

モノリシックDFB QCLアレイの狙いは ハンドヘルドIRスペクトル分析

マーク F. ウィティンスキ、ロマン・ブランチャード、クリスチャン・ブルーゲル、ローラン・ディール、
ビアオ・リ、ベンジャミン・パンシー、ダリユーシ・ヴァクショーリ、フェデリコ・カパツ

シングルチップに集積された多数のQCLが、爆発物、他の物質の非接触IR
分光向けに完全電気波長可変を実証している。

赤外 (IR) レーザ光源、光学部品、ディテクタの進展が、微量気体モニタリング、IR顕微鏡、産業の安全、セキュリティなど、化学分析領域における新しい大きな進歩を約束するものとなっている。その潜在力がまだ全開となっていないとは言え、光学デバイスの1つの重要タイプが、高速フーリエ変換赤外 (FTIR) 品質スペクトル検査向けの、真にポータブルな非接触 (スタンドオフ)、化学的に多様なアナライザであり、ほぼどんな凝縮相物質の検査にも適応する。

スタンドオフIR分光学独自の課題は、事実上IRハードウェアの進歩を超えて広がっており、いくつかの分野の専門技術の適切な統合を必要としている。最先端の光学設計とレーザ製造、集積レーザエレクトロニクス、熱効率のよい気密封止パッケージング、統計的信号処理方法、それに深い化学的知識などだ。

ペンダーテクノロジー社でわれわれが採用したアプローチの中核には、モノリシック分布帰還 (DFB) 量子カスケードレーザ (QCL) アレイがある。米ハーバード大のフェデリコ・カパツのグループが発明し、ペンダー社が独占的にライセンス供与を受けているその連続波長可変QCLアレイ光源は、非常に安定的な広帯域光源であり、反射分光学の光源として使える。アレイの各素子は個別に取り扱うことができ、異

なる波長を発振するように設計することができる。

外部キャビティ (EC) QCL に対する、こうしたQCLアレイの利点は、次の2点に由来する。①QCLアレイのモノリシック構造、②完全電気波長チューニング。可動グレーティングがなく、改善された振幅と波長安定性により、はるかに高速のアクイジションが可能になる。システムに搭載すると、ロバストで安定した、結果的に現場設置可能な製品になる。

この技術の出現を可能にした重大進歩の1つは、QCLアレイの各レーザリッジの高歩留まり製造である。アレイは単一ウエハからとる。これにより、すべてのチャンネルが、仕様化された波長、パワー、シングルモード抑圧比を同時に満たしている。これらのパラメータの各々は、効率的なビーム結合と、統合後の高品質分子分光法実現の両方にとって極めて重要である。

このようなハードルをほぼ克服し、分光計パフォーマンスに関する成果は主に、<0.1%のパルスモードでショットごとの振幅安定性を実証にある。EC QCLの典型値と比較して50倍安定している。実験室で使用した時も同様である。最も重要な点は、DFB QCLノイズはランダムであり、平均化すると素早くディテクタノイズ限界のアラン分散限界になり、一般的な粉末の微量レベル

(例えば、 $1 \sim 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) で、高品質のスペクトルがわずか100msで得られることである。

DFBアレイのさらなる利点

EC構成に対するDFBの安定性という利点は十分に確立されているが、DFBアレイにはあまり知られていない側面がいくつかある。DFBアレイは、現実世界の分光ツールに一層適している。特にポータブル分光ツールに適している。1つは、そのレーザアレイが全体として100%のデューティサイクルを維持していることである。一方、アレイの各レーザは、 $100/n$ (%) デューティサイクルの動作しか必要でない、ここでは n はアレイの中のレーザ数を示す。言い方を変えると、パルスQCLだけで構成されるレーザアレイは真に連続システムとして動作可能である。したがって恐らく製造コストを削減しながら高い計測デューティサイクルが可能になる。

