色素増感太陽電池における表面科学

—光励起色素から半導体光電極への電子注入過程—

加藤隆二・古部昭広・荒川裕則

産業技術総合研究所 光反応制御研究センター ☎ 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5

(2003 年 12 月 25 日受理)

Photoinduced Electron Transfer Processes in Dye-sensitized Solar Cells

Ryuzi KATOH, Akihiro FURUBE and Hironori ARAKAWA

Photoreaction Control Research Center (PCRC), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Tsukuba Central 5

1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

(Received December 25, 2003)

Electron injection processes in dye-sensitized solar cells have been studied. Transient absorption spectra were measured in a wide wavelength range (400–3000 nm) to probe photoproducts, oxidized dyes and conducting electrons. We estimated the efficiency of electron injection as a function of free energy change (ΔG) and found that surface of nanocrystalline films is energetically heterogeneous. Using a femtosecond spectrometer, we observed that electron injection occurs through several pathways, i.e., direct injection into the conduction band and injection via exciplex-like intermediates.

1. はじめに

色素増感太陽電池は、新しい、低コストの太陽電池として注目され、急ピッチで研究開発が進んでいる¹⁾。これは光電気化学電池であり、酸化チタンなどの酸化半導体の表面に色素を吸着させた色素増感電極と白金対極を電解質溶液に浸した構造になっている。半導体それ自身は紫外領域に光吸収を持つため可視光には応答しないが、色素が可視光を吸収するので太陽光を効率よく捕集し、励起色素から半導体へ電子注入が起こり、起電力が発生する (Fig. 1)。このような過程で太陽光を効率よく電力に変換するデバイスとして動作する。

光電気化学の分野において、半導体表面に吸着した色素を光励起することで光電流が流れる現象は、色素増感電流として古くから知られていた。しかしながら太陽電池デバイスとしては効率が低いものであった²⁾。1993 年にスイス EPFL の Grätzel らのグループが後述するナノ微粒子半導体膜を電極 (Fig. 1) に用いたデバイスを提

案し、太陽光の電力への変換効率として約 10 % (結晶シリコン太陽電池では約 20 % 程度) の高い値を報告した³⁾。この報告を契機として、多くの研究グループが高効率太陽電池の開発にとり組むようになり、現在、実用化を目指した研究開発が進められている。

2. 色素増感電極の構造

色素増感反応による電子注入は半導体界面でのみ起こるので、太陽電池として高い光の捕集効率を得るためには大きな比表面積を持つ電極が必要となる。吸収係数の非常に大きな色素を用いたとしても、単一の結晶表面に単分子吸着しただけの電極では 99.5 % 以上の光が透過してしまう。色素増感太陽電池では、20 nm 程度の直径を有する半導体コロイドを有機物ペーストとともにガラス基板上に塗布し、焼結することで得られる多孔質半導体膜 (ナノ微粒子膜) を電極材料として用いている。これにより比表面積は非常に大きくなり、数 μm の厚さの電極に色素を単分子吸着させても可視光を完全に吸収する電極になる。十分に小さなナノ微粒子のみで作製する膜は可視光に対して透明であり、多孔質とは思えないが、

E-mail: r-katoh@aist.go.jp

Fig. 1. Primary reaction steps in dye-sensitized solar cells. Upon photoexcitation of sensitizer dyes, electrons are injected into the conduction band of nanocrystalline semiconductor films. Electrons flow into the external circuit and finally reduce oxidized dyes through electron-relay of redox mediator molecules. Nanocrystalline films are prepared from nanoparticles. Sensitizer dyes are adsorbed directly onto the surface.

