特 集 論 文 要 旨

総合論文

ポルフィリン・フラーレン系を用いた 人工光合成

今 堀 博

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻・さきがけ研究 21 (〒615-8510 京都市西京区京都大学桂)

光合成を模倣したナノサイズの光電変換デバイスの構築は、分子デバイスを開発していく上で重要な知見を与えるであろう。著者らはポルフィリンとフラーレンを用いると、光合成のように電荷分離状態を効率よく生成し、一方で逆電子移動による失活を抑制できることを見出した。その原理を適用して、ポルフィリン・フラーレン連結系で秒レベルの超長寿命電荷分離状態の生成に成功した。さらに光合成のような超分子複合体を人工的に構築するにあたり、自己組織化単分子膜が有効であることを実証してきた。特に電極上で自己組織化単分子膜を用いて、人工アンテナ分子と電荷分離分子を共役させ、高い光電変換効率を達成した。今後、ナノ構造を制御することで、実用的なレベルの人工光合成を達成することが期待できる。

(連絡者：今堀 博) Vol.4, No.1, 19 (2004)

ポルフィリン・フラーレン系を用いた人工光合成

Porphyrin and Fullerene-Based Artificial Photosynthesis

今堀 博

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻・さがけ研究 21
〒615-8510
京都市西京区京都大学桂

Hiroshi IMAHORI
Department of Molecular Engineering, Graduate
School of Engineering, Kyoto University, PRESTO,
Japan Science and Technology Agency (JST)
Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, JAPAN

Abstract: We have proposed and demonstrated that a combination of porphyrins with fullerenes is an ideal system in artificial photosynthesis, because of the small reorganization energies of electron transfer, which allow us to realize photosynthetic electron transfer without a special environment such as protein matrix. A variety of porphyrin-fullerene linked systems have been prepared to reveal a long-lived charge-separated state (up to seconds) with an extremely high quantum yield (up to 99%), as attained in photosynthesis. Vectorial organization of such porphyrin-fullerene linked systems on gold and ITO electrodes have been achieved to convert light energy into chemical and electrical energies in a macroscopic quantity. In particular, mixed self-assembled monolayers of light-harvesting and charge separation molecules on the gold electrode have established a cascade of photoinduced energy transfer and multistep electron transfer, resulting in the production of photocurrent output with the highest quantum yield ever reported for photocurrent generation at monolayer-modified metal electrodes using donor-acceptor linked molecules. Porphyrin alkanethiolate monolayer-protected gold nanoclusters have been synthesized successfully to improve the light-harvesting properties.

Key words: Porphyrins, Fullerenes, Electron Transfer, Self-Assembled Monolayers

1 はじめに

近年、生体機能を模倣した分子デバイスが盛んに提唱され、研究が進んでいる。その中でも、複雑な超分子構造を持つ光合成は太陽エネルギーの有効利用の観点から広く注目を集めている。光合成は後述するように光によって開始される分子、分子集合体レベルでのエネルギー移動・電子移動過程から成り立つため、自然界におけるナノサイエンス、ナノテクノロジーの典型と考えることができる。すなわち、光合成で用いられるクロロフィルなどの色素分子のサイズは10 Å程度、一連の色素分子を含んだタンパク質複合体（集光系複合体や反応中心複合体）にしても10⁶ Å立方程度の大きさである。従って、光合成を模倣したナノサイズの光電変換素子の構築は、分子デバイスを開発していく上で重要な知見を与えるであろう。著者らはポルフィリンとフラーレンを用いると、光合成のように電荷分離状態を効率よく生成

し、一方で逆電子移動による失活を防げることを見出した。また光合成のような超分子複合体を人工的に構築するにあたり、高次の分子集合体を形成できる手法の確立が急務である。著者らは自己組織化単分子膜（SAMs: Self-Assembled Monolayers）がそのための手法として有効であることを実証してきた。本解説では著者らが行ってきたポルフィリン・フラーレン系を用いた人工光合成の構築およびその展望について紹介したい¹⁻⁴⁾。

