

文章编号: 1000-7032(2024)02-0211-04

发光自由基 老树发新芽

阿力木·阿卜杜热合曼^{1*}, 彭其明^{2*}

(1. 吉林大学 电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012;
2. 南京工业大学柔性电子(未来技术)学院, 江苏省柔性电子重点实验室, 江苏 南京 211816)

摘要: 从提出自由基的双线态电致发光新机制, 到成功实现高发光效率的自由基, 再到开发具有可调控自旋态的发光双自由基, 这一系列的创新为一个世纪前已存在的自由基领域重新注入了新的活力。本文追溯了稳定有机自由基的历史, 并介绍了我们在发光自由基领域近期的研究进展。

关键词: 有机自由基; 稳定自由基; 双线态发光; 有机电致发光; 发光双自由基

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230291

Luminescent Radicals—Renaissance of an Old Material

ALIM Abdurahman^{1*}, PENG Qiming^{2*}

(1. College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;
2. Key Laboratory of Flexible Electronics & School of Flexible Electronics (Future Technologies), Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

* Corresponding Authors, E-mail: alim@jlu.edu.cn; iamqmpeng@njtech.edu.cn

Abstract: From the proposing of doublet electroluminescence of free radicals to the successfully achieving of high luminescence efficiency in these materials, and further to developing luminescent diradicals with controllable spin states, this series of innovations have revitalized the field of free radicals that existed a century ago. Here we trace the history of stable organic radicals and provide a detailed account of our research efforts in these unique materials.

Key words: organic radicals; stable radicals; doublet emission; OLED; luminescent diradicals

1 引 言

有机自由基(Radical)是指具有未成对电子的有机基团, 根据其未成对电子的数量, 可以分为单自由基、双自由基和多自由基。通常而言, 自由基表现出极高的反应活性, 因此被认为难以稳定存在。1900年, 美国化学家 Moses Gomberg 通过三苯溴甲烷与银反应, 发现了第一个相对稳定的以碳原子为中心的自由基——三苯甲基自由基^[1]。这一发现在稳定有机自由基领域是一个重要的里程碑, 也改变了人们对自由基不稳定的固

有印象。经过多年的努力, 科学家们总结出了提升有机自由基稳定性的两个重要因素: 首先是空间位阻效应, 通过在自由基中心的周围引入较大空间位阻基团获得动力学稳定性; 其次是自旋离域效应, 自旋离域化对自由基的稳定性起着重要的作用, 它能够稀释自由基的自旋密度从而降低分子的反应活性。在此基础上, 大量足够稳定的自由基材料得以开发^[2]。这些稳定自由基中有一部分能够在室温下发光。尽管如此, 过去几十年来, 自由基的发光性质未能引起领域内的广泛关注。

收稿日期: 2023-11-19; 修订日期: 2023-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(52103210, 62022040, 51972171); 吉林省自然科学基金(20230101363JC)

Supported by National Natural Science Foundation of China(52103210, 62022040, 51972171); Natural Science Foundation of Jilin Province(20230101363JC)

2 发光自由基的崛起

传统的有机发光材料通常是闭壳分子,根据自旋组态的不同,其激发态可分为单线态和三线态(图 1 左)。由于三线态的辐射跃迁涉及自旋禁阻,因此如何有效利用电注入下占比高达 75% 的三线态激子成为有机发光二极管(OLED)领域数十年来的关键挑战。2015 年,我国科学家李峰教授首次提出并验证了基于发光自由基的双线态电致发光新机制^[3],突破了传统 OLED 的研究范式,

开辟了一个全新的 OLED 研究方向。与传统有机闭壳分子相比,自由基分子最显著的区别在于它们的电子结构。对于单自由基分子,由于其拥有一个未成对电子,其基态为双线态(图 1 右)。因此,在电激发下,自由基分子双线态激子到基态的跃迁是完全自旋允许的。因此,采用自由基作为发光层的 OLED,其内量子效率(IQE)的理论上限可达 100%^[4]。这一发现点燃了人们对发光自由基材料的探索热情。近几年,发光自由基在三线态敏化^[5]、圆偏振发光^[6]等前沿领域中也逐渐崭露头角。