色素を吸着させると濃く着色する。今のところ最も高い性能を示す材料は酸化チタンであり、その他、酸化亜鉛や酸化スズなども検討が進められている。

高い性能を実現するためには増感色素の設計も重要である。いままで数多くの色素分子が合成されてきたが、現在最も高い性能を示す色素は、前述の Grätzel らのグループの最初の報告で使われた N3 と呼ばれる Ru 錯体色素を基本としたものである (Fig. 2)。一方、有機色素は、資源的な制約のある Ru のような金属原子を含まない上、分子設計の自由度も大きいのでさらなる高性能化に期待がもたれている。我々は新規な有機色素の開発を行い、太陽電池の高効率化を目指している。例えば Fig. 2 に示す NKX-2311 は変換効率 6% と高い性能を示す⁴⁾。最近では NKX-2677 において 8% を実現し⁵⁾、有機色素の持つ高いポテンシャルを示すことができたと考えている。これらの分子設計においては、吸収波長、酸化電位などの電子的な性質が重要である⁶⁾。つまり、可視領域の光が多く含まれる太陽光を効率よく変換するためには、可視光領域に広い吸収スペクトルを持つ必要があり、その励起状態から電子を注入させるためには、励起状態の酸化電位 (つまり LUMO の準位) が半導体の伝導帯の底よりも高いエネルギー (ネガティブな) 位置になければならない。また、電子注入は励起分子と半導体の電子雲の重なりを通じて起こるので、効率良い電子注入のためには色素は半導体へ直接吸着している必要がある。そこで色素にカルボキシル基を付けることにより、色素分子は半導体表面へ単分子層で化学吸着することが

Fig. 2. Molecular structures of photosensitizing dyes (N3 and NKX-2311).

可能となる。化学吸着した色素は強く吸着し、物理吸着で多層吸着した色素は簡単に洗い流すことができる。

実際の色素吸着は、色素溶液に半導体電極を浸し、溶液中で色素の吸着を行う湿式プロセスで行う。ナノ微粒子半導体膜表面に色素を高密度で吸着させるため、しばしば色素が会合体を形成することがある。また、カルボキシル基は金属イオンと結合しやすいため、溶液中のイオンと結合し、塩として半導体表面に析出してしまいうこともある。例えば酸化亜鉛膜に N3 色素を吸着させる過程では、色素溶液に浸した酸化亜鉛電極から亜鉛イオンが溶出し、N3 色素と塩を形成し、表面に結晶粒として析出する⁷⁾。この微粒子は光を吸収するが、半導体表面から遠く離れているため電子注入が起こらず、電子注入効率が著しく低下してしまう。このように半導体表面での分子の吸着構造の制御も重要である。

3. 電子注入過程の追跡

3.1 測定原理

高効率化を達成するためには、新規な色素の合成や、半導体膜の作製が重要であるのは言うまでもないが、この太陽電池の動作機構を明らかにすることも重要である。我々の研究グループではデバイス開発¹⁾と並行してレーザー分光法を用いた機構解明の研究を進めている⁷⁻¹²⁾。色素増感太陽電池は様々な基礎過程が複雑に絡み合って動作しているデバイスである。その中で、第一段階のプロセスである電子注入過程について、主に過渡吸収分光法を用いて研究を進めている。

過渡吸収分光法とは、パルスレーザーによって瞬間的に電子注入を起こし、生成する色素カチオン（酸化体）や伝導電子に特有な光吸収スペクトルとその時間変化を測定するものである。これにより、電子注入のダイナミクスや、注入効率、その後の再結合速度などを評価することができる。過渡吸収分光法は光化学初期過程を研究する上で広く使われている手法であるが、色素増感太陽電池における電子注入過程の研究のためには、いくつかの特別な要求がある。色素カチオンは可視域（400–900 nm）、伝導電子は近赤外領域（>1000 nm）に特徴的な吸収スペクトルを持つため、広い測定波長域での測定を必要がある。また、励起光強度が高くなると、高密度に生成したカチオンと伝導電子間の相互作用により、再結合速度や電子注入効率が影響を受けてしまう。このような高密度励起効果を取り除くため、非常に弱い励起光強度で測定を行う必要があり、高い測定感度が要求される。我々はそのため装置の改良・開発を行ってきた^{9, 10)}。

3.2 注入効率絶対値

Fig. 3にNKX-2311色素を酸化亜鉛に吸着させた系（NKX-2311/ZnO）での励起後100 ns後の過渡吸収スペクトルを示す。1040 nmに吸収極大を持つバンドは色素の酸化体のものであり、1100 nmより長波長側で波長とともにだんだんと強くなっていく吸収は酸化亜鉛中の伝導電子によるものである。伝導電子の特徴的な吸収は、伝導帯の底にいる電子が、伝導帯の高い状態へ光遷移するバンド内遷移によるものである。伝導帯中の高いエネルギー状態は大きな運動量を持つため、運動量を持たない伝導帯の底の電子からは光学的に禁制遷移となる。実際にはフォノンなどとの結合により光学遷移がある程度許容され、遷移確率は長波長側で大きくなる。

次に電子注入効率の絶対値について考えてみる。電子注入効率は、生成するカチオンまたは伝導電子の吸収係数がわかっていれば、励起光強度と励起光の吸収効率を

Fig. 3. Transient absorption spectrum of NKX-2311/ZnO. The peak at the shorter wavelength range is due to the absorption of an oxidized dye. In the near-IR wavelength range, absorbance increases with increasing wavelength. The absorbance can be assigned to intraband transition of electrons in the conduction band.

