

# 高度暗号通信システムを指向した次世代円偏光発光子-発生デバイスの開発

代表研究者

今井喜胤

近畿大学理工学部応用化学科教授

## 1 はじめに

光は、電場とそれに直交する磁場の波で構成されている。ここで、電場（磁場）の振動方向が揃っている光は、偏光と呼ばれ、その中でも、電場（磁場）の振動方向が、伝播に従って円を描く形で変化する光は、円偏光と呼ばれる。円偏光には、右回転と左回転の二種類が存在する。

円偏光は、偏光していない自然光を円偏光フィルターに通して変換することで取り出すことが可能である。しかしながら、円偏光フィルターを用いる従来の手法では、透過する光の強度が 50%以下に低下してしまうという問題があった。そこで、発光体から直接円偏光を得る円偏光発光 (CPL)が注目されている。

最近、高い非対称性( $g_{CPL}$ )と高い量子収率( $\Phi_F$ )、高い耐光性などの発光特性を持ち、CPL を発する光学活性な発光体が、非常に注目されている。このような CPL 発光体は、有機発光ダイオード(OLED)、三次元ディスプレイ(3D-TV)のバックライト、生物プローブなどの作製に向けた次世代フォトニック色素、セキュリティーペイント、暗号化通信への応用が期待されている。

特に、量子暗号は、情報を光子の偏光状態として送るため、第三者による盗聴・解読・複製が不可能である。さらに、CPL を利用した光ケーブルの途中を、物理的にインターセプト（分岐）すると、光情報の遺漏が分かる。そこで、本研究では、その根幹となる次世代円偏光発光子-発生デバイスの開発を行う。

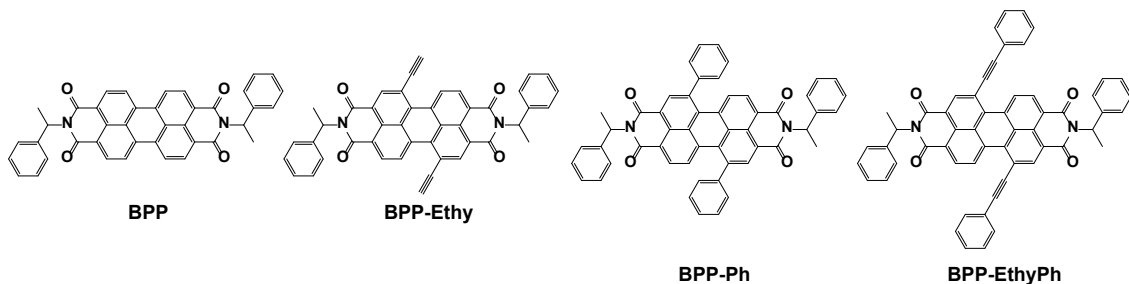
また、一般に、右旋性 CPL と左旋性 CPL は、それぞれ右旋性と左旋性の円偏光フィルターを通過させる手法、あるいは右旋性と左旋性の光学的に純粋な光学活性な有機または有機金属発光体 ( $R$  体あるいは  $S$  体)を用いる手法により、取り出すことができる。したがって、円偏光フィルター無しで、左旋性および右旋性の両方の CPL を取り出すには、エナンチオマー的に純粋な両方の光学活性な発光体 ( $R$ -および  $S$ -体)が必要である。しかしながら、必ずしも、光学的に純粋な両方のエナンチオマー発光体が入手できるとは限らない。そこで、発光体の光学不活性部位あるいは外部環境を変化させることによって、右旋性および左旋性 CPL を取り出すことのできる新しいアプローチが必要とされている。

本研究では、発光体を自己集合させる凝集誘起効果の利用、あるいは発光体に対して、外部刺激として、磁場を印加することにより、右旋性 CPL と左旋性 CPL のスイッチングを試みた。

## 2 研究成果

### 2-1 円偏光発光(CPL)特性を備えた拡張 $\pi$ 電子系を有するペリレン発光体の開発

ペリレン骨格のベイ位置に置換基を持つ 3 種類の光学活性ペリレンジイミド発光体を新しく合成し、ベイ位置の置換基がキラルペリレンジイミド発光体の CPL 特性に与える影響について検討した。ベイ位置に 2 つのエチニル置換基を有する  $N,N'$ -bis-(1-phenylethyl)-1,7-diethynylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (**BPP-Ethy**)、ベイ位置に 2 つのフェニル置換基を持つ  $N,N'$ -bis-(1-phenylethyl)-1,7-bisphenylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (**BPP-Ph**)、と、ベイ位置に 2 つのエチニルフェニル置換基を持つ  $N,N'$ -bis-(1-phenylethyl)-1,7-bis(4-phenylethynyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (**BPP-EthyPh**)を用意した。



光学活性な発光体 **BPP-Ethy**、**BPP-Ph**、**BPP-EthyPh** は、1,7-dibromo-3,4,9,10-tetracarboxylic acid dianhydride を出発物質として用い、発光体 **BPP-Ethy** は(*R*)体、(*S*)体それぞれ収率 62 %、58 %、発光体 **BPP-Ph** は、(*R*)体、(*S*)体それぞれ収率 98 %、62 %、発光体 **BPP-EthyPh** は、(*R*)体、(*S*)体それぞれ収率 83 %、93 %で合成することに成功した。

次に、これら発光体のクロロホルム( $\text{CHCl}_3$ )溶液状態およびポリメチルメタクリレート (PMMA) フィルム状態でのキラルな光学特性を調査した。

