

# 光化学ホールバーニング用材料の最近の展開

電子技術総合研究所 谷 俊朗

## Recent Research and Trend in Photochemical Hole-burning Materials

Toshiro Tani  
*Electrotechnical Laboratory*

### 1. はじめに

物質の内部構造，特に電子状態に関する知見を得ようとする時，光に対する応答，スペクトルを測定することが有力な手段となり得ることはよく知っているつもりである。しかし，例えば少量の色素分子を適当な溶媒に溶かして分散し，吸収スペクトルを測定したとしよう。着色状態に関して定性的な理解は得られるものの，多くの場合，分子構造から予測されるよりは遙かに構造の少ない広がったスペクトルが観測され，目的にもよるが，少し踏込んだ議論には定量性などに欠ける事が多い。光化学ホールバーニング (PHB) は，このようなスペクトルの，内部構造を理解しようとする試みから生れたレーザー分子分光法の一つである<sup>1)</sup>。

現象自体は単純で，液体ヘリウム温度領域に試料を冷やしておいて，吸収スペクトルに共鳴的なレーザー光を適当な時間だけ照射すると，照射量に応じてレーザー波長の所だけ吸収が減少する。この波長選択的な局所的退色部分のことをホールと呼び，低温に保つ限り永続的な寿命を持つ事が多い。このことを利用すると，波長多重化による超高密度光メモリーの可能性 (Fig. 1) のあることが指摘された<sup>2)</sup>。原理的には，現行のシステムに比

べて  $10^3 \sim 10^4$  倍の高密度化が容易な事から，この方面の材料開発が，特に国内で注目され展開されつつあるが，今，一つの転換期を迎えたようにも思われる。ここでは材料研究の立場から，現象の簡単な紹介と最近の展開の一部を紹介する。

### 2. PHB の動作原理

スペクトルの内部構造とホールの形成される過

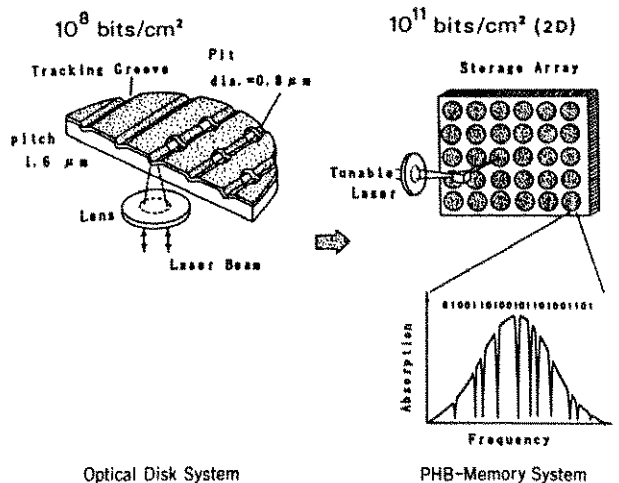


Fig. 1 On-going optical disk system and wavelength-multiplexed optical storage system with photochemical hole burning.

程は、模式的に Fig. 2 に示される。材料の構造は、ガラス媒質等に有機色素を少量ドープした分子分散系を考えよう。分子の基底状態と励起状態が離散的な  $\pi$  電子系の量子状態で与えられるものとすれば、分子スペクトルは鋭い線スペクトルを持つと仮定してよかろう。実際には凝集系であるため、例えば周りの媒質中に熱励起されているフォノンによる散乱を受けてスペクトル幅 (均一幅,  $\Delta\omega_n$ ) は広がり、従って強い温度依存性がある (e. g. 結晶では  $T^2$ , ガラスでは  $T^{1.3}$ )。ところで、上述のようにこのような系では、温度を下げててもスペクトルはそれほど鋭くならず、微細な構造が現われてくることはまず無い。これは、材料の様々な不均一さから生ずる幅 (不均一幅,  $\Delta\omega_i$ ) のためである。色素分子の周囲の媒質の構造が微視的にはみな異なり、そのような局所場によって遷移エネルギーが変化することによる。ガラスや高分子は本質的に不規則な局所場を作り、 $\Delta\omega_i$  が大きいが、程度の差はあれ結晶系でも、欠陥や不純物のために  $\Delta\omega_i$  は存在する。そこで、十分低温において

$$\Delta\omega_n \ll \Delta\omega_i \quad (1)$$

が実現していることを仮定しよう。これにより、サイト (波長) 選択的な励起が保証される。

ホール形成の力学は、Fig. 3(a) の三準位系で現象論的には理解される。即ち、始めの  $|1\rangle$  とは異なる基底状態  $|d\rangle$  が少なくとも一つ以上あって、光励起された状態  $|2\rangle$  から何等かの経路を経て  $|d\rangle$  に落込んで留る確率  $\phi$  が存在すればよい。 $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$  の速度より  $|2\rangle \rightarrow |d\rangle$  の速度が大きくなる

