

強散乱媒質と光反応材料の組み合わせによる 光記録効果

栗 田 厚

今まで、高度な機能をもつ光学素子の大多数は、均質な、または精密に制御されたマイクロな構造をもつ光学材料を必要とした。そもそも、光をランダムに散乱するような不均質な媒質は、機能や測定の妨げになることはあっても、それが独自の有用な機能を生むとは考えにくい。しかし最近、光を強く散乱する媒質にレーザー色素を混ぜ込み、これを光ポンピングすると、レーザー発振のような閾値をもつ線幅の狭い発光線が、共振器がないのに現れる、「ランダムレーザー」とよばれる現象が発見され¹⁾、その機構などに関する基礎的研究が始まっている。この現象においては、不規則な媒質による光の多重散乱が、本質的な役割を果たしている。本稿では、光の多重散乱によって起きるもうひとつの現象として、光反応材料を混ぜ込んだ強散乱媒質で生じる、光記録効果について紹介する。これは、筆者が永続的ホールバーニング分光の研究中に発見し、「多重散乱光の干渉による光記録効果」とよんでいるものである²⁾。その測定には永続的ホールバーニングとほとんど同じ方法を用い、みかけもそれと酷似しているが、両者の機構はまったく別のものである。その最も明確な証拠は、この効果がホールバーニングのように入射光の波長を記憶するだけでなく、光の入射角（より一般的には波面）も記憶することである。これは通常のホールバーニングではあり得ないことであり、実は、多重散乱光の干渉による光記録効果は、干渉パターンが記録媒体中に3次元的に記録されるという、むしろホログラフィーに似た効果である。そのため、この効果は、3次元光情報記録方法のひとつとして、高密度の光情報記録への応用も期待される。

1. 材 料

「多重散乱光の干渉による光記録効果」は、光を強く散乱する媒質に光反応材料を混ぜ込んだ複合材料において観測される。光反応材料は、光照射によって蛍光強度が変化するものが検出感度や定量的解釈の上で望ましいが、光照射によって吸収係数が大きく変化するものならば、蛍光を発しないものでもこの効果は観測できる。

光を強く散乱する媒質とは、誘電率が光の波長程度の空間的スケールでランダムに変化し、光の平均自由行程が数十ミクロン以下になっているものである。修正インクのような、光を通さないような白いものが、光の強散乱体である。強散乱体に特徴的な現象として、次のような機構で生じる、コヒーレント後方散乱ピークがある³⁻⁵⁾。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の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⁶⁾。多重散乱された波と、それを時間反転した波との干渉は、実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⁷⁾に近づいている兆候でもある。

現在までに、多重散乱光の干渉による光記録効果の確認

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）
E-mail: kurita@phys.sci.osaka-u.ac.jp

されている材料は、(1) Sm を添加した ZnS ナノ結晶^{2,8)}、(2) フォトクロミズムを示すフルギド分子を添加したポリスチレン粉末⁹⁾、(3) フルギドを酸化チタン微粒子 (直径 200 nm 程度) とともに PMMA (ポリメチルメタクリレート) で固めたもの¹⁰⁾、の 3 つである。ZnS ナノ結晶の粒径は約 3 nm と光の波長よりも非常に小さいため、ナノ結晶自身というよりも、その集合による不均一性によって光が散乱されていると思われる。ポリスチレンは 1 μm 程度の細かさの粉末にして光をよく散乱するようにしたものであり、酸化チタンは、屈折率が高いため、多重散乱の実験にはよく用いられる散乱体である。

一方、光反応と蛍光を担うものは、(1) ではおそらく 2 価の Sm で、 $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ という光イオン化反応が起きている。(2)、(3) で用いているフォトクロミズムとは、光照射によって物質の色が可逆的に変化する現象のことである。フルギドは、500 nm 付近に吸収のピークをもつ赤色の C 体と、紫外域に吸収をもつ透明な E 体の 2 つの異性体をもつ有機分子で、それぞれが吸収する波長の光を照射すると、相互に可逆的に変換される。通常のフルギドは蛍光を出さないが、蛍光性の誘導体も存在し、その場合は 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、その結果として蛍光強度の減少を起こすことができる。

2. 光記録効果

さきに述べたように、多重散乱光の干渉による光記録効果は、永続的ホールバーニング¹¹⁾ と非常に似通っているので、まず永続的ホールバーニングとその実験方法について簡単に説明しておく。

