

電気化学発光の解析のポイント

石松亮一*

九州大学大学院工学研究院応用化学部門：819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

Key Points of Analysis of Electrogenenerated Chemiluminescence

Ryoichi Ishimatsu*

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395, Japan

Electrogenenerated chemiluminescence (ECL) involves photophysical processes and heterogeneous and homogeneous electron transfer reactions, *i.e.*, electrode reactions and ion annihilation. When one analyzes the ECL properties, it is important to understand each phenomenon. Moreover, revealing the electronic states of light emitting materials is informative to analyze the ECL properties. Here, key points of analyzing the electrochemical, photophysical and ECL properties based on kinetics, thermodynamics and electronic states are introduced.

Keywords Electrochemiluminescence, rate constant, electronic states, photophysical processes

1. 緒言

発光性材料の溶液に電極を浸漬し、電圧を印加すると発光が観測される。この発光は電気化学発光（ECL）と呼ばれ、系統的な研究は1960年頃より始まった [1]。発光分子をRとしたときの一般的なECLのメカニズムを以下に示す [2]。



(1) および (2) 式は電極反応（それぞれ還元と酸化）によってラジカルイオン種が生成する反応であり、(3) 式はラジカルイオン種間の中で電子移動が起こり（イオン消滅）、励起状態が形成される反応であり、(4) 式は放射失活を表している。(1), (2) 式では、電子移動が電極（固体）| 溶液界面で起こるので不均一反応であり、(3) 式は、溶液中で起こる均一反応である。ラジカルイオン種は電気化学反応によって形成され、励起状態を形成する反応はある種の化学反応である。したがって ECL は電気化学反応と化学反

応の組み合わせで発光すると理解できる。

これまでに ECL メカニズムの解明や新規発光分子の発光特性に関する多くの研究論文が発表されている。また、最近の ECL に関する報告の多くが、ECL の分析化学的アプリケーションの一つである ECL イムノアッセイに関するものである。フローインジェクション分析の検出部に ECL を応用した報告例もいくつかある。これらの研究に関する総説も多数報告されている [3-6]。ECL イムノアッセイでは、ECL の強度と抗原量に（正または負の）相関関係があり、ECL 強度から抗原の定量が可能であるので、電極反応や光物性にさほど注意を払わなくても問題ない。一方、新規発光分子の ECL 特性を報告する際には、酸化還元電位、ECL および photoluminescence (PL) スペクトル、標準物質に対する相対発光強度（効率）を記載していれば、おおよそ知りたい情報が満たされたと言える。これに加えて、電気化学特性、均一、不均一電子移動反応、光吸収や PL スペクトル等の光物性、電子状態の解析を行うことによって多くの ECL に関する情報が得られる。最近では、Gaussian16 ソフトウェアの普及などによって、量子化学計算が非常に簡単に実行できるようになっており、計算によって電子状態を明らかにし、実験結果と比較することが容易になっている。

解析の範囲が広がってくると、それに伴って、要求される専門分野の幅も広がってくるが、筆者は、ECL の詳細な解析は、電気化学、光物理、計算化学を学ぶための好例であると考えている。そこで、本解説では、電気化学、光物理、計算化学に基づく ECL の解析法についての要点をいく

* Corresponding author

ishimatsu@cstf.kyushu-u.ac.jp

つかまとめ、それを報告する。ここでの解析は大別して熱力学安定性（エネルギー準位やギャップ）と速度論（電極反応や電子遷移の速度）の2つに分けられる。ECLは溶液系で観測され、ECLイムノアッセイでは水溶液が用いられる。一方、新規のECL発光材料のほとんどは有機色素であり、一般に、有機色素の水への溶解度は低いので、有機溶媒に溶解して用いられる。本稿では、有機溶媒系のECLを念頭に解説する。アセトニトリルは極性が高く、支持電解質を溶解させ、さらに電位窓も広いので、ECL用の溶媒として広く用いられている。

2. 電極反応

電極に電圧を印加すると、電極材料のフェルミ準位が変化し、これが発光分子の酸化還元電位近傍まで変化すると、電極と発光分子との間で電子のやり取り、つまり酸化還元反応が起こる。一般に、電池の起電力 E とギブズエネルギー変化 ΔG には、 $nFE = -\Delta G$ (n は電子数、 F はファラデー定数) という関係がある。これは、正極と負極で起こる酸化と還元反応の電位差をギブズエネルギー変化として表すことができることを意味しているので、外部から電圧を印加することによって起こる酸化還元反応の電位も、エネルギーに変換可能である。

