

多重散乱光の干渉による光記録効果の ホール幅と散乱強度の関係について

栗田 厚、兼松 泰男^A、櫛田 孝司^B、匂坂 俊也^C、横山 泰^C

阪大理、阪大ベンチャービジネスラボラトリー^A、奈良先端大物質^B、横浜国大工^C

On the relation between the scattering strength and the hole width of
the optical memory effect by interference of multiple-scattered light

A. Kurita, Y. Kanematsu^A, T. Kushida^B, T. Sagisaka^C, Y. Yokoyama^C

*Graduate School of Science, Osaka University, Venture Business Laboratory, Osaka University^A,
Graduate School of Materials Science, NAIST^B,
Faculty of Engineering, Yokohama National University^C*

Abstract

We observed the optical memory effect by interference of multiple-scattered light in TiO₂ microparticles embedded in polymethylmethacrylate which dissolves a fluorescent fulgide derivative, and the relation between the scattering strength and the hole width was determined. Holes were found to become narrower for stronger scattering for the samples measured, and hole widths as narrow as 0.11 cm⁻¹ were observed.

1. はじめに

今まで、Sm イオンを添加した ZnS ナノ結晶¹⁻³ と、フォトクロミズムを示す有機分子フルギドを添加したポリスチレン粉末^{4,5} を用いて、「多重散乱された光の干渉による光記録効果」を研究した結果を報告してきた。この効果は、光を強く散乱する媒質に光反応材料を混ぜ込んだ試料において観測されるもので、試料に単色光を照射した後に蛍光の励起スペクトルを測定すると、照射光の波長位置に凹みが観測されるという、見かけは永続的ホールバーニングと似た効果である。だがその本質は、一種の空間的ホールバーニングで、不規則な媒質に入射した光が多重散乱され、その結果媒質中にできるスペックル的なランダムな干渉パターンが、光反応によって記録されることによって生じる。すなわち、入射光の波長は、空間的パターンとして記憶される。パターンは光の入射角によっても変化するため、入射角も記録されることになり、波長のかわりに入射角を掃引しながら同様の実験を行なっても凹みが観察される。

この機構から、これらの凹みの幅（形状は孔のようなので、それができる機構は永続的ホールバーニングとは全く違うが、ホール幅と呼んでおく）などの、この効果の諸特性は、散乱体の特性に強く依存すると考えられる。しかし、今まで使用してきた試料の作製法では、光の散乱強度を制御した試料を得ることが難しく、散乱特性と記録特性の間の定量的な関係を調べることができなかった。そこで今回、散乱体として酸化チタン微粒子を用い、その濃度を変えることによって、光の平均自由行程を広い範囲で変えた試料を作製し、ホール幅などの測定を行なった。

2. 試料

試料は、蛍光性のフルギド誘導体^{4,5} と酸化チタン（ルチル）微粒子を PMMA（ポリメチルメタクリレート）中に分散させたものを使用した。PMMA は、モノマー状態の MMA（メチルメタクリレート）から出発した。精製した MMA に酸化チタン微粒子（直径 200nm）とフルギドを混ぜ、

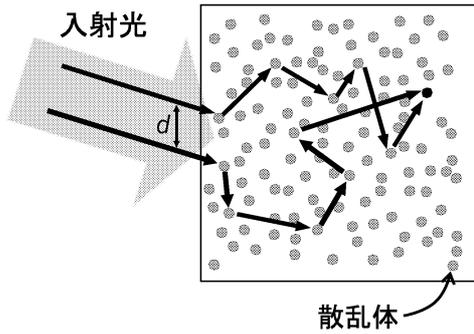


図 1：多重散乱された光が干渉パターンを作る仕組み。入射光の中の部分波が異なる散乱経路を通り、黒丸の位置で出会っている。

重合開始剤 AIBN (アゾビスイソブチロニトリル)を加えて、小さなサンプル管に入れた。これを、微粒子が均等に混ざるようにヒーター付きの超音波洗浄器に入れ、50 に 24 時間置くと、MMA が重合して PMMA になる。超音波洗浄器は、重合開始後数時間経って MMA の粘性が高くなったところで切った。固まった試料は、サンプル管を割って取り出し、ダイヤモンドカッターでスライスし、ペレット状の試料を得た。

