健康と環境用途をターゲットにしたQCLベースセンサ

ジョナサン・フー、クレア・グメイヒル

中赤外から遠赤外までの発振波長と高い出力効率をもつ量子カスケードレーザ（QCL）は、環境監視、国防、医療診断などにおける強力な化学センサの心臓部になる。

QCLを使った微量ガス分析と化学センシングは、ほとんどの分子が中赤外領域にユニークな吸収スペクトルをもつため、最近ますます注目を集めている。多数の商用オプションがあるQCLは、高い出力効率ばかりでなく、発振波長が中赤外から遠赤外までの広範囲に及ぶため、中赤外分光における理想的な選択肢の1つになる[1]。

汎用半導体レーザは伝導バンドと価電子バンド間の電子遷移に基づき、バンドギャップを横切るキャリア再結合の結果として光子を放出する。一方、QCLは多重量子井戸ヘテロ構造の1つのバンド、一般に伝導バンドの中の量子化されたサブバンド間遷移に基づくため、汎用半導体レーザとは根本的に異なる。

これまでQCLは、サブバンド間光学遷移を利用するため効率が悪く、発光スペクトルの可同調性と幅が本来的に制限されると考えられてきた。しかし、最近の研究は、QCLの性能を大いに改善するさまざまなヘテロ構造の量子設計が実行可能であることを示した[2]。広範囲に電圧可変なサブバンド間発光が結合量子井戸のシュタルク効果によって実現され、複数のサブバンドからの遷移による広帯域のスペクトルも生成された[3]、[4]。

米国国立科学財団の健康と環境のための中赤外技術に関する工学研究センター（MIRTHE；www.mirthecenter.org）は環境監視、国防、医療診断などに適したQCLベース中赤外化学センサを開発した。ここでは、石英強化光音響分光法、ファラデー回転分光法、QCL開光路システム、プリストン大学のワイヤレスセンサネットワークなどを例に、最近の進展を報告する。

石英強化光音響分光法

ガス試料内の音波は、音響変調された音響周波数のレーザ放射をターゲット微量ガス種に吸収させることにより発生させることができる。そのような光音響分光法は、直接光減衰の代わりに、吸収媒質の効果を検出する間接法である。吸収された光だけが光音響分光信号に寄与するため、バックグラウンド吸収や散乱光を含む通常の分光法の欠点がもはや存在しない。

石英強化光音響分光法（QEPAS）を使う斬新かつ最近おおいに改善されたアプローチは、石英音叉形の鋭く共振する音響トランスデューサ内に音響エネルギーを蓄積する方法である。このQEPAS技術はアンモニア（NH_3）、水（H_2O）、二酸化炭素（CO_2）と一酸化炭素（CO）、亜酸化窒素（N_2O）、ホルムアルデヒド（CH_2O）などのさまざまな化学種の検出に適用されている[5]。

QEPASの1つの例では、米デイライト・ソリューションズ社（Daylight Solutions）製の高速チューナブル外部共振器型QCLを励起光源として、ブロードで、ほぼ非構造の吸収バンドを持つ分子の検出と定量化が行われた。QCLは1196～1281cm^{-1}のスペクトル範囲で連続的に同調可能であり、研究対象の分子の吸収スペクトルに適合する[6]。

QEPAS技術は極めて高い10,000以上のQ値、高速なスペクトル測定、環境音響雑音に対する耐性、高い感度、広いダイナミックレンジなどの多くのユニークな特性を備えている。微小共振器管が石英音叉の共振周波数と整合する長さに正しく切断されれば、QEPASの感度は1.5～2倍に増加するであろう。ペンタフルオロエタンに対して13 ppbv、酸化窒素に対して15ppbvの測定精度が達成された[7]、[8]。

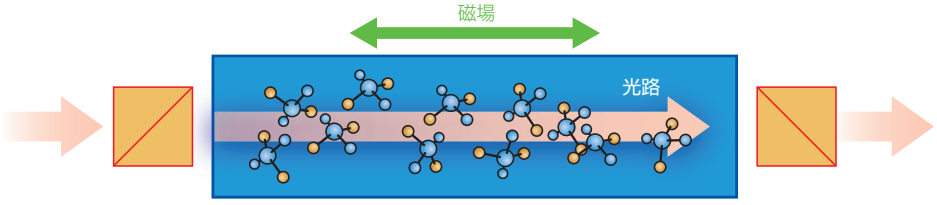

図1　図式はファラデー回転分光（FRS）検出スキームを示している。入力直線偏光は、磁気円複屈折（MCB）下で異なる屈折率を持つ2つの円偏光波の重ね合せである。ファラデー回転を第2の偏光子から出現する光の強度変調として検出できるように、試料を2つの偏光子間に置いてFRS信号を測定した。磁場は光路と同じ方向である。