発光材料の酸化還元電位を見積もる手法として、サイクリックボルタンメトリー測定が最も一般的である。得られるサイクリックボルタモグラム(CV)から、酸化還元電位、酸化還元種の安定性、電極反応速度等に関する情報が得られる。

酸化還元電位と一言で表現しても、電気化学の教科書にはこれに関連して、標準電極電位(E^0)、式量電位(E^0)、中点電位(E_m)、半波電位($E^{1/2}$)、ピーク電位(E_p)など、様々な呼び名が登場する [7,8]。それぞれに意味があるが、酸化還元電位というと、一般に標準電極電位を指していることが多いと思う。比較的安定な酸化還元種を生じる R において、CVにおける電流は、還元方向に掃引している場合、



という二つの異なる方向の電極反応の電流の和である。つまり、電流 I は

$$I = -FA(k_f c_{Ox}(0, t) - k_b c_{Red}(0, t)) \quad (5)$$

で与えられる [7]。ここで、 A は電極面積であり、 k_f と k_b はそれぞれ (1) 式と (5) 式の速度定数であり、 $c(0, t)$ は電

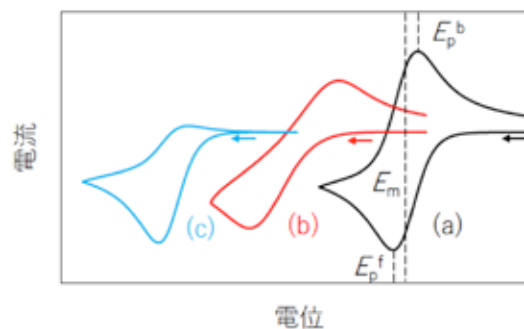


図1. サイクリックボルタモグラムの例。(a) 電極反応が速い場合、(b) 電極反応が遅い場合、(c) 生成する還元種が不安定な場合。

極表面における、ある時間 t での濃度を、下付きの Ox と Red はそれぞれ酸化体と還元体を表している。ここでは、 Ox と Red はそれぞれ R と R^- に相当する。

電極と溶液の界面で起こる電子の授受の反応速度は、古典的には、アレニウス式から出発した Butler-Volmer のモデルから見積もることが可能である。一電子還元反応について、順反応と逆反応の反応速度定数は

$$k_f = k^0 \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}(E - E^0)\right) \quad (6)$$

$$k_b = k^0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha)F}{RT}(E - E^0)\right) \quad (7)$$

と表される [7]。ここで、 k^0 は $E = E^0$ における速度定数であり標準速度定数と呼ばれる(一般に、単位は cm/s である)。 α は移動係数(~ 0.5)であり、 R と T はそれぞれ気体定数と熱力学温度(絶対温度)である。還元の電極反応速度は、電極電位が負になるにしたがって指数関数的に増加することが予想される。(5), (6), (7)式から、電位を掃引すると、電極電位が E^0 に近づき、超えることによって反応速度が増加し、それとともに電流値が増加するが、電極表面の反応物の濃度が減少するとともに電流値は減少に転じ、ピーク電流が観察されることがわかる。CV から標準電極電位を算出するためには、適当に設定した E^0 を用いてシミュレーションをいくつか繰り返し、その中で、実験データとよく一致するような電流-電圧曲線のシミュレーション結果を与える E^0 がその物質の標準電極電位となる。この方法は手間がかかる上、溶液抵抗が無視できず、 IR ドロップが顕著に現れる系(有機溶媒を用いる系でよく見られる)では正確な見積もりが困難である。このような場合、中点電位が採用される。順掃引と逆掃引のピーク電位をそれぞれ E_p^f と E_p^b とすると、 $E_m = (E_p^f + E_p^b)/2$ となる(図1)。溶液抵抗の