(*R,R*)-**BPP-Ethy**、(*R,R*)-**BPP-Ph**、(*R,R*)-**BPP-EthyPh** の  $\text{CHCl}_3$  溶液状態および PMMA フィルム状態の吸収および無偏光 PL スペクトルを測定し、その光物性を検討した。ペリレン骨格の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に由来する吸収帯 (図 1-1 (a)  $\text{CHCl}_3$  溶液状態 (b) PMMA フィルム状態の点線) が、 $\sim 400$ - $650$  nm の範囲に観測された。置換基の導入により吸収波長の長波長シフトが見られた[(*R,R*)-**BPP** ( $\text{CHCl}_3$  と PMMA-film 状態でそれぞれ 527 nm と 495 nm) < (*R,R*)-**Ethy** ( $\text{CHCl}_3$  と PMMA-film 状態でそれぞれ 541 nm と 539 nm) < (*R,R*)-**BPP-Ph** ( $\text{CHCl}_3$  と PMMA-film 状態でそれぞれ 556 nm と 541 nm) < (*R,R*)-**BPP-EthyPh** ( $\text{CHCl}_3$  と PMMA-film 状態でそれぞれ 577 nm と 605 nm)]。これは、ペリレン骨格の 2 つのベイポジションにエチニル、フェニル、エチニルフェニルの置換基を導入することにより、 $\pi$ -共役系が拡張したことに起因している。

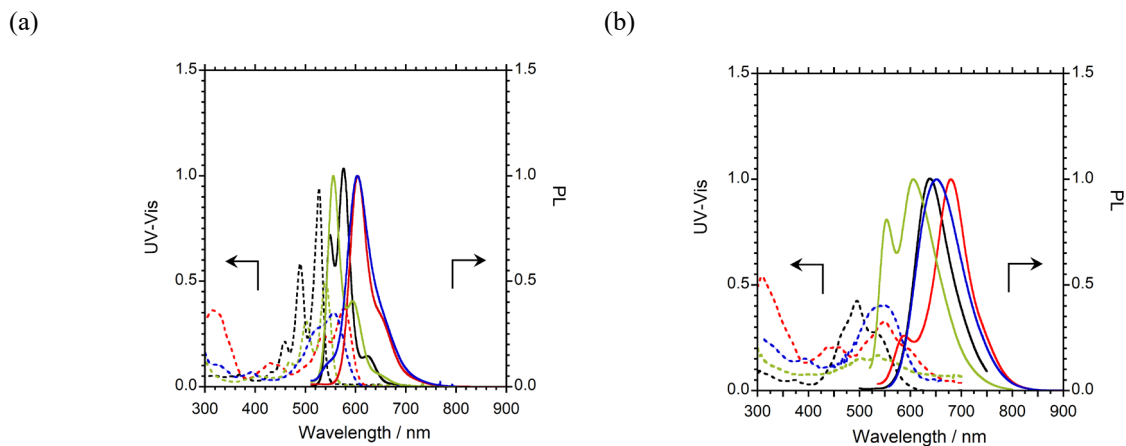


図 1-1 (*R,R*)-**BPP** (黒線)、(*R,R*)-**Ethy** (緑線)、(*R,R*)-**BPP-Ph** (青線)、および (*R,R*)-**BPP-EthyPh** (赤線) の紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル (点線) とフォトルミネセンス (PL) スペクトル (実線) (a)  $\text{CHCl}_3$  溶液 ( $1.0 \times 10^{-4}$  M)、および (b) PMMA-フィルム状態。 $\lambda_{\text{ex}}$ : (*R,R*)-**BPP**: 450 nm、(*R,R*)-**Ethy**: 470 nm、(*R,R*)-**BPP-Ph**: 456 nm、および (*R,R*)-**BPP-EthyPh**: 456 nm。

さらに、PL スペクトルも長波長側にシフトした[(*R,R*)-**Ethy** ( $\text{CHCl}_3$  および PMMA-film 状態でそれぞれ 556 および 606 nm) < (*R,R*)-**BPP** ( $\text{CHCl}_3$  と PMMA-film 状態でそれぞれ 576 および 638 nm) < (*R,R*)-**BPP-Ph** ( $\text{CHCl}_3$  と PMMA-film 状態でそれぞれ 604 および 651 nm) < (*R,R*)-**BPP-EthyPh** ( $\text{CHCl}_3$  と PMMA-film 状態でそれぞれ 604 および 680 nm)] (図 1-1 (a)  $\text{CHCl}_3$  溶液状態 (b) PMMA フィルム状態の実線)。

気相の **BPP**、**BPP-Ethy**、**BPP-Ph**、**BPP-EthyPh** を用いた理論計算の結果、これらの分子の HOMO-LUMO ギャップは異なることがわかった [**BPP-Ethy**: 2.47eV、**BPP-Ethy**: 2.40eV、**BPP-Ph**: 2.38eV、**BPP-EthyPh**: 2.19eV]。このことから、これらの系における発光波長の長波長シフトは、主に HOMO と LUMO のエネルギーギャップに起因している可能性が示唆された。さらに、PMMA フィルム状態では、フェニル置換基の分子運動と軸回転が抑制され、分子は、その溶液状態よりも互いに接近している。このような外部環境下では、**BPP** 系発光体は容易に凝集することができる。そのため、より長波長の PL (ペリレン骨格の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に起因する) が観察されたと考えられる。これは、 $10^{-4}$  M および  $10^{-5}$  M と比較して、 $\text{CHCl}_3$  溶液中の  $10^{-3}$  M で長波長シフト発光の強度が増加したことで理解できる。

(*R,R*)-**BPP-Ethy**、(*R,R*)-**BPP-Ph** および (*R,R*)-**BPP-EthyPh** の CPL スペクトルを測定し、 $\text{CHCl}_3$  溶液中および PMMA フィルム状態の両方で (*R,R*)-**BPP** の CPL スペクトルと比較した (図 1-2)。 $\text{CHCl}_3$  溶液状態では、**BPP** および (*R,R*)-**BPP-Ethy**、(*R,R*)-**BPP-Ph**、(*R,R*)-**BPP-EthyPh** の有意な CPL シグナルは観測されなかった。

一方、PMMA フィルム状態では、(*R,R*)-**BPP-Ethy**、(*R,R*)-**BPP-Ph**、および (*R,R*)-**BPP-EthyPh** は、(*R,R*)-**BPP** において観測されたペリレン部位間の最低 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に由来するいくつかのバンドを持つ AIEnh-CPL を観測

することができた。PMMA フィルム状態で CPL が観測されたのは、周囲の硬い PMMA-ポリマーマトリックスによる分子運動の抑制と、ペリレン分子の効果的なパッキング配置に起因している。

