

多重散乱光の干渉による光記録効果における ホールの深さについて

栗田 厚、兼松 泰男、櫛田 孝司^A

大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻 (〒560-0043 豊中市待兼山町1-1)
奈良先端大 物質創成科学研究科 ^A (〒630-0101 生駒市高山町8916-5)

On the hole depth of optical memory effect by interference of multiple-scattered light

A. Kurita, Y. Kanematsu, T. Kushida^A

Department of Physics, Osaka University
Department of Materials Science, NAIST^A

Abstract

Our recent experiments have shown that both the wavelength and the angle of incident light are memorized in Sm-doped ZnS nanocrystals by photobleaching coupled with interference of the multiple-scattered light. Here we show generality of this effect by experiments on polystyrene powder doped with fluorescent photochromic fulgide and discuss the hole depth of this effect

1. はじめに

昨年、我々は、Smを添加したZnSナノ結晶において、新規な光記録効果を発見した¹⁻³。この効果は、蛍光の励起スペクトル上で観測され、試料に単色光を照射すると、その後、励起スペクトルに永続的な凹み(ホール)が残るという形で見出された。この結果だけ見ると、これは永続的ホールバーニング効果⁴のように見える。しかしこのホールは、読み出し光(蛍光を励起する光)の波長のみでなく、入射角も書き込み光のそれと一致したときのみ、観測された。これは、この効果の機構が従来の永続的ホールバーニングとは全く異なるものであることを意味する。

我々は、その機構が以下のようなものであることを明らかにした。

ナノ結晶中では、屈折率の空間的不均一性があるため、これに入射した光は何度も散乱される(多重散乱)。その結果、媒体中には、さまざまな光路を経た散乱光同志の干渉によって、スペクトルのようなランダムな明暗模様ができる。この干渉パターンは入射光の波長と角度によって異なるが、これがSmイオンの光化学反応によって、吸収強度の空間的变化として記録される。記録の読み出しの際は、たとえば光の波長を掃引しながら照射し、Smイオンの発光強度を測定する。すると、読み出し光の波長が記録光の波長と一致

した時に、干渉によって読み出し光の強度が強くなっている場所では、書き込みの際の光化学反応によって吸収強度が弱くなっているため、発光強度が、ほかの波長の光を照射したときよりも減少する。そのため、強いレーザー光を照射した後、その周囲の波長でSmの発光の励起スペクトルを測定すると、照射した波長を中心とするホールが観測される。干渉パターンが入射角によっても変化するため、ホールの深さは読み出し光の入射角にも依存する。

この効果は、光化学反応を起こす物質と光の多重散乱体を組み合わせれば、無機・有機を問わず、多くの物質で一般的に起きることが、その機構から期待される。そこで我々は、光化学反応材料として、フォトクロミズムを示すフルギド分子を用い、それをポリスチレンによる散乱体に入れた記録媒体を設計し、ZnSナノ結晶中のSmの場合と同じ効果を観測し、この効果の一般性を確かめた。ここではその実験結果と、ホールの深さに関して行なった考察について述べる。

2. 実験方法

フルギドがフォトクロミズムを示すことはよく知られているが、我々の実験では蛍光によってホールを測定するので、光反応を起こすだけでなく、蛍光を出す材料が必要である。室温で蛍光を出すフォトクロミズム分子は多くないが、フルギ

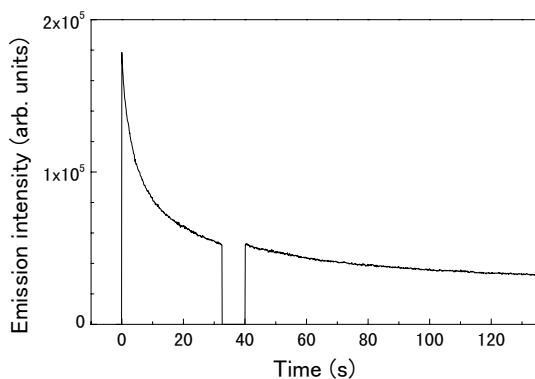


図 1: ポリスチレン粉末中のフルギドの、514.5nm 0.8mW のレーザー光照射による蛍光強度の時間変化。

ドの誘導体の一つでは蛍光が観測されている⁵。フルギドは、2つの異性体を持つ。500 nm 付近に吸収のピークを持つ C 体と、紫外域に吸収を持つ E 体で、それぞれが吸収する光を照射すると、相互に可逆的に変換される。それぞれの状態は、熱的には安定である。蛍光性の誘導体では、C 体のみが蛍光を出す。したがって、C 体から出発すると、光照射によって E 体への変換が起こり、それとともに蛍光強度が減少する。このフルギド誘導体を入れたポリスチレン・フィルムを微粉末状にし、試料とした。走査型電子顕微鏡で粉末試料を観察すると、1 μm 以下のスケールの構造が見られ、可視光に対して有効な散乱体となっていると考えられる。実際、コヒーレント後方散乱を測定すると、Sm を添加した ZnS ナノ結晶の場合¹⁻³と同程度の幅の後方散乱ピークが観測され、試料中の光の平均自由行程が同程度に短いことがわかった。