関連する方法で、100%のアグリゲートデューティサイクル (例えば、32レーザを3%のデューティサイクルで使用すること) を持つアレイの発光では、光源の放熱要件が飛躍的に減少する。実に、われわれのパッケージプロトタイプは、システムが稼働できるように冷却するためのアクティブクーリングさえ必要としない。熱電冷却 (TEC) はパッケージに内蔵されているが、温度安

定化のためにのみ使用する。したがって、32波長は安定している(図1)。

最後に、QCLアレイは任意のプログラマビリティを持っているので、実験的最適化に多くの新しい可能性が開かれている。あるレーザは飛び越え、複数のレーザを一度に発振し、繰り返レートやパルス幅を個別素子ごとに設定できる、などだ。このような利点は、QCLアレイがフルシステムに装着されている時にのみ実現される。

この新しい機能をフルシステムに組み込む最適な方法を包括的にみると、フォトンを生成するための電子の利用、散乱して戻ってくるフォトンの収集、最後に生のスペクトル情報から化学的同定への変換を支配するリンク問題の設計図を描くことが極めて重要である。中赤外材料の同定の場合、特に重要な3つの側面が明らかになっている。

①ツールが、重複情報あるいは無駄な化学情報を生み出すことなく、特異性が最大となるには、非常に広い波長域が必要になる(すなわち、いくつかのレーザチャンネルが使用されるべきか、それらが相互にどの程度離れているべきか、どんな波長状態で離れているべきか)、②測定装置の機械的、電気・光学的設計、③QCLアレイが実際に可能としている高速同定を維持しながら、基準スペクトルに対して、いかにして最高の性能帰還を得るか。

関心のある波長域について(図2)、IRスペクトルの大部分は、2つの帯域に集中している。一般に言われている機能グループ領域(ほぼ3.3~5.5 μm)とフィンガープリント領域(ほぼ7~11 μm)である。最初の方は、一般にある共通の結合基の伸縮モードによって占められている、一方後の方は、ある官能基のベンディングモード、巨大分子「バックボーン」の特徴である低周波モー

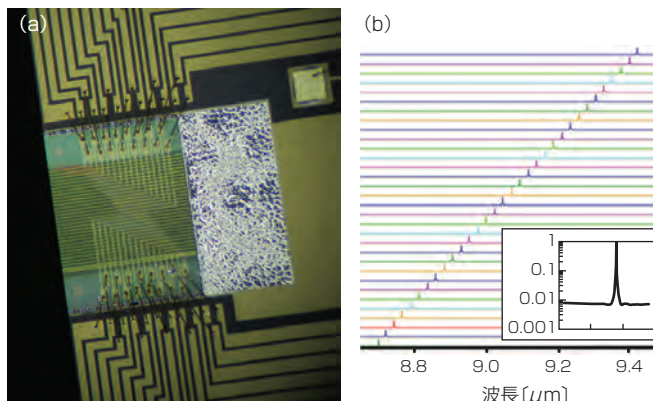


図1 ビームコンバインおよびパッケージング前の32QCLを持つ200 cm^{-1} プロトタイプQCLアレイを示している(a)。32隣接QCLからの実験スペクトルは、(b)に示した(ペンダーテクノロジーズ社提供)。

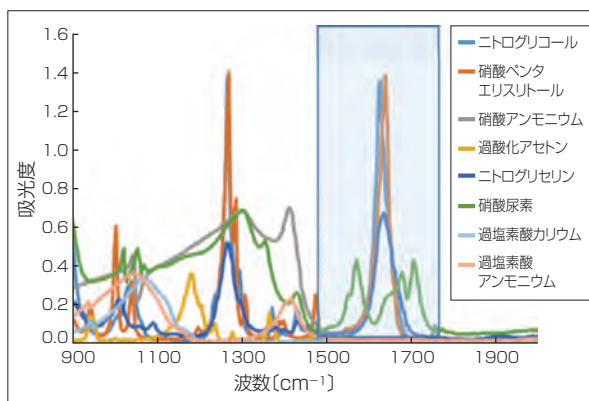


図2 多くの一般的な爆発物のIRスペクトル群は、選択された波長範囲で、各々が少なくとも一つの固有の吸収特性を持つことを示している。青い影付き枠は、対流圏における強い水の干渉を示している。数字は意図的に、1800 cm^{-1} 以上に及んでいる。この化学的分類では、長波IR(LWIR)光源を中赤外(MWIR)に達するまで、さらにシフトしても、新しい情報が得られないことを示すためである。

