

平成23年度科学研究費補助金実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学
3. 研究種目名 新学術領域研究 4. 研究期間 平成23年度～平成24年度
5. 課題番号

2	3	1	0	8	7	1	2
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 規則配列した π 電子系結晶空間が示す協同的発光増幅現象

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
00220179	ヤナギ 柳	物質創成科学研究科	教授
	ヒサオ 久雄		

8. 研究分担者(所属研究機関名については、研究代表者の所属研究機関と異なる場合のみ記入すること。)

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名

9. 研究実績の概要

下欄には、当該年度に実施した研究の成果について、その具体的内容、意義、重要性等を、交付申請書に記載した「研究の目的」、「研究実施計画」に照らし、600字～800字で、できるだけ分かりやすく記述すること。また、国立情報学研究所でデータベース化するため、図、グラフ等は記載しないこと。

(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)の低次元単結晶において、協同的発光現象であると予想されるパルス型遅延発光と誘導共鳴ラマン散乱の発生起源を明らかにするため、短パルス光源を用いた時間分解分光実験を行い、以下の研究成果を得た。

TPCO分子として、分子鎖両末端にメトキシ基を有する2,5-bis(4'-methoxy-biphenyl-4-yl)thiophene (BP1T-OMe)を用いた。X線結晶構造解析により、BP1T-OMeはこれまでの無置換のTPCOの単斜晶系とは異なり、分子軸が結晶面に対して完全に直立した斜方晶系の薄板状結晶を形成することがわかった。この結晶を、Nd:YAGパルスレーザーで光励起した結果、500 nm付近の0-2帯が増幅した自然増幅発光(ASE)スペクトルに重なって、結晶の両端面がファブリーペロー(F-P)共振器として働いたレーザー発振が観測された。このとき、ASE閾値以下の励起密度において、発振モードを伴った明瞭なスペクトル分裂が観測された。その起源を調べるため、フェムト秒パルスレーザーを用いた時間分解分光実験を行った結果、弱励起密度においては寿命～1 ns程度の自然蛍光の特徴を示したのに対して、スペクトル分裂が観測される励起密度範囲において時間原点から最大300 ps遅延したパルス型発光が観測された。さらに励起密度を上げていくと、パルス状のピーク幅が減少しながら時間遅れが短くなった。このようなパルス型遅延発光は、これまでに無置換TPCOの単斜晶系結晶においても観測されてきたが、今回は300 psに達する最も長い遅延時間が得られた。BP1T-OMe結晶中では、すべての分子が結晶面に対して直立したH会合体構造を有しており、完全一軸配向した分子配列により励起子の緩和過程において分子間に長距離相関が生じている可能性があることが示唆された。

10. キーワード

- | | | | |
|---------------|-----------|---------------|--------------|
| (1) 高性能レーザー | (2) 分子性固体 | (3) 協同的発光増幅現象 | (4) パルス型遅延発光 |
| (5) 誘導共鳴ラマン散乱 | (6) | (7) | (8) |

11. 現在までの達成度

下欄には、交付申請書に記載した「研究の目的」の達成度について、以下の区分により自己点検による評価を行い、その理由を簡潔に記述すること。また、国立情報学研究所でデータベース化するため、図、グラフ等は記載しないこと。
 <区分>①当初の計画以上に進展している。 ②おおむね順調に進展している。 ③やや遅れている。 ④遅れている。

(区分) ②おおむね順調に進展している。
 (理由) 今回、分子鎖両末端にメトキシ基を有する BP1T-OMe の単結晶を作製して時間分解分光測定を行った結果、これまでで最大の遅延時間をもつパルス型発光を観測し、他の TPCO 結晶とは異なる斜方晶中での H 会合体形成による分子相関が協同的発光現象に影響を及ぼしていることを示唆する重要な知見が得られた。BP1T-OMe 単結晶を用いた誘導共鳴ラマン散乱の観測も進めており、結晶中でのコヒーレントな分子振動が励起状態の位相緩和に関与している可能性が示されつつある。

12. 今後の研究の推進方策

本研究課題の今後の推進方策について簡潔に記述すること。研究計画の変更あるいは研究を遂行する上での問題点があれば、その対応策なども記述すること。また、国立情報学研究所でデータベース化するため、図、グラフ等は記載しないこと。

今年度、分子末端に置換機を導入した TPCO の新しい単結晶において、パルス型発光の発生源を解明する重要な知見が得られたので、今後さらに異なる置換基や対象性をもつ TPCO 分子を用いて同様の実験を進め、結晶構造や結晶内での分子パッキングおよび分子配向がパルス型遅延発光と誘導共鳴ラマン散乱に及ぼす影響を詳細に調べる。また、TPCO 単結晶の次元性や結晶サイズも長距離分子相関による協同的発光現象に影響を与えることが予想されるので、気相成長や真空蒸着等の他の結晶成長法を検討するとともに、結晶のへき開やレーザー加工による結晶形態とサイズの制御を試みる。

13. 研究発表（平成23年度の研究成果）

※ 「13. 研究発表」欄及び「14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況」欄において記入欄が不足する場合には、適宜記入欄を挿入し、それによりページ数が増加した場合は、左端を糊付けすること。

【雑誌論文】 計（1）件 うち査読付論文 計（1）件

著者名	論文標題				
H. Yanagi, Y. Marutani, F. Sasaki, Y. Makino, T. Yamao, S. Hotta	Prethreshold lasing with time-delayed pulse emission from a single crystal of thiophene/phenylene co-oligomer				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年		最初と最後の頁
Applied Physics Express	有	4	2	0	1 1 062601/1-3
掲載論文の DOI (デジタルオブジェクト識別子)					
10.1143/APEX.4.062601					

【学会発表】計（6）件 うち招待講演 計（0）件

発表者名	発表標題		
水野 斎	(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー低次元結晶からの前閾値レーザー作用		
学会等名	発表年月日	発表場所	
科学研究費補助金新学術領域研究「高次π空間の創発と機能開発」第6回公開シンポジウム	2011年7月14日	岡崎コンフェレンスセンター (愛知県)	

発表者名	発表標題		
柳 久雄	規則配列したπ電子系結晶空間が示す協同的発光増幅現象		
学会等名	発表年月日	発表場所	
科学研究費補助金新学術領域研究「高次π空間の創発と機能開発」第6回公開シンポジウム	2011年7月15日	岡崎コンフェレンスセンター (愛知県)	

発表者名	発表標題		
今井俊太	(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーのヘテロ接合膜を用いた両極性有機電界効果型トランジスタ		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第72回応用物理学会学術講演会	2011年8月30日	山形大学 (山形県)	

発表者名	発表標題		
水野 齋	ホットウォールエピタキシー法を用いて作製した(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー結晶からの協同的発光増幅現象		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第72回応用物理学会学術講演会	2011年8月30日	山形大学 (山形県)	

発表者名	発表標題		
H. Mizuno	Light Amplification by Cooperative Interaction in π -Electronic Molecular Crystals		
学会等名	発表年月日	発表場所	
3rd International Symposium on Emergence of Highly Elaborated p-Space and Its Function	2011年11月18日	つくば国際会議場 (茨城県)	

発表者名	発表標題		
水野 齋	(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー低次元結晶からのレーザー発振と遅延型パルス発光		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第59回応用物理学関係連合講演会	2012年3月18日	早稲田大学 (東京都)	

〔図書〕 計(0)件

著者名	出版社		
	書名	発行年	総ページ数

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

〔取得〕 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15. 備考

※ 研究者又は所属研究機関が作成した研究内容又は研究成果に関するwebページがある場合は、URLを記載すること。

--