

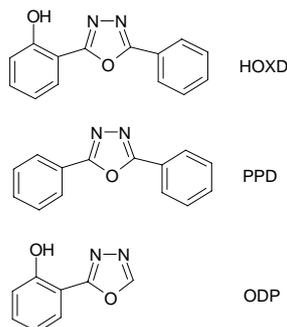
OLED に利用されるオキサジアゾールフェニル置換体の電子スペクトル

(日本大学 工学部) ○片山 翔太、沼田 靖、奥山 克彦、鈴鹿 敢

【序論】

OLEDは液晶やプラズマディスプレイに続く次世代の表示素子として非常に期待されている。その中でオキサジアゾール類は電子輸送相や発光相として有効であることが明らかになってきた。特にヒドロキシジフェニルオキサジアゾール (HOXD) は強い青色りん光発光を示すことが報告され¹⁾、OLEDへの応用が期待されている。しかしながら、これらオキサジアゾールフェニル置換体の電子状態の研究は主に凝縮相によるものが多く、さらに詳細に分子構造と発光特性の関係やダイナミクスの研究を行うためには極低温孤立状態での

スペクトル測定が必要である。そこで本研究では、ジフェニルオキサジアゾール (PPD) とオキサジアゾール 2-イルフェノール (ODP) の電子スペクトルを極低温孤立状態で測定した。



【実験】

3気圧のHeガスに160℃に加熱した試料を混入し、超音速分子流を発生させ $S_1 \leftarrow S_0$ 蛍光励起スペクトルの測定を行った。さらにNalumi-750分光器を用いて分散蛍光スペクトルの測定を行った。

【結果と考察】

まず、溶液の吸収および蛍光スペクトルを測定し、電子状態と発光状態を調べた。Fig.1に(a)PPDおよび(b)ODPの*n*-ヘキサン溶媒 (10^{-5} mol/L)における溶液の吸収および蛍光スペクトルを示す。PPDの S_1 電子状態は310 nmから始まっており、吸収と蛍光は鏡像の関係が成り立っていることがわかる。一方、ODPでは S_1 電子状態が325 nmから始まり、蛍光スペクトルには大きくred-shiftした構造のない発光が観測された。これは、励起状態で

プロトンが移動したケト型構造からの蛍光またはエノール型のりん光と考えられる。

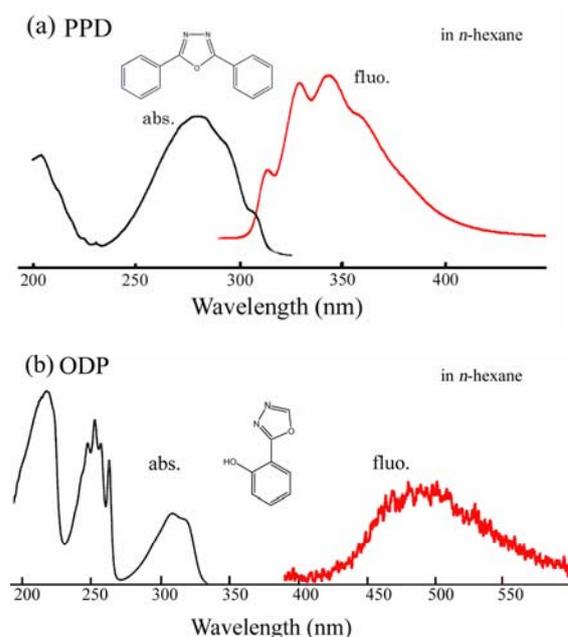


Fig.1.溶液の吸収・蛍光スペクトル

さらに詳細なスペクトルを得るため、極低温孤立状態の蛍光励起および分散蛍光スペクトルの測定を行った。

Fig. 2にPPDの $S_1 \leftarrow S_0$ 蛍光励起スペクトルを示す。これは非常にシャープなスペクトルが得られ、各振電準位が明瞭に観測されている。このスペクトルはToppらによって報告されたものと一致している²⁾。また、図中の矢印で示したバンドは水錯体によるバンドと帰属されている。実際、これらのバンドは時間経過とともに強度が減少することが観測された。したがって 33704.9 cm^{-1} に現れている最も強度の強いバンドを0-0バンドと帰属した。このスペクトルは低振動数領域に複雑な振動構造をしている。それは 64.4 、 129.5 、 185.8 cm^{-1} と約 64 cm^{-1} のほぼ等間隔なプログレッションを形成しているためである。この低振動プログレッションは、ねじれ振動によるものと考えられる。

0^0 準位を励起したSVL分散蛍光スペクトル

をFig. 3 に示す。まだ十分な分解能ではないが、これもシャープなスペクトルが得られた。このスペクトルにもほぼ 60 cm^{-1} の等間隔のプログレッションが観測された。これら 2 つのスペクトルからPPDは電子遷移によってねじれ振動方向に分子変形が起きていると考えられる。他の π 電子共役系の分子では通常光励起されると平面構造をとることが知られている³⁾のでPPDでも同様な分子変形を起こしていると考えられる。