ドを含む。例えば、多くの高エネルギー材料に見つかるトルエンリングのねじれモード。国土安全保障省(DHS)の広帯域可変赤外光源(WTIRS)プログラムおよび陸軍研究所の支援を受けて、ペンダー社は、7~11 μm (900~1430 cm^{-1})を完全にカバーするコンパクトなアレイを開発している。

システムアーキテクチャの推進力

所要捕捉時間を最小化しながら、信号対ノイズ比(SNR)を最大化するために、システムアーキテクチャは第1に考慮すべき次の点により推進される。

1. 熱負荷が複数のモジュール(アレイ)やレーザ導波路に分散されるので、熱的制約が緩和されてレーザパワーが増加する。
2. アレイを高速の純粋電子制御とすることで計測デューティサイクルが最

大化され、レーザ間でゼロ遅延に近い切り替えが可能になる。つまり、レーザはいつでもONになる。これは、レーザユニット間で熱負荷が分散されることによって可能になる。

3. 向上した光源の安定性、波長精度、パルスごとの振幅、周波数の再現性、これらのすべてが必要とされているのは、光源のノイズが(ディテクタやスペクルノイズと比較して)ノイズの極限形にならないことを保証するためである。他の研究者たちが市販ECQCLの光源ノイズも調べて、DFBQCLによって得られる検出可能な最小吸光度(MDA)で、けた違いの利点の実験全体を通じて達せられると結論付けた。

最後に、スペクトルがデジタル化されるとすぐに、システムは計量化学の複合アルゴリズムを用いて、専門家の

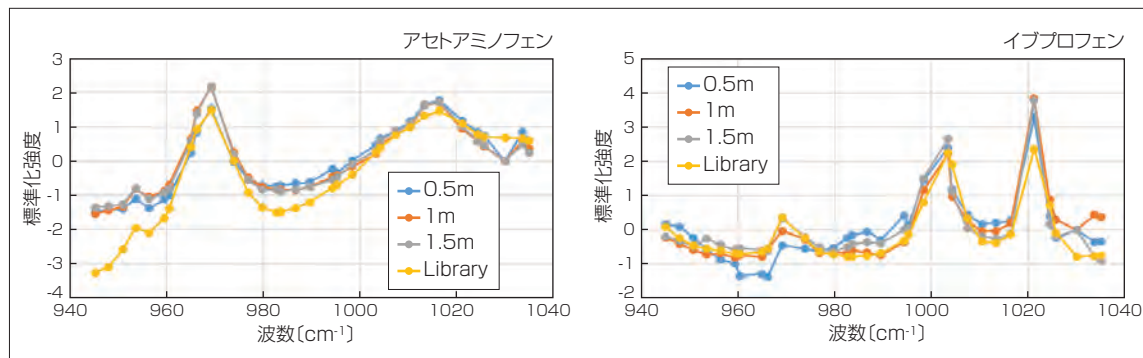


図3 3つの標的距離のためのアセトアミノフェンとイブプロフェンのスタンドオフスペクトル。黒い線は、拡散反射率アクセサリを使って、同じもののFTIRを示している。ここに示した唯一のデータ処理は、曲線領域を正規化して共通の値とするものである。