と、つまり  $\phi \rightarrow 1$  になると、 $\Delta\omega_n$  はこの反応速度に律せられて広がってくる。この意味で  $\phi$  を大きくする事と (1) の条件とは互に trade off の関係に有り、 $|2\rangle$  即ち  $|1\rangle$  の Franck-Condon 状態が解離的であると、鋭いホールは得られなくなる。フォトクロミック化合物が一般に PHB を生じ難い所以であり、PHB 分子の設計の難しさの一つである。多くの系で  $\phi \ll 1$  に見える。

媒質中に埋め込まれた分子のスペクトルには、純粋な電子遷移だけでなく、フォノンの放出を伴う遷移も有り得る (Fig. 3(b))。前者を零フォノンバンド  $z(\omega)$ 、後者をフォノンサイドバンド  $p(\omega - \Delta)$  と言い、現実のホールスペクトルには両者の効果が現われる。個々の分子のスペクトルの形状を  $g(\omega)$  とし、分子のサイト分布関数を  $N(\omega, \tau)$  とすると、観測される系の吸収スペクトル  $A(\omega, \tau)$  は

$$A(\omega, \tau) = \int \alpha g(\omega - \omega') N(\omega', \tau) d\omega' \quad (2)$$

$$g(\omega) = \alpha z(\omega) + (1 - \alpha) p(\omega - \Delta) \quad (3)$$

$$N(\omega, \tau) = N_0(\omega) \cdot \exp[-\phi F \sigma g(\omega_L - \omega) \tau] \quad (4)$$

と表わせる。 $F$  はレーザーによる照射光子束、 $\tau$  は照射時間、 $\alpha$  は Debye-Waller 因子である。

ホールの形状  $H(\omega, \tau)$  は  $A(\omega, 0) - A(\omega, \tau)$  で与えられ、低照射光条件では次の 4 項で近似できる。

$$H(\omega, \tau) \approx z z(\omega) + p z(\omega) + z p(\omega) + p p(\omega) \quad (5)$$

第 1 項が零フォノンホールを表わし、残り 3 項がフォノンサイドバンドを表わす。例えば、

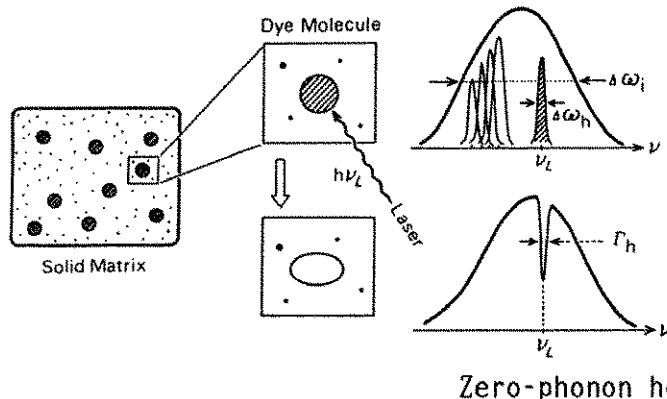


Fig. 2 Schematic description of the notion of photochemical hole burning.

$$zz(\omega) = \sigma \alpha z(\omega) N_0(\omega_L) \left\{ 1 - \int z(\omega - \omega') \cdot \exp[-\phi F \sigma \alpha z(\omega_L - \omega) \tau] d\omega' \right\} \quad (6)$$

は、 $z(\omega)$  で吸収される  $z(\omega)$  で観測される寄与であり、

$$zp(\omega) = \sigma \alpha N_0(\omega) \cdot \{ 1 - \exp[-\phi F \sigma (1 - \alpha) \cdot p(\omega_L - \omega - \Delta) \tau] \} \quad (7)$$

は擬フォノンバンドと呼ばれ、 $p(\omega - \Delta)$  で吸収され  $z(\omega)$  で観測される寄与である。 $p(\omega - \Delta)$  は、幅が広い時間  $\tau$  と共にその寄与が飽和することなく増大し、 $\Delta$  だけ低エネルギー側に非対称なサイドバンドを成長させる。ホールスペクトルの観測例を Fig. 4 に示す。零フォノンホールの形状は、 $z(\omega)$  を Lorentzian で近似すれば  $\tau \rightarrow 0$  でやは

り Lorentzian となり、その幅  $\Gamma_h$  は、

$$\Gamma_h = 2 \cdot \Delta \omega_h \quad (8)$$

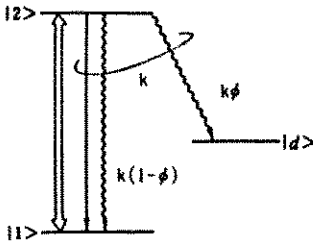
で与えられることが示される<sup>3)</sup>。ホールスペクトルを測定すると、通常の方法では得られない  $z(\omega)$  が観測できるのである。

PHB はタンDEM 2 光子過程の非線形効果とも見なせる。実際、 $\Delta \omega_h$  の逆数である位相緩和時間  $T_2 (= 1/\pi \Delta \omega_h)$  を実時間領域で直接計測する方法の一つであり、3 次の非線形光学効果であるフォトンエコーとは直接関連がある。例えば、3 パルスの誘導フォトンエコー (Fig. 3(c)) の減衰曲線  $C(t, T, t)$  とは、

