

解説

光化学的ホールバーニング

平塚 廣明

NTT 茨城電気通信研究所 〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根 162

(1985年4月1日受理)

Photochemical Hole Burning

Hiroaki HIRATSUKA

NTT Ibaraki Electrical Communication Laboratories,
162, Shirakata-Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-11

1. はじめに

PHB (photochemical hole burning) 現象は1974年 Gorokhovskii¹⁾, Kharlamov²⁾らソ連の研究グループが、固定波長レーザーによるが、有機系媒体に安定なホールを形成したことに始まる。しかしそれに先行して Szabo による無機結晶中の揮発性ホールの検出と、波長選択性光メモリの特許(1972年出願, 1975年登録)があり、続いて出された IBM San Jose 研究所からの不揮発性の波長多重メモリの特許(1977年出願)でこの PHB は一躍注目を集めたといえよう³⁾。

それ以来まだ10年であるが波長可変の色素レーザーを用いた分光学的研究、高速微弱光検出法の研究等が盛んになってきている。一方この PHB は超高密度多重光メモリへの応用が期待されるほか、低温固体物性の研究手段としても有力でありレーザー技術、光化学、極低温技術、固体物性などを総合した基本技術として新しい研究分野となりつつある。ここではおもに材料研究の立場からホールバーニング研究の現状と今後について概説する。

2. PHB 現象とスペクトル

2.1 PHB とは

メタルフリーポルフィン(H₂P)のように常温では区別されない異性体を有する感光性分子(ゲスト)を有機溶媒系マトリクス(ホスト)に分子オーダーで分散し極低温に冷却するとゲスト-ホストの作るさまざまな微視的状

態が凍結される。その結果、このゲスト分子のゼロフォノンバンドや振動バンドは各微視的状态に対応した homogeneous line(幅=Γ_h)の重畳として広い幅(Γ_i)の吸収スペクトルを示すことになる。したがって狭いバンド幅(Δω_L)のレーザー光を照射すると共鳴吸収するゲスト分子のみが選択的に励起され、もし異性化等の化学反応を起こし、その生成物の吸収波長が元と異なるならば、ω_Lのところ幅γ_h(>Δω_L)のホールを形成する(図1)。このようなスペクトルブリーチングを PHB という。

NMR スペクトルにおけるホールバーニングではその励起状態の寿命が永いため transient な観測ができるが光学スペクトルの場合はその寿命が10⁻⁸s オーダと短くそのような実験は容易でない。しかし安定なホールを形成する PHB 法はゼロフォノン遷移に関する情報を与える有力な手段となる。

他方、光化学反応を伴わず、ホスト-ゲストの相互作用を塑性的に変えることによってもホールは形成される。これは微視的状態の局所的再分配(redistribution)によるものと考えられ、NPHB(non-photochemical hole burning)と呼ばれる。NPHBは通常 PHB と併発するもので、その特徴はスペクトル上の生成物がホールの近傍に観察されることである。