PMMA フィルム状態で  $(R,R)$ -BPP-Ethy と  $(S,S)$ -BPP-Ethy [または  $(R,R)$ -BPP-Ph と  $(S,S)$ -BPP-Ph または  $(R,R)$ -BPP-EthyPh と  $(S,S)$ -BPP-EthyPh] で観測された CPL スペクトルは、ミラーイメージを示した。 $(R,R)$ -と  $(S,S)$ -の CPL スペクトルの形状のわずかな違いは、PMMA フィルム中の湿度の影響に起因していると考えられる。類似したスペクトルは、 $(R,R)$ -BPP と  $(S,S)$ -BPP でも観測された。

PMMA-フィルム状態における CPL 強度の非対称係数を、 $g_{\text{CPL}} = \Delta I/I = (I_L - I_R)/(I_L + I_R)/2$  として計算した。ここで  $I_L$  と  $I_R$  はそれぞれ、非偏光光源条件における左回転と右回転の円偏光強度を示す。PMMA フィルム状態の  $(R,R)$ -BPP-EthyPh の  $g_{\text{CPL}}$  値は約  $+1.7 \times 10^{-2}$ 、 $(R,R)$ -BPP、 $(R,R)$ -BPP-Ethy および  $(R,R)$ -BPP-Ph の  $g_{\text{CPL}}$  値は、それぞれ約  $-2.4 \times 10^{-3}$ 、 $-6.4 \times 10^{-3}$ 、 $-4.3 \times 10^{-3}$  であった。

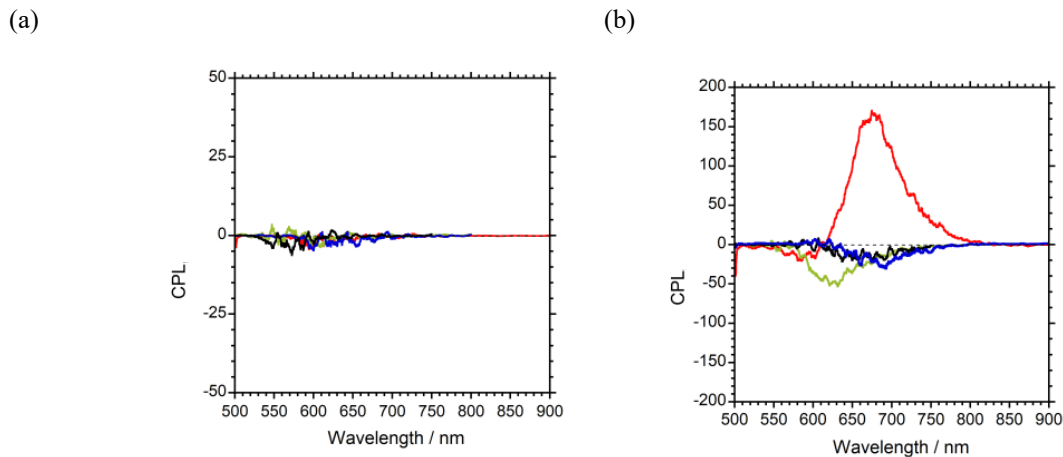


図 1-2  $(R,R)$ -BPP (黒線),  $(R,R)$ -Ethy (緑線),  $(R,R)$ -BPP-Ph (青線), および  $(R,R)$ -BPP-EthyPh (赤線) の CPL スペクトル (a)  $\text{CHCl}_3$  溶液 ( $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ )、および (b) PMMA-フィルム状態。 $\lambda_{\text{ex}}$ :  $(R,R)$ -BPP: 450 nm,  $(R,R)$ -Ethy: 470 nm,  $(R,R)$ -BPP-Ph: 456 nm, および  $(R,R)$ -BPP-EthyPh: 456 nm。

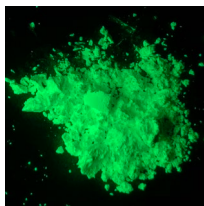
興味深いことに、ジイミド部位におけるエチニルフェニル置換基の絶対配置 ( $R,R$ -キラリティ) は、他のすべての発光体と同じであるにもかかわらず、 $(R,R)$ -BPP-EthyPh は、 $(R,R)$ -BPP、 $(R,R)$ -BPP-Ethy および  $(R,R)$ -BPP-Ph の光励起状態とは逆であった [( $R,R)$ -BPP-EthyPh は正(+),  $(R,R)$ -BPP、 $(R,R)$ -BPP-Ethy および  $(R,R)$ -BPP-Ph は負(-)]。同様に、 $(S,S)$ -BPP-EthyPh の CPL スペクトルの符号は、 $(S,S)$ -BPP、 $(S,S)$ -BPP-Ethy および  $(S,S)$ -BPP-Ph のそれと逆であった [( $S,S)$ -BPP-EthyPh は負(-),  $(S,S)$ -BPP、 $(S,S)$ -BPP-Ethy および  $(S,S)$ -BPP-Ph は正(+)]。以上の結果、 $(R,R)$ -BPP-EthyPh の積層ペリレンユニットの回転方向は、 $(R,R)$ -BPP-Ph、 $(R,R)$ -BPP-Ethy および  $(R,R)$ -BPP-Ph のそれと逆であることがわかった。尚、詳細は不明であるが、この逆回転は、光励起状態における BPP-Ph のフェニル基と BPP-EthyPh のエチニルフェニル基のベンゼン-ベンゼン分子間相互作用の違いに起因するものと思われる。これは、光励起状態におけるベイ位置の置換基効果である。

以上、2 つのジイミド置換基のキラリティとベイ位置の置換基の種類を調整することにより、光学活性ペリレンジイミド発光体の CPL の回転方向の制御に成功した。すなわち、逆のキラリティを持つ出発物質を使用することなく、光の回転方向を制御可能であることを示している。

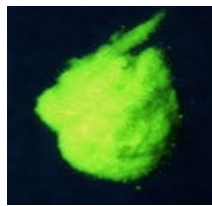
## 2-2 Mn および Tb 含有光学不活性無機発光体からの固体磁気円偏光発光(MCPL)

