### 平成24年度科学研究費助成事業(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(研究領域提案型)	4.補助事業期間 平成23年度~平成24年度
5. 課題番号	2 3 1 0 8 7 1 2	

規則配列した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

6. 研究課題

	研	究	者	番	号		研究代表者名	所属部	局	名	職	名
							ヤナギ ヒサオ	物質創成科学研究科			教授	
0	0 2	2 2	0	1	7	9	柳久雄					

#### 8. 研究分担者

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

協同的発光現象であることが示唆されている(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)結晶から得られるパルス型遅延発光の発生起源を明らかにするため、以下の研究を行った。(1) TPCO誘導体単結晶の成長と微細加工: TPCO単結晶が示すパルス型遅延発光が、結晶の形状やサイズ、分子配向よって、スペクトル分裂や遅延時間がどのように変化するかを調べるため、これまでパルス型遅延発光が、結晶の形状やサイズ、分子配向よって、スペクトル分裂や遅延時間がどのように変化するかを調べるため、これまでパルス型遅延発光が得られたBP1T-OMeとは対称性の異なる BP2T-OMeと、分子末端にシアノ基をもつ BP1T-CNを用いて単結晶を作製した。その結果、BP2 T-OMeはBP1T-OMeと同じ斜方晶系の薄板状結晶に成長したのに対して、BP1T-CNはこれまでのTPCOとは異なる三斜晶系に属する針状となび薄板状の結晶に成長した。これらの結晶構造の違いは、分子間における末端基の水素結合とクーロン相互作用に起因していることを明らかにした。また、フォトリソグラフィと反応性イオンエッチングを用いてBP1Tを結晶膜を幅10 μmのマイクロキャビティ構造に微細加工することに成功した。 (2) TPCO単結晶の時間分解発光測定: (1)で作製した2種のTPCO誘導体単結晶を用いて、Ti:Sパルスレーザー励起による時間分解発光測定を行った。その結果、レーザー発振の励起閾値前の励起密度において、BP2T-OMe結晶からは80 ps、BP1T-CNからは50 psの遅延時間を伴ったパルス型遅延発光を観測した。これらの遅延時間はこれまでにBP1T-OMe結晶から得られた300 psより短いことから、結晶面内での遷移双極子の配向の違いが協同的発光増幅現象に影響しており、遷移双極子の一軸配向性が高いほど遅延時間が長くなることが示唆された。

. キーワード			
(1) 高性能レーザー	(2) 分子性固体	(3) <sup>TPCO</sup>	<sub>(4)</sub> パルス型遅延発光
(5) 協同的発光現象	(6)	(7)	(8)
現在までの達成度			
区分)			
〔理由) 24年度が最終年度であるため	、 記 λ Ι . ナ\ ) )		
4十支が取於十支 このるにの			
. 今後の研究の推進方策			
今後の推進方策 )			
4年度が最終年度であるため	)、記入しない。		

# 13.研究発表(平成24年度の研究成果)

〔雑誌論文〕計(4)件 うち査読付論文 計(4)件

著 者 名			論	文	標題		
Hitoshi Mizuno	Lasing from Epitaxially O	riented Need	le Crys	tals of a	Thiopher	ne/Phenylene Co-	Oligomer
雑誌名	•	査読の有無		巻		発行年	最初と最後の頁
Advanced Materials		有		24		2 0 1 2	2404-2408
	掲載論文のDOI(デジタ	アルオブジェク	ト識別	子)			
10.1002/adma.201104182							

著 者 名			論	文 標 是	頁			
Hitoshi Mizuno	Single Crystals of 5,5'-E	Bis (4'-metho	oxybiphen	yl-4-yl)-2,2	'-bithio	opher	e for Or	ganic Laser Medium
雑 誌 名		査読の有無		巻		発行	厅年	最初と最後の頁
Advanced Materials		有		24	2	0	1 2	5744-5749
	掲載論文のDOI(デジク	タルオブジェク	7ト識別子	·)	-			<del>-</del>
10.1002/adma.201202470								

著 者 名			論	文 標 題		
Hitoshi Mizuno	Optically Pumped Lasing Co-Oligomer	from Vapor-	Grown (	Crystals of Metho:	xy-Substituted Th	niophene/Phenylene
雑誌名		査読の有無		巻	発行年	最初と最後の頁
Physica Status Solidi A		有		209	2 0 1 2	2437-2440
	掲載論文のDOI(デジ	タルオブジェク	/ト識別-	子)		
10.1002/pssa.201200212						