介入なしで、化学的クラッタ、故意の干渉物質、未知のバックグラウンドの脅威を的確に特定しなければならない。リアルタイム計量化学に対するわれわれのアプローチは、化学的に混乱した状況で、スペクトラルライブラリだけでは、それがどんなに大きくても、計量化学分析の唯一の根拠を構成することはできないという事実集中している。微視的物理学モデリングや実験も必要になる。特に結晶サイズ分布、クラッタ統合、化学的光分析／反応に関しては必要になる。重要な進歩は、目標や共通指針の化学的、物理的理解の組み込みにある。われわれは現在、分光学的アルゴリズムの課題に対して4段階のアプローチを開発している。

1. 物理学ベースのモデル。非接触計測からの信頼できる化学的検出は、実験の物理的、環境を反映するような、基準スペクトルライブラリの化学的シグネチャの変形をとまなう。物理学ベースのモデルは検出アルゴリズムに含まれる。これは、計測されたスペクトルとの比較を容易にするために、われわれが基準スペクトルの変動性をモデル化するとき役に立つ。つまり、蒸気圧、潮解、光化学的寿命、反応寿命、分解生成物、などの影響の関数としての基準スペクトルの変動性である。

2. 状況的影響。様々な物質と化学的シ

グネチャア特性およびスペクトルの角度依存の効果、これらは物理学や化学の式へのリンクが明確でないので、実験的に評価して検出アルゴリズムに含めることになる。特に、そのような変動性を実験的に計測すると、ある「ゴールドスタンダード」参照シグネチャからの化学的シグネチャの変動性をアルゴリズム的にモデル化するとき役に立つ。これは、物理的モデルに加えて、検出戦略の向上をもたらすことになる。

3. 特徴に基づいた分類。参照ライブラリスペクトルからの特徴ベクトル抽出、階層的デシジョンツリー(決定木)を形成する化学の知識、これらは、われわれが顧客の要求に基づいて様々な分類を行うときに役に立つ。例えば、顧客の関心事が所与の薬品が爆発物であるかどうかを明らかにすることであれば、的確な化学物質を見つけ出すために、デシジョンツリーの葉 (leaves) まで探すことを回

避することで、計算コストを節約できるかも知れない。

4. リアルタイム気象観測。一旦有効性が認められると、そのモデルは現場導入に適しているということになる。これには、集積センサー式が含まれ、大気圧、温度、相対湿度、太陽東(太陽からの電磁波)、風の大きさ、水蒸気混合比を同時記録する。考察したこれらの設計推進力(ドライバ)により、ペンダー社は先ごろハンドヘルドのデモシステムの作製を完了した。図3は、実験的に得られたスペクトルを示している。スペクトルは、スタンドオフ距離の関数としての2つの無害の薬剤標的のものである。各パネルの黄色い線は、それぞれライブラリFTIR(真)スペクトルを示している。 $r^2 > 0.9$ の一致は標準的であった。プロトタイプシステムは、外挿点であり、当技術の連続的集中的前進は現在進行中で、今後分子分光学に多種多様な未知の領域を開いて行くことになる。

謝辞

ペンダーテクノロジーズ社は、ともに米国の Pendar Medical と Eos Photonics が合併して2015年8月に設立。ペンダー・メディカル社は、ダリユーシ・ヴァクショール(同氏は、それ以前は Ahura Scientific と CoreTek に在籍)が設立したポータブル分光計の会社。エオスフォニクス社は、QCL スタートアップで、フェデリコ・カパッソとそのポストドクがハーバード大からスピンオフして設立。

著者紹介

マーク F. ウィティンスキは、化学分析とセキュリティ部門の副社長。ロマン・ブランチャードはシステムアーキテクト。クリスチャン・ブルーゲルは赤外システムユニットのVPエンジニア。ローラン・ディールは中赤外プラットフォームの副社長。ピアオ・リはシニアサイエンティスト。ベンジャミン・パンシーは光学エンジニア。ダリユーシ・ヴァクショールはCEO。フェデリコ・カパッソはペンダーテクノロジーズ社の役員、相談役、ハーバード大応用物理学教授でもある。

e-mail: witinski@pendar.tech URL: www.pendartechnologies.com