3. 多重散乱光の干渉による光記録効果

図 1 のように、強散乱媒質中で多重散乱され、さまざまな光路を経て来た光が会って作る干渉を考える。これは、ランダムな位相を持つ多数の電場の重ね合わせであるので、レーザースペックルのように、明暗が空間的に分布したパターンとなる。強い単色光を照射し、それによる干渉パターンが、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た場合を考える。干渉パターンは入射光の波長(周波数)と角度によって異なるため、位置 r における光強度を、周波数 ω_0 、入射角 θ_0 の関数として $I(r, \omega_0, \theta_0)$ と書き、光化学反応の進行が照射光量の指数関数で表わされるとすると、照射時間などに比例する係数を ϕ とし、吸収強度は $\exp(-\phi I(r, \omega_0, \theta_0))$ と書ける。一方、読み出し光(書き込み光より十分弱いとする)の強度は、周波数 ω 、入射角 θ の関数 $I(r, \omega, \theta)$ に比例する。読み出し光によって励起されて出る蛍光の強度は、吸収強度と、読み出し光の強度分布の積を、試料全体で積分した値、 $\int I(r, \omega, \theta) \exp(-\phi I(r, \omega_0, \theta_0)) dr$ になる。 ϕI が

小さい場合は、光照射前後の蛍光強度の変化は、

$$- \int I(r, \omega, \theta) I(r, \omega_0, \theta_0) dr$$

に比例する。すなわち、ホール形状は、光強度の相関関数となることがわかる。

まず、入射角の関数としてのホールの幅(角度分解能)は、図 1 のようにある場所で出会って干渉する光の入射点間の距離 d で決まり、光の波長を λ とすると λ/d 程度になると考えられる。即ち、この場合は試料内部での光の強度分布 $I(r, \omega, \theta)$ の詳細を知る必要は無く、 d は、試料内での光の平均自由行程が長いほど長くなるので、角度の関数としてのホールの幅は、散乱の強い試料ほど広くなることは明らかである。

次に、周波数の関数としてのホールの幅を考える。媒質に入射した光が図 1 のようにある場所で出会って作る干渉の強度は、2 つの光路の光路差を Δs とすると、 $\cos(\omega \Delta s/c)$ となる。周波数の関数としてのホールの幅は、この値が十分に変化するような周波数の変化に対応するため、 $\sim c/\Delta s$ になる。媒質内で何度も散乱された光と入射したばかりの光の光路差を考えると、ホール幅は、入射した光が媒質内に留まる時間、つまり媒質内での光の寿命、の逆数で決まると言える。これは、永続的ホールバーニングにおけるホール幅(均一幅)が、振動する双極子の寿命で決まることと、よく対応している。均一幅が物性に関する多くの情報を与えてきたことを思い起こすと、今の場合も、ホールの幅や形状の解析から、散乱媒質中の光の振舞いについて知ることができる。と期待される。

上のことを定式化する。試料内のある場所までの光の到達時間の分布関数を $F(t)$ とした場合、電場の相関関数 $G^E(\Delta\omega) \equiv \langle E(\omega)E^*(\omega + \Delta\omega) \rangle$ は、Wiener-Khinchine の定理により、

$$G^E(\Delta\omega) = \int_0^\infty F(t) \cos(\Delta\omega t) dt$$

で与えられる。散乱が弱く、異なる光路を通ってきた光の強度の相関が弱い場合は、強度相関 $G^I(\Delta\omega) \equiv \langle I(\omega)I(\omega + \Delta\omega) \rangle$ も $F(t)$ で表わすことができ、

$$G^I(\Delta\omega) = \left| \int_0^\infty F(t) \exp(i\Delta\omega t) dt \right|^2 + \langle I \rangle^2 \quad (1)$$

となる⁶。 $F(t)$ は試料中での位置によって異なるので、ホールの形状を求めるためには、各位置

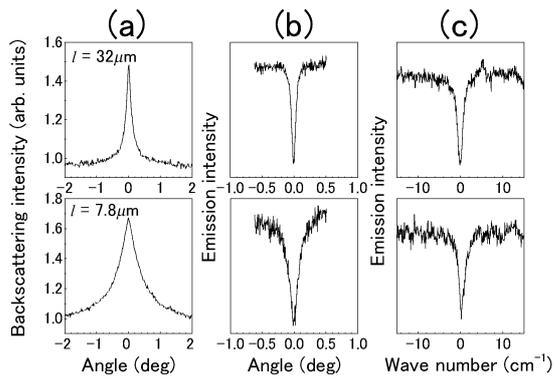


図 2：酸化チタンの濃度の異なる 2 つの試料についての、コヒーレント後方散乱ピーク (a)、角度の関数としてのホール形状 (b)、波長の関数としてのホール形状 (c)。(a) に、コヒーレント後方散乱ピークの幅から見積もった、試料内の光の平均自由行程の値を示す。