ファラデー回転分光法

ファラデー回転分光法（FRS）は、ゼーマン分裂吸収線の近くに観察される磁気円複屈折（MCB）を有効利用し、酸化窒素（NO）、二酸化窒素（NO_2）、水酸化物イオン（OH^-）、酸素（O_2）などの常磁性分子を高感度で検出する[9]。これらの常磁性分子は光の伝搬と同じ方向に外部磁場を印加したときにMCBを示す。光ビームの伝搬方向に沿った磁場がMCBを誘起する。この屈折率は円偏光波が左手系か右手系かで異なり、そのことが直線偏光の偏光軸の回転に導く（**図1**）。

広い波長範囲でチューナブルな外部共振器型QCLの利用は、酸化窒素のFRS検出に最適な吸収線の選択を可能にし、常磁性種の高感度検出に必要とされるレーザ波長の選択にフレキシビリティを加える。わずか44cmの有効光路長で、大気圧酸化窒素の検出精度4.3 ppbvと0.38ppbvがそれぞれ熱電冷却テルル化カドミウム水銀光検出器と液体窒素冷却アンチモン化インジウム光検出器を利用することによって達成された[10]。

図2 MIRTHE QCL開光路システムは、ガーナのエルミナで多くの女性が魚を燻製にしていた日に配備された。写真はセンサ、再帰反射器、湿度センサを収納する小屋を示す。レーザ放射の往復光路長は約58mである。検出器からの信号はデジタル化され、LabVIEWを使ってファイルにセーブされ、アラインメントはHeNeレーザの支援で促進された。（画像提供：MIRTHE）

QCL開光路システム

MIRTHE QCL開光路システム（QCL OPS）は、デイライト・ソリューションズ社製の広帯域でチューナブルな外部共振器型QCLを光源とし、レーザ吸収分光法を使って、一定範囲の微量ガスを屋外で検出するために設計された。例えば、開光路センサは大気の質の測

超 高反射率レーザーミラー
キャビティリングダウン分光に最適！
Semrock
A Unit of IDEX Corporation
反射率99.97～99.999%*
■ 波長355、405、532、1064、1550nm
■ 曲率半径は無限、50、100cmの3種
■ 面粗さ(RMS・片面) < 1Å
CRDSに最適
新製品！
安心の製品5年保証！
*反射率は波長によって異なります
*グラフは型番HRM01-1064RINF-25.4の例
超 広帯域レーザーミラー
Ravg >99% 350-1100nm*
■ p偏光でも Ravg (p-pol) > 98.5%
■ 大きな入射角自由度
Ravg > 99% 0±5度 & 45±2.5度
Ravg > 98% 0-50度
*グラフは型番MM1-311-25.4の例
Semrock社日本総代理店
OPL 株式会社 オプトライン
本社 〒170-0013 東京都豊島区東池袋一丁目24番1号 ニッセイ池袋ビル14F
TEL：03-3981-4421 FAX：03-3989-9608
大阪営業所 〒532-0003 大阪市淀川区宮原5-1-28 新大阪八千代ビル別館3F
TEL：06-6398-6777 FAX：06-6398-6778
■お問い合わせは営業部へ
E-Mail(営業部宛):opl@opto-line.co.jp
www.opto-line.co.jp

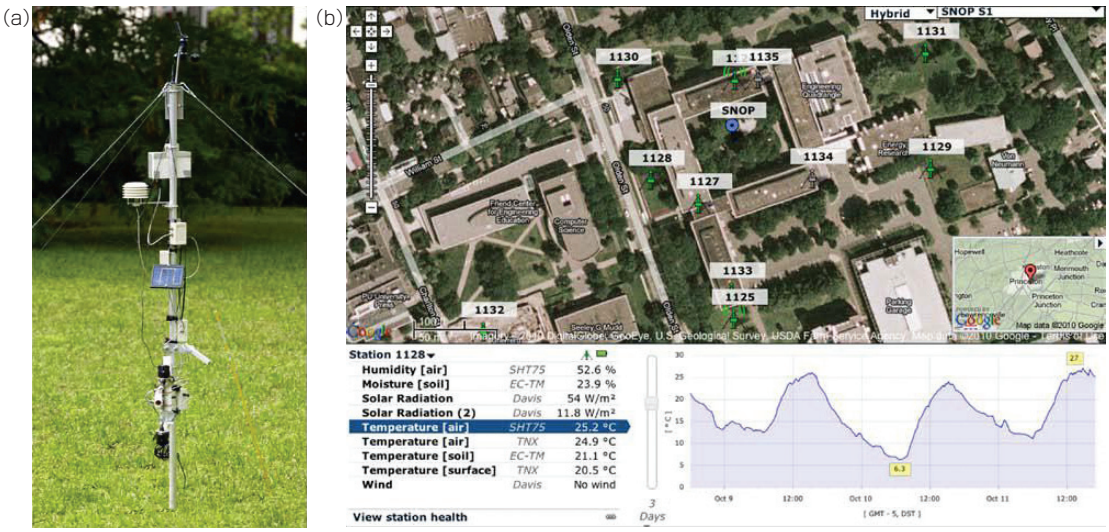

図3 プリンストン大学のワイヤレスセンサネットワーク（SNOP）ステーション（画像a：F.ウォイチェホフスキの提供）はプリンストン大学工学部の中庭（画層b：MIRTHEの提供）に12のステーションを使って配備された。温度は、2011年10月9日～11日の期間、IR温度センサを使って、ステーション1128において最高温度27℃と最低温度6.3℃で測定された（b：下図）。