永続的ホールバーニングは、結晶中の色中心や不純物中心、ガラス中の遷移金属や希土類イオン、高分子やガラス中の有機色素分子などのような、固体中の局在中心とよばれる系の光学遷移において、(i) 母体の不規則性によって生じる遷移周波数のばらつき (不均一幅) が個々の局在中心の吸収線の幅 (均一幅) に比べて十分に広く、(ii) 光励起によって状態の変化が起こり、それが十分に長い時間保たれること、という 2 つの条件が満たされたときに起きる。永続的ホールバーニングは、光情報記録に用いると、波長多重記録によって記録密度を飛躍的に高められる可能性があるが、上の条件を満たすために、通常は液体ヘリウム温度程度の低温が必要となるという難点がある。

永続的ホールバーニングの実験においては、まず試料の吸収スペクトルを測定する。試料が粉末状であったり、吸収が弱い場合は、吸収スペクトルのかわりに蛍光の励起ス

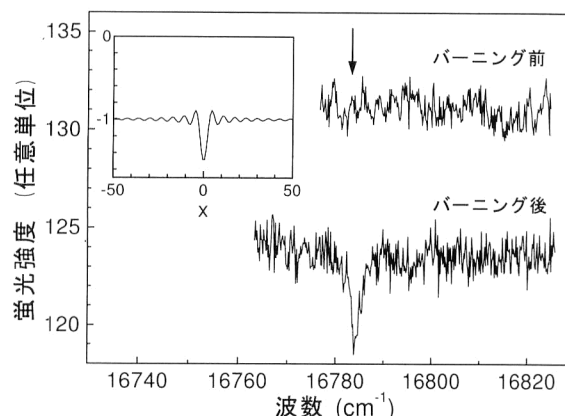


図1 Sm を添加した ZnS ナノ結晶の、室温におけるホールバーニング前と後の励起スペクトル。バーニング光強度は 1 mW/mm、バーニング時間は 5 s。挿入図は式(2)を示す。

ペクトルを測定する。ホールの幅が狭い場合は、スペクトル測定用の光源として狭帯域の波長可変レーザーを用い、レーザーの波長を掃引しながら、透過光強度または蛍光強度を測定する。次に、スペクトル測定用の光よりも十分に強い単色光を一定時間あて、ホールをあける。その後、再び吸収または励起スペクトルを測定し、ホールをあける前のスペクトルからの変化分を求めると、それがホールスペクトルとなる。

多重散乱光の干渉による光記録効果も、これとまったく同じ方法で測定する。ただし、散乱が強く、吸収スペクトルは測定できないため、必然的に蛍光の励起スペクトルによる測定となる。図1に、室温で測定した、単色光照射前と照射後の Sm 添加 ZnS ナノ結晶の励起スペクトルを示す。照射後は励起スペクトル全体が減少し、さらに照射光の波長の位置に狭い凹みができている。この効果の機構は、永続的ホールバーニングとは異なることが後でわかるが、みかけはほとんど同じなので、光照射の過程をバーニング、できた凹みのことをホールとよぶことにする。このホールの幅は、約 2.3 cm^{-1} である。同様のホールは、実験に用いた色素レーザーの発振域 $16500 \sim 17500 \text{ cm}^{-1}$ の全域で観測された。実は、この測定結果は、Sm 添加 ZnS ナノ結晶で、室温でも永続的ホールバーニングが可能かどうかを調べる過程で得られたものである²⁾が、このホールを従来の永続的ホールバーニング効果によるものとして実験結果を解釈しようとする、関係する遷移の均一幅は室温でも 1.5 cm^{-1} 以下、不均一幅は 1000 cm^{-1} 以上であることになる。Sm などの希土類イオンの f-f 遷移ならば、室温でもその程度の狭い均一幅を示す可能性があるが、f-f 遷移の不均一幅が 1000 cm^{-1} になるとは到底考えられ