増加によって、 E_p^f と E_p^b の差は広がるが、それぞれのシフトはほぼ同じであり、 E_m はほとんど影響を受けない。

電極に電圧を印加すると、電極界面近傍に存在する酸化還元種の濃度分布が、ネルンスト式に従って変化するが、電極反応速度が遅い場合、電極に電圧を印加しても、酸化還元種の濃度分布の変化が遅い。遅い電極反応速度は、CV では、順掃引と逆掃引のピークセパレーションが広がる（図 1 (b)）。電極反応が十分に速く、拡散律速となる条件では、ピークセパレーションは $\sim 59/m \text{ mV}$ (m は反応電子数) となる。広がったピークセパレーションの原因として、遅い電極反応速度あるいは高い溶液抵抗が考えられる。これを区別するために、電極反応速度が非常に速いことが知られているフェロセンの CV と比較する方法が有効である。電極反応速度をより正確に見積もるためには、掃引速度を変化させればよい。高速掃引では、拡散層がより大きく成長する前に電極電位が変化するので、拡散の影響を低減することができる。電極反応速度も CV のシミュレーションを実験結果にフィッティングすることによって得られる。電極の表面状態（酸化被膜の存在や吸着物の存在、表面の粗さ等）は電極反応速度に大きな影響を与えるので、“きれい”な電極表面が測定には必要である。電極反応で生成する酸化還元種が不安定な場合は、



のような均一反応が起こり、逆掃引時におけるピーク電流値が減少または消失する（図 1 (c)）。

3. 光物性

光吸収や蛍光、リン光などの発光特性によって、基底状態や励起状態に関する情報が得られる。様々な測定法があるが、ここでは光吸収、蛍光やリン光、発光寿命、蛍光量子収率の解析について紹介する。

3-1. 光吸収スペクトル

光の吸収は、ある波長のエネルギーが基底状態と励起状態のギャップに相当する場合に起こりやすい。基底状態から励起状態への遷移の速度 $k_{\text{obs_ex}}$ は、大きく分けて、電子、核、スピン配置の変化に関する抑制因子（それぞれを f_e, f_v, f_s とする。 $0 \leq f \leq 1$ ）に影響を受ける [9]。

$$k_{\text{obs_ex}} = k_{\text{max}} \times f_e \times f_v \times f_s \quad (8)$$

ここで k_{max} は $f_e = f_v = f_s = 1$ の時の速度で、ボーア半径を周回すると仮定したときの電子の速度である 10^{15} s^{-1} 程度まで達すると予想される。遷移の前後で、電子のおよび核配

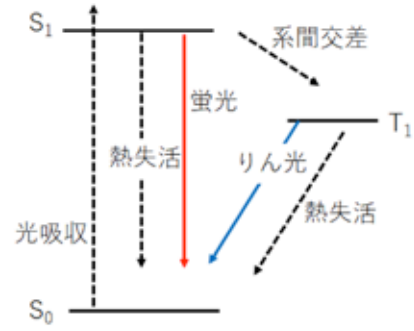


図 2. 電子遷移の模式図。

置が大きく変化せず、スピン多重度も変化しない場合、遷移確率（速度）が大きくなる。

光による励起では、スピン多重度が変化しないものが許容遷移である。一般に、発光性の材料の基底状態は 1 重項 (S_0) であるので、励起 1 重項 (S_1) を生成する遷移が許容である。励起 3 重項 (T_1) への遷移はスピン禁制であるので、この遷移に関するモル吸光係数は非常に小さい。

3-2. 発光寿命と発光量子収率

発光寿命は、励起状態から基底状態への放射失活速度と、熱失活、系間交差などの無輻射遷移の速度によって決まる。これらの遷移の模式図を図 2 に示している。蛍光物質において、 S_1 から S_0 への放射失活、熱失活の速度定数をそれぞれ k_r , k_{nr} とし、 S_1 から T_1 への系間交差の速度定数を k_{ISC} とすると、蛍光寿命 τ_f は

$$\tau_f = (k_r + k_{nr} + k_{\text{ISC}})^{-1} \quad (9)$$

で与えられ、さらに蛍光量子収率 ϕ_f との関係は

$$\phi_f = k_r \tau_f \quad (10)$$

である [9]。蛍光量子収率と発光寿命の測定によって k_r の見積もりが可能である。また、りん光寿命 τ_p は、消光剤が存在しない場合、

$$\tau_p = ({}^3k_r + \Sigma {}^3k_d)^{-1} \quad (11)$$

と表される。ここで 3k_r と 3k_d はそれぞれ T_1 からの放射失活と非放射失活の速度定数を示している。りん光量子収率 ϕ_p は T_1 の形成収率 ϕ_{ST} を用いて、

$$\phi_p = \phi_{\text{ST}} {}^3k_r \tau_p \quad (12)$$

と表される [9]。T₁→S₀ への遷移はスピン禁制であるが、重原子が存在すると、スピン - 軌道カップリングによって、部分的に許容遷移となる。これによってりん光が観測されるが、この速度定数は蛍光の速度定数 (10^{7~9} s⁻¹ 程度) よりもずっと小さく、一般に、< 10³ s⁻¹ である。