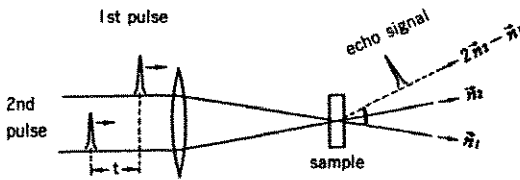
$$H(\omega) \propto \int dt \cdot \exp(i\omega t) \cdot C(t, T, t) \quad (9)$$

のようにフーリエ変換の関係にある<sup>4)</sup>。ここで  $t$

(a)



(c)



(b)

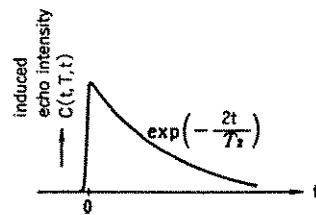
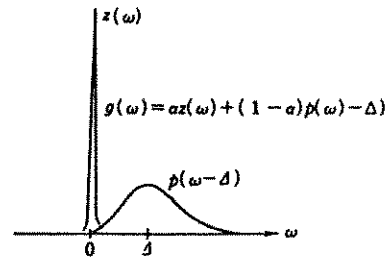


Fig. 3 (a) PHB Molecule as a three-level system. (b) Line shape of molecular spectrum  $g(\omega)$ . (c) Configuration of 2-pulse and 3-pulse photon echo observation.

は、第1及び第2パルス、第3パルス及びエコーの時間差、 $T$ は第2及び第3パルスの時間差である。

上記の表式では、 $N_0(\omega)$ が時間に依らない事を仮定したが、一般にはそうではない。ガラスや高分子のように不規則な一種の非平衡な系で、微視的な構造緩和がある系では特に成立たない。PHBと光子エコーは位相緩和時間に関し異なる結果を与え、ホールスペクトルはより広がって観測される(スペクトル拡散)、波長多重記録に必要なのは $zz(\omega)$ であり、サイドバンドやスペクトル拡散は邪魔になる。しかし、記録材料としての性能指数を定め、設計指針を得て最適化を行なうためには、光物性としての基礎的なアプローチが必要不可欠であり、これら波長空間ないし時間空間で先鋭化した分光法は、励起状態のダイナミクス、材料内の種々の緩和過程や分子間相互作用を知る手立てとしても有用である。

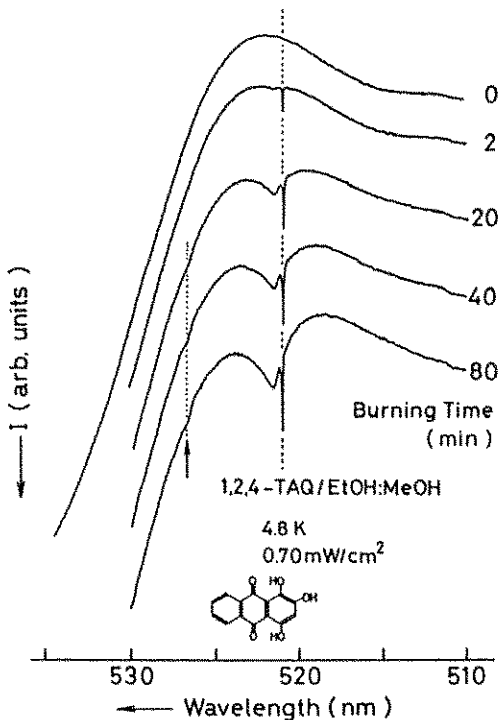


Fig. 4 Typical examples of temporal behavior of hole burning of dye-doped organic glass system.

### 3. ホールを得るためには？

ホールのできる原因を考えよう。これには2つ条件がある。第1は、励起状態が解離的でなく、鋭い遷移が存在すること、第2に、光励起状態から到達できるもとは異なる基底状態が、何等かの形で1つ以上存在することである (Fig. 3(a))。PHBでは多くの場合、 $S_1 \rightarrow S_0(0-0)$ 遷移が使われる。第1の条件は、スペクトル中に0-0遷移の零フォノン線がどれだけ多く含まれるかを意味し、線形の電子-格子相互作用が小さい事 ( $\alpha \rightarrow 1$ , (3)式)を要求する。分子分散系では、格子に分子骨格と媒質の二様があり、少し注意を要する。生成系は、光化学的ないし光物理的な過程によって生ずるが、実体は未確認の場合が多い。この経路の存在は、第1の条件とは究極では両立し得ない点に注意すべきであろう。

キニザリン (1,4-DAQ) は、分子内の水素結合を持つアントラキノン誘導体の一種であり、典型的なPHB分子として知られるが、OH基の入る位置と数を変えた一連の誘導体は、特徴あるPHB特性を示す<sup>5)</sup>。即ち、1,4-位にOH基のある分子のみが鋭い零フォノンホールを形成し、そうでない誘導体は全くホール形成がない。更に、スペクトル構造との間にも明確な相関がある。