著 者 名			論 文 標	題				
	Refractive Index Measure Oligomers	ments of Wel	II-Defined Polyg	on Crysta	ls of ∃	hiopl	nene/	Phenylene Co-
雑誌名		査読の有無	巻		į	<b></b>	E	最初と最後の頁
Japanese Journal of Applied Physics		有	51		2	         	     2 	11PD03/6 pages
	掲載論文のDOI(デジタ	ルオブジェク	小識別子)					
10.1143/JJAP.51.11PD03								

## [学会発表] 計(21)件 うち招待講演 計(0)件

(子云光仪) 前(21)件 7511时确决 前(0)	11					
発 表 者 名			発	表	標	題
Hitoshi Mizuno	Optically Pu Co-Oligome		Grown	Crys	tals of	of Methoxy-Substituted Thiophene/Phenylene
学 会 等 名		発表年月日				発 表 場 所
Fifth International Conference on Optical, Optoele Photonic Materials and Applications (ICOOPMA12		2012年06月06日	奈良県	奈良	市	

発 表 者 名			発	表	標	題
Hitoshi Mizuno	Time-delaye Co-oligome		ethresho	old Ex	citati	on of Single-Crystal Thiophene/Phenylene
学 会 等 名	•	発表年月日				発 表 場 所
The 10th International Conference on Excitonic P Condensed Matter, Nanoctructured and Molecular (EXCON2012		2012年07月03日	Gronin	igen,	The N	letherlands

発表者名			発	表	標	題
Hisao Yanagi	An Indication	on of Coherent Raman Sca	attering	from	Single	e-Crystal Thiophene/Phenylene Co-oligome
学 会 等 名	<u> </u>	発表年月日				発表場所
The 10th International Conference on Excitonic P Condensed Matter, Nanoctructured and Molecular (EXCON2012		2012年07月03日	Gronin	igen,	The N	Netherlands

発 表 者 名			発 表 標 題	
柳 久雄	規則配列し	た 電子系結晶空間が	示す協同的発光増幅現象	
			- <u>-</u>	
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 空間の	の創発と機能		石川県加賀市	
開発」第8回公開シンポジウム				ļ
発表者名			 発 表 標 題	
	Amplified Di	ataomicaian from Cinal		C
Hitoshi Mizuno	oligomer	notoemission from Singi	e Crystal of n-Type Semiconducting Thiophene/Phenyler	ie Co-
	oligomer			
<u></u>		翌 = 左 □ □	₹ ± ± ± €	
学会等名	•	発表年月日	発表場所	
9th International Conference on Electroluminesce Organic Optoelectronics (ICEL2012)	ence &	2012年09月04日	福岡県福岡市	İ
				ļ
発 表 者 名		<del></del>	発 表 標 題	
Munetaka Maruyama	Hybrid Crys	stals based on Thiopher	ne/Phenylene Co-oligomer	
学 会 等 名		発表年月日	発表場所	
9th International Conference on Electroluminesce	ence &	2012年09月04日	福岡県福岡市	
Organic Optoelectronics (ICEL2012)				
		<u> </u>		
発表者名				
	ト・フィ甘葉が	タイナコーン・/コーニーン		
水野 斎	ング/泰直接	哭(ナイフェフ/フェーレン	/)コオリゴマー結晶の発光増幅特性	
W 4 Mr. F			77 - 10	
学会等名		発表年月日	発表場所	
第73回応用物理学会学術講演会		2012年09月13日	愛媛県松山市	

	1				
発 表 者 名	発 表 標 題				
中島裕美	p-sexyphen	yl単結晶の発光増幅特	性 性		
	71	,			
学 会 等 名	·	発表年月日	発表場所		
第73回応用物理学会学術講演会		2012年09月13日	愛媛県松山市		
発表者名			☆ 幸 描 晒		
			発表標題 		
佐々木史雄	(チオフェン	/フェニレン)コオリゴマー	-共振器の加工条件改善とその有機EL特性		
学 会 等 名	-	発表年月日	発表場所		
第73回応用物理学会学術講演会		2012年09月11日	愛媛県松山市		
第13凹心用彻垤子云子彻碑供云		2012年09月11日	发发宗代山巾 ————————————————————————————————————		
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・	ー低次元単結晶におけるレーザー発振と遅延型パルス発光		
7.7.E.] W	() 3) 12	// /	は次が一点品にもがりもとうというには、		
<u> </u>		びまたロロ	70 ± 18 CC		
学会等名		発表年月日	発表場所		
レーザー学会第433回研究会「有機固体レーザー」		2012年11月09日	京都府京都市		
発表者名			発 表 標 題		
	(	/= -! > \ - <del>-</del>   -   -			
佐々木史雄	(ナオフェン	//フェニレン)コオリコマ-	ーを用いたマイクロレーザー作製プロセスの開発		
		_			
学 会 等 名		発表年月日	発表場所		
レーザー学会第433回研究会「有機固体レーザー」		2012年11月09日	京都府京都市		
			-		

