

鉄錯体における電界発光の印加電圧周波数依存性 2

(東大物性研) 小峯剛、松田真生、田島裕之

以前、池田らは、鉄ポルフィリン化合物である cytochrome *c* (cyt *c*: 図 1a) の電界発光が、 d 電子と π 電子の両方が励起された多電子励起状態から起こっているモデルを提案した¹。また、我々は、他の鉄ポルフィリン化合物である heme (Hm: 図 1b)、myoglobin (Mb: 図 1c) の電界発光もこのモデルに従うと考えている²。

先の学会では、これら鉄ポルフィリンの電界発光が、AC 法による試料薄膜への電荷注入を行った場合に周波数依存性を示すことを報告した³。 d 電子と π 電子とでは、易動度に差があるはずなので、AC 法により電荷注入を行えば、生成される励起子の種類 ($\pi - \pi^*$ 、 $\pi - d$ 、 $d - d$) は膜内の領域により不均一になると考えられる。我々は、交流電界の周波数変化に伴いこの不均一さが変化し、電界発光スペクトルの周波数依存性が現れると考えている。

もし、このように、電界発光スペクトルの周波数依存性が、 d 電子と π 電子の易動度の差に起因するものならば、周波数依存性は鉄ポルフィリンの膜厚に依存することが予想される。しかしながら、ここに示した鉄ポルフィリン化合物は真空蒸着法による製膜が不可能であるため、膜厚の制御が困難である。

一方で、最近、鉄ポルフィリンと同様に大環状化合物である鉄フタロシアニン (FePc: 図 1d) が、鉄ポルフィリン化合物と同様の電界発光スペクトルを示すことを見出した。我々は、FePc の発光においても、多電子励起状態が実現しているものと考えて

いる。また、FePc の電界発光においても、周波数依存性が現れる (図 2: 400 nm および 500 nm の発光帯は $\pi^* - \pi$ 遷移、900 nm の発光帯は $d - d$ 遷移に対応すると考えている)。

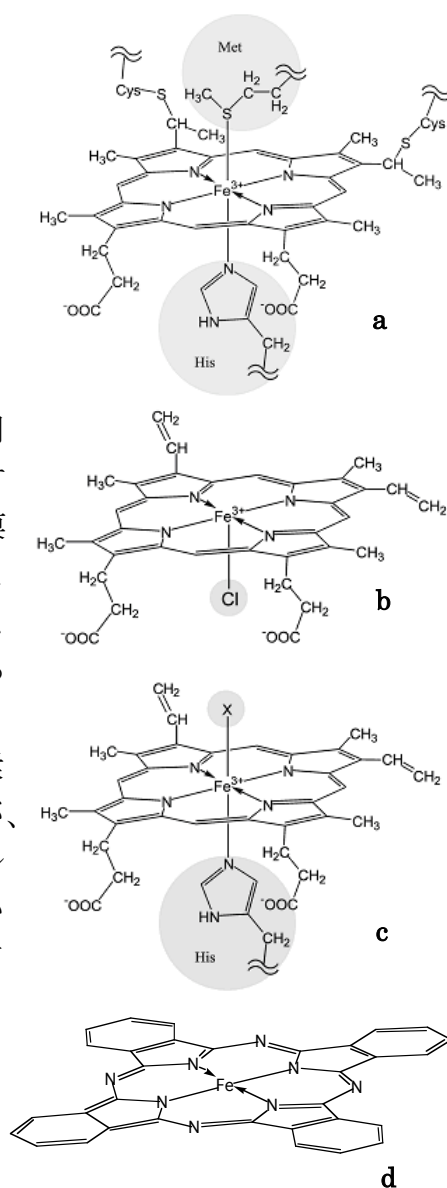


図 1 a: cyt *c*, b: Hm,
c: Mb, d: FePc の分子構造

FePcは、真空蒸着法による製膜が可能であるため、膜厚の制御が可能である。またさらに、FePcは、軸配位子が存在しないため、鉄ポルフィリン化合物と比較して、薄膜中での分子の凝集状態を均一にすることができる。そこで、FePc蒸着膜をいくつかの膜厚 (d) で作成し、それぞれの蒸着膜における電界発光スペクトルの周波数依存性を測定した。

図3は、膜厚を15 nmとしたときの、各周波数における400 nmと500 nmの発光帯 ($\pi^*-\pi$ 遷移) のバンド強度である。同図のように、各々の発光強度が急激に強度が落ちる周波数 ($F_{th}(400\text{ nm})$ および $F_{th}(500\text{ nm})$ とする) を各膜厚で調べたので、その結果を報告する。

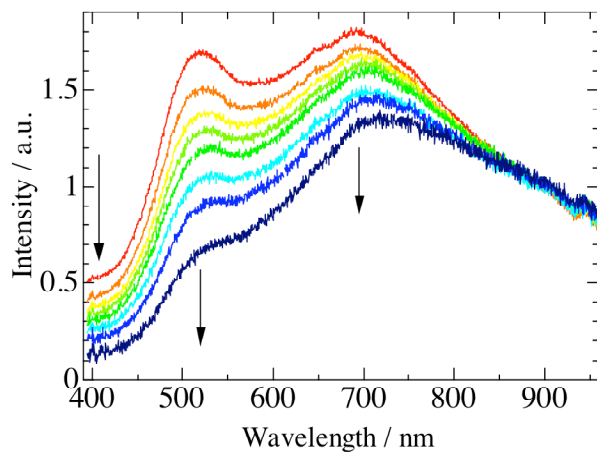


図2 FePc ($d=15\text{ nm}$)の電界発光スペクトルの周波数依存性
各周波数における電界発光スペクトルを900 nmで規格化した。矢印は、周波数増大に伴うバンド強度の変化を示す。

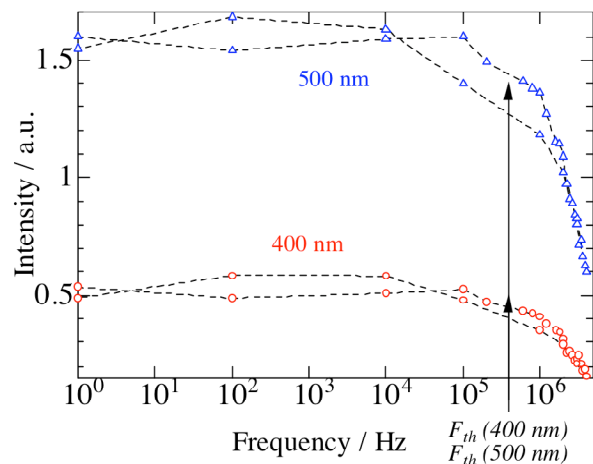


図3 $\pi^*-\pi$ のバンド強度の周波数依存性 $d=15\text{ nm}$ におけるバンド強度 (Δ : 500 nm、 \circ : 400 nm) は、約500 kHzの周波数から指数関数的に減少する。

参考文献

1. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1608 (2005).
2. *Coll. Surf. A*, **284-285**, 61 (2006).
3. 日本化学会第86春季年会、2E2-35.