定に重要である。

このQCLOPSシステムは、オゾン、アンモニア、二酸化炭素の監視に適用でき、最近は、2010年の夏に、ガーナのエルマイナ地方の漁村においてウッドスモークに含まれる複雑な化学種の検知試験が実施された（**図2**）[11]。ウッドスモーク中の2種類のガス、メチルフェノールとベンジルアルコールをターゲットとして、QCLOPSによるそれらの識別に成功した。これらのガスは有害であることに加えて、入手可能なQCL（965～1260cm^{-1}）の発振領域内にスペクトル特徴をもつため選択された。

ワイヤレスセンサネットワーク

新しいセンサ技術開発に向けたテストベッドとして、プリンストン大学のワイヤレスセンサネットワーク（SNOP）が設置された。SNOPは、プリンストン大学キャンパス上の地面と屋根の高さに配置された12のワイヤレスステーションからなる（**図3**）。センサ機器は表面温度測定用のIR温度計、太陽放射センサ、3次元の超音波風速計、開光路IRガス分析計、温度・相対湿度プローブ、IR表面温度センサ、および4コンポーネント放射計などである[12]。

SNOPから収集されたデータはhttp://snop.princeton.eduにおいて準実時間でビジュアル化され、ダウンロードされる。SNOPワイヤレスネットワークは、多数の世界的産業に重要とされる商用センシング製品ラインの基盤として有望な次世代中赤外センシング技術の開発を目指すMIRTHEと大学や業界の共同研究者たちを大いに支援するであろう。

謝辞

著者らは、NSF-ERC（承認番号EEC-0540832）からの支援に感謝したい。SNOPは以前にプリンストン大学の高度牧草地持続可能性資金からも支援を受けた。本研究は複数の個人とグループによる最近の業績を重視した。特に、C・アミュア（C. Amuah）、E・N・ベンチル（E.N. Bentil）、E・ボウ-ザイド（E. Bou-Zeid）、P・ブアーキ（P. Buerki）、R・カール（R.Curl）、T・デイ（T.Day）、L・ドン（L.Dong）、J・ドーティ（J.Doty）、M・エガーン（M. Eghan）、C・グメイヒル（C. Gmachl）、E・ジェン（E. Jeng）、A・コスタレフ（A. Kosterev）、R・レビッキー（R.Lewicki）、A・マリノフスキー（A.Malinovsky）、A・ミシェル（A.Michel）、I・モロゾフ（I.Morozov）、M・リード（M.Reed）、D・セレブリャコフ（D.Serebryakov）、J・スミス（J.Smith）、S・ソー（S.So）、V・スパグノロ（V. Spagnolo）、D・トマジー（D. Thomazy）、F・ティッテル（F.Tittel）、Z・ワン（Z.Wang）、G・ワイソッキー（G. Wysocki）の諸氏に感謝する。

参考文献

(1) R.F. Curl et al., Chem. Phys. Lett., 487, 1-18(2010).
(2) Y. Bai et al., Nature Photon., 4, 99-102(2010).
(3) Y. Yao et al., Appl. Phys. Lett., 95, 021105(2009).
(4) Y. Yao et al., Appl. Phys. Lett., 97, 081115(2010).
(5) A.A. Kosterev et al., Rev. Sci. Instrum., 76, 043105(2005).
(6) L. Dong et al., Appl. Phys. B, 100, 627-635(2010).
(7) A. Kosterev et al., Appl. Phys. B, 100, 173-180(2010).
(8) V. Spagnolo et al., Appl. Phys. B, 100, 125-130(2010).
(9) S. So et al., Appl. Phys. B, 102, 279-291(2011).
(10) R. Lewicki et al., Proc. Natl. Acad. Sci., 106, 31, 12587-12592(2009).
(11) E.N. Bentil et al., CLEO 2011, Baltimore, MD, paper JMC6(2011).
(12) Z. Wang et al., Boundary-Layer Meteorology, 138, 2, 171-193(2011)

著者紹介

ジョナサン・フー（Jonathan Hu）は米ベイラー大学（Baylor University）電気・計算機工学部の准教授である（e-mail: jonathan_hu@baylor.edu　URL: www.baylor.edu）。クレア・グメイヒル（Claire Gmachl）は米MIRTHE（MidInfraRed Technologies for Health and the Environment）のディレクタであり、米プリンストン大学（Princeton University）電気工学部のユージン・ヒギンズ教授である（URL: www.princeton.edu）。

LFWJ