ホール生成系として1,4-DAQを、非生成系として1,5-DAQを例にとり、それらの吸収・蛍光スペクトルを Fig. 5(a)(b)に示す<sup>6)</sup>。1,4-DAQでは、鏡像関係が比較的良好に成立し、Stokesシフトが約 $2500 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられる。520 nm附近で十分な重なりが見られ、0-0遷移の存在を示す。一方1,5-DAQでは、Stokesシフトが約 $6600 \text{ cm}^{-1}$ と大きく、吸収帯の長波長端、蛍光帯の短波長端の重なりがなく、0-0遷移はほとんど存在しない事がわかる。振電構造を示す発光・吸収スペクトルは、関与する $\pi$ 電子系と分子骨格との1次の結合による配位座標モデル (Fig. 5(c))で理解される。配位座標 $q$ は、二重結合の伸縮振動等が対応される場合が多い。1,4-DAQは分子内の電子-格子相互作用が小さく、1,5-DAQは大きいと言える。これらの特徴は、調べた限り2つのグループに共通に見られるとともに、特定の分子を取上げた時、それがPHB活性であるか判定条件の一つ

になると考えられる。

1,5-DAQの蛍光の短波長端は、単純なGauss型の裾で落ち込まず、二重構造になっている。これは、励起状態でのプロトン移動(ESPT)が液体ヘリウム温度でも生じていて、Stokesシフト状態に対応する $S_1$ :ケトからの発光と、Franck-Condon状態であるが $S_1$ :エノールからの発光が同時に生じているためとされる<sup>7)</sup>。後者の発光が見えるのは、この光互変異性に関する活性化エネルギーに、零点振動のエネルギーよりは小さいものの障壁が存在するからである。配位座標 $q$ がプロトン移動に特定化されているが、1,5-DAQが広

い意味で強結合系を形成していることに変わりはない。

1,4-DAQでは二重の蛍光が見られないことから、この分子のPHB過程が光互変異性によるものではない。生成反応の可能性としては、初期に提案された<sup>8)</sup>、分子内の水素結合から媒質中のプロトン受容体に対する分子間の水素結合への切りかわりとする水素結合の光再配位が、今の所最も妥当である(Fig.6)<sup>6,9)</sup>。 $\pi$ 電子系への結合が最も小さく見えるからである。それでは、スペクトルで見える限り極めて不活性にみえる励起状態から、どのようにしてこの再配位が駆動され得るのであろうか。

発光・吸収の振電スペクトルを解釈するFig.5(c)の配位座標モデルの範囲では、 $S_0, S_1$ のどちらにおいても $\pi$ 電子系に分子構造の変化をもたらすポテンシャルは存在しない。上記の反応過程にしたがえば、配位座標 $q$ から、例えばOH基の回転 $Q$ にとり直すと、二つの基底状態が存在する点に着目したい。 $Q$ 座標においても、 $S_1$ 自体には依然として構造変化の駆動力はない。Fig.7(a)に模式的に示すように、 $S_0$ の断熱ポテンシャルに2つの極小点のあることが本質である。古典的には次の様に言えよう。生成系側の $S_0$ から $Q$ 座標を右から左へたどってみる。障壁を越えて原系の領域に戻る時、電子状態は生成系に留めて、分子構造のみを戻していくのである。これは、破線で示した非断熱ポテンシャルが $S_1$ に対する相対的な位置関係は、重要な要素だが勿論今は不明である。仮に図の様であったとして、原系のFranck-

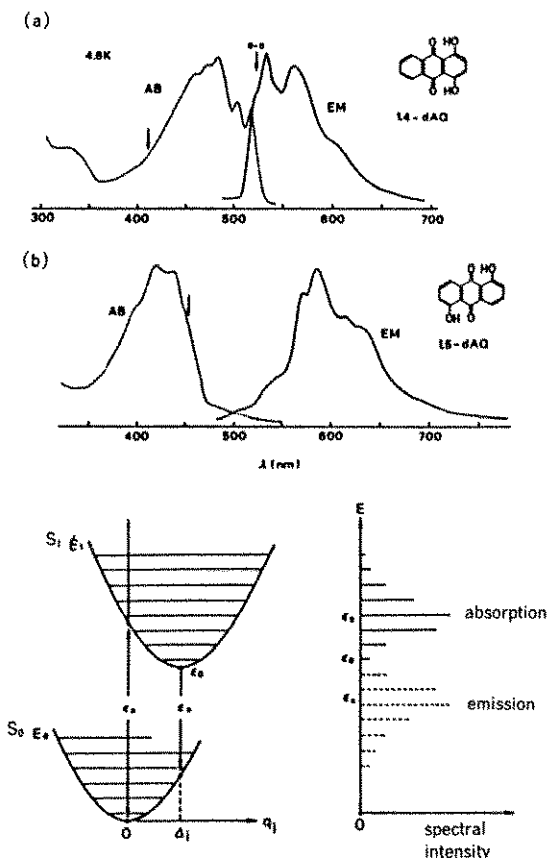


Fig. 5 Absorption (dotted line) and emission (solid line) spectra of 1,4-dihydroxyanthraquinone/EtOH:MePH (a) and 1,5-dihydroxyanthraquinone/2MTHF (b). (c) Adiabatic potential scheme of ground ( $S_0$ ) and excited ( $S_1$ ) states in configurational coordinate ( $q_i$ ) space and its absorption and emission spectra.