2.2 ゲスト-ホスト系 site 分布

すでに述べたように PHB にとってゲスト分子の微視的環境は本質的な意味をもつ。図2(a)のようにホストが完全な格子を形成していると、ゲストの入り方は(site

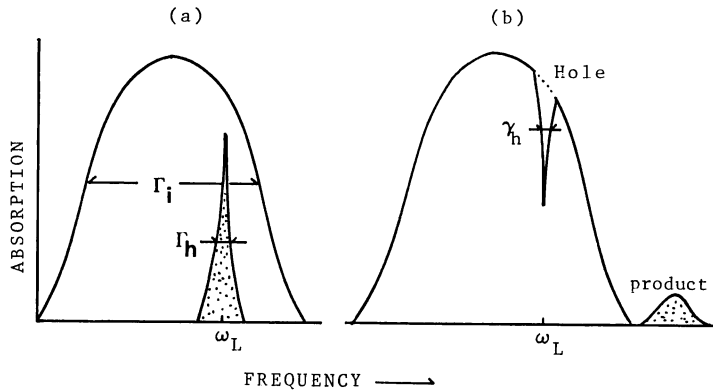


図 1 PHB ホールの (a) 形成前と (b) 形成後の吸収スペクトル
ω_L: レーザー光周波数

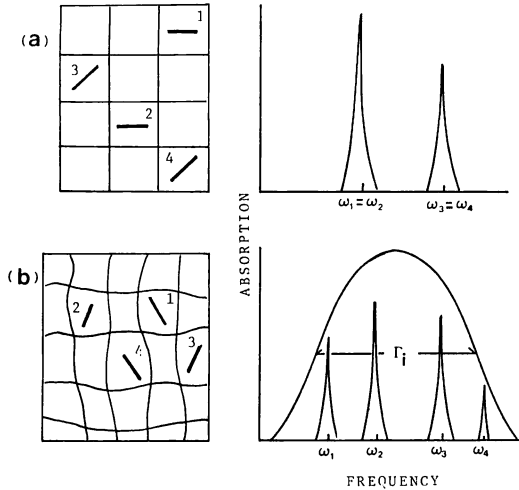


図 2 格子中のゲスト分子の吸収スペクトル
(a) 完全格子, (b) 非晶質格子
(フォノンサイドバンドは省略している)

と呼ぶ) 数通りしかなく、かつ同一の溶媒シフトを示すため、鋭い homogeneous line が観測されることになる。しかし実際の結晶場では格子とゲストの間の相互作用や熱的挙動が加わって不均一幅 ($\Gamma_i \approx$ 数 cm^{-1}) となる。

他方非晶質ホストは図 2 (b) のように、その温度履歴を反映した非平衡状態にあって、そのような場に置かれたゲスト分子は溶媒シフトが一樣でない。換言すれば連続的に分布した site を有するともいえる。その site 分布は、次のガウス形の波長分布関数 $\rho(\omega)$ で表わされ、その幅 Γ_i は数百 cm^{-1} にも及ぶ。

$$\rho(\omega) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \Gamma_i \exp\left(-\frac{4(\omega - \omega_0)^2 \ln 2}{\Gamma_i^2}\right) \quad (1)$$

2.3 Homogeneous line 幅

ゲスト分子の励起状態の寿命 (T_{10}) は、蛍光、系間交差、内部交差、振動緩和などにより決まる。ゲスト-ホスト系ではホストとの静電相互作用やファンデルワールス作用等により溶媒シフトし、かつ無輻射失活過程が加わる。そのため実際の寿命 T_1 は T_{10} より著しく短くなる。また個々の分子に注目すると、ホストの作るその環境の熱的運動がゲスト分子の基底状態、励起状態のエネルギー E_0, E_1 を $E_0 + \Delta E_0, E_1 + \Delta E_1$ に変化させる。その結果ゲスト分子の共鳴周波数に $\varepsilon = (\Delta E_0 + \Delta E_1)/\hbar$ だけの幅を与えることとなる。この環境の熱的運動は統計的であるので、この幅の広がりも統計的の分布を示し温度に強く依存する。この励起状態、基底状態の位相相関の熱的“ずれ”は T_2^* の緩和時間を有し、ホール幅 $\gamma_h (\approx 2\Gamma_h)$ には (2) 式のように $2/T_2^*$ で寄与する^{4,5)}。

$$\gamma_h = 1/T_1 + 2/T_2^* \quad (2)$$

また、光学的二準位系 (two level system, TLS) は、一種の双極子 ($\bar{\mu}_{10}$) とみなせ、作用する光の電場 (\bar{E}_0) により次式で表わされるブロードニングを起こす⁶⁾。

$$\gamma_h = (1/T_2) \sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (3)$$

これを power line broadening というが、 ω_1 は Rabi 周波数で次式で与えられる。

$$\omega_1 = \bar{\mu}_{10} \bar{E}_0 / \hbar \quad (4)$$

このような光強度による line 幅の増大を避けるため、PHB 実験では $\omega_1^2 \ll 1/(T_1 T_2)$ となる条件を選ぶのが普通である。

以上のような line 幅を広げる要因は幾つかあるが、十分狭い幅のレーザー光でホールを形成したとき非晶質ホストのほうが、結晶ホストの場合に比べてかなり大きい γ_h を示す。たとえばポルフィン (H_2P) に 4.2 K に