2 分子連結系における光励起電子移動

フラーレンはベンゾキノン程度の電子受容性を示す良好なアクセプターであるが、光合成では用いられていない人工分子である。著者らはフラーレンが3次元球状構造を有するために従来の2次元アクセプターと全く異なる電子移動特性を示すのではないかと仮説をたてた。そしてその検証のために、代表的な電子ドナーであるポルフィリンとC₆₀およびポルフィリンと2次元平面性アクセプター（キノンやイミド化合物）を共有結合で連結し、その光電荷分離速度と逆電子移動速度を比較し

連絡者：今堀 博
E-mail: imahori@scl.kyoto-u.ac.jp

た¹⁻⁶⁾。その結果、 C_{60} がキノンやイミド化合物に比べて光電荷分離速度を加速し、逆電子移動速度を減速することを見出した。この結果から著者らはフラーレンの電子移動の再配列エネルギー (λ) が小さいことを提唱した。まずこの現象は定性的には次のように説明できる。再配列エネルギーは電子移動に伴う溶媒などの近傍の分子との相互作用の変化および化学結合の変化のエネルギーであり、溶媒の再配列エネルギー (λ_s) と化学結合の変化の再配列エネルギー (λ_v) の和で表される。前者に関しては、 C_{60} は電子を3次元球面上に非局在化できるために電子移動前後の周囲の環境変化 (溶媒の配向・分極) を最小限にでき、従って λ_s は小さくなる。後者に関しては、フラーレンの堅固な構造のために、電子移動前後の構造変化は小さく、従って λ_v は小さくできる。結局、全体としてフラーレンの再配列エネルギーは小さくなると予想できる。そのため C_{60} を用いた電子移動系では従来の電子移動系に比較して同じ自由エネルギー変化 ($-\Delta G$) であるにも関わらず、光電荷分離が加速され、逆電子移動が遅くなる (Fig. 1)。生体系ではドナー、アクセプターを取り囲むタンパク質の場の環境が主に再配向エネルギーを制御することで、電子移動過程を最適化している。すなわち、光合成では前向き電子移動過程をマーカス曲線のトップ領域に、逆電子移動過程を逆転領域に位置するように再配列エネルギーを小さくすることで、電子移動過程を最適化している。しかもこの条件下では電子移動過程のエネルギー損失も、再配列エネルギー

Fig. 1 Illustration of Marcus Parabolic Curves for Dependence of Logarithmic Electron Transfer Rate Constant ($\log(k_{et})$) versus Free Energy Change ($-\Delta G$). Note that ΔG_{CS} and ΔG_{CR} are free energy changes for forward and back electron transfer processes, k_{CS} and k_{CR} are forward and back electron transfer rate constants, and λ_{C60} and λ_{NIm} are reorganization energies of electron transfer involving C_{60} and NIm.

ギーが小さいために最小となり、都合がよい。一方、ポルフィリンは電荷を非局在化できるような π 共役系化合物であるために、再配列エネルギーは小さいことが知られている。従って、ポルフィリンをドナー、フラーレンをアクセプターとして用いる電子移動系を構築することで、タンパク質のような特殊な環境を用いなくても人工的に小さな再配向エネルギーを実現することが可能となる。

実際に類似のスペーサー部分を持つポルフィリン・ C_{60} 連結分子とポルフィリン・ナフトレンジイミド連結分子の電子移動パラメーターを実験的に決定できた。両者の電子的相互作用因子 (V) は同程度であるが、前者の再配列エネルギーは後者の再配列エネルギーよりも小さいことがわかった⁶⁾。また、マーカス理論によると再配列エネルギーはドナー、アクセプターの半径の増大、距離の減少、溶媒の極性の減少により小さくなる。そこでポルフィリン・ C_{60} が近接した連結分子 (最近接距離: $R_{ee} = 3.2 \text{ \AA}$) を合成し、その電子移動特性を非極性溶媒 (ベンゼン) で評価した。この場合、電荷移動発光が観測され、その発光をマーカス理論に基づいて解析することで、電子移動パラメーターを決定することができる^{7,8)}。その再配列エネルギーは $0.1 \sim 0.2 \text{ eV}$ と今までに報告されたドナー・アクセプター連結系の中で最も小さい値となった。しかもこの値は光合成初期過程の最も小さな再配列エネルギーに匹敵するものである。以上の結果から、人工光合成の実現においてポルフィリンとフラーレンの組み合わせが有望であることがわかっていただけたらう。