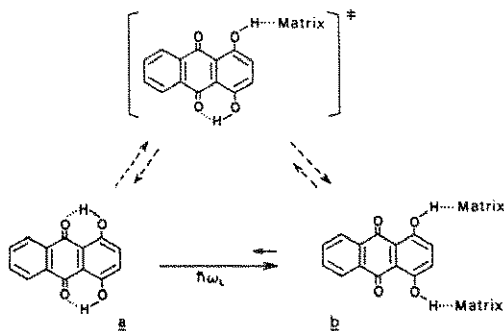


Fig. 6 Reactant and product in the PHB photo-reaction of quinizarin.

Condon 状態である  $S_1$  から、輻射的ないし非輻射的にこの中間状態 ( $S'_1$ ) に小さいながらも有限の確率で遷移確率が存在すれば、ここに構造変化の駆動力が生れる。別の表現をすれば、 $S_1$  から、複合した構造を持つ全  $S_0$  状態の高振動励起状態への内部転換とも言えよう。

$S'_1$  の実体を実験的に検討することも、機構を理解する上で重要であろう。1,4-DAQ においては、三重項よりもむしろ非結合状態の可能性を現在検討中である。ここで述べた考え方は、 $H_2$ : ポルフィリン ( $H_2P$ ) 系の PHB 機構とされる光互変異性にも適用できる (Fig. 7(b))<sup>10</sup>。  $H_2P$  では、励起三重項を経由する機構が提案されていたが<sup>11</sup>、 $S_1$  から直接生成する可能性もある。PHB 発生に関する第 2 の条件は、以上のようにむしろ物理的である事が特徴である。材料合成の観点からは、作業仮説が得にくい嫌いもあるが、逆に光イオン化や電子移動反応を始めとする、あらゆる光化学過程が使える可能性がある。

#### 4. 最近の話題

格子が媒質の場合の電子-格子相互作用は、固相の光物性により普遍的に現われる。サイドホールや Debye-Waller 因子  $\alpha$  に関与するのは媒質フォノンであり、PHB 材料の高温動作化の試みや、

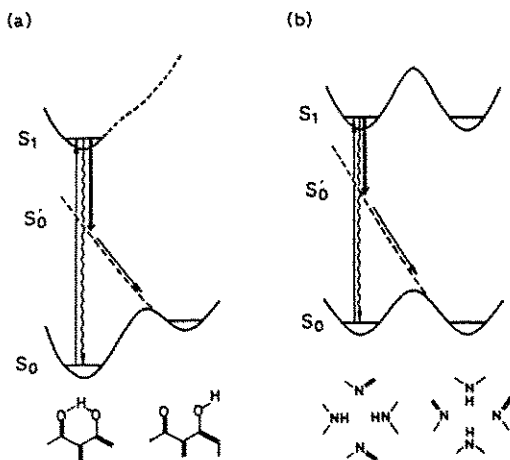


Fig. 7 A possible underlying mechanism in hole formation processes of 1,4-DAQ (a) involving diabatic crossing of the ground state is proposed and close comparison to that in free-base porphyrin (b).

ホール幅、スペクトル拡散等の議論の基礎になる。原理的には同一であり、繁雑になるためこれ以上の説明は省略して、昨年 9 月、米国カリフォルニア州モンレーで開かれた、PHB を特定テーマとする国際シンポジウム<sup>12)</sup> を中心に、二三の実例を最近の動向として紹介する。

上記の電子-格子相互作用に関して、有機系における最も弱結合の例として、鉄を取り除いたシトクローム C やミオグロビンがある。鉄-ポルフィリンを含む色素蛋白の一種だが、鉄を含む天然のものでは  $\Delta\omega_n$  が  $\Delta\omega_i$  と同程度に広く、鋭いホールは得られないのに対し、無水フッ化水素処理により鉄を除いてフリーベース化すると、良好なホールが得られる<sup>13)</sup>。位相変調法によるフォトンエコーの観測により、 $\alpha$  の温度変化

$$\alpha = \exp\{-S_0 \coth(\hbar\omega/2kT)\} \quad (10)$$

がもたらされた (Fig. 8(a))<sup>14)</sup>。  $H_2$ : ミオグロビンの場合、電子格子相互作用の大きさを与える Huang-Rhys 因子  $S_0$  は 0.08 で、小さいとされる水溶性ポルフィリン/PVA 系の値 0.2 を大きく下まわる。フォノンのエネルギー  $\hbar\omega (= \Delta)$  も  $25 \text{ cm}^{-1}$  で、有機系で最も大きい部類に属し、 $\alpha (= 0.92, T=0 \text{ K})$  が、100 K において 0.6 をこえることが明らかとなった。これは、液体窒素温度を越えても零フォノン線  $z(\omega)$  がスペクトル中に充分存在し、ホールバーニングが可能な事を示す。実際、この系では 10 K においてもホールの形成が観測された (Fig. 8(b))。PHB の温度依存性から求められた  $T_2$  の温度変化を Fig. 8(c) に示す。  $T^{-2.2}$  の温度変化はエコー法による結果と良い一致を示す。新規な材料系が得られたと言えよう。各種光物性、PHB の圧力効果、FLN 等も計られ始めている。