試料は、上向きにしたミラーホルダーに取りつけたガラス板の上に載せた。ミラーホルダーには、コンピューター制御されたマイクロメーター(シグマ光機 オプトマイク)を取り付け、これによって試料ホルダーの法線と入射光との間の角度を、最小分解能 0.0023° で連続的に掃引した。

3. 実験結果

ポリスチレン粉末中のフルギドの 500 nm 付近の吸収帯にレーザーを照射しながら、600 nm 付近の蛍光が減少していく様子を測定した結果を図 1 に示す。途中で蛍光強度がゼロになっているところは、レーザー光の照射を一旦止めたところである。再び照射を始めると、蛍光強度は照射を止める直前と全く同じ強度から再び減少をはじめ

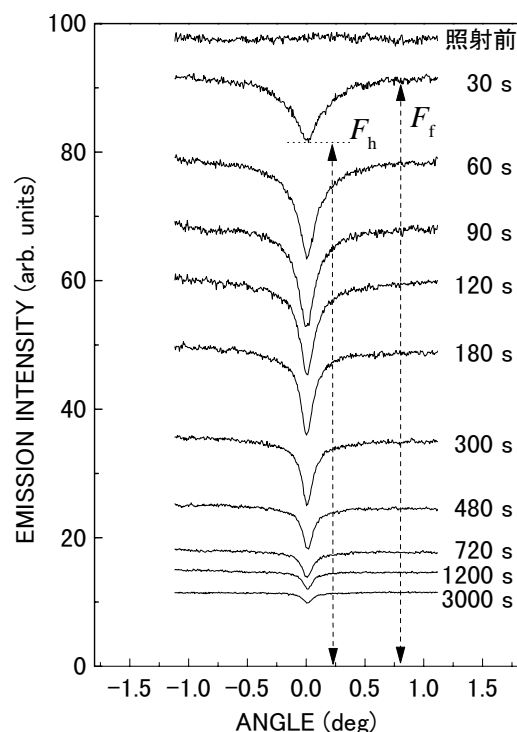


図 2: ポリスチレン粉末中のフルギドに 488nm 0.85mW のレーザー光を照射し、角度掃引によって測定したホール形状。右側の数字は、積算した光照射時間。

め、生成状態 (E 体) が安定であることがわかる。なお、ZnS ナノ結晶中の Sm の場合は、照射を止めると反応の戻りがかなり見られた。フルギドは、反応の戻りがないため、光照射後のスペクトル変化を測定し、その後また引き続き光照射をしてさらに変化したスペクトルを測定するという実験から、定量的な知見を得るのに適している。図 2 に、照射時間を延ばしていったときのホール形状の変化を示す。このように、角度掃引によってホールが観測されるということは、このホールが、ZnS ナノ結晶中の Sm と同様の、多重散乱光の干渉によって生じていることを示している。ホール幅は、途中までは少し狭くなっていくが、その後は一定で、照射時間を長くしても通常のホールバーニングのように飽和によって広がるということはない。最初狭くなるのは、フルギドの吸収が減少するために光が試料中を長距離拡散できるようになり、干渉する光の光路差が長くなるためと考えられる。照射時間とともに、ホールの底での発光強度は減少していくが、ホールの両側の平らな部分の全体的な減少もあるため、ホー

ルの深さの方は、ある照射時間のところで最大となり、その後減少している。この実験結果を、次に考察する。

4. ホール深さの理論的考察

試料内での書き込み光強度の空間分布を、位置 r の関数として $I(r)$ と書く。 $I(r)$ によって光反応が引き起こされ、吸収係数の変化が起きるとすると、 r における局所的吸収係数は、 $I(r)$ と照射時間 t_b の積の関数として一般に $a(I(r)t_b)$ と書ける。吸収係数が照射光量の指数関数の形で減少する場合は、

$$a(I(r)t_b) \propto \exp(-I(r)t_b) \quad (1)$$

であり、以後この場合を扱う。ただし、簡単のため、反応の断面積などの定数が省略されるように単位系を選んだことにした。このように吸収係数が空間的に変調された試料に、読み出し光を照射して蛍光を励起したときの、蛍光強度を考える。読み出し光の空間分布を $I'(r)$ と書き、局所的な蛍光強度が、局所的な吸収係数と励起光強度の積に比例するとすれば、試料全体からの蛍光強度 $F(t_b)$ は、