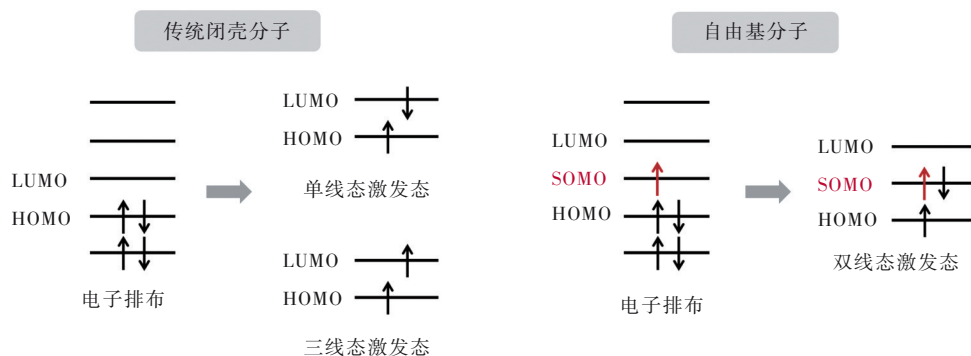


图 1 传统有机闭壳分子和自由基分子的基态和激发态电子排布

Fig.1 The ground state and excited state electronic configurations for conventional organic molecules and radicals

在前期工作中,我们发现尽管自由基材料在 OLED 中的 IQE 理论上可达 100%,但实际材料的光致发光效率(PLQY)普遍较低,且这一类材料的设计合成较为困难,这限制了其在 OLED 中的应用。因此,我们深入探讨了自由基的发光机理,明确了导致大多数自由基发光性能较差的主要原因,即分子结构的交替对称性导致了自由基的最高占据轨道(HOMO)-单电子占据轨道(SOMO)和

SOMO-最低未占据轨道(LUMO)的能隙简并,从而引发激发态偶极子的异相耦合,大幅减小基态至第一激发态的跃迁振子强度(图 2)。为此,我们提出了高效发光碳基自由基的分子设计规则:(1)发光自由基应具有非交替对称的分子结构;(2)在外围取代基与自由基中心的连接原子处应具有强的轨道振幅。基于这些规则,我们成功合成了一系列非交替对称的高效纯红光自由基材

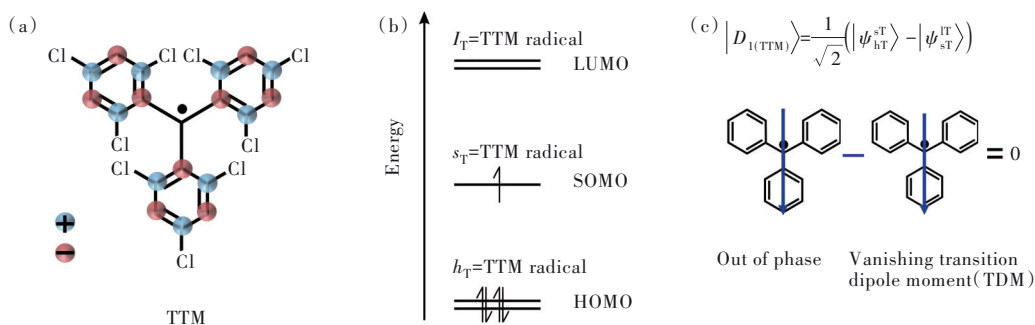


图 2 (a)交替对称自由基(TTM)的分子结构实例(如果组成共轭分子的原子可以分为正和负两组,并且属于同一组的原子没有彼此成键为交替对称);(b)交替对称分子的轨道能级示意图;(c)TTM 的 HOMO-SOMO 和 SOMO-LUMO 偶极跃迁异相耦合示意图

Fig. 2 (a)The instance of the molecular structure in alternating symmetry radical(TTM)(If the atoms that make up a conjugated molecule can be divided into two sets and no two atoms of the same set are directly linked for alternating symmetry). (b)Schematic molecular orbital diagram of alternate molecules. (c)The dipole transition out-of-phase coupling diagram between HOMO-SOMO and SOMO-LUMO of TTM