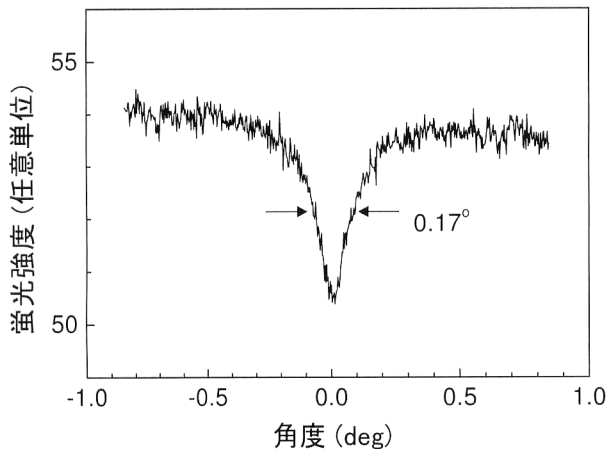


図2 入射角の関数として測定したホール。試料はSm添加ZnSナノ結晶。

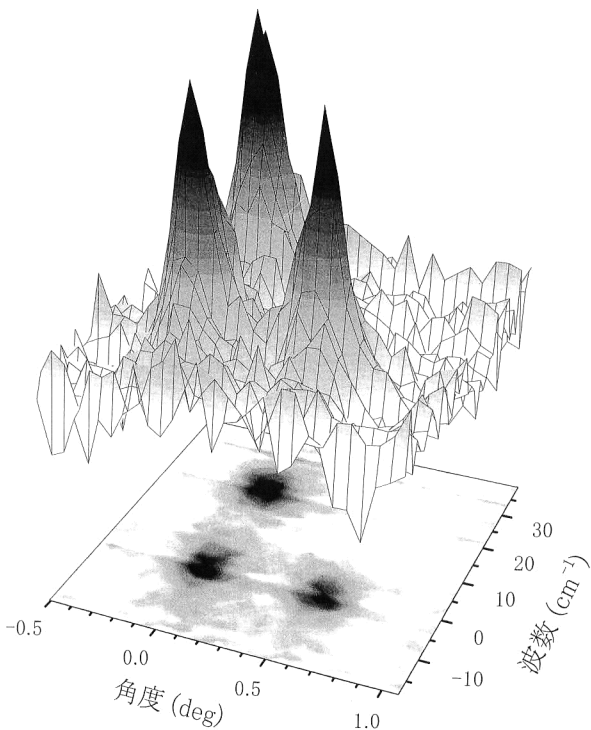


図3 波長と入射角を変えてあけた3つのホール。波長と入射角を走査して測定した。みやすいように、上向きが蛍光強度が減少する方向としてプロットしてある。試料はSm添加ZnSナノ結晶。

ない。つまり、この結果を解釈するためには、従来の永続的ホールバーニングとは異なる機構を考える必要がある。

永続的ホールバーニングとの違いは、図2に示す角度依存性の実験で決定的になる。試料を回転ステージに載せ、レーザービームとステージの法線との間の角度を変えられるようにし、角度0 degで光を照射した後、角度を掃引しながら蛍光強度を測定する。励起スペクトルにおけるレーザー光の波長掃引のかわりに、レーザー光の入射角を掃引

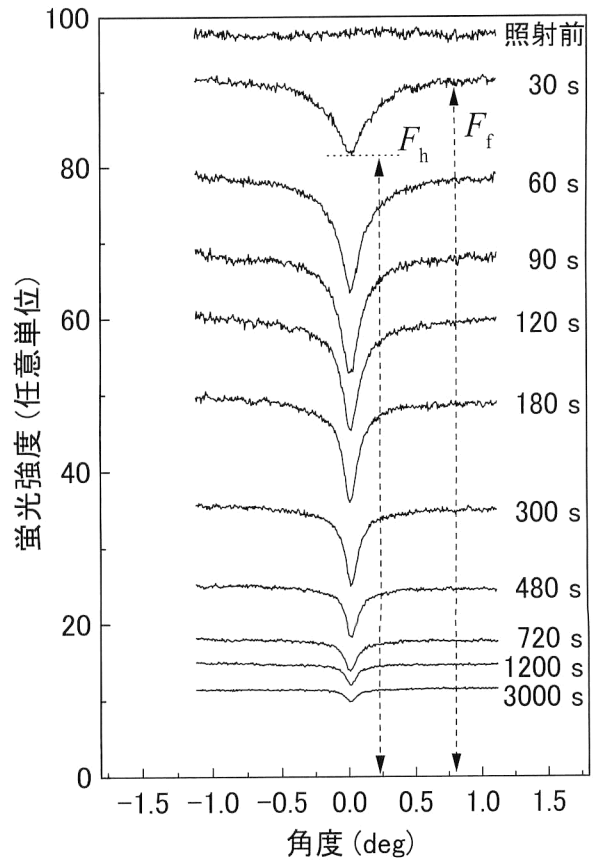


図4 ポリスチレン粉末中のフルギドに488 nm 0.85 mWのレーザー光を照射し、角度掃引によって測定したホール形状。右側の数字は、積算した光照射時間。

するわけである。そうして測定した結果は、角度0 degのまわりに励起スペクトルの場合と同じようなホールがいろいろある。つまりこのホールは、観測時の波長のみならず、入射角が照射光のそれと一致したときのみ、観測されるものであった。図3には、波長と角度を変えて3つのホールをあけ、それを波長と角度の2つの変数の関数として測定した結果を示す。波長軸と角度軸は同等にみえ、観測している範囲内では複数のホールの上にクロストークのようなものはないことがわかる。図4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。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、ホールの深さのほうは、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。図1、図4にみられるような全体的な減少も、永続的ホールバーニングではみられない現象で、多重散乱光の干渉による光記録効果に特有のものである。

