

光励起高スピン  $\pi$  ラジカル系を用いた分子素子の電界発光

(阪市大院理) ○秀熊 隆史・鐘本 勝一・手木 芳男

【序】1963年にアントラセンの単結晶で直流電場印加により発光が観測されて以来、いろいろな有機エレクトロルミネッセンス(EL)の研究が行われるようになった[1]。現在でも青色発光にはアントラセン誘導体がよく使われている。また、我々は以前に行った研究で、 $\pi$  トポロジーを適切に考慮してアントラセンと安定ラジカルを  $\pi$  共役でつないだ分子 1 がアントラセン部位を光励起することでスピン軌道

相互作用による零磁場スピン副準位への選択的増強系間交差が起こり、光励起四重項状態を形成することを確認している[2]。そして BODIPY と呼ばれる電子アクセプターをつけた分子 2 はスピン軌道相互作用による系間交差の他に、分子内で光誘起エネルギー移動と光誘起電子移動が起こり、電荷再結合過程を経由する特異な電子分極を起こすことが我々の以前の研究で分かっている[3]。今回は、その光励起高スピン状態をとる分子の電界発光特性を明らかにするために、有機 EL 素子の発光層に用いて EL の蛍光スペクトルを測定し、また時間分解フォトルミネッセンス(PL)も測定した。

【実験】時間分解 PL は分光器(JASCO CT-25C)と Nd:YAG パルスレーザー、高速オシロスコープを組み合わせて自作したものを用いた。ITO 基盤は Mucasol 水溶液、エタノール、アセトンでそれぞれ超音波洗浄を行った。有機 EL デバイスの作成は電子輸送層、発光層はスピニングで行い、ホール輸送層、Al 電極は真空蒸着で ITO 基盤に薄膜を形成した。行い、PL は 2-MTHF 剛体溶媒中で、温度は 30K で測定を行った。

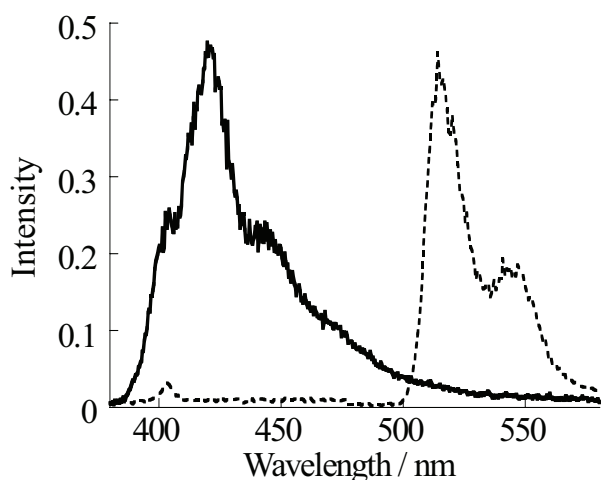
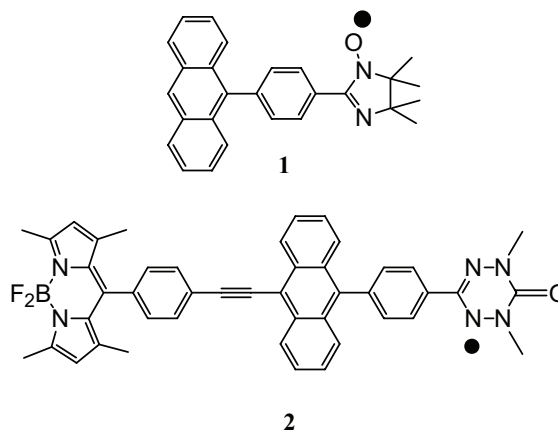


図 1 355nm 励起で得られた 1,2 の PL スペクトル (実線 : 1、点線 : 2)