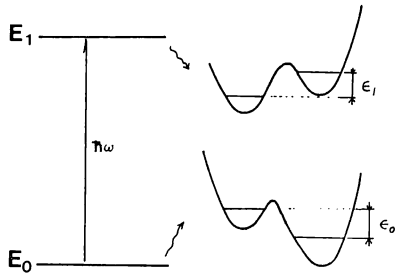


図3 光学遷移と非晶質ホストの動的状態との結合モデル図

おいて約 2 MHz のレーザーで書き込むと、*n*-ヘキサン結晶場ときのホール幅が 75 MHz なのに対し PMMA (ポリメチルメタクリレート) 非晶場ときは 1~2 GHz 近くになる。これに対する一つの解釈として図3のようなモデルがある⁹⁾。ゲストの近傍のホストの原子、原子団が井戸型ポテンシャル曲線で示される二つの準安定な configuration をもつと仮定する。この二つの谷間でのホッピングやトンネリングにより変化する動的性質をもった非晶質ホストの状態が、ゲストの電子状態と結合すると遷移エネルギー $\hbar\omega$ に相当する吸収を有するゲスト分子は、 $|\epsilon_0 - \epsilon_1|$ のエネルギー分布幅をもつことになり、その結果 Γ_h をブロードにするという考えである。しかしこのモデルも定量的に十分に証明しえない点も多く、他のモデル^{7,8)}とともに今後の検討課題となっている。

3. ホール形成と諸特性

3.1 PHB 材料と測定法

これまで検討された材料には三つのタイプがある。第1は図4(a), (b)のようなポルフィリン骨格、アザポルフィリン骨格を有する化合物で、ポルフィン (H₂P),

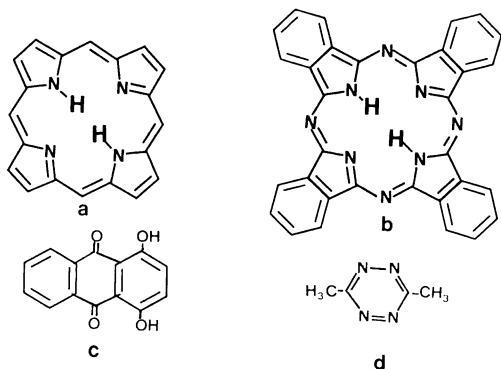


図4 代表的 PHB 材料例

(a) ポルフィン, (b) フタロシアニン,
(c) キニザリン, (d) ジメチル-S-テトラジン

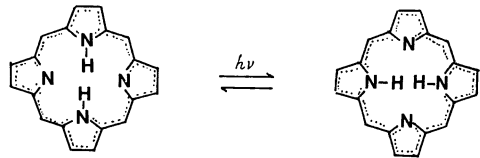
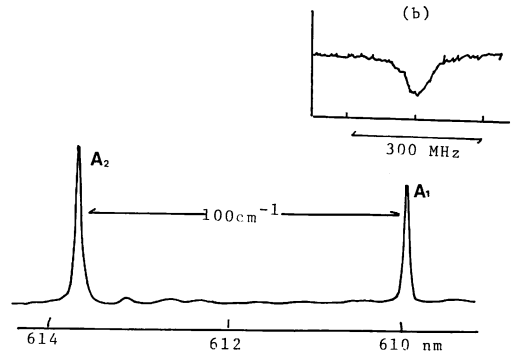


図5 H₂P/*n*-hexane の(a)励起スペクトルと (b)A₁に形成されたホールレーザー光幅 \approx 2 MHz, 温度 4.2 K

クロリン (H₂Ch), フタロシアニン (H₂Pc) がある。これらは光吸収に伴い中央の水素原子の位置を変化させる互変異性化反応系である。図5は H₂P/*n*-hexane 結晶での site スペクトル例と形成されたホールの拡大図を示している⁹⁾。両異性体は等価であるが、格子環境が回転対称でないためその吸収波数は互いに 100 cm⁻¹ ほど離れている。また、H₂Ch の安定な構造体は図6(a)のような蛍光スペクトルを有するが、この2番目の site をバーニングすると同図(b)のようにその site population が減じ、1,500cm⁻¹ も離れた位置に異性体を形成する¹⁰⁾。このように PHB はスペクトルの帰属判定にも有用である。このことは上記のようなゼロ・フォノンバンド (0-0 line) だけでなく振動バンドの帰属やその寿命測定にも有効である。