3. 光記録効果の機構

光反応材料自体が、永続的ホールバーニング材料のように波長を記憶する機能をもたないとしたら、この系はどの

ようにして入射光の波長を記録しているのであろうか。レーザーで、ある波長を強く発振させようとする、レーザー共振器内に立った定在波によって増幅媒体中の反転分布が空間的に変調され、発振させている波長とは別の波長で発振しやすくなり、発振波長の狭帯域化が妨げられる、空間的ホールバーニングとよばれる効果がある。それと同様に、記録媒体自体が波長を記憶する機能をもたなくても、入射光が記録媒体中に干渉縞を作り、その空間的強度変化を記録媒体が記憶できるなら、干渉縞の間隔は波長によって変化するため、その系は入射光の波長を記録することができる。簡単なモデルとして、記録媒体の後ろに反射鏡を置き、記録媒体を透過してきた光を折り返して定在波を生じさせ、記録媒体中に干渉縞を作った場合を考える。記録媒体中の記録用の光の波数を k_w 、進行方向を z 方向とすると、干渉縞は $1 - \cos 2k_w z$ と書ける。この光が記録媒体中になんらかの光反応を引き起こし、光強度に比例した吸収強度の減少が起きるとする。すると吸収強度の変化は、 $-(1 - \cos 2k_w z)$ に比例する。一方、読み出し用の光が波数 k_r をもっているとする、それが作る干渉縞は $1 - \cos 2k_r z$ となる。したがって、長さ L の記録媒体中で吸収される読み出し光のエネルギーの、光照射しなかった場合と比較した変化分は、吸収強度の変化分と読み出し光の強度分布の積を記録媒体全体で積分した値、

$$I(k_r) = - \int_0^L (1 - \cos 2k_w z) \cdot (1 - \cos 2k_r z) dz \quad (1)$$

$$\approx -L \left(1 + \frac{\sin(2(k_w - k_r)L)}{4(k_w - k_r)L} \right) \quad (2)$$

で与えられる。もし記録媒体が読み出し光の照射によって蛍光を発するものであったら、 k_r の関数としての蛍光強度（すなわち励起スペクトル）の変化分も $I(k_r)$ に比例

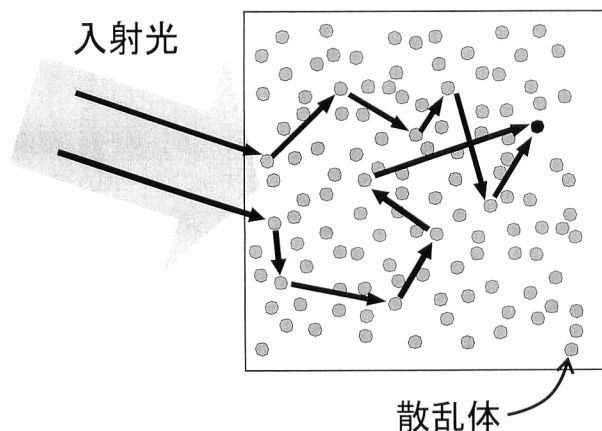


図5 多重散乱された光が干渉パターンを作る仕組み。入射光の中の部分波が異なる散乱経路を通り、黒丸の位置で出会っている。

する。式(2)の形状を、 $L=1$, $2(k_w - k_r) = x$ として図1の挿入図に示す。この第2項は、 $k_r = k_w$ のところの凹みを表すので、ホールに対応し、記録光の波長を再現できることがわかる。この凹みは、読み出し光の波長が記録光の波長と一致したときに、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、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、記録媒体全体からの蛍光強度が、ほかの波長の光を照射したときよりも減少することによって生じる。一方、第1項は全体的な減少に対応し、第2項と合わせて、実験結果をよく再現している。光の入射角が変わった場合も干渉縞の間隔が変わるので、入射角も記録することができる。しかし、どちらの場合も反射鏡に平行な干渉縞の間隔が変わるだけなので、入射角の変化と波長の変化は区別できず、図3のように、それぞれを独立に記録することはできない。この結果も再現するためには、反射鏡のかわりに、コーナーキューブのような入射光を必ず反対方向に返すような光学素子を使ったモデルを考える必要がある。