【結果と考察】図 1 は 1 と 2 の 355nm 励起させたときに得られる PL スペクトルの結果である。

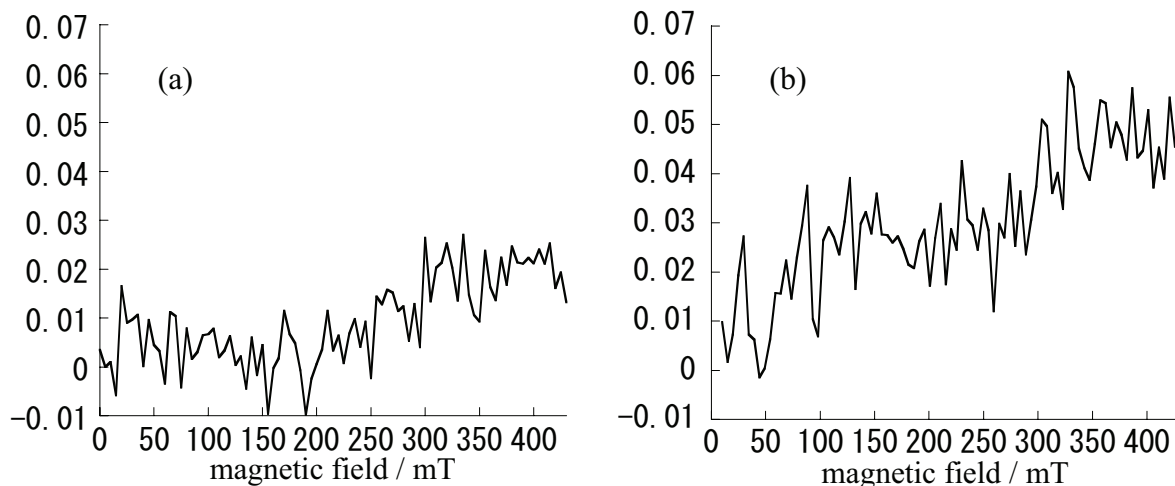


図2 (a) **1** の PL の 420nm をモニターしながら磁場変化させることにより得られたスペクトル。  
(b) **2** の PL の 515nm をモニターしながら磁場変化させることにより得られたスペクトル。

**1** と **2** はアントラセン部分の指紋領域である 355nm の波長で光励起した。**1**、**2** 共に燐光は観測されなかった。**1** は 420 nm にピークをもち、**2** は 512 nm に発光のピークをもつ。また、**1** でみられる 400 nm~450 nm 付近でのアントラセン部位からの発光は**2** ではみられなくなっている。これはアントラセン部位からエネルギー移動が起こり BODIPY 部位からの発光が生じていることを示している。

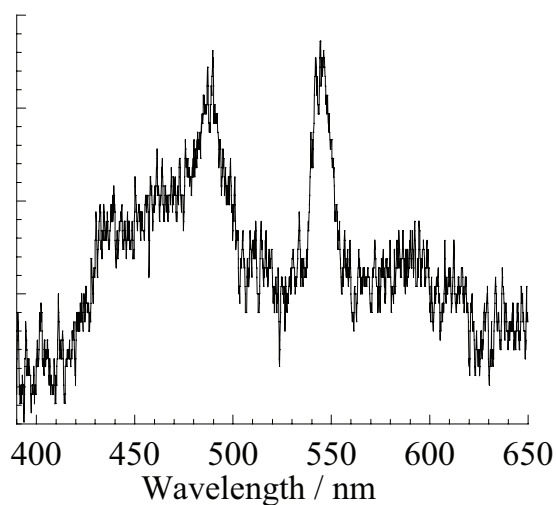


図3 **1** の EL スペクトル

図2(a)は**1**のPLに磁場変化を作用させたものであり、420 nm をモニターしながら磁場 0~500 mT まで変化させた。図2(b)は同様に**2**のPLスペクトルに515 nm をモニターしながら磁場変化をもたらしたものである。**1**に比べて**2**の変化はかなり優位なものと考えられるが、これについては再現性の確認中である。

図3は**1**のELスペクトルである。発光が弱かったため現在のところスペクトルはS/Nが悪いが、これは発光層とホール

輸送層、電子輸送層とのマッチングが良くない事によると考えている。

今後は、より適したホール輸送層、電子輸送層を探索してS/Nの良いスペクトルをとるとともに、**2**のようなアクセプターがついた分子のELをとり、それらの磁場効果についても研究していく予定である。

- [1] M. Pope, M., H. P. Kallmann, and P. Magnante., *J. Chem. Physics*, **38**, 2042 (1963).
- [2] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji, and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 984 (2000).
- [3] Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi, and Y. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006).