4. 電子移動速度

ECL では、電極反応で生成した酸化還元体の間の電子移動を経て励起状態が形成される。この時の電子移動の速度は、マーカス理論を用いて見積もりが可能である。マーカス理論 [10] における内圏型モデルの電子移動速度 k_{et} は以下のように表される [2]。

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{if}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_0 k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda_0 + \Delta G^0)^2}{4\lambda_0 k_B T}\right) \quad (13)$$

ここで H_{if} は始状態と終状態のポテンシャル曲線の交差領域における相互作用エネルギー、 k_B 、 ΔG^0 はそれぞれボルツマン定数、反応に伴うギブズエネルギー変化量である。 $\hbar = h / 2\pi$ であり、 h はプランク定数である。 λ_0 は溶媒の再配向エネルギーであり、1 電子が移動する場合、

$$\lambda_0 = \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \left(\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_D} - \frac{1}{d} \right) \quad (14)$$

である。ここで、 N_A はアボガドロ定数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 n と ϵ_r はそれぞれ溶媒の屈折率と比誘電率、 r_A 、 r_D 、 d はそれぞれ電子アクセプターとドナーの分子 (イオン) 半径、電子移動距離である。同一分子のラジカルカチオンとアニオンの間で電子移動が起こる場合、 $r_A = r_D = 0.5d$ となる。

このモデルでは、固定された二つの物質間の電子移動であり、 k_{et} の単位は s⁻¹ である。ECL では、実際、二つのイオンが拡散によって衝突する過程が含まれている。拡散と衝突、イオン対形成、電子移動、解離という過程を考慮すると、それぞれの過程は



と表される (図 3 も参照)。さらに解離 ((3-3) 式) の速度が電子移動速度 ((3-2) 式) よりずっと速いという仮定を

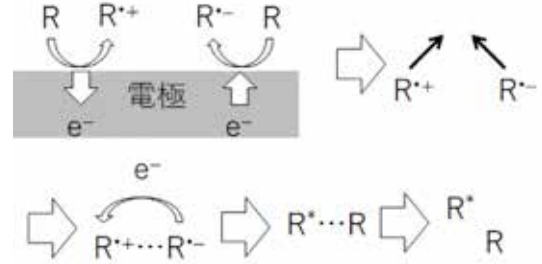


図 3. ECL における均一反応を示した模式図。

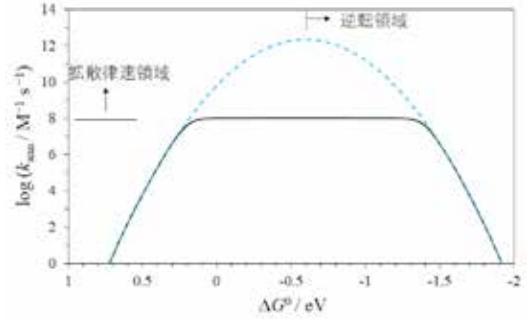


図 4. マーカス理論に基づいた反応速度定数と ΔG^0 の関係. $k_d = k_{-d} = 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (実線) と $k_d = k_{-d} \ll k_{et}$ と仮定した場合 (破線)。

用いると、(3) 式のイオン消滅速度 k_{ann} は

$$k_{ann} = \frac{k_d}{\frac{k_{-d}}{k_{et}} + 1} \quad (15)$$

と表される [11]。ここで、 k_d は拡散によってイオン対を形成する速度であり、 k_{-d} はその逆反応の速度である。 k_{ann} の単位は M⁻¹ s⁻¹ である。(13), (14), (15)式を用いて計算した k_{ann} と ΔG^0 の関係を図 4 に示している。 ΔG^0 が小さくなるにつれて k_{ann} は増加する。 k_d が非常に大きいとすると、 k_{ann} の値は $\Delta G^0 = \lambda_0$ で極大に達し、その後 ΔG^0 が負に大きくなるにつれて減少する (逆転領域)。 k_{et} の値が k_d のものより大きくなると、 k_{ann} は一定となる (拡散律速領域)。

電極反応は、電極 | 溶液界面での電子移動であるので、マーカス理論は電極反応の速度を算出する場合にも適用できる。マーカス理論では、(13) 式の指数部分の $(\lambda_0 + \Delta G^0)^2 / 4\lambda_0$ は活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ に相当する。 $\Delta G^0 = 0$ (酸化体と還元体のエネルギーが等しくなるような平衡電位) における活性化エネルギーを $\Delta G_0^\ddagger$ ($= \lambda / 4$) とし、 $\eta = E - E^0$ とすると、 $\Delta G^\ddagger$ は 1 電子反応の場合、