料,其光致发光效率(PLQY)高达99%^[7]。这些通用的分子设计规则为更多高效率自由基发光材料的设计与合成提供了理论依据。

3 发光双自由基的开发

分子中具有两个未成对电子的结构被称为双自由基(Diradical或Biradical)。近年来,基态为开壳单线态的双自由基材料因其独特的光电磁性质而受到了广泛关注^[8]。由于其较小的单-三线态能隙,通常可以通过控制温度实现单线态和三线态之间的转变。然而,目前报道的开壳单线态双

自由基基本上都是非发光的。实现双自由基的发光不仅能够拓展发光自由基的种类,还有望使它们在自旋光子学、磁光子学等更多领域得到应用。最近,我们选择同时具备较大空间位阻和自旋离域的碳中心自由基为骨架,获得了具有发光性质的凯库勒(Kekulé)双自由基TTM-PhTTM^[8](图3)。实验和理论计算结果表明,其基态为开壳单线态,并能够通过热激发转变为三线态。TTM-PhTTM还表现出较高的热稳定性和光稳定性。然而,遗憾的是该分子的PLQY较低,仅为0.4%,使其目前仅适用于概念性探索。

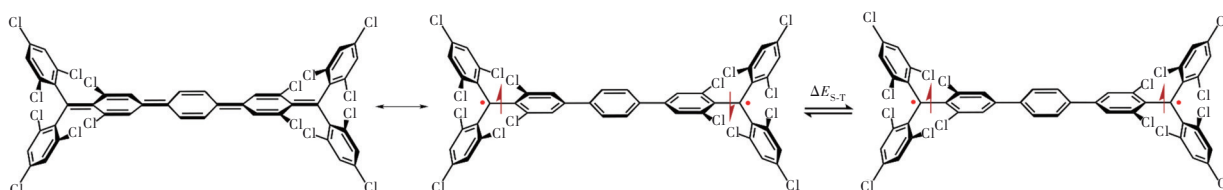


图3 双自由基TTM-PhTTM的共振结构

Fig.3 Resonance structures of TTM-PhTTM

为了进一步提高双自由基的发光效率,我们基于第一性原理计算,对开壳单线态双自由基材料的基态和激发态性质进行了详细分析,并提出通过调节双自由基的给体共轭提高跃迁振子强度,从而增强其发光性能的概念。基于这一理念,我们设计合成了一种具有高发光效率的新型双自由基分子DR1,其PLQY相比TTM-PhTTM增大了60倍,达到25%。更为重要的是,我们发现通过温度和磁场能够调控DR1单分子的自旋态和发光性质(图4),最终实现了210%的单分子磁致发光(MPL)^[9]。这些研究结果将为发光双自由基材料的设计与合成提供指导,并促进其在光电子和

磁光子学领域的广泛应用。

4 展 望

自由基材料独特的发光性质展示了传统闭壳发光材料难以或无法实现的功能。在过去的五年里,关于自由基发光特性的研究数量迅速增加,主要集中在其在OLED中的应用。然而,目前发光自由基的材料体系非常有限,都是以碳中心单自由基为主,因此,进一步发展新型发光自由基材料并挖掘其在更多领域中的应用变得尤为重要。发光自由基的新兴应用将为未来光电子和磁光子学的技术突破提供崭新的思路。合成化学家、物理学家和光电子科学家之间的合作与交叉研究将能够进一步推进这一研究领域的发展。对开壳层分子系统的光子、电子和磁性功能的精确控制将为材料科学带来新的维度,开启跨学科研究的新时代。

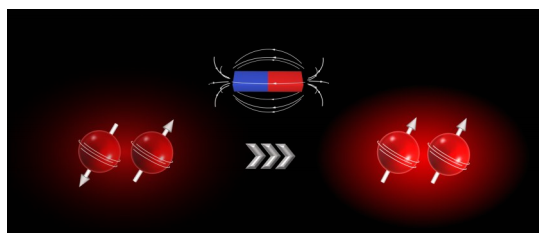


图4 磁场调控双自由基的自旋态和发光性质示意图

Fig.4 Schematic diagram of magnetic field regulating the spin state and luminescence properties of diradicals

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230291>.