高温での PHB 動作は、フォノンの寄与による  $\alpha$  や  $\Delta\omega_n$  の温度変化を考えると、物理的には無理な注文に近い。フォノンとの結合の大きさは材料に依存することから、不可能ではないが困難と予想されていたところ、 $\text{Sm}^{2+} : \text{SrFClo}_5\text{Br}_{0.5}$  で、室温でもホールの形成ができることが報告された (Fig. 9)<sup>15)</sup>。  $\text{Sm}^{2+}$  をフッ化物単結晶  $\text{BaClF}$  に入れた系は、後で述べるゲート型 PHB とて無機系で最初に見出されたもので、 $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$  の

イオン化を  $e^-$  を深いレベルに捉えて安定化するらしく、室温まで温度サイクルしても低温に戻せばほとんどホールが再生する点の特徴であった。希土類の  $f$  電子系は、内殻にあって本来結合が弱く、線幅の小さい系 (e.g. 2 K で 25 MHz) である点も重要である (因みに振動子強度も低い)。最小の  $\Gamma_k$  は、 $^5D_1-^7F_0$  (632 nm) で  $3.5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $^5D_0-^7F_0$  (690 nm) で  $2.6 \text{ cm}^{-1}$  であった。この系では、母体の混晶化によって  $\Delta\omega_i$  を約  $10^2$  倍拡大した ( $30 \text{ cm}^{-1}$ )。

有機系では一般に結合が強く、今の所上述の  $\text{H}_2$ : ミオグロビンなどが最高の部類に属し、この辺りに上限があるのかもしれないが、物質の世界は多様である。キニザリンを  $\gamma$ -アルミナに吸着させた系では、(10) 式の Huang-Rhys 因子  $S_0$  は 0.37 と比較的大きいものの、フォノン周波  $h\omega$  が  $50 \text{ cm}^{-1}$  と大きく、有機ポリマー系に何となく存在するやに見える  $30 \text{ cm}^{-1}$  近傍の限界を大きく越える可能性が指摘された<sup>16)</sup>。関与するフォノンに低周波成分が欠けて見えることから、吸着したキ

ニザリンが表面で Al と金属錯体を作りつつ垂直に立った状態にあるモデルが提案された。イオン性ポルフィリンをゾル-ゲル法により  $\alpha\text{-SiO}_2$  にドープした系でも、 $\Delta=37 \text{ cm}^{-1}$  が得られており、今後の検討が期待される。

有機系で室温まで温度サイクルできる例としては、フルオレン結晶中に 5,10-ジヒドロフェナジンをドープした系が報告されている<sup>17)</sup>。10 数  $\mu\text{m}$  程度の径を持つ微小球 (e.g. ポリスチレン) へ光をとり込めた時の幾何学的な共鳴を使ったホールバーニングは<sup>18)</sup>、記録に直結するかは別として、室温で、しかも PHB には使えないフォトクロミック色素によって、2 章とは異なる動作原理によるものとして目新しい。

1 光子過程でホールが形成される系では、読み出しの時にデータが損われる事は避けられない。特に、高速化のため光強度を上げる場合に問題となる。ゲート型の PHB 材料開発は、一つの方向である<sup>19)</sup>。グリシジルアジドをウレタン結合で架橋