第2のタイプは図4(c)のキニザリン (DAQ) のように分子内水素結合性を有するゲスト分子で、アルコールのような水素結合ホストの中にある場合のみ PHB が観測されることから、ホストとの水素結合の交換に起因する異性化反応と考えられている¹¹⁾。

第3は図4(d)のジメチル-S-テトラジン (DMST) のような化合物で、2光子プロセスで進む光解離反応と考えられており、N₂ 放出する分解反応であるため逆反応は起こらない系である¹²⁾。

次に PHB 実験における測定法について若干触れたい。図7は著者らの用いている観測系の例である。バーニングは YAG (10 Hz, パルス幅 10 ns) 励起色素レーザ

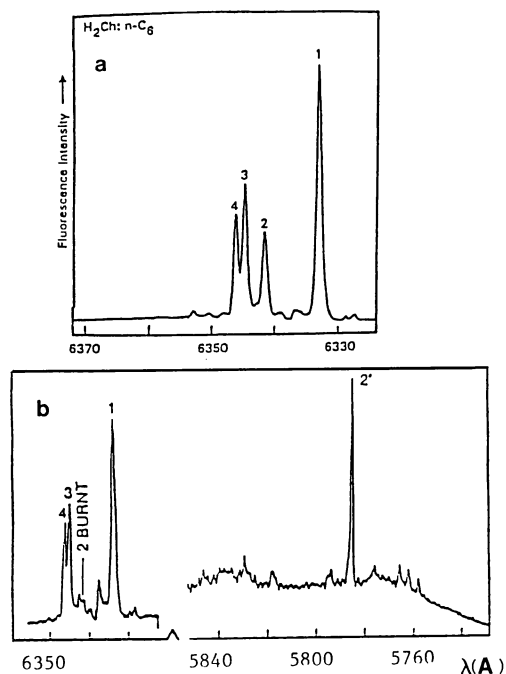


図6 H₂Ch/*n*-hexane のホールバーニング
(a) S₁←S₀ の 0-0 蛍光スペクトル,
(b) line 2 をバーニングしたときのスペクトル変化

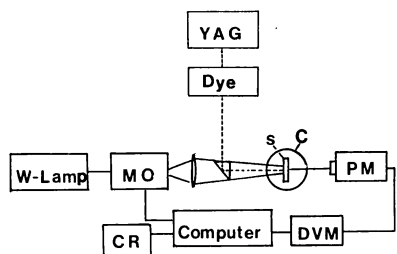


図7 PHB 観測系の例

MO: モノクロメータ, S: 試料, C: クライオスタット, PM: フォトマル, CR: 記録計

一を用いて液体ヘリウムで温度制御されたクライオスタット中の試料を照射してなされる。一方、検出はWランプとモノクロメータ(分解能 $\approx 0.6 \text{ cm}^{-1}$)を用いてフォトマルで透過光を受けて記録する方法をとっている。光強度は書込み、読出しで3桁ほど違えておりそれぞれ 3 mW/cm^2 , $3 \mu\text{W/cm}^2$ を標準としている。これは一例であるが、CWレーザー使用、励起スペクトル検出、エタロンによる高分解能化など、その目的に応じて系を組み上げる必要がある。

3.2 形成ホールの温度特性

緩和時間 T_2^* で特徴付けられる Γ_h は温度により可逆的に変化するもので、後述する不可逆過程が併発しないような低温領域(5 K 以下)で研究されている。たとえば図8は H₂P/*n*-octane の homogeneous line 幅 (Γ_h) の温度依存性を A₁, B₁ site について測定した例である⁹⁾。これを 0 K に外挿すると約 9 MHz となり、 $\Gamma_h = 1/T_1$ より求まる T_1 の値は実測の蛍光寿命 17 ns に合致する。この A, B 両 site の位相緩和の活性化エネルギーを求めると、それぞれ 30, 15 cm^{-1} と算出され、site 内での稗動振動に対応したものと考えられている。