Fig. 2 Porphyrin-Fullerene Linked Dyad, Triad, and Tetrad.

電子移動速度はまたドナーとアクセプターを適切な共有結合で連結することで容易に制御できる。この指針に従ってさまざまなポルフィリン・フラーレン連結分子 (Fig. 2) を合成し、その光物性を溶液中および凍結溶媒中で検討した⁶⁻²¹⁾。たとえば、亜鉛ポルフィリン- C_{60} ($ZnP-C_{60}$)¹²⁻¹⁵⁾ を連結した分子系 (ダイアッド) では極性溶媒中において、ポルフィリンまたはフラーレンを光励起すると電子移動が起こり、亜鉛ポルフィリンラジカルカチオン、 C_{60} ラジカルアニオンが生成する ($R_{ee} = 11.9 \text{ \AA}$)。マーカス理論に基づく解析により、前者の過程はマーカス曲線のトップ領域、後者の過程はマーカス曲線の正常領域で起こる。一方、基底状態への逆電子移動過程はマーカス曲線の逆転領域に深く入っているために非常に遅くなる。ベンゾニトリル中で電荷分離効率は99%であり、寿命は $0.78 \mu\text{s}$ となった。フェロセン-亜鉛ポルフィリン- C_{60} ($Fc-ZnP-C_{60}$)^{14, 15)} を連結した分子系 (トライアッド) では極性溶媒中において光励起によりポルフィリンまたはフラーレンの励起状態から1段階目の電子移動が起こり、亜鉛ポルフィリンラジカルカチオン、 C_{60} ラジカルアニオンが生成する。さらにフェロセンから亜鉛ポルフィリンラジカルカチオンへの2段階目の電子移動によって最終的にフェロセニウムイオン、 C_{60} ラジカルアニオンが分子内で生じる ($R_{ee} = 30.3 \text{ \AA}$)。ベンゾニトリル中で電荷分離効率は99%と高い値でありながら、電荷分離寿命はダイアッドよりも1桁長い $7.5 \mu\text{s}$ となった。そこでさらなる長寿命電荷分離状態の生成を目指して、フェロセン-亜鉛ポルフィリン-フリーベースポルフィリン- C_{60} ($Fc-ZnP-H_2P-C_{60}$)¹⁶⁾ を連結した4分子系 (テトラッド) を合成した。このテトラッドでは亜鉛ポルフィリンの光励起により開始されるエネルギー移動・多段階電子移動により最終的にフェロセニウムイオン、 C_{60} ラジカルアニオンイオン対が分子内で生成するように分子設計されている ($R_{ee} = 48.9 \text{ \AA}$)。しかしながら、この場合分子内逆電子移動が非常に遅くなるために溶液中では分子間電子移動が優先することがわかった。そこで分子の拡散を抑制するために凍結ベンゾニトリル中で光照射により生成したラジカルイオン対の減衰を電子スピン共鳴 (ESR) 法で観測した。その結果、193K で0.38秒という超長寿命の電荷分離状態の生成を確認することができた。この寿命は連結系で報告された電荷分離寿命として最も長いものであり、光合成反応中心のスペシャルペアーダイマーラジカルカチオン ($SP^{\bullet+}$)、キノンラジカルアニオン ($QB^{\bullet-}$) 対の寿命に匹敵する。残念ながら、テトラッドの電荷分離効率は24%と満足のいくものではない。しかしながら、分子配列系を最適化することで電荷分離効率を高い値に保った