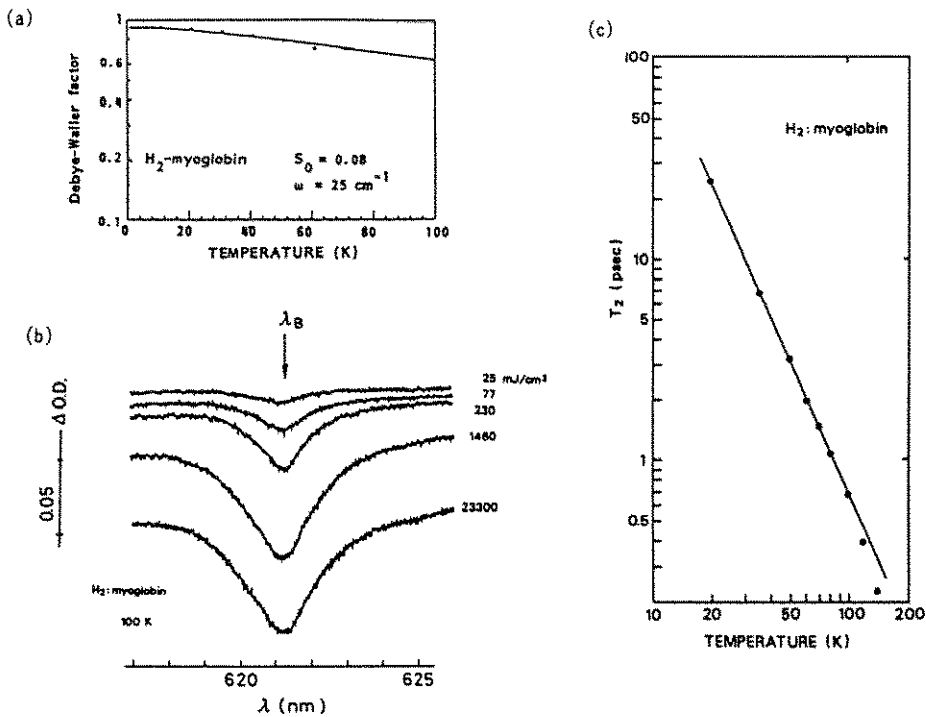


Fig. 8 (a) Temperature dependence of Debye-Waller factor of Fe-free myoglobin obtained by phase-modulated accumulated photon echo. (b) Examples of high-temperature hole burning (100 K) of  $\text{H}^2$ : myoglobin in buffer glass system. (c) Temperature dependence of  $T_2$  obtained by PHB at various temperatures.

したポリマー中に Zn-テトラベンゾポルフィリン誘導体を分散した系<sup>20)</sup>は、最近の新しい例である。二波長励起で生成した高い三重項励起状態から、ポリマーのアジド基へのエネルギー移動により、分解反応を誘起させてホールを生成するとされる。

ガラス系材料の特徴は、微視的には非平衡であり、局所的な構造緩和が存在することである。PHBにはスペクトル拡散の問題として現われる。例えば、 $z(\omega)$ の中心周波数が時間と共に変化することとして捉える事が出来、 $\Gamma_h$ は(8)より広がって観測される。フォトンエコー法によって求められる  $T_2$ と比較することにより、構造緩和 (e.g. 二準位系)の分布関数が探索されている<sup>21)</sup>。特に最近では、p-ターフェニール (pTP) 結晶中に分散したペンタセン分子の1個のスペクトルの振舞が PHB や FLN で観測され始めている<sup>22)</sup>。そのスペクトルの時間変化は (Fig. 10)、pTP 分子の立体配座の変化に伴って局所場が変化する事によつて、ガラス系のスペクトル拡散のプロトタイプとも言えるものである。

材料開発の見地からは、この分布の制御性が、ガラスの高機能化の一つの要点となろう。

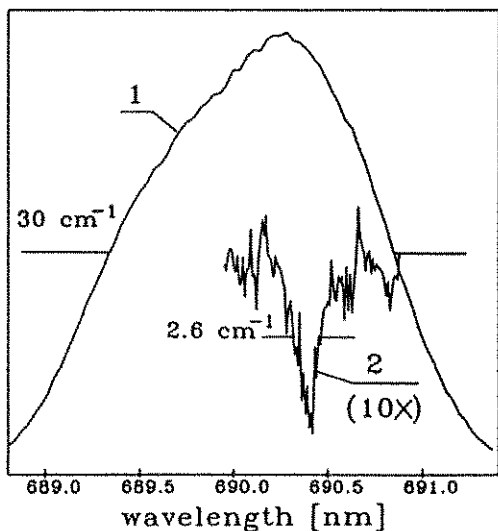


Fig. 9 Inhomogeneous spectrum of  ${}^5D_0$ - ${}^7F_0$  transition (1) and a spectral hole (2) burned at 690.4 nm (15 min. exposure at  $\sim 50$  W/mm<sup>2</sup>) observed in  $\text{Sm}^{2+}$ : SrFCl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub>.

## 5. おわりに

ポリマーも有機ガラスも、ニューガラスの仲間と拡大解釈していただければ幸いである。PHBの波長多重光記録としての可能性が提案されて、10数年が経過したが、メリーの実現には未だ至っていない。基礎的な物性研究とシステム開発の間にギャップがあり、前者は後者の形を取らずとも研究が可能なのも一因であろう。PHB記録には多くの技術課題が山積しているものの、他の方式に比べ、高密度性について絶対的ともいえる優位性がある。社会的ニーズも高まりつつある。材料開発は、その中であって鍵を握っている。外部場制御、エコー法、ホログラフィー等の検討とあわせ、さらなる発展を期待したい。

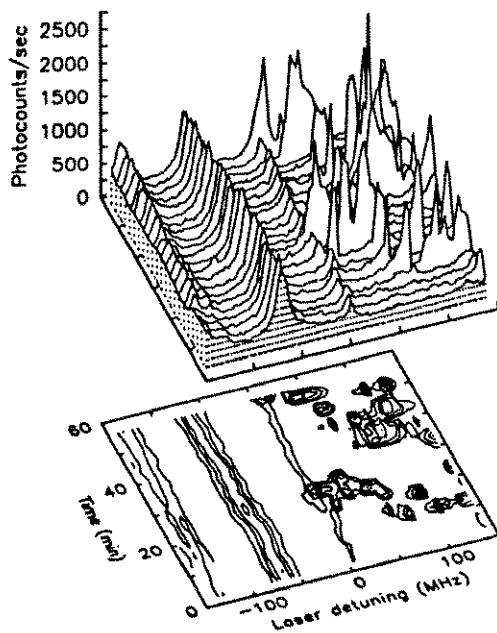


Fig. 10 Fluorescence excitation spectra time dependence of single pentacene defect in p-terphenyl single crystal. Upper half: wire plot of individual spectra, lower half: contour plot of same data obtained with 2 min per spectrum, laser power 1.5 nW, and MHz detuning = 529.539 nm.



