

ホスト分子結晶中にドーブした発光性ラジカルの発光特性の磁場効果

¹東大院理

○草本哲郎¹, 木村舜¹, 西原寛¹

Magnetoluminescence of an emissive stable radical doped into host molecular crystals

○Tetsuro Kusamoto¹, Shun Kimura¹, Hiroshi Nishihara¹

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 We studied the emission properties of a highly photostable luminescent organic radical, (3,5-dichloro-4-pyridyl)-bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl radical (PyBTM), doped into host molecular crystals. The 0.05 wt%-doped crystals exhibited photoluminescence ($\lambda_{em} = 563$ nm) attributed to a PyBTM monomer with a room-temperature emission quantum yield of 89%. This value is the highest reported for organic radicals under ambient conditions. As the doping concentration increased, a new broad emission band attributed to a PyBTM excimer appeared at $\lambda_{em} \sim 680$ nm, whereas the relative emission intensity from the PyBTM monomer decreased. The 10 wt%-doped crystals exhibited both PyBTM monomer and excimer-centered emission bands, and the intensity ratio of these two bands was modulated drastically by applying a magnetic field of up to 18 T at 4.2 K. This is the first observation of a magnetic field affecting the luminescence (i.e., magnetoluminescence) of organic radicals. We also proposed a mechanism for this effect.

【序】 二重項基底状態を有する安定ラジカルの発光特性は、通常の閉殻発光分子のそれとは異なる特徴（長波長発光や有機 EL 素子中での高エネルギー効率発光）が期待され、基礎科学および応用科学の両方の観点から注目を集め始めている。しかしながら研究例が極めて限られており、未解明な点が多い。我々は発光性を示しかつ高い光安定性を有する有機ラジカル PyBTM (Fig. 1a) の開発を基に[1]、二重項発光の特徴の解明と新しい光機能の創出を目指して研究を進めている。これまでに我々は PyBTM 誘導体や PyBTM が配位した金属錯体を様々に合成し、錯形成による発光特性の増強や多彩な発光特性の発現[2]、PyBTM への更なる窒素原子導入による光安定性の向上や固体発光[3]等を見出してきた。

ラジカルが示すスピンと発光の相関特性は、発光性ラジカルならではの新奇光物性として興味を持たれるが、現在のところ、ラジカルの電界発光は磁場応答しないという実験結果が 1 報報告されているのみである[4]。私は励起状態においてスピン多重度の変化を伴う現象（項間交差や三重項-三重項消滅）が磁場効果を示す点に着目した。本研究では、スピンと発光の相関特性としての発光の磁場効果

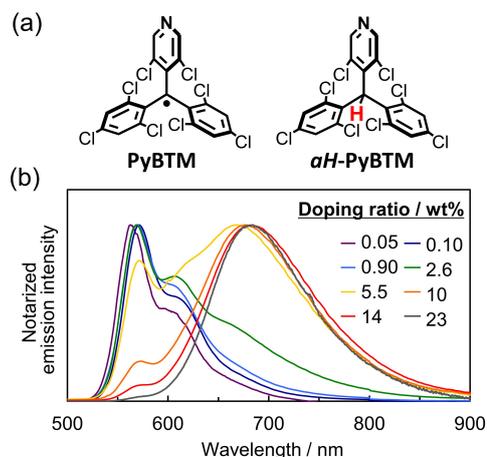


Fig. 1. (a) Chemical structures of PyBTM and *aH*-PyBTM. (b) Emission spectra of doped crystals.