$$F(t_b) = \int \exp(-I(r)t_b) I'(r) dr$$

で与えられる。積分は、試料全体での空間積分である。読み出し過程で、読み出し光の波長や入射角を掃引すると、それに従って $I'(r)$ が変化する。ホールの中心では、読み出し光の波長と入射角が書き込み光のそれらと同一なので、 $I'(r) = I(r)$ となる。一方、読み出し光の波長などが書き込みの時の条件から十分に離れている場合は、書き込み光と読み出し光の試料内での空間分布は互いに独立と考えられ、 I と I' の積分を分離することができる。したがって、図2に示すように、ホールの中心での蛍光強度を F_h 、ホールから十分に離れたフラットな部分での蛍光強度を F_f とすると、それらは

$$F_h(t_b) = \int e^{-I(r)t_b} I(r) dr$$

$$F_f(t_b) = \int e^{-I(r)t_b} dr \int I'(r) dr$$

となる。ただし、厳密には、空間分布は散乱体の構造にも依存するはず(たとえば、散乱体の界面付近では、入射光の条件によらず、常に強くなりやすい、等)なので、 $I(r)$ と $I'(r)$ は完全に独立にはならないであろう。

$I(r)$ と $I'(r)$ の具体的な形は未知であるが、その分布確率 $P(I)$ がわかれば、空間積分は、 $P(I)$

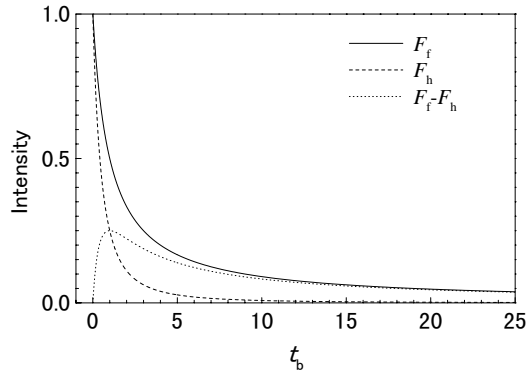


図3: ホールの中心(破線)、フラット部分(実線)、ホール深さ(点線)の時間発展(式(2), (3))。

で重みづけした I による積分で置き換えられる。 $\int_0^\infty \dots P(I) dI$ を $\langle \dots \rangle$ と書くと、 F_h と F_f は

$$F_h(t_b) = \langle e^{-I \cdot t_b} \cdot I \rangle$$

$$F_f(t_b) = \langle e^{-I \cdot t_b} \rangle$$

で求められる。 F_h と F_f は、光照射前には1であるように規格化した。

$P(I)$ は、レーザースペckルの強度分布⁶と同じように、次のような考察から見積もることができる。試料中のある点における電場を考える。入射光は、いくつかの散乱経路を通過してここに到達する。したがって、その電場は、各散乱経路を通過してきた数多くの光の電場の和で作られる。各電場の位相は互いにランダムであるとする、電場を複素数で表わした場合、電場の和は複素空間中でランダムな方向を向いた多数のベクトルの和となり、その分布はガウス分布となる。これを強度 I の分布に焼き直すと、強度の平均値を I_0 として、分布関数は $P(I) = (1/I_0) \exp(-I/I_0)$ になる。以後、 $I_0 = 1$ とする。

この $P(I)$ を用いると、

$$F_h(t_b) = \frac{1}{(1+t_b)^2} \quad (2)$$

$$F_f(t_b) = \frac{1}{1+t_b} \quad (3)$$

となる。ホールの深さはこれらの差であるから、

$$F_f(t_b) - F_h(t_b) = \frac{t_b}{(1+t_b)^2}$$

である。 $F_h(t_b)$, $F_f(t_b)$, $F_f(t_b) - F_h(t_b)$ を図3に示す。 $F_f - F_h$ は $t_b = 1$ のとき最大となり、そのとき $F_f(1) - F_h(1) = 0.25$, $F_f(1) = 0.5$ である。つまり、ホールから離れたところでの蛍光

強度が光照射前の半分になるまでホールをあけると、ホールはもっとも深くなり、その深さは、フラットな部分の蛍光強度の半分となる。フルギドにおける図2の実験結果は、定性的にはこのモデルで説明される。

光照射時間が十分に短い極限 $t_b \ll 1$ では、

$$F_h(t_b) = 1 - 2t_b$$

$$F_f(t_b) = 1 - t_b$$

であるので、全体的な減少とホールの深さの比は、1:1 であることがわかる。この比を、鏡によって作られる定在波による空間的ホールバーニングによるホールの深さの比^{1,3}と比較してみる。反射率100%の鏡で変調の深さが100%(谷の部分で光強度がゼロになる)の定在波が作られた場合、光の進行方向の座標を z 、光の波数を k とすると、光強度は $I(z) = 1 - \cos(2kz)$ と書ける (I の平均値は 1 とした)。この場合、強度の分布は

$$P(I) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{I(2-I)}} \quad (0 \leq I \leq 2)$$