2-1 項では、光学活性な有機発光体を用い CPL を取り出した。本研究では、 $\text{Mn}^{\text{II}}$  含有光学不活性無機発光体 (**G-1**:  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{\text{II}},\text{Mn}^{\text{II}}$ ) および 3 つの  $\text{Tb}^{\text{III}}$  含有光学不活性無機発光体 (**G-2**:  $\text{Gd}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Tb}_{0.89}\text{Tb}_{0.11}\text{CO}_3$ 、**G-3**:  $(\text{Gd}_{0.89}\text{Tb}_{0.11})_2\text{CO}_3$ 、**G-4**:  $(\text{Y}_{0.89}\text{Tb}_{0.11})_2\text{CO}_3$ ) の固体発光試料に、1.7T の外部磁場を印加することにより、磁気円偏光発光(MCPL)の取り出しを試みた。

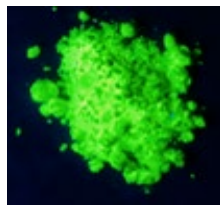
G-1



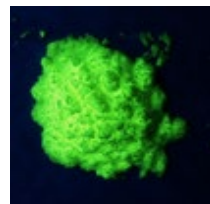
G-2



G-3

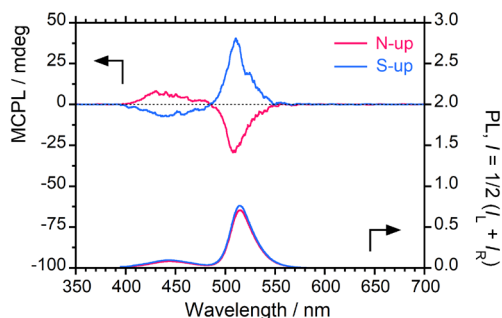


G-4

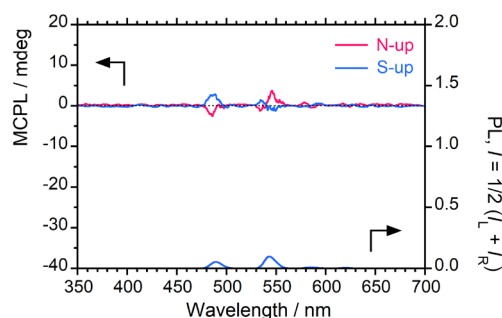


1.7T の外部磁場印加状態で光励起させた、光学不活性 Tb<sup>III</sup> 発光体 **G-2-4** (固体 KBr-ペレット状態) の MCPL および磁気非偏光 PL スペクトルを図 2-1 に示す。ここで、赤色のスペクトルは、励起光に沿った N→S (N-up 形状) 磁場に対応し、青色のスペクトルは、励起光に沿った S→N (S-up 形状) 磁場での結果を示している。得られた MCPL スペクトルは完全なミラーイメージではないが、これは作製した KBr ペレットの状態によるものと考えられる。

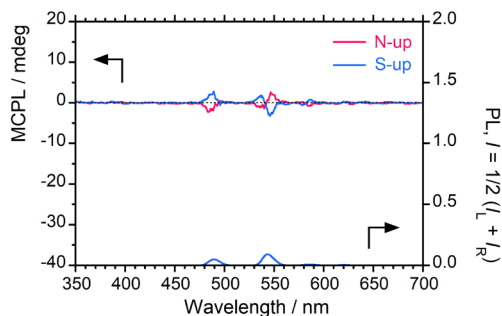
(a)



(b)



(c)



(d)

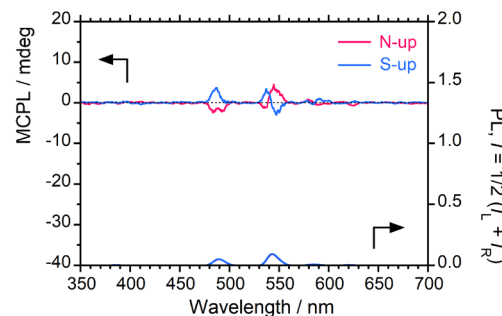


図 2-1 (a) G-1, (b) G-2, (c) G-3, (d) G-4 の MCPL (上) および PL (下) スペクトル (KBr ペレット)。N-up (赤線)、S-up (青線)。 $\lambda_{ex}$ : G-1: 365 nm、G-2-4: 254 nm。

発光体 **G-1-4** は、固体粉末状態において緑色の発光を示し、絶対発光量子収率( $\Phi_F$ )はそれぞれ 0.81、0.78、0.81、0.81 と高い値を示した。興味深いことに、光学不活性な Tb<sup>III</sup> 発光体に外部磁場を印加し光励起することにより、キラルな有機配位子の非存在下において、緑色の MCPL を取り出すことに成功した (図 2-1)。3 つの Tb<sup>III</sup> 発光体 **G-2-4** は、約 487 nm、534 nm、547 nm に特徴的な Tb<sup>III</sup> 遷移に由来する MCPL 発光を示した。**G-2**、**G-3**、**G-4** の  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  の遷移による ~480 nm のモノシグネート MCPL バンドの符号は共通して正(+)であり、**G-2**、**G-3**、**G-4** の  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  の遷移による ~550 nm の共通スペクトルは、正(+)/負(-)分割型 MCPL バンド形状を示した。さらに、MCPL スペクトルの符号は、印加磁場の方向によって制御され、N-up 方向では -/+ のスペクトル符号が観測された。N→S および S→N の磁場方向で観測された MCPL スペクトルは、互いに