補正することで、原理的には決定できる。しかしながら電子注入効率の絶対値の測定は難しく、ほとんど測定例がない。それは最も高い効率を示すN3色素においては、酸化体が不安定であり吸収係数の見積もりが困難であるためである。そこで我々は高い電池性能を示すクマリン系色素（NKX-2311）について検討を行った¹²⁾。NKX-2311溶液に電子受容体であるメチルビオローゲン（ MV^{2+} ）を共存させ、NKX-2311のみ532 nmの光で励起すると、その励起一重項状態から MV^{2+} へ電子移動が起こり、NKX-2311の酸化体とメチルビオローゲンの還元体（ MV^+ ）の吸収スペクトルが得られる。報告されている MV^+ の吸光係数と比較することでNKX-2311酸化体の吸光係数を $6000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ と見積もることができた。NKX-2311/ZnO系において過渡吸収測定を行い、電子注入効率を 0.8 ± 0.1 と見積もった¹²⁾。

3.3 電子注入効率の自由エネルギー変化（ ΔG ）依存性

電子注入効率を支配する重要なパラメータのひとつに反応の自由エネルギー変化（ ΔG ）がある。Fig. 1にあるように色素のLUMOレベルと伝導帯のエネルギーギャップが自由エネルギー変化（ ΔG ）となる。色素のLUMOレベルは、色素の基底状態での酸化電位と励起エネルギーの和として見積もることができる。また同様に、伝導帯の底のエネルギーレベルについても電気化学的に見積もることができるので、その差を ΔG とした。

酸化亜鉛のナノ微粒子膜に様々な色素を吸着させ、過渡吸収測定を行った。電子注入効率を比較するためには、上述のように色素カチオンの吸光係数を見積もればよ

い。しかし現実には大きな誤差が伴い、またカチオン状態が不安定で吸収係数の決定が不可能な場合もある。一方、伝導電子は共通の生成物であるため比較が容易である。測定の光学系配置を固定した実験を行い、伝導電子による吸光度を励起光強度と励起光の吸収効率で補正することで相対的な電子注入効率を得ることができる。NKX-2311 においてはすでに電子注入効率の絶対値を決定してあるので、それと比較することで、それぞれの色素についての電子注入効率の絶対値を得ることができる。Fig. 4 に電子注入効率と自由エネルギー変化 (ΔG) の関係を示す。図から明らかなように、注入効率は $-\Delta G$ が十分に大きくなときには電子注入効率はほぼ 1 であり、 $-\Delta G = 0.2$ eV 付近を境に、徐々に減少している。

励起色素から半導体への電子注入過程が、溶液系での分子間の電子移動反応と異なる点は、アクセプターが半導体であり、バルク伝導帯と表面準位が非常に密にほとんど連続的にエネルギーレベルを与えているところである。したがって、よく知られるいわゆる溶液中のマーカス型の電子移動反応では理解しにくい。つまり溶液中での分子間電子移動反応では、電子移動前と後との離散的なエネルギー準位が溶媒や分子の再配向や振動によってゆらぎ、エネルギー的に一致したときに電子移動が起こると考えている。しかし、半導体表面では連続したエネルギー準位が存在するため、溶媒や分子の再配向や振動によるアシストなしで電子移動反応が起こりえる。このアイデアをベースにしたモデルが坂田らによって提案されている¹³⁾。それによれば、電子注入速度の ΔG 依存

性は伝導帯の状態密度の形を反映することになる。つまり、伝導帯の底で 0 でありエネルギーの増加とともに徐々に大きくなることが予想される。

後述するように、色素分子からナノ微粒子半導体への電子注入は 10 ps 以内の超高速で起こることが見いだされている。これは増感色素の励起状態の寿命 (約 10 ns) よりも十分に速い速度であるので電子注入効率がほとんど 1 になることになる。つまり、坂田らのモデルによれば $-\Delta G$ 依存性は、 $-\Delta G = 0$ eV で注入効率が急激に立ち上がり、 $-\Delta G$ が正のときはいつでも効率が 1 になり (Fig. 4 点線)、観測された緩やかな変化を説明できない。

