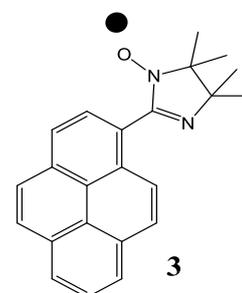
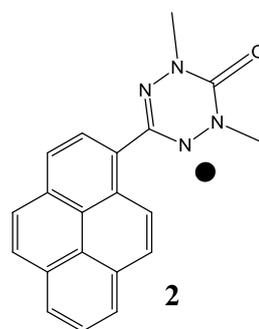
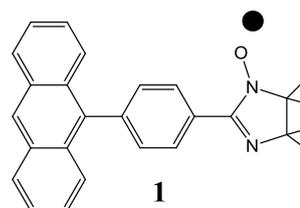


ピレン-安定ラジカル系の光励起状態

(阪市大院理) ○山達也, 秀熊隆史, 手木芳男

【序】我々は以前に行った研究で、 π 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 π 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ラジカル部位の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[1]。また、光励起高スピン状態をとる分子を用いた分子素子の基礎研究の一端として、分子 **1** を発光層に用いた分子素子を作成し、その EL 発光スペクトルを検出している。また、縮合多環芳香族部位をアントラセン誘導体系からピレンにかえたピレン-フェルダジラジカルからなる分子 **2** が、ピレン部位の励起三重項と側鎖についている安定フェルダジラジカル部位との間でスピン整列が達成され、分子 **1** に匹敵するような比較的強い信号強度で光励起四重項に由来する時間分解 ESR スペクトルを与えることを確認している[2]。今回、より良い発光特性を示す有機高スピン π ラジカルを探索する目的でピレン-イミノニトロキシドラジカル (分子 **3**) の分子特性とスピン整列について報告をする。また、分子 **3** を発光層に用いた有機 EL 素子を作成し、その電界発光特性を明らかにする。



【実験】1-ピレンカルボキシアルデヒドを出発物に分子 **3** を合成した。磁化率測定によりラジカルの純度を、X線構造解析により結晶構造を明らかにした。そして、可視紫外吸収スペクトル測定、基底状態の ESR 測定、時間分解 ESR 測定を行い、基底状態及び光励起状態の電子状態を明らかにした。時間分解 ESR では励起光源としてナノ秒 YAG パルスレーザーでポンプするブロードバンド OPO システムを使用した。また、スピコーティングと真空蒸着によって分子 **3** を発光層に用いた有機 EL 素子を作成し、EL 発光の検出を試みた。

【結果と考察】図 2 に分子 **3** の磁化率の温度変化により得られた結果を示す。これより、ラジカルの純度は約 97% と非常に高い値であることが解った。また、

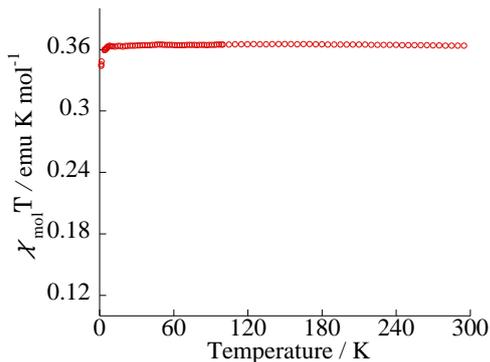


図2 分子3の磁化率

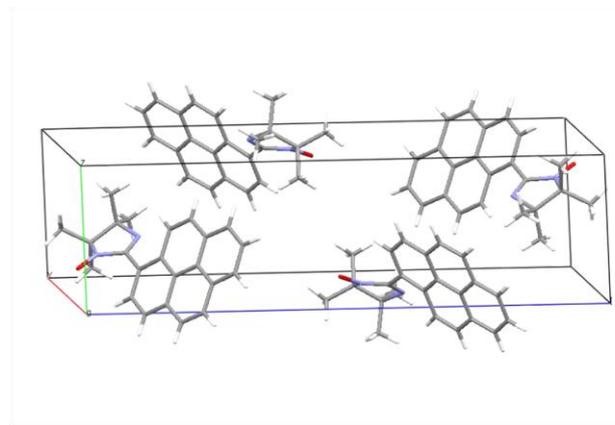


図3 分子3のX線構造解析

分子間にはほとんど相互作用がないことも解る。このことから、この系では二量化などによる発光の消光が起こりにくいことが予測され、高スピントラジカル系を用いた有機ELの有力候補の可能性が高い。図3にはX線構造解析の結果求めた分子構造を示す。分子3の結晶は単斜晶系をとっていることが解った。また、ピレン部位とラジカル部位がねじれて結合した構造をとることから二量体を形成しづらく、先程の磁化率の予測と一致する。図4に可視紫外吸収スペクトルの測定結果を示す。

250 nm から 400 nm に見られるスペクトルはピレン骨格部位、450 nm から 550 nm に見られるブロードなスペクトルはイミノニトロキシドラジカル部位に対応する吸収である。ラジカル部位の $n\pi$ 遷移に対応する 500 nm で励起後、0.58 μ 秒後の時間分解 ESR スペクトルを図5に示す。スペクトルの中央に $M_s = -1/2 \leftrightarrow 1/2$ の遷移が

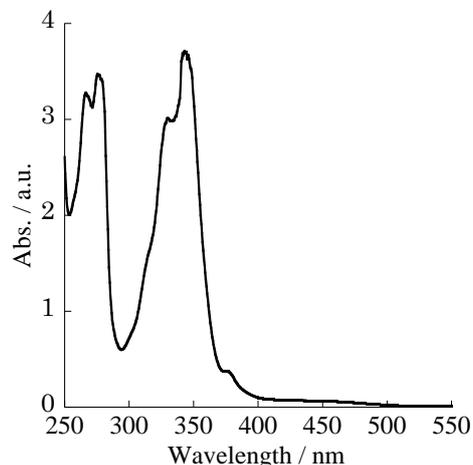


図4 分子3の可視紫外吸収スペクトル

出現していることから、分子3は光励起四重項状態をとると考えられる。また、分子3を発光層に用いた有機EL素子を作成し、不安定ながらも青色の発光を確認した。今後、CV測定結果と分子軌道計算結果から分子3のHOMO-LUMO

準位を決定し、より適したキャリア輸送層を選ぶことにより安定したEL発光を検出する予定である。

- [1] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji, and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 984 (2000).
- [2] Y. Teki, M. Kimura, S. Narimatsu, K. Ohara, and K. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 95-99 (2004)

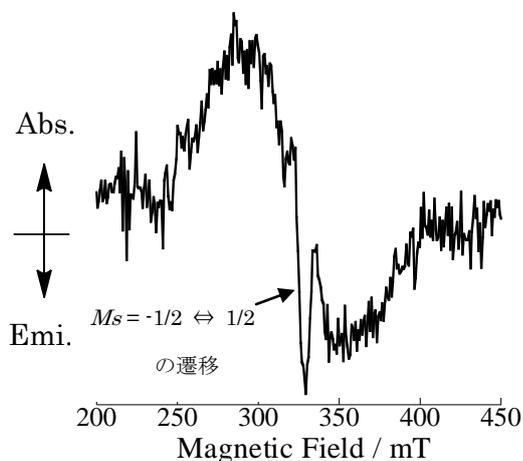


図5 分子3の時間分解 ESR (30 K)