

Pt ポルフィリン増感三重項対消滅アップコンバージョン素子におけるナノギャッププラズモン誘起効果

(日大理工) ○藤井 侑也・須川 晃資・大月 穰

(College of Science and Technology, Nihon University) ○Yuya Fujii, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

Triplet-triplet annihilation-based upconversion (TTA-UC), a light wavelength conversion technology, has attracted much attention in terms of its application to photovoltaic devices. However, a significant energy loss associated with the intersystem crossing (ISC) of the sensitizer leads to a narrowing of the anti-Stokes shift in the TTA-UC systems. The formation of the triplet excitons without ISC (i.e., S_0 - T_1 transition) will improve the anti-Stokes shifts. In this study, plasmonic metal-insulator-metal structures (MIM), which is expected to exhibit strong local electromagnetic fields, was used to realize TTA-UC at the excitation with the wavelength corresponding to the S_0 - T_1 transition of Pt-porphyrin sensitizer. The upconverted emission of the TTA-UC incorporated in MIM was significantly enhanced, compared with the reference system (without MIM), suggesting that the enhancement can be derived from the strong electromagnetic fields of MIM.

Keywords: Nano gap plasmon; Triplet-Triplet annihilation up conversion; Located surface plasmon resonance; Metal-insulator-metal structure; Porphyrin

三重項対消滅型アップコンバージョン (TTA-UC) という光の波長変換技術は、光触媒や光起電素子などの太陽光素子への応用の観点から注目されている。これは増感・発光分子の2分子間で多段階の光学遷移を経て、入射光よりも高いエネルギー光を得るものである。一方、増感分子の項間交差 (ISC) に伴うエネルギーロスが光の波長変換幅 (アンチストークスシフト) の低下につながる。強い重原子効果によって $S_0 \rightarrow T_1$ への直接遷移を可能とする増感分子の利用も提案されているが、その吸光係数は著しく低い。本研究では、局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) により局所的に強電磁場を発現可能な金属ナノ粒子/絶縁体/金属ミラー構造内に、白金ポルフィリン誘導体を増感分子とする TTA-UC 系を組み込んだ。さらに、そのアップコンバージョン発光が $S_0 \rightarrow T_1$ 励起に相当する励起波長にて、著しく増幅することを明らかにしたので報告する (Fig. 1)。この増強の起源は、本来モル吸光係数が $24.21 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と著しく小さい Pt ポルフィリンの光学遷移過程が LSPR の電磁場によって著しく増強されたことに起因する¹⁾。

【参考文献】 S. Duan et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 35, 13795.

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 (挑戦的研究 (萌芽), 23K17961) の助成を受けたものです。

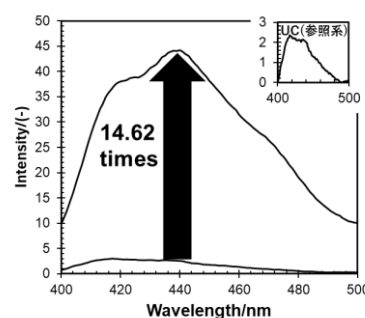


Fig. 1 Upconverted emission spectra ($\lambda = 635 \text{ nm}$)