

分子検出の能力を拡大する 外部共振器 QCL

マイルス・J・ワイダ、ピーター・ビュールキ、エリック・タケウチ、ティモシー・デイ

外部共振器方式の中赤外量子カスケードレーザは分子「指紋」を高い感度と選択性で検出できる。この分光分析用途には爆発物検出、呼気中アルコール濃度検出、グルコース監視、温室効果ガス分析などが含まれる。

中赤外 (MIR) の広いスペクトル範囲には分子の「指紋」が含まれ、そこでは分子の検出と同定を高い感度で行うことができる。外部共振器方式の量子カスケードレーザ (QCL) の新たな進歩によって、これまでは別の技術に支配されてきた領域におけるレーザ応用が可能になる。

MIR 分光法の進歩

MIR 検出器、分散分光計および無分散分光計は 120 年以上も使用されてきた。フーリエ変換赤外 (FTIR) 分光分析の技術も半世紀以上も存在している。これらの分析手段はすでに高齢者給付金を受けてもよいほど長きにわたって活躍してきたが、他の技術ではカバーで

きない広いスペクトルをカバーできるという理由で、依然として現役である。

広範囲のスペクトルをカバーする能力が重要視される理由を理解するために、ここではアセトンの吸収スペクトルを考えてみたい (図 1)。その最強の吸収バンドは分子が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の MIR 線を吸収して励起されたときの「骨格」振動、つまり分子の全体構造の曲げ、よじれ、ねじれなどの振動に対応する。骨格振動エネルギーは与えられた原子質量と分子結合の分布にもとづく独自の値を示し、固有のスペクトル吸収パターン、つまり分子「指紋」が現われる。この MIR スペクトル領域のすべての分光分析技術は、分子の濃度を検出できるばかりでなく、混合物の化学的成分

も同定できる。

広帯域のチューナブルレーザは、旧式の分散および FTIR 分光計用の熱源に比べると、決定的な利点を持つ。スペクトル輝度が高いため、感度の低い検出器の室温での使用が可能になる。ビーム品質が優れているため、光ファイバと試料表面へのビーム結合効率が向上する。レーザビームはパワーが高く、コリメーションされているため、離れた場所からの検出配置を採用できる。

ごく最近まで、最も有望な広帯域チューナブル MIR レーザはパラメトリック周波数変換の技術を利用してきた⁽¹⁾。周期分極二オブ酸リチウムでは MIR 線から炭化水素 (CH) の伸縮運動スペクトル領域への周波数変換が起これ、その他の非線形光学材料では $19 \mu\text{m}$ までのチューナブルな放射を発生することができる。しかしながら、これらのシステムは複雑でコストが高く、一般の商業用途に使うことはできない。したがって、この MIR 分光計の応用領域では、新しい半導体技術にもとづく小型／高出力でコスト効果にも優れた広帯域チューナブルレーザが次世代デバイスとして期待されている。

量子カスケード利得デバイス

半導体 PN 接合を利得媒質にしたレーザは近赤外 (NIR) のレーザ応用技術を革新したが、残念なことに、半導体

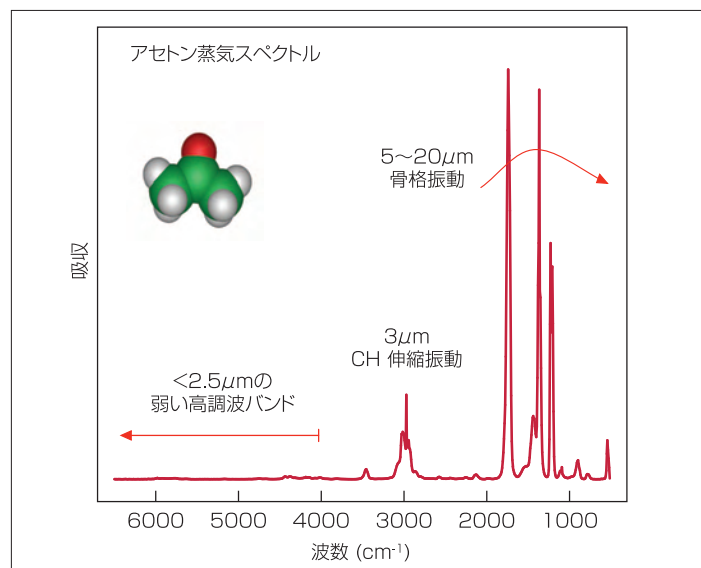


図 1 FTIR 分光計によるアセトンの IR 吸収スペクトルには、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 領域における骨格振動の強い吸収の化学的「指紋」が現われている⁽¹⁰⁾。(資料提供：デイトソリューションズ社)