Fig. 4 に極低温孤立状態における ODP の蛍光励起スペクトルを示す。PPD とは対照的で ODP では非常にブロードなスペクトルが得られた。極低温孤立状態にもかかわらず、このようなブロードな励起スペクトルが測定されたということは、速い緩和により振電準位の幅が広がり、それが低振動準位と重なったためと考えられる。

このブロードな吸収帯の発光を調べるため、吸収極大 (31545 cm^{-1}) を励起光とした SVL 分散蛍光スペクトルを測定した(Fig. 5)。このスペクトルは励起光から約 10000 cm^{-1} 低エネルギー側にシフトした 20800 cm^{-1} 付近にブロードな蛍光を観測した。このスペクトルの極大は溶液中のスペクトルと比較すると 1000 cm^{-1} ほど高エネルギーにシフトしているが、スペクトル形状は一致している。

この発光が HOXD で確認されたエノール型のりん光か励起状態プロトン移動によって生成したケト型の蛍光なのかを調べるため、減衰寿命を測定した。その結果、減衰寿命は 13 ns となり長寿命の成分は観測されなかった。したがってこの発光はりん光ではなく蛍光と考えられる。すなわち、ODP で大きく red-shift した発光は、励起状態分子内プロトン移動によって生成したケト型からの蛍光であり、その反応は孤立分子状態でも起こるということがわかった。

参考文献

- 1) Liang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4 (2002)
- 2) Topp *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 371 (1993)
- 3) Okuyama *et al.*, *J.C.P.*, **109**, 7185 (1998)

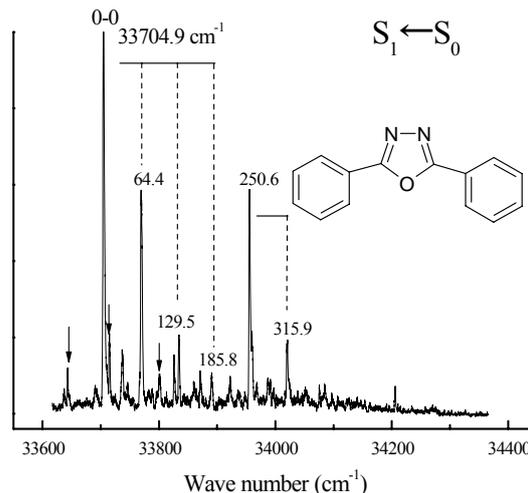


Fig.2 PPDの $S_1 \leftarrow S_0$ 蛍光励起スペクトル

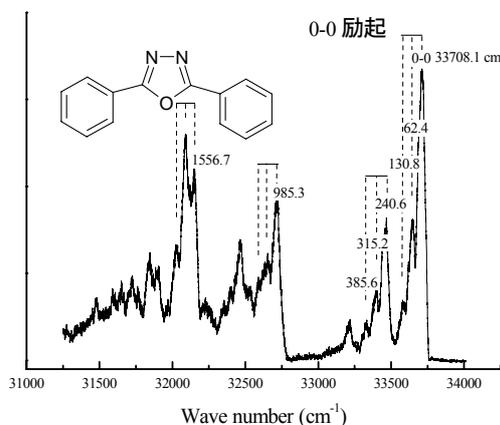


Fig.3 PPDの0-0励起SVL分散蛍光スペクトル

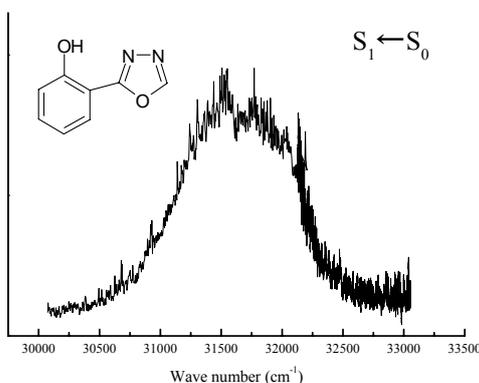


Fig.4 ODPの $S_1 \leftarrow S_0$ 蛍光励起スペクトル

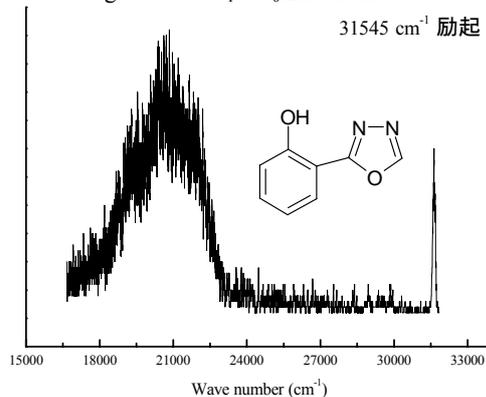


Fig.5 ODPのSVL分散蛍光スペクトル