での $F(t)$ を得た後、 $G^I(\Delta\omega)$ を試料全体で積分する必要がある。ここでは、平均自由行程とホール幅の関係を定性的に考えてみる。試料内での光の拡散が、平均自由行程のみで決まるとする。ある平均自由行程で、図 1 のような光路があった場合、平均自由行程が短くなると、それに比例して相似形で縮小した光路が存在する。光はその光路を光速で走るため、ここでの光の強度変化の時間スケールも平均自由行程に比例して短くなる。つまり、 $F(t)$ は平均自由行程 l の変化によって $\tilde{F}(tc/l)$ のようにスケールされる。これから予測されることは、散乱強度が強くなって平均自由行程が短くなった場合、周波数の関数としてのホール幅は広くなるということである。以上のような観点から、次に実験結果を見ていく。

4. 実験結果

まず、試料の散乱強度の評価のために、次のような機構で生じるコヒーレント後方散乱を測定した。不均質な媒体に入射し、多重散乱されて入射光とちょうど逆向き方向へ返っていく光路を考えると、それに対して時間反転した光路が存在する。両者の光路長は等しいので、散乱媒質の外では必ず強め合うように干渉する。このような干渉は、入射光に対して逆向きに出ていく光に対してだけ起きるので、強散乱媒質からの散乱光の角度分布を測定すると、すべての角度に均一に散乱されるのではなく、入射光に対してちょうど反対

方向への散乱光が他の方向への散乱よりも強く出る。これがコヒーレント後方散乱ピークである。散乱角の関数としてのピークの幅は、入射点と出射点の間の距離に反比例するため、これから試料内での光の平均自由行程を知ることができる⁷。多重散乱された波と、それを時間反転した波との干渉は、不規則固体中の電子におけるアンダーソン局在の原因となっているものであり、光におけるコヒーレント後方散乱ピークは、多重散乱体内の光が「光子の局在」状態⁸ に近づいている兆候でもある。図 2(a) に、酸化チタンの濃度の異なる 2 つの試料についての測定結果を示す。この測定においては、He-Ne レーザーの波長 632.8 nm の光を使用した。コヒーレント後方散乱ピークの幅から見積もった試料内の光の平均自由行程は、それぞれ $32 \mu\text{m}$, $7.8 \mu\text{m}$ である。

ホールの測定の際は、フルギドによる吸収の影響をできるだけ小さくするために、レーザーの波長は、フルギドの吸収帯の長波長側の端である 600 nm に合わせた。この波長でのフルギドの吸収は、フルギドのみを PMMA に入れた厚さ約 2 mm の試料で測定した結果、光学濃度が 0.01 以下であった。図 2(b) は、入射角の関数としてのホールを示す。前述のように、この幅は試料内部で出会って干渉する光の入射点の間の距離に反比例すると考えられ、実際、コヒーレント後方散乱ピークの幅と同様に、平均自由行程の短い試料ほどホール幅は広がっている。ただし、幅の絶対値はコヒーレント後方散乱ピークの方が広いが、これは、ホール幅を決める距離が 2 つの入射点の間の距離であるのに対し、後方散乱ピークの幅を決める距離は入射点と出射点の間の距離で、前者より短いことによると考えられる。

波長の関数としてのホールを図 2(c) に示す。これまで、ZnS ナノ結晶中の Sm と、ポリスチレン粉末中のフルギドで観測されたホールの幅は $2 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ であったが、ここでのホールはそれらより狭く、約 1.5 cm^{-1} である。試料による違いは無いように見えるが、実はこの測定に用いたレーザーの線幅は 1 cm^{-1} 弱であったので、実際のホール幅は見えていない可能性がある。そこで、単一モード色素レーザー (COHERENT 899-21) を用いて、ホールの形状を測定しなおした結果が、図 3 である。このレーザーの掃引範囲は 1 cm^{-1} であるので、ホールの裾まで測定できるように、掃引範囲の中央から少しずれた位置にホールをあ