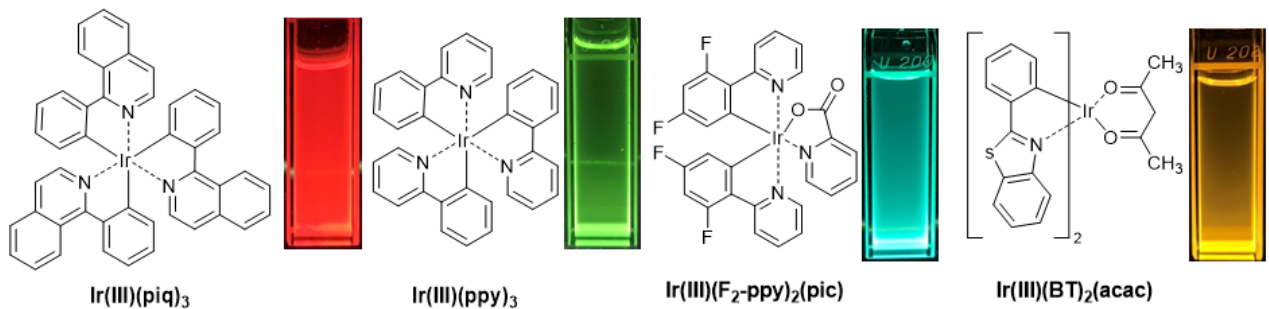
ほぼ鏡像であることから、印加した外部磁場は、これらの光学不活性な緑色 Tb<sup>III</sup> 無機発光体に Tb<sup>III</sup>-由来の MCPL を誘導し、磁場の方向を利用して固体状態で MCPL 符号を効率的に制御できることを示した。

光励起キラリティの MCPL 効率を定量化するため、次の式に示す  $g_{MCPL}$  値を用いた： $g_{MCPL} = (I_L - I_R) / [(I_L + I_R) / 2]$ 。ここで  $I_L$  と  $I_R$  はそれぞれ、非偏光で励起したときの左回転と右回転の MCPL 強度を示す。Tb<sup>III</sup> 発光体の  $|g_{MCPL}|$  値は、 $10^{-3}$  のオーダーであった。特に、N-up 磁場において、3 つの Tb<sup>III</sup> 発光体のうち、Y<sup>III</sup> のみを含む G-4 は、484 nm で  $3.7 \times 10^{-3} T^{-1}$ 、534 nm で  $3.4 \times 10^{-3} T^{-1}$ 、545 nm で  $2.1 \times 10^{-3} T^{-1}$  という高い  $|g_{MCPL}|$  値を示した。これらの結果は、G-2-4 の Tb<sup>III</sup> 近傍の Y<sup>III</sup> と Gd<sup>III</sup> が Tb<sup>III</sup> の MCPL を増強させるのに寄与している可能性を示している。特に、Y<sup>III</sup> は Cd<sup>III</sup> よりも高い MCPL 強度と効率の増強に寄与すると考えられる。すなわち、無機 MCPL 特性は、重元素と Tb<sup>III</sup> の共存によって、CPL 特性が制御可能であることを示している。

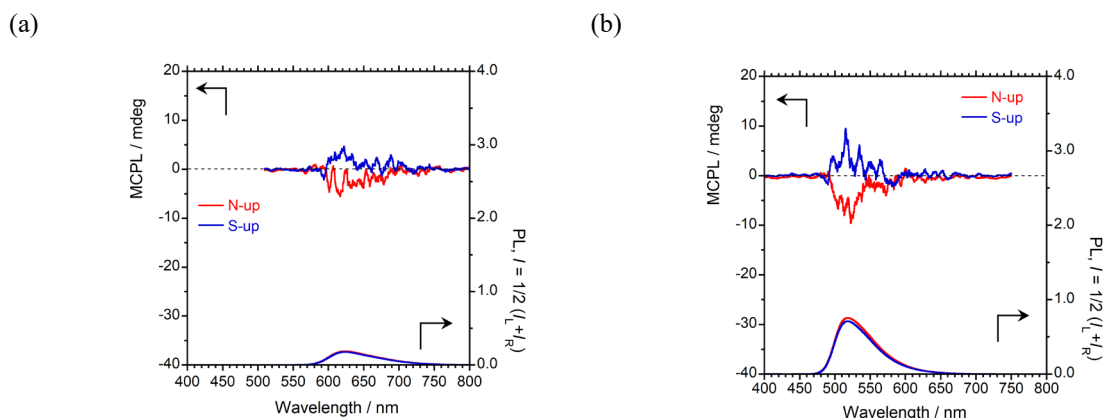
以上、光学不活性な緑色無機発光体に外部磁場を印加することにより、MCPL 特性の発現に成功した。さらに、MCPL の回転方向を N-up および S-up 配置を反転させることで、切り替えることに成功した。

### 2-3 外部磁場印加による光学不活性イリジウム発光体からの RGB+Y 磁気円偏光発光(MCPL)

有機 EL のりん光材料としてイリジウム(Ir)錯体は極めて重要である。そのため、円偏光有機発光体 (CP-OLED) を開発するに際し、RGB+Y-Ir 錯体の MCPL 特性を評価することが必要不可欠である。フルカラー MCP-OLED を指向し、RGB+Y マルチカラー MCPL 特性を得るため、本研究では、アキラルシクロメタル化および補助有機配位子からなる 4 つのりん光性光学不活性 *rac*-Ir(III)錯体を使用した。Ir(III)(F<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(pic)、Ir(III)(ppy)<sub>3</sub>、Ir(III)(BT)(acac)、Ir(III)(piq)<sub>3</sub> は、それぞれ青色発光体、緑色発光体、黄色発光体、赤色発光体として使用した。これら発光体の構造および発光写真を下に示す。ここで、piq、ppy、F<sub>2</sub>-ppy、pic、BT、acac は、それぞれ 1-phenylisoquinolate、2-phenylpyridinate、2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinate、picolate、2-phenylbenzo[d]thiazolate、acetylacetonate を示す。

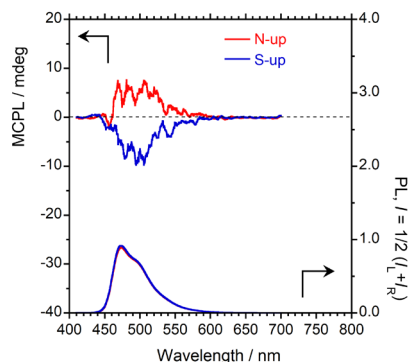


赤色発光体 Ir(III)(piq)<sub>3</sub> は、希薄なジメチルスルホキシド(DMSO)溶液中で、1.6T の外部磁場を印加することにより、明確な赤色の MCPL および PL スペクトルを発した (図 3-1)。





