

## 生体分子を用いた有機EL素子の発光過程

(東大物性研) ○小簀剛, 縞谷和宏, 池田真吾, 松田真生, 田島裕之,  
安東頼子, 秋山英文

我々は以前、生体分子を用いた電界発光素子(“BIODE”)を作成し、発光を確認することに成功した。発光層に使用した Cytochrome *c* (Cyt *c*)、Myoglobin (Mb)は共にヘム(鉄ポルフィリン)を含むタンパク質であり、光励起発光は観測不可能なほど微弱である。得られた電界発光スペクトルは、いくつか特徴的なバンドを示す。この発光バンドはヘムに由来すると考えられるため、ヘムを含む低分子である Hemin を用いて、同様の結果が得られるかどうか研究を行った。

Heminの電流 電圧特性を図1に示す。4V付近(LV)に小さなピークが現れ4.5V以上(HV)でこのピークは消失する。このピークは再現し、発光強度、外部量子効率にも同様の変化を観測した。LVとHVとで得られる発光スペクトルは異なる。磁化率とラマンスペクトルの測定から、前者はHigh Spin (HS)、後者はLow Spin (LS)に対応すると考えられる。LVでの状態はHVでの状態よりも外部量子効率が大きく、この電圧誘起による転移は不可逆的に起こる。

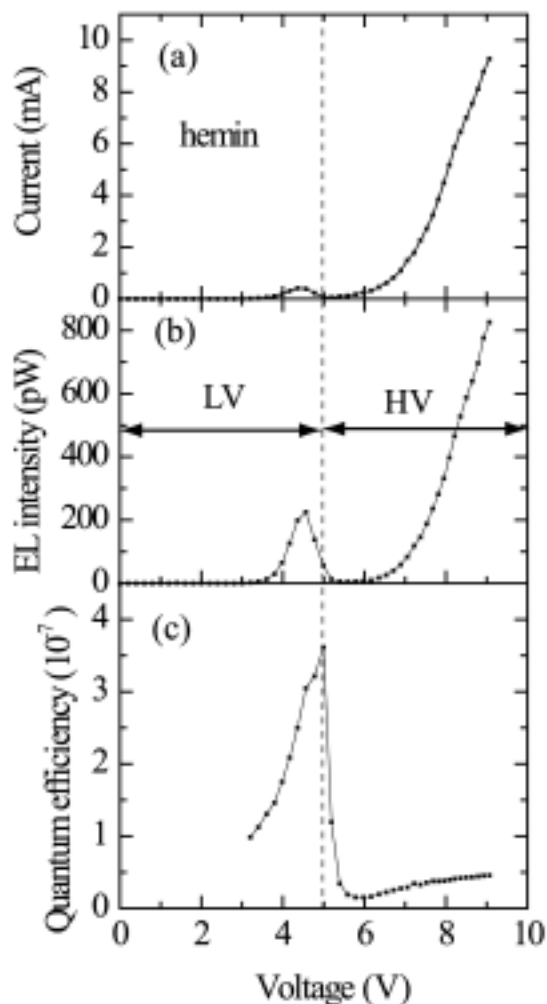


図1 Heminの(a)電流 電圧特性  
(b)発光強度 電圧特性  
(c)外部量子効率 電圧特性

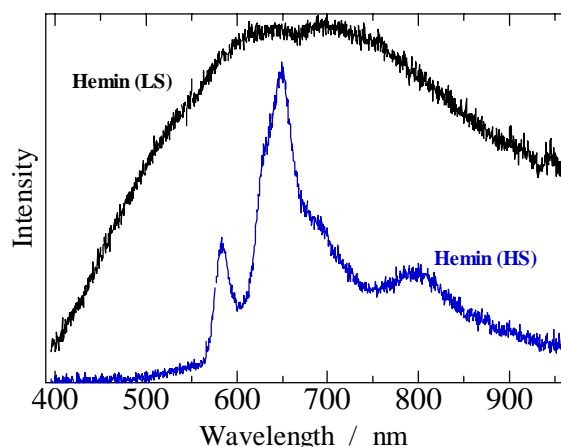


図2 Hemin(HS 及び LS)の電界発光スペクトル

鉄ポルフィリン化合物の電界発光のメカニズムとして、我々は、注入された電子、ホールにより鉄イオンの d 軌道の電子配置が変化し、そのため通常では無輻射遷移であったポルフィリン \* 遷移が発光を伴って起こるとともに、光励起過程では実現しない d- 遷移(MLCT)、d-d 遷移に対応する発光過程が起こるといモデルを考えている。

d 電子と 電子とでは、易動度に差があるはずなので、交流電界により電荷注入を行えば、生成される励起子の種類( - \*, -d、d-d)は膜内の領域により不均一になり、その不均一さは交流電界の周波数により調節され得ることが予想される。そこで、HV の状態の Hemin について、発光スペクトルの印加電圧周波数依存性の測定を行ってみた。

図 3 に 900nm で規格化した図を示す。600nm より短波長側にある \*- 遷移に対応する発光が、100kHz 以上の周波数では減少していく挙動が観測される。この周波数依存した発光スペクトルは可逆的に変化し得る。尚、このような印加電圧周波数依存性は d 軌道を持たないクロロフィルでは観測されない。

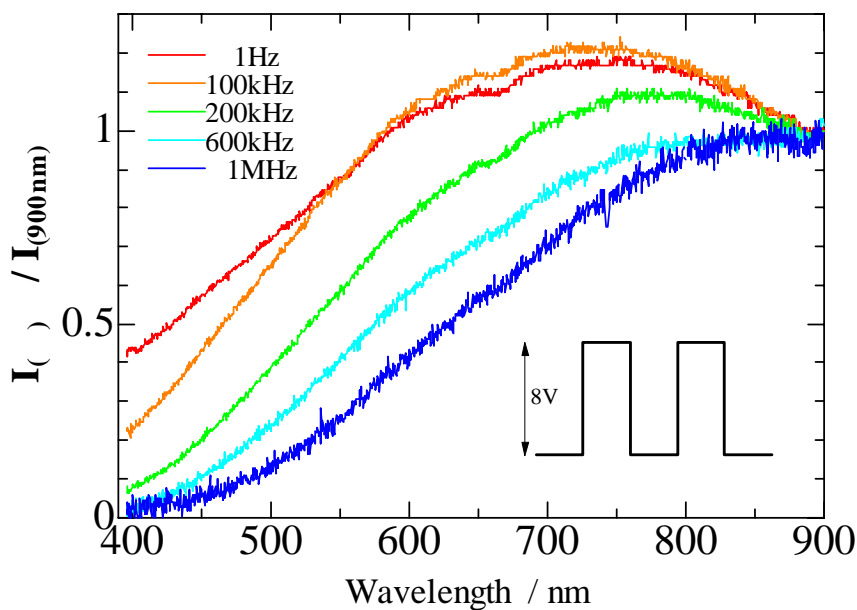


図 3 Hemin(HV)の電界発光スペクトルの印加電圧周波数依存性