技術の利用をMIRの波長領域にまで広げようとする、バンドギャップが縮小し、熱キャリアが半導体接合に侵入する基本的な問題が発生する。したがって、MIRの鉛酸塩半導体レーザを動作するには極低温の冷却が必要になる。

量子カスケードデバイスの発明によって高利得MIRレーザを実現する技術が生まれ、室温での動作ばかりでなく、特定スペクトル領域の波長の発生も可能になった。半導体を用いると、QCデバイスはダイオードと同等の小ささになる(図2)。また、推定されるウォールプラグ効率は数十%になる。このことは電力消費と熱管理がいずれも小型化の可能性と整合することを示している⁽²⁾。

外部共振器の利用

半導体の利得媒質からは大きな利得帯域幅が得られる。複数のレーザ波長に対応して利用できるエネルギーの広がり、媒質を比較するときの便利な尺度になる。例えば、NIRとMIRのダイオードはそれぞれ 596cm^{-1} と 444cm^{-1} の利得帯域幅をもつことが実証されている^{(3)、(4)}。量子カスケードデバイスも例外ではなく、 432cm^{-1} の帯域幅をもつ利得媒質が実証されている⁽⁵⁾。

完全同調の能力をもつ広帯域の利得帯域幅デバイスを実現するには、外部共振器の利用が最も効果的な方法になる。この方法は利得媒質の一つのファセットに無反射コーティングを施し、周波数選択フィードバック素子を用いてレーザ共振器を構成する。波長の選択と同調には回折格子ばかりでなく、エタロン、MEMSデバイス、光学フィルタなども使用できる。小型化された外部共振器レーザは、MIR領域のロバストで広帯域にチューナブルな市販デバイスとして必要な機械的安定性と熱的安定性を確保できる。

外部共振器とMIR分光分析

外部共振器QCLはさまざまな方法で使用されてきた。最初の実験室での実証と $7.6\sim 11.4\mu\text{m}$ の最近の実証では、大型の同調装置が組立てられて使用された⁽⁶⁾。対照的に、米デイトソリュションズ社(Daylight Solutions)は、小型の外部共振器QCL(ECqCLと呼ぶ)組立部品を構成して、商業利用に必要な機械的安定性と可搬性が得られるようにした。

しかし、分子検出にとって最大の成果は、ECqCLを利用することで、広いスペクトル範囲をカバーする新しいMIR分光計が実現できたことにある。エタノール蒸気を例にして、FTIR分光計を使用して測定した吸収スペクトルをデイトソリュションズ社が開発したECqCL分光計による吸収スペクトルと比較してみよう(図3)。このECqCL分光計は単一のQCLデバイスしか使用していないが、 $7.8\sim 10.2\mu\text{m}$ の重要な分子指紋のスペクトル領域を測定できた。またECqCL分光計の技術上の利点、つまり、電池で駆動し、冷却が不要であり、スペクトルの全体を10ms以下の短時間で掃引できることも実証された。

ECqCLはFTIR分光計を用いて測定されてきたスペクトル範囲をカバーできる。ECqCLで実現された最高値の 432cm^{-1} の同調範囲をMIR領域に外挿すると、FTIRの検出範囲は8種類のECqCLを使うことで満たされ、3種類のECqCLだけでも、最も重要な範囲の分子指紋を検出できる。ECqCLをさらに小型化する取組みもなされており、ロバストで小型なECqCLを用いたMIR分光計が市販されることも容易に考えられる。