散乱媒質の中では、実際はどのような干渉が起きているのであろうか。図1の実験結果のホール幅は 2.3 cm^{-1} であったが、記録媒体の屈折率として ZnS の値 2.37 を用い、式(2)からこのホールを得るために必要な光路長 L を求めると、約 0.6 mm となる。だが散乱の強い試料内には、光が 1 mm 近くも妨げられずに進めるような直線的な光路はなく、もちろん反射鏡もない。そこでこれに代わる干渉として、図5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きた光が出会って作る干渉を考える。これはランダムな位相をも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、これが光化学反応によって、吸収強度の空間的変化として記録される。読み出しの際に、読み出し光の波長が記録光の波長と一致したときに蛍光強度が弱くなり、ホールとして観測される仕組みは、式(2)のホールの場合と同じである。ホールを作る蛍光強度の減少の原因は吸収強度の減少であるので、蛍光を測定するかわりに、試料内で吸収されずに返ってきた散乱光（コヒーレント後方散乱でなく、広い範囲の散乱光でよい）の強度を測定すれば、蛍光にホールが現れるのと同じ波長で、散乱光強度の増加（逆向きのホール）が観測される。

多重散乱された光の干渉によるホールの幅は、媒質に入射した光が図5のようにある場所では出会って干渉するまでの光路長の差に反比例する。見方を変えると、波長の関数

としてのホール幅は、入射した光が媒質内に留まる時間（あるいは媒質内での光の寿命）に反比例する、といえる。1枚の反射鏡による干渉縞のモデルでは、この時間は、媒質に入った光が反射されて出ていくまでの時間に対応する。一方、強散乱媒質の場合は、多重散乱によって光が媒質内に長く留まり、高反射率の鏡によって作られたファブリ・ペロー干渉計内に光が長時間閉じ込められて高い波長分解能が得られるのと同様に、線幅の非常に狭いホールが得られると考えられる。逆に、ホールの幅や形状の解析から、散乱媒質中の光の振る舞いについて知ることができるであろう。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り、均一幅が物性に関する多くの情報を与えてきたこととよく似ている。

干渉パターンは、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。このような干渉によってホールが生じている場合は、ホールの角度依存性の幅（角度分解能）は、コヒーレント後方散乱ピークの幅と同様に、媒体内で多重散乱されて拡散的に広がる光の、入射面上での拡散距離 l で決まり、光の波長を λ とすると λ/l 程度になると考えられる。ホールを測定した試料について、コヒーレント後方散乱を測定してみると、ホールの角度依存性と後方散乱ピークの幅はほぼ一致した^{2,8)}。この結果からも、このホールが多重散乱された光の干渉によってできていることが確かめられる。

入射角による干渉パターンの変化を一般化して考えると、入射光の波面が記録されるということになる。波面が変われば媒体中の干渉パターンも変わるので、ホログラフイーのような波面再生は無理であろうが、入射光の波面の違いが区別できるはずである。また、パルス列を入射させた場合は、パルスの間隔によって媒質内でそれらが出会うタイミングが変わり、干渉パターンが変化するので、パルス間隔という時間的情報の記録にも用いることができるであろう。

最後に、ホールの深さについて考えてみる。ちょっと考えると、散乱光が干渉してなんらかのパターンを作ることはあるとしても、そのようにして勝手にできた干渉では、それほど深いホールはできるはずがないように思われる。だが、実験結果からは、図4に示すようにホールは非常に明瞭にあり、このことは次のように理論的に説明することもできる。

試料内での書き込み光強度の空間分布を、位置 \mathbf{r} の関数として $I(\mathbf{r})$ と書く。 $I(\mathbf{r})$ によって光反応が引き起こされ、吸収係数が照射光量の指数関数の形で減少する場

合、吸収係数は、 t_0 の関数として $\exp(-I(\mathbf{r})t_0)$ と書ける（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 $I'(\mathbf{r})$ 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 $F(t_0)$ は、

$$F(t_0) = \int \exp(-I(\mathbf{r})t_0) I'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