我々はこの $-\Delta G$ に対する緩やかな増加を説明するために、ナノ微粒子表面でのエネルギー分布を考慮した電子注入モデルを構築した⁹⁾。ナノ微粒子表面は構造に由来する不均一が多くあるために表面の反応サイトごとに実効的な $-\Delta G$ が異なっていると考えたのである。さらに増感色素の振動による再配向エネルギーを考慮して測定結果と比較したのが Fig. 4 の破線である。これは増感色素の再配向エネルギーを $\lambda_v = 0.1$ eV、サイトの分布をガウス分布で近似してその幅を $\sigma_{\text{site}} = 0.2$ eV としたものである。このように実験結果をうまく説明できる。このモデルでは $-\Delta G$ が 0 eV のところでは、半分の数の励起色素が電子注入を行い、残りの半分は電子注入に寄与していないことになる。つまり、電子注入効率を高い効率で起こすためには、すべての色素において $-\Delta G$ が正になっていなければならないので、平均の $-\Delta G$ としては 0.2 eV 程度必要になる。実際、N3 色素と NKX-2311 はこの条件を満たしていることがわかる。

上述のモデルでは、ナノ微粒子特有の結晶表面のエネルギー的不均一を考慮した。この不均一の起源は明らかではないが、おそらくナノ微粒子膜の表面では、様々な結晶面が存在し、それぞれの結晶面は異なるフェルミエネルギーを持つため、色素の吸着面によって電子注入反応の自由エネルギーが異なっているものと考えている。実際に酸化チタンの単結晶における電気化学測定において、伝導帯のエネルギー位置が結晶面によって異なることが示されている。このように考えてみると、面を指定した単結晶では、このような不均一が観測されないはずである。酸化亜鉛や酸化チタンの単結晶表面では、このような測定は行われていないが、写真で使われている臭化銀では、面を指定した単結晶微粒子が作製されており、この系での電子注入効率の $-\Delta G$ 依存性が測定されている¹⁴⁾。それによれば、電子注入効率は $-\Delta G$ の減少に伴って急激に減少する傾向にあり、Fig. 4 に示した依存性よりも明らかに急激な減少を示している。つまり我々が観測した $-\Delta G$ 依存性はナノ微粒子の表面状態に

Fig. 4. Efficiency of electron injection as a function of free energy change (ΔG). This dependence is analyzed by using the simple model (dotted line) and by the model including site heterogeneity (dashed line).

由来するものであると考えてよさそうである。

ここで得られた自由エネルギー変化に対する依存性は、実際のデバイス設計においても重要である。電子注入過程において、色素の LUMO レベルから半導体へ電子注入された電子は、伝導帯の底まで緩和する。つまり、LUMO レベルと半導体の底のエネルギー差は熱エネルギーとしてロスされてしまうことになり、太陽電池としての性能を高めるためにはこのエネルギー差をできるだけ小さくする必要がある。この目的のため、多くの色素が設計・検討されてきたが、伝導帯の底から 0.2 eV 程度余裕を持たせたエネルギーレベルにしないと高い効率は得られないことが経験的にわかってきた¹⁵⁾。これは $-\Delta G$ の分布によってよく理解することができる。つまり、個々の色素の $-\Delta G$ が正になる条件は、平均の $-\Delta G$ が 0.2 eV 程度でなければならないということである。

3.4 注入ダイナミクス

励起色素から半導体への電子注入効率は、平均の $-\Delta G$ が 0.2 eV 以上であれば非常に高く、ほとんど 1 であることを上で述べた。次に電子注入の速度と反応過程について、フェムト秒の過渡吸収分光で調べた結果を紹介し^{10, 16)}、超高速の電子注入過程について考察する。フェムト秒過渡吸収分光は高速の化学反応や励起エネルギー緩和過程を直接的に観測する有効な手段であるが、実験のやりやすさなどから可視光領域の光吸収を測定することが一般的である。しかし、色素分子の基底状態の吸収バンドは可視域に広がっているため、過渡吸収スペクトルを測定すると基底状態吸収のブリーチが重なりダイナミクスの解析が困難になる。実際に、電子注入反応は一成指数関数的に起こることはほとんどなく正確な反応過程の理解には広い波長領域を観測することが必要になる。赤外光領域では種々の半導体で伝導電子の吸収(伝導帯のバンド内遷移)が観測されるが、この吸収は色素分子の種類に関係なく観測されるので、電荷分離過程を追跡するのに非常に有効となる。近赤外光領域は、分子間の相互作用を反映した電荷移動遷移や電荷共鳴遷移が現れるので、電子移動反応の機構を探る上では強力な波長領域になる。我々は、増幅チタンサファイアレーザーの波長(800 nm)を OPA (optical parametric amplifier) システムを用いて可視から赤外(400 nm~10 μ m)まで変換し、これをプローブ光とし広範囲な過渡吸収スペクトルを測定する分光システムを開発した。

