HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	光化学ホールバーニングとその応用
Author(s)	迫田, 和彰
Citation	電子科学研究, 1, 65-66
Issue Date	1993
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24282
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P65-66.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

光化学ホールバーニングとその応用

量子機能素子研究分野　迫　田　和　彰

低温固相中での光化学反応を用いたホールバーニング(光化学ホールバーニング)は，将来の超高密度光記録の原理として，また，不均一に広がった吸収スペクトル中から1分子の吸収スペクトルを抜き出す強力な分光法として極めて有用である。

1．光化学ホールバーニングの機構[1]

有機色素を透明なポリマーに分散して，液体ヘリウム温度(4.2 K)程度まで冷却することを考える。充分低温であってフォノンの影響が抑えられるため，個々の色素分子の吸収線(半値幅を$\Delta\omega_h$と書く)は極めて鋭くなる(図1)。通常，$\Delta\omega_h$は10^{-1}～10^{-2} cm^{-1}程度である。このとき試料全体としての吸収スペクトル(半値幅を$\Delta\omega_i$と書く)も鋭くなるかというと，そうはならない。実際，$\Delta\omega_i$は10^3cm^{-1}のオーダーであって，室温での値とさほど変わらない。これは，色素分子が非晶質であるポリマーに取り囲まれているために，分子ごとに異なる摂動を受けてエネルギー準位が不規則にシフトした結果，吸収波長も広い範囲に分布したためである。このように，$\Delta\omega_i$は試料の不均一性によってもたらされた幅なので不均一幅と呼ばれる。これに対して$\Delta\omega_h$を均一幅と呼ぶ。

次に，このような状況にある試料にレーザー光を照射することを考える。レーザー光は単色性が高いので，

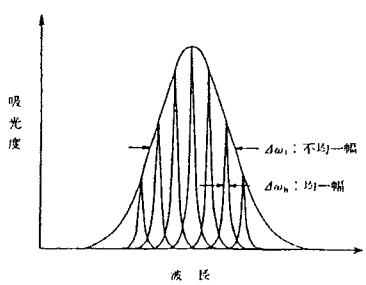

図1　色素/ポリマー系の吸収スペクトル

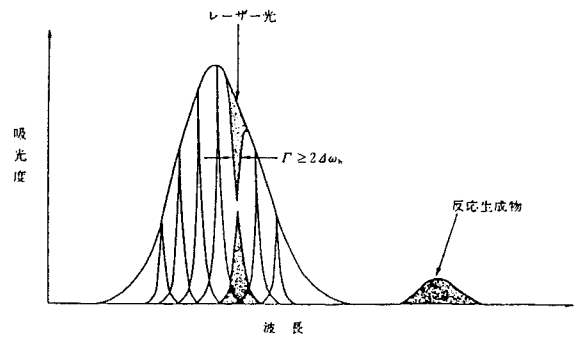

図2　レーザー光によるホールの形成

レーザー波長に共鳴する色素分子の数は全体から見れば少数である。これらの色素分子はレーザー光を吸収して〝反応〟を起こす。一般に，〝反応〟の前後では色素分子の吸収波長が変化するので，レーザー波長に吸収線をもつ色素分子の数が減少し，吸収スペクトルにくぼみが生ずる(図2)。これが光化学ホールバーニング(PHB)であり，生成したくぼみをホールと呼ぶ。さて，〝反応〟の中身であるが，これまでに各種の機構が知られている。列挙すると，①光互変異性(フタロシアニン，ポルフィン)，②水素結合の組み替え(キニザリン)，③光分解(テトラジン)，④光イオン化(亜鉛―テトラベンゾポルフィン)，⑤シス―トランス光異性化(オクタテトラエン)，⑥光物理過程(クレシルバイオレット)等である。また，無機物についても，⑦電子放出(Sm^{2+}イオン)，⑧準安定超微細準位への緩和過程(Eu^{3+}イオン)等が知られている。

2．光化学ホールバーニングの応用

(1) 工学的応用

上述のように，液体ヘリウム温度における均一幅は不均一幅に比べて極めて小さい。そこで，レーザー波長を変えて多数のホールを形成し，それぞれのホールに1ビットの情報を担わせれば，波長多重記録が可能となる。期待される多重度は液体ヘリウム温度において10^3～10^4である。したがって，従来の光記録媒体を凌駕する記録密度が得られる可能性がある。このように将来の高密度記録媒体の有力候補と期待されるPHB材料であるが，実用化にはいくつかの課題が残されている。最大の問題点は，PHBが低温でしか起こらないことであり，高温化を目指した研究が各地で続けられている。我々は，イオン性置換基をもつポルフィン誘導体を水素結合性ポリマーに分散した系で，初めて液体窒素温度におけるPHBを観測した[2]。また，この試料はホストフォノンの周波数が比較的高いために，デバイ・ワーラー因子の温度変化が小さいことを明らかにした[3]。

(2) 学術的応用

生成したホールのスペクトルにはいくつかの直接的な情報が含まれている。第1に，ホールの半値幅Γから均一幅$\Delta\omega_h$が求まる。第2に，ホールスペクトルは励起波長に一致した位置に現われる幅の狭い零フォノン線によるホールと，その両側に現われる幅の広いホール(フォノンサイドバンド)からなり，後者からホストフォノンの周波数分布，両者の相対強度から1次の電子格子相互作用の強さを表わすデバイ・ワーラー因子が求まる。第3に，試料が吸収した光エネルギーと生成したホールの面積の比から，反応の効率(量子収率)が求まる。第4に，ホールスペクトルの時間および温度変化から，非晶質試料中の構造緩和に関する情報を得ることができる。第5に，電場，磁場，圧力などの外場を加えたときのホールスペクトルの変化から，色素分子の微視的パラメーターが求まる。このようにPHBは，不均一に広がった吸収スペクトル中から1分子の吸収スペクトルに関する情報を得るための強力な分光法である。

【参考文献】

[1] 迫田和彰，斎官清四郎，日本物理学会誌，47，204(1992)．

[2] K. Sakoda, K. Kominami and M. Iwamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L1304 (1988).

[3] S. Saikan, A. Imaoka, Y. Kanematsu, K. Sakoda, K. Kominami and M. Iwamoto, Phys. Rev. B41, 3185 (1990).