まま、長寿命電荷分離を実現することも可能であろう。

3 電極上のポルフィリン・フラーレン単分子膜を用いた光電変換

ポルフィリン・フラーレン連結系では電子移動パラメーターを分子設計により制御することで、高効率・長寿命の電荷分離状態を生成することができる。しかしながら、この電荷分離状態のエネルギーを外部に効率よく取り出すことは容易ではない。たとえば、上記のダイアッド分子をランダムに電極上に組織化しても、効率よくエネルギーを取り出すことができないことがわかっている。そこで、マクロな量である電流や化学エネルギーとして外部に取り出すためにはそれらの分子を集合化、たとえば電極上に方向性を持たせて配列させる必要がでてくる。そこで著者らは最近注目を集めているSAM法を用いて、ポルフィリン、フラーレン、およびそれらの連結分子を金電極またはITO電極上に共有結合 (S-Au または Si-O 結合) で修飾することを行った²²⁻²⁹⁾。

ポルフィリン自己組織化単分子膜の光電変換特性のスペーサー依存性の詳細な検討により、光電変換機能の向上には光電荷分離分子と電極間の距離および各電子移動過程を最適化する必要があることがわかった²²⁾。一方、著者らはフラーレンがその小さな再配列エネルギーのために高効率な電子伝達系構築のための電子アクセプターとして非常に有用であることを既に述べた¹⁻²¹⁾。そこで電荷分離効率および寿命の点で高性能を示すフェロセン (Fc)-ポルフィリン (P)- C_{60} 連結分子の末端に長鎖のアルカンチオールを導入することで、金電極上に人工反応中心を構築することを試みた (Fig. 3)²³⁾。この分子で表

Fig. 3 Energy Diagram for Photoinduced Electron Transfer at Gold Electrodes Modified with Self-Assembled Monolayers of Ferrocene-Porphyrin-Fullerene Triad.

面を修飾した金電極の光電変換特性を検討したところ、光電流発生量の量子収率（吸収された光子数に対する流れた電子数の割合）（ -0.2 V vs Ag/AgCl, 30 mM MV^{2+} , 酸素飽和条件下）は 20 ~ 25% に達し、今までに報告された人工膜および金属電極上単分子膜における光合成電子移動系としては最高値となった^{23,30)}。その光電流発生機構は以下のように考えられる。光励起により生成したポルフィリン励起 1 重項からまず C_{60} に電子が移動し、さらにフェロセン (Fc) からポルフィリンラジカルカチオン (P^+) へ電荷がシフトすることでフェリセニウムイオン (Fc^+)・ C_{60} ラジカルアニオン ($C_{60}^{\cdot-}$) の電荷分離状態が膜内で生成する。次に $C_{60}^{\cdot-}$ から電子キャリアである酸素および MV^{2+} に分子間電子移動が起こる。一方金電極から Fc^+ に電子が供給され、初期状態を回復する。その結果、金電極から対極に単分子膜と電解質溶液を横切って電子は方向性を持って流れることになる。一方、ポルフィリンの励起 1 重項状態は金電極により強く消光されることが明らかになっている²²⁾。しかしながら、 C_{60} は小さな再配向エネルギーを持つために前向き電子移動を加速し、逆電子移動を阻害する。従って、 C_{60} の関与した前向き電子移動過程は金電極による失活過程や基底状態への逆電子移動過程に十分競争することができ、そのため金属電極上でありながら高い量子収率を達成することができたと考えられる。

光合成ではアンテナ系とよばれる光収穫系と電荷分離を行う反応中心がうまく連動することで光エネルギーを化学エネルギーへと変換している。そこで上記の人工反応中心分子を人工アンテナ分子と電極上で共役させることを試みた。まず、500 nm 付近の光を比較的効率よく吸収するボロン色素 (B) のアルカンチオール (人工アンテナ分子) を合成し、ポルフィリンアルカンチオールとの混合単分子膜を金電極上に作製した²⁴⁾。この混合膜系ではボロン色素の発光がポルフィリンの吸収とよい重なりを示すため、ボロン色素の光励起によりボロン色素の励起 1 重項からポルフィリンへのエネルギー移動が期待できる。実際に混合膜中ではボロン色素、ポルフィリンいずれを励起してもポルフィリン部位からの発光のみが観測された。さらに励起スペクトルと吸収スペクトルがよい一致を示すことから混合膜中でボロン色素の励起 1 重項からポルフィリンへ高効率のエネルギー移動が起こっていることがわかった。