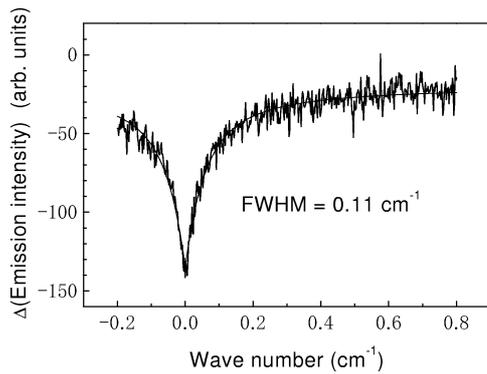


図 3：単一モードレーザーで測定したホール形状。

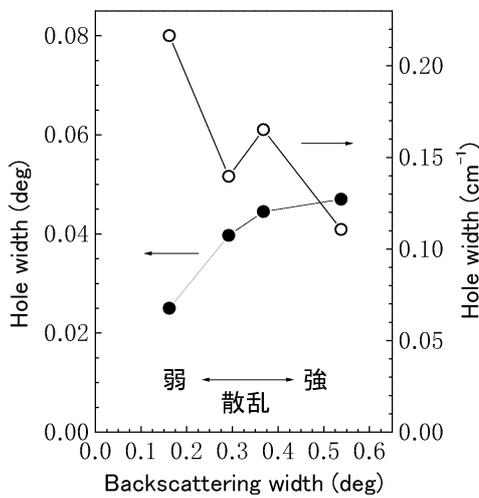


図 4：入射角の関数としてのホールの幅 (黒丸) と、波長の関数としてのホールの幅 (白丸) の、散乱強度依存性。

けた。ホールの半値幅はわずか 0.11 cm^{-1} であった。これは、試料中での光の寿命が 1 ns 以上であることを意味している。ホールの形状は、ローレンツ型などではなく、 $\exp(-|\omega|/a)$ によく乗っている。

図 4 に、ホール幅の散乱強度依存性をまとめた。酸化チタンの濃度の異なる 4 つの試料についての、入射角の関数としてのホールの幅と、波長の関数としてのホールの幅を、同じ試料に関するコヒーレント後方散乱ピークの幅に対してプロットしてある。角度の関数としてのホールの幅は後方散乱ピークの幅にほぼ比例し、散乱が強いほど広がっている。それに対して、波長の関数としてのホール幅は、明らかに散乱の強い試料の方が狭くなっている。これは、前節での予測とは逆の

関係である。この違いは、そこでの仮定が、散乱の強いときは成り立たなくなっていることを示唆する。つまり、相関が強いために式 (1) が成り立たないか、場が平均自由行程だけで記述できないということである。いずれにせよ、光が局在状態に近づき、光路の計算においても干渉の効果を入れなければならない状況になっていると考えられる。一方、この結果は、記録密度の観点からも興味深い。光で情報を空間的に記録するときの記録密度は、光の波長程度の大きさの領域に 1 ビットとなり、記録できる情報の量は領域の体積に比例する。散乱が強くなって平均自由行程が短くなると、記録に用いる領域は小さくなるが、図 4 でこのときホール幅が狭くなっているということは、逆に、記録の多重度が上がるということを意味する。このパラドックスも、強散乱媒質内の光が、ほぼ一様な媒質内の光とは大きく異なる状態にあることに起因すると考えている。

参考文献

1. A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata, T. Kushida: "Wavelength- and angle-selective optical memory effect by interference of multiple-scattered light," *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 1582.
2. A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata, T. Kushida, "Wavelength- and angle-selective properties of optical memory effect by interference of multiple-scattered light in Sm-doped ZnS nanocrystals," *J. Lumin.*, **87-89** (2000) 986.
3. 栗田 厚、兼松泰男、渡邊正仁、平田久仁子、櫛田孝司、村瀬至生、矢澤哲夫: "Sm 添加 ZnS ナノ結晶中の光の多重散乱によるホールバーニング効果", 第 9 回 光物性研究会 論文集 (1998) I A-7 p.25.
4. A. Kurita, Y. Kanematsu, T. Kushida, T. Sagsisaka and Y. Yokoyama, "Optical memory effect by interference of multiple-scattered light in a fluorescent fulgide derivative," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **344** (2000) 205.
5. 栗田 厚、兼松泰男、櫛田孝司: "多重散乱光の干渉による光記録効果におけるホール深さについて", 第 10 回 光物性研究会 論文集 (1999) III B-92 p.365.
6. A. Z. Genack, in *Scattering and Localization of Classical Waves in Random Media*, edited by P. Sheng (World Scientific, Singapore, 1990).
7. E. Akkermans, P. E. Wolf, P. E. and R. Maynard, "Coherent backscattering of light by disordered media: Analysis of the peak line shape," *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 1471.
8. D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk and R. Righini, "Localization of light in a disordered medium," *Nature*, **390** (1997) 671-673.