になるので、 $t_b \ll 1$ の場合は

$$F_h(t_b) = 1 - \frac{3}{2}t_b$$

$$F_f(t_b) = 1 - t_b$$

となる。したがって、全体的な減少とホールの深さの比は、2:1 になる。すなわち、反射率100%の鏡で作られた定在波より、ランダムな散乱によって作られた干渉パターンの方が、相対的に深いホールを与える。

一方、光照射時間が長い極限で、フラットな部分の蛍光強度に対するホールの深さの比を考える。これは $(F_f(t_b) - F_h(t_b))/F_f(t_b) = t_b/(1+t_b)$ になるので、 $t_b \rightarrow \infty$ で 1 に近づく。つまり、蛍光強度が十分に強ければ、ホールの底が蛍光強度ゼロまで切れ込んだ、100%の深さに近いホールが観測されるはずである。ただし、実際は光反応によって蛍光が完全になくなるころまでは行かない ($a(I \cdot t_b)$ が $t_b \rightarrow \infty$ でゼロにならない) ため、一定強度のバックグラウンドが残る場合が多いであろう。

多重散乱体の試料に強い光を照射しながら、光反応によって蛍光が時間 t とともに減衰する過程を測定することは、記録光が読み出し光を兼ねているので、 $I(r) = I'(r)$ の場合に相当し、 $F_h(t)$ がその測定結果に対応する。式(2)から、光反応自体は指数関数的な時間依存性(式(1))を示すものでも、干渉による光強度の空間的不均一性のために、見かけの時間依存性は $1/(1+t)^2$ になることがわかる。逆に、 $a(I \cdot t)$ と $F_h(t)$ を精密に

測定したら、媒体内での光強度の分布確率 $P(I)$ を実験的に求めることができる。ただし、フルギドの場合は、フィルム状の試料で $a(I \cdot t)$ を実測した結果は、指数関数とは大きく異なり、ほぼ $1/\sqrt{1+t}$ に乗った。この場合、上記の手法で $F_h(t)$ を求めると、これも $1/\sqrt{1+t}$ に近い形になることがわかり、実際、図1の結果は $1/\sqrt{1+t}$ でフィットできた。このため、フルギドを用いた実験で $P(I)$ を求めるのは困難であろう。

最後に、多数のホールをあけた場合を考える。まず、2つのホールをあけた場合、それぞれの書き込み時の強度分布を $I_1(r)$ 、 $I_2(r)$ とし、光反応は照射した光の総量で決まるとすると、

$$F = \int e^{-(I_1(r)+I_2(r)) \cdot t_b} I'(r) dr$$

と書ける。 $I_1(r)$ と $I_2(r)$ は互いに独立であるとすると、ホールの中心では $I_1(r) = I'(r)$ または $I_2(r) = I'(r)$ であるので、

$$F_h(t_b) = \langle e^{-I \cdot t_b} \cdot I \rangle \langle I \rangle = \frac{1}{(1+t_b)^3}$$

$$F_f(t_b) = \langle e^{-I \cdot t_b} \rangle \langle I \rangle \langle I \rangle = \frac{1}{(1+t_b)^2}$$

となる。 n 個のホールをあけた場合は、ホールの深さは

$$F_f(t_b) - F_h(t_b) = \frac{t_b}{(1+t_b)^{n+1}}$$

となり、これは $t_b = 1/n$ のとき最大値を取る。すなわち、 n 個のホールをできるだけ深くあけようと思ったら、1個のホールの深さが最大となる照射時間の $1/n$ の時間で各ホールをあければよい。 n が十分に大きい場合、こうしてあけたホールの深さは $1/en$ になる。

参考文献

1. A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata, T. Kushida, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 1582.
2. A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata, T. Kushida, Proceedings of ICL'99 (in press).
3. 栗田 厚、兼松泰男、渡邊正仁、平田久仁子、榎田孝司、村瀬至生、矢澤哲夫：光物性研究会'98 論文集 IA-7 p.25.
4. W. E. Moerner, Ed., *Persistent spectral hole-burning : Science and applications*. (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
5. T. Inada, S. Uchida, Y. Yokoyama, Chem. Lett. (1997) 321.
6. J. C. Dainty, Ed., *Laser speckle and related phenomena (Topics in applied physics ; v. 9)* (Springer-Verlag, Berlin, 1975.)