(c)



(d)

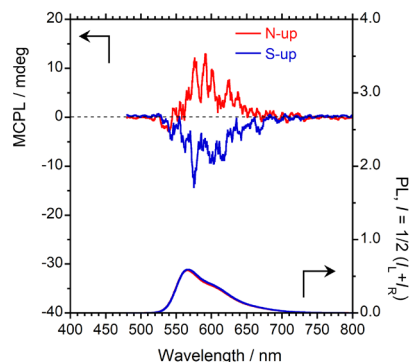


図 3-1 (a) 赤色発光  $\text{Ir(III)(piq)}_3$ , (b) 緑色発光  $\text{Ir(III)(ppy)}_3$ , (c) 青色発光  $\text{Ir(III)(F}_2\text{-ppy)}_2(\text{pic})$ , (d) 黄色発光  $\text{Ir(III)(BT)}_2(\text{acac})$  の DMSO 溶液中、MCPL (上パネル) および PL (下パネル) スペクトル。N-up (赤線) および S-up (青線)。

同様に、緑色発光体  $\text{Ir(III)(ppy)}_3$  および青色発光体  $\text{Ir(III)(F}_2\text{-ppy)}_2(\text{pic})$  錯体は、希釈 DMSO 溶液中でそれぞれ緑色および青色の MCPL および PL スペクトルを観測した。一方、黄色発光体  $\text{Ir(III)(BT)}_2(\text{acac})$  錯体は、希薄 DMSO 溶液中で、 $\sim 570$  nm に黄色の MCPL および PL スペクトルを観測した。さらに、印加する磁場の配置を反転 (N-up あるいは S-up) させることで、4 つの  $\text{Ir(III)}$  錯体は鏡面对称の MCPL を示した。印加する磁場のファラデー配置 (N-up あるいは S-up) が  $\text{Ir(III)}$  錯体 4 種の MCPL 符号を決定する重要なファクターであると考えられる。

続いて、溶媒効果について検討した。赤色の  $\text{Ir(III)(piq)}_3$  発光体は、DMSO およびジクロロメタン ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 溶液中で MCPL 波長 ( $\lambda_{\text{MCPL}}$ ) について弱い溶媒依存性を示し、DMSO 溶液中と比較して、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  は弱いレッドシフトを引き起こした。逆に、緑色の  $\text{Ir(III)(ppy)}_3$  発光体は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中で、弱いブルーシフトを、青色の  $\text{Ir(III)(F}_2\text{-ppy)}_2(\text{pic})$  発光体、黄色の  $\text{Ir(III)(BT)}_2(\text{acac})$  発光体では、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中で、大きなブルーシフトを引き起こした。4 種の  $\text{Ir(III)}$  錯体の絶対光量子収率 ( $\Phi_{\text{F}}$ ) は、DMSO 溶液中、23~52% であった。

MCPL 特性を定量的に評価するために、 $g_{\text{MCPL}}$  値を、次の式により求めた： $g_{\text{MCPL}} = (I_{\text{L}} - I_{\text{R}}) / [(I_{\text{L}} + I_{\text{R}}) / 2]$ 。ここで、 $I_{\text{L}}$  と  $I_{\text{R}}$  はそれぞれ、偏光していない単色光の励起による左側と右側の MCPL の強度を示す。

DMSO 溶液中における赤色  $\text{Ir(III)(piq)}_3$  発光体の  $|g_{\text{MCPL}}|$  値は、 $10^{-3}$  のオーダーで、緑色  $\text{Ir(ppy)}_3$  発光体の値とほぼ同じであった。さらに、 $\text{Ir(III)(piq)}_3$  発光体の DMSO 溶媒での 619 nm と 651 nm における  $|g_{\text{MCPL}}|$  値は、それぞれ  $2.1 \times 10^{-3}$ 、 $1.4 \times 10^{-3}$  であった。緑色  $\text{Ir(III)(F}_2\text{-ppy)}_2(\text{pic})$  発光体については、DMSO 溶液中での  $|g_{\text{MCPL}}|$  値は、506 nm で  $1.1 \times 10^{-3}$  となり、赤色  $\text{Ir(III)(piq)}_3$  発光体を示すものとほぼ同じであった。さらに、青色  $\text{Ir(III)(F}_2\text{-ppy)}_2(\text{pic})$  発光体の  $|g_{\text{MCPL}}|$  値は、DMSO 中 519 nm で  $0.9 \times 10^{-3}$  で赤色  $\text{Ir(III)(piq)}_3$  発光体および緑色  $\text{Ir(ppy)}_3$  発光体とほぼ同じだった。さらに、黄色の  $\text{Ir(III)(BT)}_2(\text{acac})$  発光体の  $|g_{\text{MCPL}}|$  値は、DMSO 溶液中では 576 nm で  $1.7 \times 10^{-3}$ 、566 nm では  $1.7 \times 10^{-3}$  であり、 $\text{Ir(III)(piq)}_3$ 、 $\text{Ir(III)(ppy)}_3$ 、 $\text{Ir(III)(F}_2\text{-ppy)}_2(\text{pic})$  発光体を示すものとほぼ同じであることがわかった。