ところがもう少し高温になると再冷却しても元のホール形状が回復しなくなる。次にこの不可逆過程について述べる。前述のホストの double well 間でトンネリングが起こると、基底状態と励起状態でのエネルギーレベル変動が異なるため光学的遷移エネルギーに変化が起こる。しかし全体的にはこのトンネリングが統計的なものであるため各状態の分子数は一定で、 Γ_i は変化しない。このような擬平衡にある系に光を照射しホールバーニングすると共鳴吸収する分子は反応して減少するため、そのホールに tunnel-in する分子が tunnel-out する分子をしのぐような方向に平衡が移るであろう。このとき、光化学反応で生成した分子(元の分子とは吸収波長が異なる)が熱的に元の分子に戻るような逆反応が起こらない限り、ホールに相当する分子数(hole population)は変化せず、その吸収スペクトルのホール面積は維持され、 γ_h の拡大(spectral diffusion)が起こる。これは前述の微視的環境の再分配と同じものである。この挙動はホー

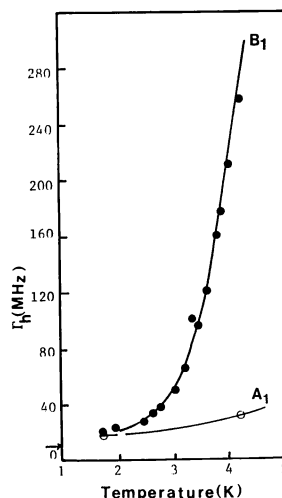


図8 H₂P/*n*-octane の homogeneous line の温度依存性

ル形成時、形成以後とも起こりうる。とくに温度上昇はこれを促進する。図9は DAQ/エタノール系について5 Kでホール形成後21 Kに昇温し5 Kに戻したときのホール形状を示しており¹²⁾、ホール面積は保持されるが γ_h は元に戻らない。このような redistribution はホストの熱履歴や歪み、化学構造に依存する。言い換えるとそれらのプローブとなる。たとえば側鎖を多く有する高分子ホストは、この redistribution が起こりやすくなる¹³⁾。

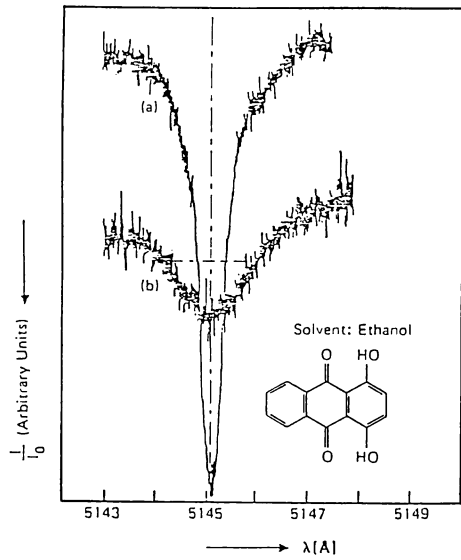


図9 昇温サイクルによるホール形状の不可逆変化

一方、この不可逆過程でホール面積が減少する場合がある。これには逆反応が起こる場合と、上記の spectral diffusion が広範囲にわたる結果、見掛け上減少して見える場合とが考えられる。ここで著者らが前述の測定系を使用して行なったテトラフェニルポルフィン (TPP)/PMMA 系におけるホール形成と、その減衰の温度依存性についての実験結果を紹介する。図10は0-0バンドに照射時間、光強度を変えてバーニングしたスペクトル図である。またこのときのホール形成速度は、ほぼ1次速度式で表わされ $1.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。図11はその温度特性で曲線Iは4.2 Kで形成したホールの昇温に伴う減衰の様子を、曲線IIは各温度に昇温後4.2 Kに再冷却したときのホール残存率をホール深さを尺度にそれぞれ表わしたものである¹⁴⁾。同図中斜線部分が上述の不可逆過程を意味しており、逆反応成分も含まれる可能性はあるが、おもに spectral diffusion によるものと考えている。この系における不可逆過程の活性化エネルギー E_a は約 54 cm^{-1} と見積もられた。さらに、著者らはゲスト分子に長鎖置換基がつくと20 K以下に新たな不可逆緩和過程 ($E_a \approx 18 \text{ cm}^{-1}$) が加わることを見いだしている¹⁴⁾。