(magnetoluminescence) の実現を目的として、PyBTM を αH -PyBTM (Fig. 1a) の結晶 (=ホスト分子結晶) 中にドーピングし、ドーピング量が発光特性に与える影響、ならびにドーピング結晶の発光特性の低温における磁場効果を調べた[5]。

【結果・考察】 PyBTM と αH -PyBTM をジクロロメタンに溶解させた後、大気下で溶媒を揮発させることでドーピング結晶 (**Dope_R**; R はドーピングした PyBTM の重量濃度) を得た。溶解させる PyBTM と αH -PyBTM の重量比を制御することで望みのドーピング濃度の試料を得ることができた。粉末 X 線回折実験において、**Dope_0.90**, **Dope_10**, **Dope_23** はホスト分子結晶と同様の回折パターンを示したことから、ドーピング試料においてもホスト分子結晶と同じ結晶構造が保たれていることが明らかとなった。

ドーピング結晶の室温における発光スペクトルを Fig. 1b に示す。**Dope_0.05** では $\lambda_{em} = 563, 597 \text{ nm}$ を発光極大とするスペクトルが得られた。このスペクトルはジクロロメタン中における PyBTM の発光スペクトルと同様であることから、この発光はホスト分子結晶中で孤立している PyBTM (PyBTM モノマー) に基づくものと考えられる。ドーピング濃度が増加すると、PyBTM のエキシマーに起因する 680 nm を極大とする幅広な発光帯が新たに現れるとともに、PyBTM モノマー由来の発光帯の強度が減少した。これはドーピング量の増加とともにラジカル同士が近接する可能性 (エキシマーを形成する可能性) が高まったことを反映していると考えられる。

Dope_0.05 での室温における絶対発光量子収率 (ϕ_{em}) は 0.89 と非常に高く、これはこれまで報告されてきたラジカル ϕ_{em} の最高値である。ドーピング濃度の増加に伴い ϕ_{em} は低下し、**Dope_0.23** では ϕ_{em} は 0.05 であった。

PyBTM モノマーからの発光を示す **Dope_0.10** の発光スペクトルを 4.2 K において $0\sim 15 \text{ T}$ の磁場下にて測定した結果、スペクトルは全く磁場に応答しなかった (Fig. 2a)。一方、PyBTM モノマーとエキシマーの両方からの発光を示す **Dope_10** を用いて同様の実験を行ったところ大きな磁場依存性が見られた (Fig. 2b)。印加磁場の増大に伴い、モノマー由来の発光帯の強度が増大し、エキシマー由来の発光帯の強度が減少した。これはラジカル発光の磁場効果の初観測である。磁場効果の温度依存性を調べた結果、磁場による発光強度の変化割合は、温度上昇に伴い小さくなることを見出した (Fig. 2c)。当日はこの磁場効果のメカニズムについても議論する。

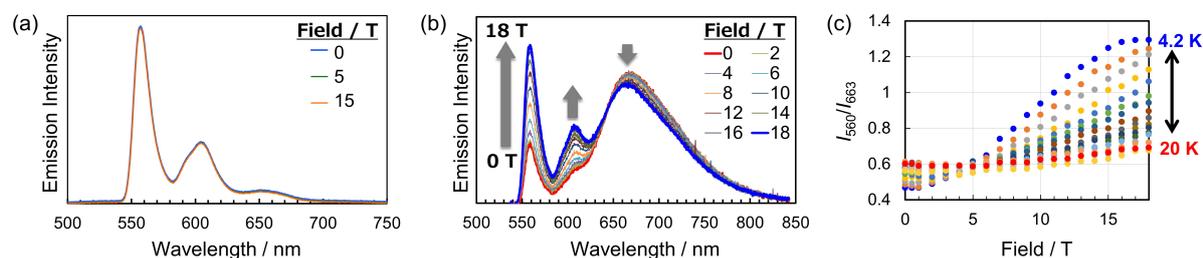


Fig. 2. Emission spectra of (a) **Dope_0.10** and (b) **Dope_10** at 4.2 K under a magnetic field. (c) Magnetic field dependence of I_{560}/I_{663} of **Dope_10** at $4.2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19,$ and 20 K . I_{560} (I_{663}) indicates emission intensity at $\lambda = 560$ (663) nm.

【参考文献】

- [1] T. Kusamoto *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 11845 (2014).
- [2] T. Kusamoto *et al.* *Inorg. Chem.* **56**, 3909 (2017)
- [3] T. Kusamoto *et al.* *Chem. Sci.* **9**, 1996 (2018).
- [4] F. Li *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 7091 (2015).
- [5] T. Kusamoto *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* in press, DOI: 10.1002/anie.201805466.