Fig. 5 に太陽電池デバイスとして高い効率を有する、NKX-2311/TiO₂ の電子注入速度を調べた結果を示す。試料はガラス基板上に焼成した厚さ約 5 μ m の酸化チタンナノ微粒子膜に NKX-2311 を吸着させたもので、室温空气中で測定している。励起光の波長は 540 nm でパル

Fig. 5. Transient absorption temporal profiles of NKX-2311/TiO₂ and NKX-2311/ZnO films. The observed signals are attributed to the generation of conducting electrons.

ス幅は約 50 fs である。波長 5 μ m のフェムト秒赤外光で伝導電子の吸収を測定すると、約 500 fs 以内の非常に速い立ち上がりが見測され、超高速の電子注入反応が起こっていることがわかる。実際には反応速度に不均一性があり、可視光領域で色素の励起状態を観測するとピコ秒オーダーの遅い電子注入過程も一部存在することがわかってきたが、ほとんどの励起色素はフェムト秒オーダーの電子注入反応に寄与している。このような高速電子移動は、半導体表面に化学吸着している色素と半導体との電子的な相互作用が大きいことを示唆するが、その詳細、つまり相互作用している半導体電子状態や、その大きさについてはよくわかっていない。

我々は、励起色素は非局在化した伝導帯準位と直接相互作用するのか？それともまずは表面の局在準位と相互作用するのか？という疑問を持ち、伝導帯の状態密度が酸化チタンよりも二桁小さい酸化亜鉛ナノ微粒子膜を用いて同様の測定を行った。酸化チタンと酸化亜鉛は伝導帯の底のエネルギーレベルはほぼ等しいので反応の自由エネルギー変化は同じである。測定の結果、Fig. 5 に示すように、伝導電子の吸収の立ち上がりは、酸化チタンと比べかなり遅いことがわかった。可視・近赤外波長のダイナミクスとあわせて多成分指数関数で解析すると、500 fs, 1 ps, 10 ps の 3 つの時定数が得られた。500 fs の反応は単純に励起色素が酸化色素と伝導電子に分離する過程である(直接過程: スキーム 1)。この直接的な電荷分離過程が全電荷分離収量に占める割合は約 43 %であった。

比較的遅い 1 ps, 10 ps の電荷分離過程では中間状態が観測された。この中間状態は、溶液中の色素と比べて長波長に発光を示すこと、そして近赤外領域に吸収バンドを示すことから、我々はこれをエキシプレックスと帰属した。エキシプレックスとは励起状態分子と基底状態分子が電荷移動(CT)相互作用により形成する錯体であ

り、その吸収スペクトルは分子が本来持っている局在励起状態のものと電荷移動吸収の和で近似的に表すことができる。電荷分離度が0に近いとき（中性的エキシプレックス）は励起分子の吸収スペクトルと電荷移動吸収を示し、ほぼ完全に電荷分離している場合（イオンのエキシプレックス）はイオンの吸収スペクトルと電荷移動吸収を示す。また、エキシプレックスの発光は励起状態エネルギーの安定化により、もとの分子のものより長波長に現れる。NKX-2311/ZnOで観測された過渡種は1 psで減衰するものに関しては中性的エキシプレックスの特徴を示し、10 psのものはイオンのエキシプレックスであった。Fig. 5に示したように、それぞれの減衰に対応し、伝導電子が生成している。これは、エキシプレックスの電荷分離過程によるものであり、酸化亜鉛上の励起色素は、表面の局在準位(A)と相互作用し、エキシプレックスを形成したと考えている。エキシプレックス形成は非常に速く100 fs以内であった。光励起から電荷分離までの反応過程は、

（間接過程：スキーム2）

として表される。このように、2つの反応経路が存在することは、色素分子が吸着している結晶面や、分子近傍の欠陥種の違いが反映されていると考えている。

Fig. 6に示す、イオンのエキシプレックスの電荷移動吸収バンドの位置、強度、幅、およびイオン間距離から電荷移動相互作用エネルギー(V)をMulliken-Hushの理論を用いて見積もると、 $V=0.3$ eVとなった。このような比較的大きな相互作用は色素が半導体に密着しているためと考えられ、100 fs以内でエキシプレックスが生成することをよく説明する。エキシプレックスの緩和過程については、一般に再結合と電荷分離の過程がある。

Fig. 6. Transient absorption spectrum of NKX-2311/ZnO films at 2 ps and at 100 ps. The dotted line represents charge transfer absorption band at 2 ps.