DAQのホール面積が1.35 K, 4.2 Kにおいて時間の対数に比例してホールが減衰するとの報告もある¹⁵⁾。この場合は先にも述べたようにホストとの水素結合の交換反応によるため、ホストの微視的構造の再分配が直接的に逆反応に関与するケースと考えられる。

このように PHB の温度特性は多くの知見を与えるが

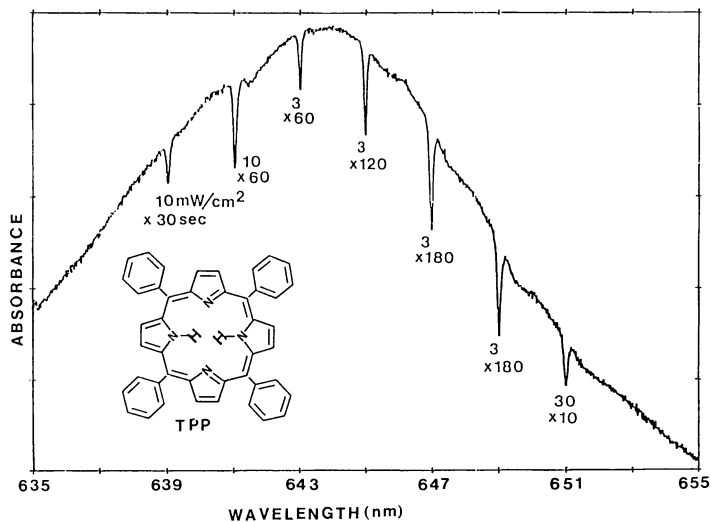


図10 TPP/PMMA でのマルチホール [TPP] = 10^{-3} mol/l , 4.2 K

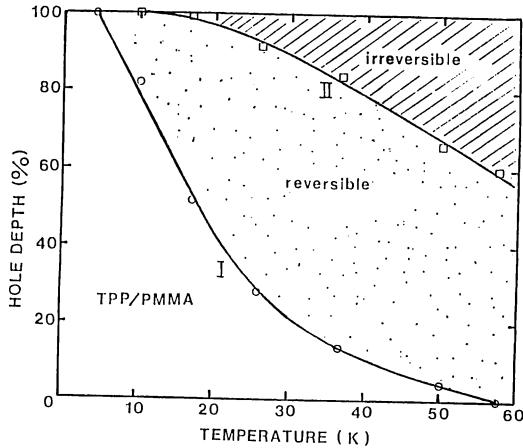


図 11 TPP/PMMA 系におけるホール深さの減衰の温度依存性

不可逆過程における逆反応と redistribution の分離評価, ホール面積の高精度測定などが今後必要となる。

3.3 その他の PHB に伴う現象

最後にサイドホール, 非共鳴ホール, および外場の影響について述べる。

ゲストの周囲のホストはフォノンモードを有しているため, これがゲストの 0-0 遷移とカップリングすると 0-0 line よりちょうど Stokes シフトの 1/2 だけ長波長側に λ_{max} をもつブロードな吸収バンド, 短波長側にエミッションバンドを有することになる⁶⁾。そのため DAQ のようにこのカップリングの強い系では, 0-0 バンドをバーニングするとサイドバンドにもホールが形成される。図 12 はその例である¹⁶⁾。

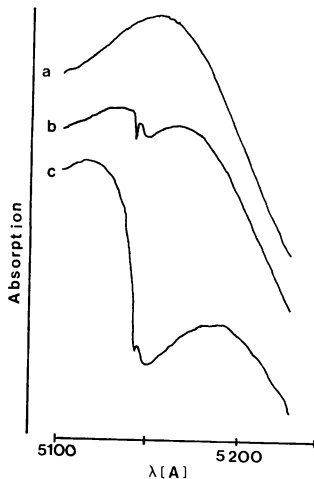


図 12 DAQ/アルコール系のサイドホールを伴った PHB 照射時間; a, 0, b, 16 秒, c, 32 分

また, 振動バンドにレーザー照射してホール形成すると 0-0 バンドにもホールがあくが, 複数のホールが観測されることがある¹⁷⁾。これは異なる site (すなわち ω_{00} が異なる) であっても, その振動バンドがきわめて近くレーザー光を共鳴吸収する場合に起こる現象と理解される。

