastico-Luminescence Coating, International Symposium on Synergistic Effects of Materials and Processing, (2006), pp. 29-32.
- (2) Tohru Shiga, Taiji Ikawa, Akane Okada, Fluorescence from Soluble Polythiophenes in Uniaxially Stretched Polymers, John Wiley & Sons, Inc. J Appl Polym Sci 67, (1998), pp. 259-266.
- (3) 木下一彦, 御橋廣真, 蛍光測定 生物化学への応用, 学会出版センター, 東京, (1983), pp.2-7.
- (4) 榎田孝司, 木下修一, 単一光子計数法によるピコ秒分光, 応用物理, 52-11 (1983) pp.920-930.

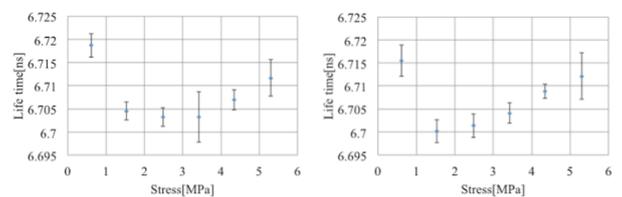


(a)part1~part3



(b)part4

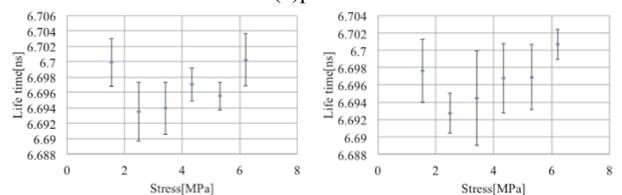
Fig.9 Time dependence of stress



Forward

Backward

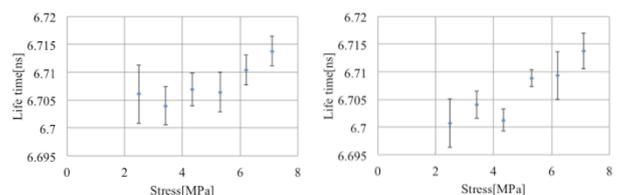
(a)part1



Forward

Backward

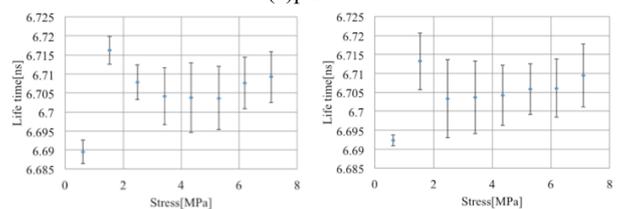
(b)part2



Forward

Backward

(c)part3



Forward

Backward

(d)part4

Fig.10 Fluorescence lifetime of Forward and Backward