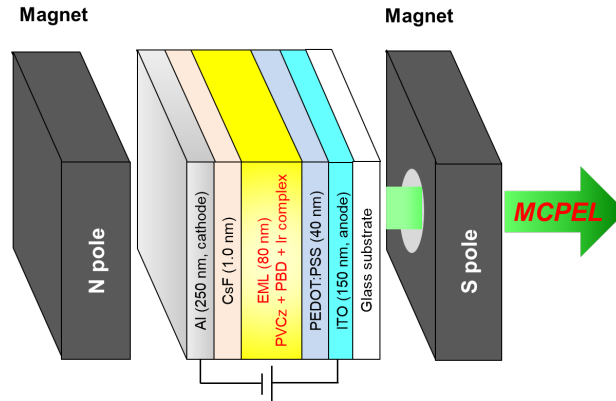
上記の知見に基づき、適切なシクロメタル化および補助有機配位子を有する 4 種のりん光性光学不活性  $\text{Ir(III)}$  発光体から、印加する外部磁場の N-up および S-up 配置の反転により、正 (+) または負 (-) の RGB+Y 色のフルカラー MCPL を発生させることに成功した。 $\text{Ir(III)(piq)}_3$  と  $\text{Ir(III)(ppy)}_3$  発光体の MCPL スペクトルの符号は、N-up 配置では共に正 (+) であった。逆に、S-up 形状では負 (-) であった。一方、 $\text{Ir(III)(F}_2\text{-ppy)}_2(\text{pic})$  と  $\text{Ir(III)(BT)}_2(\text{acac})$  発光体は、同じ N-up 配置で (-)、S-up 配置で (+) と、反対の MCPL 符号を示した。これらの結果は、 $\text{Ir(III)}$  発光体の MCPL 符号は、配位するアキラル有機配位子の種類および、N-up および S-up ファラデー配置の両方でコントロールできることを示している。

## 2-4 外部磁場印加による光学不活性イリジウム発光体からの磁気円偏光電界発光(MCPEL)

磁気円偏光電界発光(MCPEL)を指向し、 $\text{Ir(III)(ppy)}_3$  (Device-I) と  $\text{Ir(III)(ppy)}_2(\text{acac})$  (Device-II) からなる有

機発光ダイオード (OLED) を作製した。デバイス構造を以下に示す。

Device-I と Device-II は以下のような積層構造で作成した：ITO (anode, 150 nm)/ poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene-sulfonate) (PEDOT:PSS, 40 nm)/ 発光層(EML, 80 nm)/CsF (1.0 nm)/ aluminum (cathode, 250 nm)。発光層 EML は、poly(9H-vinylcarbazole) と 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)、Ir(III)(ppy)<sub>3</sub> あるいは Ir(III)(ppy)<sub>2</sub>(acac) (10/3/1, w/w/w)で構成した。



MCPEL スペクトルを以下に示す (図 4-1)。電圧は両デバイスとも 12V に固定した。興味深いことに、両デバイスからの MCPEL の発生を確認した。

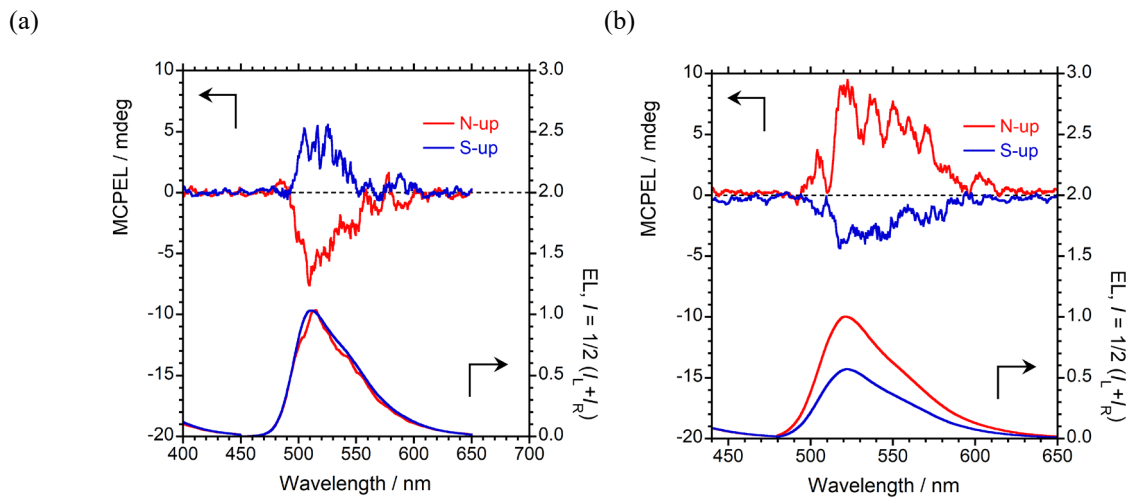


図 4-1 1.0T N-up (赤線) および S-up (青線) 磁場下での(a)Device-I および(b)Device-II の MCPEL (上パネル) および EL (下パネル) スペクトル。

N-up と S-up を交互に繰り返すことで、鏡面对称の MCPEL スペクトルを示したが、MCPEL の強度が低い  
ため、若干のノイズが含まれた。

2つのデバイスの MCPEL 効率 $|g_{MCPEL}|$ は、Device-I で  $0.9 \times 10^{-4}$  (513 nm)、Device-II で  $0.7 \times 10^{-4}$  (522 nm)  
であり、溶液中の発光体の異方性因子より小さかった。これは、アルミニウム電極の反射、および多層デ  
バイスの複数の界面における円偏光の不利な干渉に起因すると考えられる。

Device-I と Device-II からの MCPEL の回転方向は、同じ有機イリジウム(III)発光体の溶液中での MCPL の  
回転方向と同じであった。このように、MCPEL と MCPL のスペクトル符号は、有機イリジウム(III)化合物の  
配位子環境 (ホモレプティックまたはヘテロレプティック) の影響を受けることを見出した。

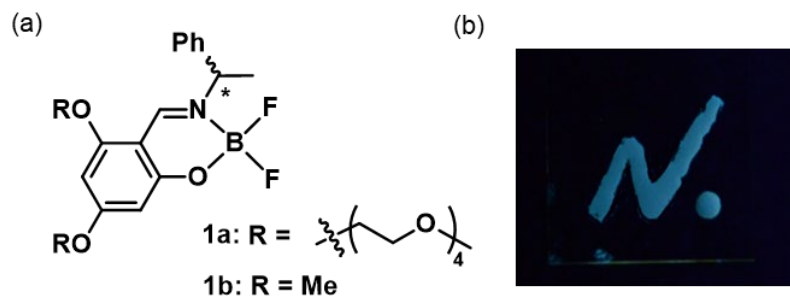
期待した通り、印加する磁場の方向を反転させることにより、MCPEL スペクトルの符号が反転した。N-up  
配置では、Ir(III)(ppy)<sub>3</sub> に対して負(-)符号、Ir(III)(ppy)<sub>2</sub>(acac)に対して正(+)-符号が観測され、S-up 配置では  
その逆が観測された。