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 $I'(\mathbf{r})$ の関数形が変化する。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、 $I'(\mathbf{r}) = I(\mathbf{r})$ となる。一方、読み出し光の波長などが書き込みのとき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4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

$$F_h(t_0) = \int \exp(-I(\mathbf{r})t_0) I(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4)$$

$$F_f(t_0) = \int \exp(-I(\mathbf{r})t_0) d\mathbf{r} \int I'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5)$$

となる。 $I(\mathbf{r})$ と $I'(\mathbf{r})$ 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、 $P(I)$ 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

$$F_h(t_0) = \langle \exp(-I \cdot t_0) \cdot I \rangle \quad (6)$$

$$F_f(t_0) = \langle \exp(-I \cdot t_0) \rangle \cdot \langle I \rangle \quad (7)$$

で求められる。 $P(I)$ は、レーザースペックル¹²⁾と同じように、多数のランダムな電場の和と考えると、 $P(I) \propto \exp(-I)$ になる。それをを用いると、

$$F_h(t_0) = \frac{1}{(1+t_0)^2} \quad (8)$$

$$F_f(t_0) = \frac{1}{1+t_0} \quad (9)$$

となる。ただし、 F_h と F_f は、照射前には1であるように規格化した。ホールの深さはこれらの差であるから、 $F_f(t_0) - F_h(t_0) = t_0 / (1+t_0)^2$ である。 $F_f - F_h$ は $t_0 = 1$ 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照射前の半分になるまでホールをあけると、ホールは最も深くなり、その深さはフラットな部分の蛍光強度の

半分となる。図4の実験結果は、このモデルでよく説明される。

こうして得られたホールの深さを、反射鏡による干渉縞によるホール(式(2))と比較してみる。後者の場合、図1に示すように、全体的な減少とホール深さの比は、2:1である。式(2)では光反応が光の照射量に比例するとしていたので、それに対応するように式(8)、式(9)で照射時間が短い極限 $t_n \rightarrow 0$ を考えると、同じ比は1:1となる。つまり、多重散乱光による干渉パターンの方がよりも、反射鏡によって人工的に作った干渉縞の方が深いホールを与えそうだが、実は逆なのである。これは、レーザー-speckルが、非常に暗い部分もあり、明るい部分もある、くっきりしたパターンを作ることに対応している。

光の強散乱媒質に光化学反応材料を組み合わせると、予期し難い光記録効果が現れることを説明した。最近、フォトニック結晶によって、結晶中の電子がもつようなバンド構造を光に対して作り、光の場を自在に操ろうという研究が盛んになっている。一方、電子における非晶質物質に対応するのは、光の強散乱媒質だといえるが、これのもつ可能性の探求は、ランダムレーザーの研究を含め、まだ緒に就いたばかりである。強散乱媒質に、増幅媒質、光化学反応媒質、非線形光学媒質などを組み合わせることによって、今後もさまざまな思いもかけぬ現象や応用への可能性が見いだされるに違いない。

文 献

1) N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes and

E. Sauvain: "Laser action in strongly scattering media," *Nature*, **368** (1994) 436-438.

- 2) A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata and T. Kushida: "Wavelength- and angle-selective optical memory effect by interference of multiple-scattered light," *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 1582-1585.
- 3) Y. Kuga and A. Ishimaru: "Retroreflectance from a dense distribution of spherical particles," *J. Opt. Soc. Am. A*, **1** (1984) 831-835.
- 4) M. P. Albada and A. Lagendijk: "Observation of weak localization of light in a random medium," *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 2692-2695.
- 5) P. E. Wolf and G. Maret: "Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media," *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 2696-2699.
- 6) E. Akkermans, P. E. Wolf and R. Maynard: "Coherent backscattering of light by disordered media: Analysis of the peak line shape," *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 1471-1474.
- 7) D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk and R. Righini: "Localization of light in a disordered medium," *Nature*, **390** (1997) 671-673.
- 8) A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata and 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) 986-988.
- 9) A. Kurita, Y. Kanematsu, T. Kushida, T. Sagisaka and Y. Yokoyama: "Optical memory effect by interference of multiple-scattered light in a fluorescent fulgide derivative," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **344** (2000) 205-210.
- 10) 栗田 厚, 兼松泰男, 榎田孝司, 匂坂俊也, 横山 泰: "酸化チタン散乱体を用いた多重散乱光の干渉による光記録効果の観察", 日本物理学会講演概要集, **55** (2000) 24pRA-7.
- 11) W. E. Moerner, ed.: *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 12) J. C. Dainty: *Laser Speckle and Related Phenomena*, Topics in applied physics, vol. 9 (Springer-Verlag, Berlin, 1975).

(2000年9月18日受理)