さらに, 形成ホールに電場を印加すると Stark シフトを示し, 分子の対称性の有無によって電場の 1 乗, または 2 乗に比例したシフトが観察される¹⁸⁾。このような PHB における外場の影響から, 励起に伴う双極子モーメントや分極率のわずかな変化を観測することができる。このようなシフトは磁場の印加時にも起こる (Zeeman シフト)^{19,20)}。

4. PHB の応用と今後

以上述べてきたことから明らかにように, 幅 Γ_i のなかに狭いゼロフォノンのホール (γ_h) を多数あけることにより波長多重光メモリの実現が期待できる。現在情報処理用メモリ媒体として開発の進められている光ディスクに対し, 原理的にはその波長多重 Γ_i/γ_h 倍だけ高密度化される。たとえば結晶ホストの場合で 10^3 多重, 非晶質場では γ_h も大きくなるがそれ以上に Γ_i が拡張されるので 10^4 多重も可能と考えられる。オプティカルディスクの場合, 書込みレーザービームの径で空間的記録密度に限界があり, それを $1 \mu\text{m}\phi$ とすると 10^8 bits/cm^2 が記録密度の上限である。したがってそのビーム径内で 10^4 波長多重が可能となると, 実に $10^{12} \text{ bits/cm}^2$ 相当の超高密度媒体となる。しかしこのような高多重性を実現するには, データの高速書込み, 読出し技術が必須である。仮に 1 M Bites/s のシーケンシャルな転送速度を考えると, 1 bit 当り 100 ns 以下の短時間で Read/Write でき, かつビームスポット内での波長走査速度, 媒体全体へのビーム走査, が同程度の速度で実現されることが求められる。そのためには, 高効率反応系による書込み速度の向上と, 微小吸収変化の高感度検出法の開発が必要である。

そこで改良形 FM 分光法で高速読出しの研究がなされており, 微少な吸収変化を 370 mW/cm^2 という強いレーザー光を用いて 100 ns で検出したとの報告もある²¹⁾。これは FM 変調したサイドバンドによりホールの記録再生を行なうもので弱い吸収ホールを高 S/N で検出でき, レーザーバンド幅を小さくできるなどの特徴を有しているが, このように強い光では新たな書込みやホールのブロードニングの原因となる。これに対してたとえば

DMST のような光分解形で書込み、読出しの波長の異なる材料系を選ぶことも考えられるが、測定法も含めさらに検討が必要であろう。また最近、通常の PHB 法とは異なり、homogeneous line より十分大きいバンド幅を有し T_2 より短い短周期の ps パルス光を用いて、ホログラム類似のホール形成を行ない、かつパルスプローブ光照射に伴う媒体からのエコーシグナルを検出する Time-domain 法の研究もなされている²²⁾。この他ホログラフィックなアドレス法の導入や、前述の外場の活用による波長走査なども考慮される必要がある。このような測光法上の対策とともに媒体を構成する材料において、反応量子収率の向上、吸収係数の大きいゲスト分子の採用、読出し時の安定性、メモリ保持温度の向上、などの課題を一つ一つ解決してゆくことも重要である。同時にまた異なる反応系での PHB や半導体光源波長域に感度を有する材料を見いだすことも大きな飛躍の足掛かりとなろう。

一方、PHB は極低温固相での光化学反応の研究手法であることはもちろん、光化学反応素過程の新しい分光学的研究手段として有効であろう。その大きな特長は、バンド幅の狭いレーザー光と極低温という環境により homogeneous line が時間分解法などによらず直接的にホールの形で観測できる点である。これは固体構造の微細構造のプローブ、非晶質状態の緩和過程の測定、分子の振動準位の帰属や寿命の測定、ゲスト分子の電子遷移と格子フォノンとの相互作用など分子・原子間の相互作用の観測、等を可能とする。たとえば生体系での光合成メカニズムを探るため、そのエネルギー移動のプローブとして PHB 法を活用した研究もある²³⁾。このように PHB は新しい分光プローブ法として今後展開してゆくと考えられる。