ECqCLの応用

分子検出と化学的同定におけるFTIR

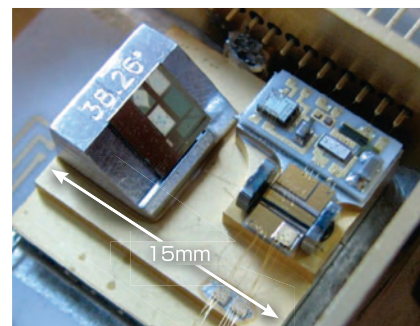


図2 小型外部共振器の量子カスケードレーザ(ECqCL)はチューナブルMEMS回折格子を持つ。このレーザの全容積は2ccしかない。(資料提供:デイトソリュションズ社)

の重要性は議論の余地がない。しかしながら、レーザをMIR分光計に利用して、いくつかの新しい応用が生まれようとしている。

化学残留物質のスタンドオフ画像化は、高出力の高速チューナブルECqCLとMIRカメラを組合せて、残留物質のスペクトル画像を生成する(図4)。この用途のECqCLは携帯式実時間化学物質撮像装置において必要となる高速、小型、低消費電力の特徴が得られる。

爆発物検出の場合は、レーザ放射の指向性を利用すると爆発物の遠隔からの発見が可能になる。この応用ではECqCLがすでに使用され、20mまでの距離にある爆発性残留物質の同定と定量化が行われた⁽⁷⁾。高感度で安価な光音響検出技術を組合せた屋外用ECqCLセンサは、爆発装置の同定精度が改善され、テロリストの活動の証拠をピンポイントで証明できる。

生体組織のMIR顕微鏡法では、FTIR顕微鏡が強力な手段として、正常組織のなかの悪性腫瘍の同定に使用されている^{(8)、(9)}。しかし、標準的なFTIR顕微鏡は大型の卓上装置であり、その動作には液体窒素による冷却が必要になる。また、熱源からのプローブ光の強度はかなり低いため、1回のスクリーニングのデータ取得時間は40分にもなる

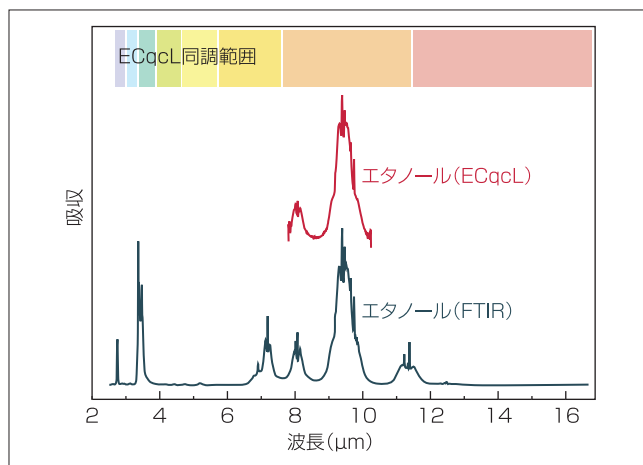


図3 一つの広帯域同調ECqCLを用いて取得したエタノールのスペクトルと、FTIR分光計を用いて取得した同じスペクトルを比較している。このMIR領域に対してECqCLの最高値となる 432cm^{-1} の同調範囲を外挿すると、通常のFTIR法によるスペクトル領域を網羅できる。それぞれの着色したスペクトルはECqCLの利得帯域幅による同調範囲を示している。この図が示すように、FTIRの範囲を網羅するには8種類のECqCLが必要だが、3種類のECqCLでも指紋の重要な範囲は検出できる。(資料提供: デイライトソリューションズ社)