参 考 文 献:

- [1] GOMBERG M. An instance of trivalent carbon: triphenylmethyl [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1900, 22(11): 757-771.
- [2] CHEN Z X, LI Y, HUANG F, *et al.* Persistent and stable organic radicals: design, synthesis, and applications [J].

- Chem.*, 2021, 7(2): 288-332.
- [3] PENG Q M, OBOLDA A, ZHANG M, *et al.* Organic light-emitting diodes using a neutral π radical as emitter: the emission from a doublet [J]. *Angew. Chem.*, 2015, 127(24): 7197-7201.
- [4] AI X, EVANS E W, DONG S Z, *et al.* Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 536-540.
- [5] BIN Z Y, DUAN L, QIU Y, *et al.* Air stable organic salt as an n-type dopant for efficient and stable organic light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(12): 6444-6450.
- [6] BURREZO P M, JIMÉNEZ V G, BLASI D, *et al.* Organic free radicals as circularly polarized luminescence emitters [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(45): 16282-16288.
- [7] ABDURAHMAN A, HELE T J H, GU Q Y, *et al.* Understanding the luminescent nature of organic radicals for efficient doublet emitters and pure-red light-emitting diodes [J]. *Nat. Mater.*, 2020, 19(11): 1224-1229.
- [8] ABDURAHMAN A, WANG J M, ZHAO Y H, *et al.* A highly stable organic luminescent diradical [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(15): e202300772.
- [9] ABDURAHMAN A, SHEN L, WANG J M, *et al.* A highly efficient open-shell singlet luminescent diradical with strong magnetoluminescence properties [J]. *Light Sci. Appl.*, 2023, 12(1): 272.



阿力木·阿卜杜热合曼(1989-),男,新疆奇台县人,博士,吉林大学副教授。2019年于吉林大学获得物理化学博士学位,2019—2022年在吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室做博士后研究。2022年8月加入吉林大学电子科学与工程学院工作至今。长期致力于有机发光自由基材料的设计合成与器件研究。提出并验证高效碳基发光自由基的分子设计规则,以及利用激发态的有效杂化提高自由基在高极性溶剂中发光效率的策略,指导了一系列发光自由基的设计合成;首次报道发光自由基聚合物和单线态发光双自由基,拓展了材料体系,为新型稳定发光自由基的设计合成提供了可靠的技术方法和新思路。近年来,在*Nature Materials*, *Light: Science & Application*, *Journal of the American Chemical Society*, *Angewandte Chemie International Edition* 等高水平期刊上发表论文 30 余篇。主持国家自然科学基金青年基金项目、吉林省优秀青年基金项目、吉林大学学科交叉青年创新团队项目、吉林大学杰优青培育项目、中国博士后特别资助站前项目和博士后面项目。入选吉林省高校优秀青年科研创新人才储备库和吉林大学首批“鼎新学者”人才储备计划等。

E-mail: alim@jlu.edu.cn



彭其明(1987-),男,江西宜春人,博士,南京工业大学教授,国家优秀青年科学基金获得者(2020年)。2015年于吉林大学获得物理化学博士学位,2015—2016年在深圳市华星光电技术有限公司 OLED 研发中心担任主任工程师,2017年加入南京工业大学先进材料研究院工作至今。长期致力于有机/钙钛矿光电器件及物理问题的研究;首次实现了双线态激子发光的 OLED,突破了传统有机电致发光理论框架;发展了一种利用磁场效应原位研究 LED 的方法,阐明了器件中的多种物理机制;率先实现了钙钛矿 LED 器件中的 CW 激光,为电泵浦钙钛矿激光器的实现提供了思路。近年来,在*Nature Materials*, *Light: Science & Application*, *Advanced Materials* 等高水平期刊上发表论文 60 余篇,被引用 5 000 余次,H 指数 27;参与撰写学术专著 3 部;以第一发明人授权美国和中国专利 6 件;主持多项国家级和省部级科研项目。

E-mail: iamqmpeng@njtech.edu.cn