その他、最近話題となっている分子エレクトロニクス、バイオエレクトロニクスなどの分野において、検出可能分子数の十分な低減化が達成されれば、そこでのメモリ、アクセス技術としても十分期待できるものと考えている。

5. おわりに

PHB に関する基本的事項について概略を述べた。煩雑になるので詳細は省略したが、後に掲げた文献を参考にさせていただきたい。

現在は、いろいろな応用を展望しながらも測光法の研

究とともに PHB 現象の基礎的理解を深めようとしている段階にあり、今後の基礎研究、応用分野の開拓両面にこおける発展が期待される。

本小文は読者になじみの薄い材料物性面に重点を置いているが、少しでも何かの役に立てば幸いである。

文 献

- 1) A. A. Gorokhovskii, R. K. Kaarli and L. A. Rebane: JETP Lett., **20** (1974) 216.
- 2) B. M. Kharlamov, R. I. Personov and L. A. Bykovskaya: Opt. Commun., **12** (1974) 191.
- 3) A. Szabo: USP 3,896,420 (1975); G. Castro, D. Haarer, R. M. Macfarlane and H. P. Trommsdorff: USP 4,101,976 (1978).
- 4) A. C. G. Mitchell and M. W. Zemansky: *Resonance Radiation and Excited Atoms* (University Press, Cambridge, England, 1961) Chap. 3.
- 5) S. Völker, R. M. Macfarlane, H. P. Trommsdorff and J. H. van der Waals: J. Chem. Phys., **67** (1977) 1759.
- 6) J. F. Friedrich and D. Haarer: Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **23** (1984) 113.
- 7) B. Jackson and R. Silbey: Chem. Phys. Lett., **99** (1983) 331.
- 8) S. K. Lyo and R. Orbach: Phys. Rev. B, submitted for publication.
- 9) S. Völker and R. M. Macfarlane: J. Chem. Phys., **73** (1980) 4476.
- 10) S. Völker and R. M. Macfarlane: IBM J. Res. Dev., **23** (1979) 547.
- 11) D. M. Burland and D. Haarer: IBM J. Res. Dev., **23** (1979) 534.
- 12) J. Friedrich, H. Wolforum and D. Haarer: J. Chem. Phys., **77** (1982) 2309.
- 13) 西 俊弘, 有島功一, 平塚廣明: 第 34 回高分子学会年次大会, **34** (1985) p. 1068.
- 14) 有島功一, 西 俊弘, 平塚廣明: 第 32 回応用物理連合講演会, **31** p., G 8 (1985).
- 15) W. Breinl, J. Friedrich and D. Haarer: Chem. Phys. Lett., **106** (1984) 487.
- 16) J. Friedrich, D. Haarer and J. D. Swalen: J. Chem. Phys., **73** (1980) 705.
- 17) J. Friedrich and D. Haarer: J. Chem. Phys., **79** (1983) 1612.
- 18) A. I. M. Dicker, L. W. Johnson, M. Noort and J. H. van der Waals: Chem. Phys. Lett., **94** (1983) 14.
- 19) A. I. M. Dicker, S. Völker, M. Noort and J. H. van der Waals: Chem. Phys. Lett., **73** (1980) 1.
- 20) A. I. M. Dicker, M. Noort, H. P. H. Thijssen, S. Völker and J. H. van der Waals: Chem. Phys. Lett., **78** (1981) 212.
- 21) M. Romagnoli, W. E. Moerner, F. M. Schellenberg, M. D. Levenson and G. C. Bjorklund: J. Opt. Soc. Am., **B1** (1984) 341.
- 22) A. Rebane, R. Kaarli, P. Saari, A. Anijalg and K. Timpmann: Opt. Commun., **47** (1983) 173.
- 23) J. Friedrich, H. Scheer, B. Zickendraht-Wendelstadt and D. Haarer: J. Am. Chem. Soc., **103** (1981) 1030.