本測定では、再結合過程は500 psの時間まで観測されず、エキシプレックスに束縛された電子はクーロン引力に打ち勝って高収率で分離している（収率は0.8）。酸化亜鉛はn型半導体であるので、微粒子表面にバンドの曲がりが存在し、電位勾配が電荷分離過程を促進しているのではないかと推測している。

酸化チタンと酸化亜鉛表面における、光誘起電子注入反応ダイナミクスの違いを比べることによって、励起色素はバルクの伝導帯だけではなく、表面の局在準位とも相互作用していることがわかった。表面準位の具体的な同定は今後の課題であるが、反応速度や反応経路に不均一性があっても、励起状態の寿命と比べ十分短い時間で電荷分離が達成されることは、色素増感太陽電池デバイスの開発の観点からは非常に心強いといえる。しかし、ここでの結果は色素の吸収ピーク付近を励起した場合のみであり、実際のデバイス開発で重要となる長波長領域での研究はこれからである。色素によっては電解質溶液中の添加イオンや隣接色素との相互作用によって吸収波長が広がっている現象もみられ¹⁷⁾、このような電子的な相互作用が電子注入反応に与える影響について現在研究を進めている。

4. ま と め

色素増感太陽電池における電子注入過程について我々の最近の研究を紹介した。ナノ微粒子半導体では表面のエネルギー的不均一が重要であり、それによって、電子注入効率の自由エネルギー変化に対するゆるやかな依存性や、表面準位と結合した中間体を經由する電子注入ダイナミクスなど、この系に特徴的な性質を理解することができる。この分野の研究は色素増感太陽電池の高効率化に重要であるだけでなく、界面における電子移動反応という基本的な物理化学の問題でもあり、また、光触媒、有機薄膜太陽電池などと共通の基礎工学の問題としても重要であり、今後の研究の発展が期待される。

文 献

- 1) 荒川裕則企画監修：“色素増感太陽電池の最新技術”エレクトロニクス材料・技術シリーズ(シーエムシー, 2001).
- 2) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura and T. Ahamiya: *Nature* **261**, 402 (1976).
- 3) M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel: *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993).
- 4) K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga and H. Arakawa: *Chem. Commun.* 569 (2001).
- 5) K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A.

- Shinpo, S. Suga, K. Sayama and H. Arakawa: *New J. Chem.* **27**, 783 (2003).
- 6) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara and H. Arakawa: *J. Phys. Chem. B.* **107**, 597 (2003).
- 7) H. Horiuchi, R. Katoh, K. Hara, M. Yanagida, S. Murata, H. Arakawa and M. Tachiya: *J. Phys. Chem. B.* **107**, 2570 (2003).
- 8) K. Hara, H. Horiuchi, R. Katoh, L.P. Singh, H. Sugihara, K. Sayama, S. Murata, M. Tachiya and H. Arakawa: *J. Phys. Chem. B.* **106**, 374 (2002).
- 9) R. Katoh, A. Furube, K. Hara, S. Murata, H. Sugihara, H. Arakawa and M. Tachiya: *J. Phys. Chem. B.* **106**, 12957 (2002).
- 10) A. Furube, R. Katoh, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa and M. Tachiya: *J. Phys. Chem. B.* **107**, 4162 (2003).
- 11) 加藤隆二, 古部昭広: *光化学* **34**, 96 (2003).
- 12) T. Yoshihara, R. Katoh, A. Furube, M. Murai, Y. Tamaki, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa and M. Tachiya: *J. Phys. Chem. B.* **108**, 2643 (2004).
- 13) T. Sakata, K. Hashimoto and M. Hiramoto: *J. Phys. Chem.* **94**, 3040 (1990).
- 14) T. Tani, T. Suzumoto and K. Ohzeki: *J. Phys. Chem.* **94**, 1298 (1990).
- 15) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara and H. Arakawa: *J. Phys. Chem.* **107**, 597 (2003).
- 16) A. Furube, R. Katoh, T. Yoshihara, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa and M. Tachiya: *Femtochemistry VI conference proceedings*, in press.
- 17) K. Sayama, S. Tsukagoshi, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpo, Y. Abe, S. Suga and H. Arakawa: *J. Phys. Chem. B.* **106**, 1363 (2002).