## 参考文献

- 1) W. E. Moerner ed., Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 2) G. Castro, D. Haarer, R. Macfarlane and H. P. Trommsdorf, U. S. Patent No. 4, 101, 976 (1978), A. R. Gutierrez, J. Friedrich, D. Haarer and H. Wolfrum, IBM J. Res. Develop., **26** (1982) 198.
- 3) J. Friedrich and D. Haarer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **23** (1984) 113.
- 4) Y. S. Bay and M. D. Fayer, Phys. Rev., B **39** (1989) 11066.
- 5) T. Tani, Y. Sakakibara and K. Yamamoto, Jpn J. Appl. Phys., **28** (1989) 239 (Suppl. 28-3).
- 6) T. Tani and Y. Sakakibara, to appear in Jpn J. Appl. Phys., T. Tani and A. Itani, To appear in Mol. Cryst. Liq. Cryst.
- 7) M. H. van Benthem and G. D. Gillispie, J. Phys. Chem., **88** (1984) 2954.
- 8) F. Drissler, F. Graf and D. Haarer, J. Chem. Phys., **72** (1980) 4996.
- 9) T. Tani, A. Itani, Y. Iino and M. Sakuda, Jpn J. Appl. Phys., **26** (1987) 77 (Suppl. 26-4).
- 10) T. Tani, Y. Sakakibara and Y. Kaizu, Ibaraki Int. Sym. Recent Trend Org. Photochem. Ext. Prosp. Ind. (May 8-11, 1991, Tsukuba) P-6, Y. Sakakibara and T. Tani, EF13 (p. 264) in 12).
- 11) S. Voelker and J. H. van der Waals, Mol. Phys., **32** (1976) 1703.
- 12) Topical Meeting OSA, Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications (Sep. 26-28, 1991, Monterey), 1991 Tech. Dig. OSA, **16**.
- 13) T. Tani, Y. Sakakibara, H. Takahashi and K. Yamamoto, FD2 (p. 206) in 12), T. Tani, Y. Sakakibara and K. Yamamoto, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **183** (1990) 475.
- 14) J. W. Lin, T. Tada, S. Saikan, T. Kushida and T. Tani, FD3 (p. 210) in 12), Phys. Rev. B **44** (1991) 7356
- 15) R. Jaaniso, H. Bill and U. Geneva, FA4 (p. 146) in 12), K. Holliday, Ch. Wei, M. Croci and U. P. Wild, ThE12 (p. 118) in 12).
- 16) Th. Basche and C. Brauchle, SB3 (p. 308) in 12).
- 17) B. Prass, C. von Borczyskowski and D. Stehlik, J. Phys. Chem., **93** (1989) 8279.
- 18) S. Arnold, C. T. Liu, W. B. Whitten and J. M. Ramsey, Opt. Lett., **16** (1991) 420, also FA1 (p. 134) in 12).
- 19) W. E. Moerner, W. Lenth and G. C. Bjorklund, Chap. 7 in 1).
- 20) K. Horie, S. Machida and T. Yamashita, FA6 (p. 154) in 12).
- 21) M. Berg, C. A. Walsh, L. R. Narasimhan, K. A. Littau and M. D. Fayer, J. Chem. Phys., **88** (1988) 1564, M. D. Fayer, ThA2 (p. 2) in 12).
- 22) W. P. Ambrose and W. E. Moerner, Nature **349** (1991) 225, Phys. Rev. Lett., **66** (1991) 1376, SB5 (p. 316) in 12).

## 【筆者紹介】



谷 俊朗 (たに としろう)  
昭和46年 東京大学工学部物理工学科卒業  
昭和51年 同大学院博士課程修了(工学博士) 同年5月より同学助手  
昭和53年 4月より1年間 IBM サノゼ研究所 PDF  
昭和57年 電子技術総合研究所に出向  
現在、光材料研究室長

## 【連絡先】

〒305 茨城県つくば市梅園 1-1-4  
電子技術総合研究所材料科学部光材料研究室  
TEL 0298-58-5451

## Abstract

In this paper, recent trend and research activities in photochemical hole burning materials are reviewed. Before moving on to the details of PHB, brief introduction of the phenomenological description of temporal behavior of hole spectra and the relation between the persistent hole observation and photon echo decay curve are given. Experimental results of hole burning and spectroscopic properties of hydroxyanthraquinone derivatives are described : correlations among molecu-

lar structure, electronic structure and hole forming ability are substantial. From the viewpoint of conformational change of hydrogen bond systems, a possible underlying mechanism involving diabatic crossing of the ground state is described and a close comparison to that in free-base porphyrin is given. It should be noted that electron-phonon interaction is the key notion for the comprehension of underlying physics and chemistry of PHB materials. Some of the recent outstanding works in this field also introduced shortly.