そこでポルフィリンアルカンチオールをほぼ同じ吸収特性を示すフェロセン-ポルフィリン- C_{60} (人工反応中心分子) に置き換え、その混合膜の光電変換特性を評価した (Fig. 4)²⁴⁾。この場合、光電荷分離分子 (フェロセン-ポルフィリン- C_{60}) は一旦エネルギーを受け取ると

Fig. 4 Energy Diagram for Photoinduced Energy and Electron Transfer at Gold Electrodes Modified with Mixed Self-Assembled Monolayers of Boron Dipyrin and Ferrocene-Porphyrin-Fullerene Triad.

効率よく光電流を発生するために、エネルギー移動と電子移動が共役していることがわかる。実際、ボロン色素のみの系 (-0.2 V vs Ag/AgCl, 30 mM MV^{2+} , 酸素飽和条件下) (量子収率: 1.6% (510 nm)) では光電流の発生効率は低い、混合系においては最高約 30 倍の光電流発生効率の向上 (量子収率: 50% (510 nm); 混合比 B:Fc-P- C_{60} = 37:63) が観測された。本混合 SAM 系は光合成のアンテナ系と電荷分離系を金属電極上で初めて人工的に共役させた例であり、金属電極上の単分子膜を用いた系として前述の量子収率の最高値を上回る性能を示すことがわかった。

残念ながら以上の系は、i) 単分子膜であるために光の吸収効率が低く、その結果として IPCE 値 (Incident Photon to Current Efficiency: 入射した光子数に対する流れた電子数の割合) も低いこと、ii) 金属電極による色素の励起状態の失活が効率よく起こること、の 2 点が問題となる。しかしボロン色素の代わりとなる光収穫機能の高い分子集合系を開発できれば、光エネルギー変換効率のさらなる向上が可能である。たとえば、金属コロイドはその量子効果のためにコロイド上の有機色素の励起状態の失活を抑制し、しかも大きな曲率のために小さな空間により多くの色素を充填できると期待される。そこで著者らは金ナノコロイド上にポルフィリンアルカンチオールの SAM を形成することでポルフィリン修飾

Fig. 5 Porphyrin-Modified Gold Nano Clusters.

金ナノコロイド（分子量約 12 万）を初めて合成した (Fig. 5)。その詳細な物性測定の結果、3 次元 SAM 系であるポルフィリン金コロイドが平坦な金電極上の 2 次元ポルフィリン SAM 系に比べて金属表面による励起状態の失活を抑制し、しかも光吸収能の増強効果を示すことを見出した³¹⁾。一方、金電極に比べて、エネルギー移動消光が抑制できる ITO 電極上でも同様にポルフィリンやポルフィリン・フラーレン単分子膜を構築し、光電変換特性を発現できることがわかってきた²⁷⁻²⁹⁾。今後 ITO 電極などの半導体電極上への金コロイドの 3 次元的組織化およびポルフィリン・フラーレン系との共役により、光吸収の大幅な増強、および光エネルギー変換効率の向上が期待される。