以上、光学的に不活性なホモレプティックトリスシクロメタル化 Ir(III)(ppy)<sub>3</sub> とヘテロレプティックビスシクロメタル化 Ir(III)(ppy)<sub>2</sub>(acac)を、発光層における光学不活性りん光発光体として用い、有機 EL デバイスを作製し、1.0 T の外部磁場印加下、MCPEL の取り出しに成功した。さらに、MCPEL の回転方向は、外部磁場のファラデー配置と、シクロメタル化 Ir(III)化合物の配位子環境（ホモレプティックまたはヘテロレプティック）により制御することに成功した。光学不活性な発光体を用いたこれらの MCPEL デバイスは、CPEL およびスピン LED デバイスの分野で、非常に大きな応用が期待される。

## 2-5 円偏光発光(CPL)特性を有する液体発光体の開発

発光性有機液体材料は、その不揮発性・加工性・成形性などの利点から、次世代の光学デバイスへの応用が期待されている。中でもCPLを発するキラルな有機発光性液体材料の開発は、円偏光有機ELをはじめとした3次元表示材料への応用に非常に優位である。

本研究では、高効率な蛍光発光を示すことで知られるシッフ塩基ホウ素錯体に対して、低融点化を促進するポリエチレングリコール(PEG)鎖を導入したホウ素錯体を合成し、そのCPL特性に関して検討した。



その結果、PEG鎖を持たない類縁体であるB-2は100 °C程度の融点を示したのに対し、錯体B-1は常温常圧下において液体かつ青色のCPLを示した。

錯体B-1は、2,4,6-トリヒドロキシベンズアルデヒドを原料とし、3段階の反応で合成することに成功した。合成した錯体B-1は常温常圧下において液体であり、その熱的性質を示差走査熱量計(DSC)により分析したところ、-41 °Cに融点に対応する吸熱ピークが観測された。

錯体 B-1 は希薄ジクロロメタン(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)溶液および液体状態において、紫外線照射によって青色の蛍光発光を示した。各状態における絶対発光量子収率はそれぞれ 0.09, 0.06 と算出された。続いて CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液状態における錯体 B-1 の CPL スペクトルを測定したところ、(R)-体では正(+), (S)-体では負(-)のシグナルが観測され、CPL 特性を示す異方性因子(g<sub>CPL</sub>)は 1.3 × 10<sup>-3</sup> と算出された。一方、液体状態において B-1 の CPL 強度は増強され、g<sub>CPL</sub> = 2.0 × 10<sup>-3</sup> と溶液状態と比較して約 1.5 倍の g<sub>CPL</sub> 値が観測された。この液体状態における CPL 特性の向上は、凝集に伴うエキシマー発光の発現が鍵となっていることが DFT 計算により支持された。

以上、円偏光発光(CPL)特性を有する液体発光体の開発に成功した。

## 3 まとめ

我々は、高度暗号通信システムを指向した次世代円偏光発光子および発生デバイスの開発を行った。自己集合特性を利用した光学活性ペリレンジイミド発光体の開発に成功し、逆のキラリティを持つ出発物質を使用することなく、ペリレンのベイポジションの置換基の種類に応じて、円偏光発光(CPL)の回転方向の制御に成功した。続けて、光学不活性な Mn および Tb 含有緑色無機発光体に外部磁場を印加することにより、磁気円偏光発光(MCPL)特性の発現に成功した。さらに、MCPL の回転方向を N-up および S-up 配置を反転させることで、切り替えることに成功した。続けて、光学不活性りん光性イリジウム(Ir)発光体に外部磁場を印加し、光励起させることにより磁気円偏光発光(MCPL)の取り出しに成功した。これら光学不活性りん光性イリジウム(Ir)発光体を用いた磁気円偏光有機発光ダイオード(MCP-OLED)を作製することにより、磁気円偏光電界発光(MCPEL)の取り出しに成功した。さらに、この MCP-OLED の高機能化を指向し、円偏光発光(CPL)



特性を有する液体 CPL 発光体の開発に成功した。

### 【参考文献】

- [1] Y. Imai, *Chem. Lett.*, **50** (2021) 1131-1141.  
 [2] Y. Imai, *ChemPhotoChem.*, **5** (2021) 969-973.

### 〈発表資料〉

題名	掲載誌・学会名等	発表年月
Circularly polarized luminescence from $\pi$ -conjugated chiral perylene diimide luminophores: The bay position effect	<i>Asian J. Org. Chem.</i>	<b>2021</b> , 10, 2969-2974.
Mirror Symmetric Green-Color Magnetic Circularly Polarized Luminescence from Tb <sup>III</sup> -containing Inorganics under North-up and South-up Faraday Geometries	<i>Inorg Chem Commun.</i>	<b>2021</b> , 134, 109034.
Red-Green-Blue-Yellow (RGBY) Magnetic Circularly Polarised Luminescence (MCPL) from Optically Inactive Phosphorescent Ir(III) Complexes	<i>ChemistrySelect</i>	<b>2021</b> , 6, 11182-11187.
External Magnetic Field-Driven Ambidextrous Circularly Polarized Electroluminescence from Organic Light-Emitting Diodes Containing Racemic Cyclometalated Iridium(III) Complexes	<i>ChemPhotoChem.</i>	<b>2022</b> , 6, e202100253.
Mirror-Image Magnetic Circularly Polarized Luminescence from Perovskite (M <sup>+</sup> Pb <sup>2+</sup> Br <sub>3</sub> , M <sup>+</sup> = Cs <sup>+</sup> and amidinium) Quantum Dots	<i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> ,	<b>2022</b> , e202101066.
Circularly Polarized Luminescence of Chiral Schiff-base Boron Difluoride Complexes Liquefied with Polyethylene Glycol Chains	<i>ChemLett.</i>	DOI. 10.1246/cl.230177.