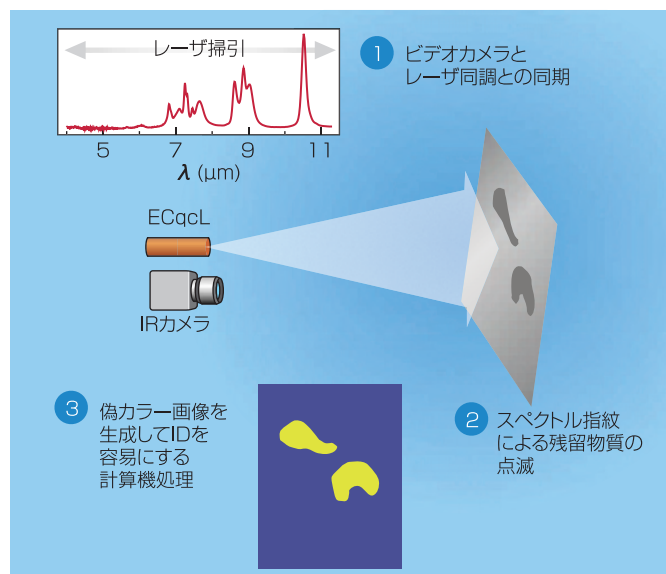


図4 ECqCLと中赤外カメラを組合せると化学残留物質を画像化できる。ECqCLを用いると指紋領域を高速同調し、ビデオカメラを同期すると、実時間のスペクトル解析と化学的特定が可能になる。(資料提供: デイライトソリューションズ社)

(8)。したがって、この場合は生体組織のスクリーニングを高速化し、さまざまな場所での使用を可能にすることが目標になる。この用途にECqCLを応用すると、非常に大きい放射強度が得られるため、スクリーニング時間は40分の1に短縮される。放射強度が高いため撮像装置の室温での使用も可能になり、取扱いの面倒な液体窒素も不要になる。小型のECqCL分光計を利用すると、全体装置の小型化と低コスト化が容易になり、実用性の高いスペクトル撮像顕微鏡を構成できる。

小型ガス検出器としてのFTIR分光計は実現することが難しい。可搬方式の凝縮相化学センシングを目的に、分光計の小型化も試みられたが、携帯可能なサイズは実現できなかった。一般のFTIRセンサは最小でも装置の容積は数リットル、重量は数kgになる。一方、ECqCLの小さなサイズを考えると、容積が僅か 200cm^3 の携帯可能な小型分光器が可能になる。小型FTIR走査装置は 4cm^{-1} の最高分解能と秒スケールの走査

速度になるが、デイライトソリューションズ社が開発した分光計は、 0.2cm^{-1} の分解能と $<10\text{ms}$ の走査速度が実証されている。この分解能はガス試料のさまざまなスペクトル成分の適切な同定には必須であり、走査速度もデータ取得時の試料の「凍結」に必要なになる。

自動車内での呼気中アルコールのパッシブ監視や生産工程における人体に危険なガス監視などの多数の新しいガス検出の用途では、実時間の感度と選

択性をもつ小型形状のガスセンサが要求される。これらの応用に対して、ECqCLはスペクトル分解能、サイズ、出力、速度などの要件を満たすことができる。また、レーザービームを中空導波路の小さな容積の試料セルに結合すると、高感度で小型の分光計が可能になる。これらの用途はいずれも、広帯域可変波長ECqCLの画期的な技術を適用したMIR分光分析の強力な技術を基盤にすることで実現できる。

参考文献

- (1) F.K. Tittel et al., Solid-State Mid-Infrared Laser Sources, Springer-Verlag, Berlin 89, p.445-516(2003).
- (2) P.Q. Liu et al., Nature Photonics 4, p.95-98(2010).
- (3) D. Wandt et al., Opt. Commun. 130, 1-3, p.81-84(1996).
- (4) J. Butler et al., IEEE J. Quantum Electron. 19, 10, p.1520-1525(1983).
- (5) A. Hugi et al., Appl. Phys. Lett. 95, 061103(2009).
- (6) G. Wysocki et al., Appl. Phys. B: Photophysics and Laser Chemistry 81, p. 769-777(2005).
- (7) C.W. Van Neste et al., Anal. Chem. 81, 5, p. 1952-1956(2009).
- (8) D.C. Fernandez et al., Nature Biotech. 23, 4, p. 469-474(2005).
- (9) M. Diem et al., Analyst 129, p.880-885(2004).
- (10) S.W. Sharpe et al., Appl. Spectrosc. 58, 12, p.1452-1461(2004).

著者紹介

マイルス・J・ワイダ (Miles J. Weida) はデイライトソリューションズ社の主幹研究員、ピーター・ビュールキ (Peter Buerki) は同社の応用研究員、エリック・タケウチ (Eric Takeuchi) は同社の事業開発ディレクター、ティモシー・デイ (Timothy Day) は同社のCEO兼CTO。
e-mail: mweida@daylightsolutions.com