5 今後の展望

以上、演者らが提案してきたポルフィリン・フラーレンを用いた人工光合成系を概観した。これらの人工光合成系は現在のところエネルギー変換効率の点で満足いく性能を示すに至っていない。しかし、電極上に分子配列集合系からなる有機太陽電池を構築するための基礎的な知見を与えてくれる。実際にバルクヘテロ接合型の有機太陽電池では光電変換機能の向上には生成した電荷分離状態の再結合を阻害するようなナノメートルサイズの電子、ホール輸送経路の構築が必要であることが提唱されている³²⁻³⁵⁾。今後、分子レベルでの精密な設計・構築に基づいて各過程の最適化が実現できれば、無機系太陽電池に匹敵する性能を有し、安価・フレキシブルで軽量・ユビキタス電源などの長所を有した有機太陽電池を供給することも夢ではないだろう。そのためには有機合成化学を駆使した分子設計および構造と機能の面からの精密な物理化学的解析が鍵を握ることになると予想される。

文 献

- 1) H. Imahori & Y. Sakata, *Adv. Mater.*, **9**, 537 (1997).
- 2) H. Imahori & Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445

- (1999).
- 3) H. Imahori & S. Fukuzumi, *Adv. Mater.*, **13**, 1197 (2001).
- 4) H. Imahori, Y. Mori & Y. Matano, *J. Photochem. Photobiol. C*, **4**, 51 (2003).
- 5) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Aoki, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa & Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 545 (1996).
- 6) H. Imahori, H. Yamada, D.M. Guldi, Y. Endo, A. Shimomura, S. Kundu, K. Yamada, T. Okada, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2344 (2002).
- 7) H. Imahori, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, K. Tamaki, H. Lemmetyinen, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1750 (2001).
- 8) V. Vehmanen, N.V. Tkachenko, H. Imahori, S. Fukuzumi & H. Lemmetyinen, *Spectrochim. Acta A*, **57**, 2229 (2001).
- 9) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada & Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1995**, 265 (1995).
- 10) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa & Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11771 (1996).
- 11) H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada & Y. Sakata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 2626 (1997).
- 12) C. Luo, D.M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki & Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6535 (2000).
- 13) H. Imahori, M.E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 325 (2001).
- 14) H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2607 (2001).
- 15) S. Fukuzumi, H. Imahori, H. Yamada, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, & D.M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2571 (2001).
- 16) H. Imahori, D.M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6617 (2001).
- 17) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, H. Imahori, J. Shao, Z. Ou, G. Zheng, Y. Chen, R.K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito & K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10676 (2001).
- 18) S. Fukuzumi, H. Imahori, K. Okamoto, H. Yamada, M. Fujitsuka, O. Ito & D.M. Guldi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1903 (2002).

- 19) H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, T. Hasobe, O. Ito, A. Shimomura, S. Kundu, T. Okada, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2803 (2002).
- 20) H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, O. Ito, Y. Sekiguchi, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5165 (2002).
- 21) T. J. Kesti, N.V. Tkachenko, V. Vehmanen, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi & H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8067 (2002).
- 22) H. Imahori, H. Norieda, Y. Nishimura, I. Yamazaki, K. Higuchi, N. Kato, T. Motohiro, H. Yamada, K. Tamaki, M. Arimura & Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1253 (2000).
- 23) H. Imahori, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki & Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2099 (2000).
- 24) H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 100 (2001).
- 25) H. Imahori, T. Hasobe, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki & S. Fukuzumi, *Langmuir*, **17**, 4925 (2001).
- 26) D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi & Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 532 (2002).
- 27) H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki & S. Fukuzumi, *Adv. Mater.*, **14**, 892 (2002).
- 28) T. Hasobe, H. Imahori, H. Yamada, K. Ohkubo & S. Fukuzumi, *Nano Lett.*, **3**, 409 (2003).
- 29) H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T.K. Ahn, S.K. Kim, D. Kim & S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9129 (2003).
- 30) K. Uosaki, T. Kondo, X.-Q. Zhang & M. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8367 (1997).
- 31) H. Imahori, M. Arimura, T. Hanada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata & S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 335 (2001).
- 32) G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl & A.J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- 33) J.J. M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti & A.B. Holmes, *Nature*, **376**, 498 (1995).
- 34) C.J. Brabec, N.S. Sariciftci & J.C. Hummelen, *Adv. Func. Mater.*, **11**, 15 (2001).
- 35) S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz & J.C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841 (2001).