発表者名	発 表 標 題						
Hitoshi Mizuno	Light Amplification by Cooperative Interaction in -Electronic Molecular Crystals						
学会等名		発表年月日	発表場所				
4th International Symposium on Emergence of Hig Elaborated -Space and Its Function	nly	2012年11月13日	静岡県浜松市				
75 + 4 6	1		70. + 13. 03.				
発表者名 Hitoshi Mizuno		発表標題 Ilation from Low Dimensional Crystals of Thiophene/Phenylene Co-oligomer					
学 会 等 名		発表年月日	発 表 場 所				
International Symposium on Green Photonics for F Harvesting Materials and Reactions	hoton-	2012年11月16日	奈良県生駒市				
72 + + 4	I		70. + 13. 03.				
発表者名 柳久雄	(T - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -	/= -1 \\	発表標題 (4月187年)				
	() 7) 1)	771-77)1431	- 結晶からのレーザー発振と遅延発光				
学 会 等 名		発表年月日	発表場所				
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会		2012年11月19日	大阪府大阪市				
発表者名			発表標題				
光 収 日 日 Hisao Yanagi	Peconant F	nhancement of Stimulate	ed Raman Scattering from Single-Crystal Thiophene/Phenyle	ana			
nisao ranagi	Co-oligome		ed Kaman Scattering from Single-Crystal Thiopherie/Prienyle	ene			
学 会 等 名		発表年月日	発表場所				
The 72th Okazaki Conference on "Ultimate Contr Coherence"	ol of	2013年01月08日	愛知県岡崎市				

発表者名		発 表 標 題				
Hitoshi Mizuno	Time-Delayed Lasing in Prethreshold Excitation of Single-Crystal Thiophene/Phenylene Cooligomer					
当 A 年 夕		※字午日口	♡ ≠ HB CC			
学会等名 The 72th Okazaki Conference on "Ultimate Control of Coherence"		発表年月日 2013年01月08日	爱知県岡崎市 一般では、一般では、一般では、一般では、一般では、一般では、一般では、一般では、			
		<u>l</u>				
発表者名 Hitoshi Mizuno	発表標題  Lasing from Low Dimensional Crystal of n-Type Semiconducting Thiophene/Phenylene Co-Olig					
学 会 等 名		発表年月日	発表場所			
7th International Conference on Molecular Electro Bioelectronics (M&BE7)	nics and	2013年03月19日	福岡県福岡市			
発表者名						
Fumio Sasaki	Processing Condition Dependence of Time-Resolved Photoluminescence in Thiophene/Photo-Co-Oligomers Maicrocavitie					
		発表年月日	発 表 場 所			
7th International Conference on Molecular Electro Bioelectronics (M&BE7)	nics and	2013年03月19日	福岡県福岡市			
	1					
発表者名	N.7 (##)	発表標題 				
水野高	シアノ基置換(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー結晶からのレーザー発振					
学 会 等 名	•	発表年月日	発 表 場 所			
第60回応用物理学会春季学術講演会		2013年03月30日	神奈川県厚木市			

発表者名 前田拓郎 学会等名	響		発 表 標 題 ン)コオリゴマー結晶の発光増り	福特性(2)∶結晶形態と	:分子配向の影		
	響		ン)コオリコマー結晶の発光増(	届特性(2)∶結晶形態と	:分子配回の影		
学 会 等 名	2	<b>兆</b> ≠左□□					
学 会 等 名	2	ジェケロロ					
	2	発表年月日		発表場所			
第60回応用物理学会春季学術講演会		2013年03月29日					
改丰业力	·		□ + +				
発表者名 田村健次	n	出な目の登む協信は	発 表 標 題 特性(2):結晶欠陥の影響				
学会等名	=	発表年月日		発表場所			
第60回応用物理学会春季学術講演会	2	2013年03月29日	神奈川県厚木市				
[図書] 計(1)件							
著者名			出 版 社				
柳 久雄	シーエムシー	出放					
	書名			発行年	総ページ数		
高次 空間の創発と機能開発				2 0 1 3	6		
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			