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + 0.5F\eta + \frac{(F\eta)^2}{16\Delta G_0^\ddagger} \quad (16)$$

となる。 η が小さい場合、 $\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_0 + 0.5 F\eta$ となるが、この η が小さい場合の $\Delta G^\ddagger$ は、アレニウス型から出発したButler-Volmerのモデルにおいて、 $\alpha = 0.5$ とした時のものと一致するので、電極電位が式量電位から大きく離れていない場合、両者の速度論式は一致する [7]。

5. 計算化学による電子状態の見積もり

近年、計算化学に関する汎用ソフトウェアやその描画ソフトウェアが数多く開発されてきており、また、GUIが非常に便利に設計されているので、かなり普及してきている。代表的なものがGaussianである。ECLに関する研究論文でも、新たな分子を合成している場合にその分子のHOMOやLUMO、そのエネルギー準位に関する情報も付されているものが多い。電子構造を明らかにするための計算手法はHartree-Fock法や電子相関法があるが、中でも密度汎関数理論(DFT)に基づいた方法[12]が、計算コストの観点からよく用いられている。筆者らもGaussianソフトウェアを用いて、DFT計算から算出した分子のHOMO、LUMOや、そのエネルギー準位をECL特性とともに報告してきた。

HOMO上に分布している電子は、酸化によって取り除かれ、また還元によってLUMO上に1電子が導入されると考えられる。ドナー-アクセプター分子のような場合、HOMOやLUMOはドナーやアクセプター基に局在している場合があり、これらの分子軌道を描画することによって、どちらの基が酸化還元反応に関与しているかが視覚的にわかる。また、置換基の導入による共役系の広がりも視覚的に確認できる。

いくつかの分子の酸化電位とHOMOのエネルギー準位を比較すると、それぞれの酸化電位の差とHOMO準位の差は比較的良好に一致する。還元電位の差とLUMO準位の差にも相関関係があるが、一般にHOMO準位のものほど一致しない。これは、還元電位は電子の受け取り前後の状態におけるエネルギーの差に相当するのに対し、LUMOがあくまで仮想的な軌道であり、実際に還元された状態を表していないからであると推測できる。より正確には、還元状態(ラジカルアニオン)のSOMOのエネルギー準位を比較する必要があるであろう。LUMOのギャップの過大(過少)評価を補正するためのスケールリングファクターも提案されている [13]。また、電極反応で酸化と還元の両方を示す分子における酸化還元電位のギャップは、そのHOMO-LUMOギャップと相関がある。

時間依存(TD)DFT計算を行うことによって、 S_1 や T_1 などの励起状態のエネルギー準位や励起エネルギーの計算を行うことができる。TDDFT計算からは、吸収波長やその振動子強度が得られ、さらにHOMO-LUMO遷移などの帰属も可能である。なお、この励起エネルギーは、一般に

HOMO-LUMOギャップよりも小さい。これは、HOMO-LUMOギャップが酸化還元ギャップに相当している、つまり、HOMOの電子を無限遠まで取り除いたり、無限遠から新たに電子を導入したりするエネルギーを表しているのに対し、励起では、電子が最低励起状態に存在しているの、電子やホール間における相互作用の影響が含まれているからである [14]。

電子を S_1 や T_1 のエネルギー準位は実験的に、蛍光やりん光の発光波長から算出が可能であるが、蛍光物質では、室温でりん光が観測されないの、低温での測定が必要になる。TDDFT計算では非常に簡単に T_1 のエネルギー準位を見積もることができる。

6. 電気化学発光との関連性

6-1. 光物性との関係

ECLとPLのスペクトルが一致することを確認することが非常に重要である。ECLもPLと同様に同じ励起状態から発光するはずであるので、ECLとPLスペクトルは基本的に一致する。一致しない場合は電極反応の副生成物(重合物や分解生成物)からの発光や、励起状態でダイマーを形成して発光するエキシマー発光やエキサイプレックス発光の可能性がある。ECLでは、比較的高濃度の溶液が用いられるので、自己吸収によってECLスペクトルとPLスペクトルが厳密に一致しない場合がある。

蛍光物質であれば、基本的にECLでも S_1 からの放射失活によって発光が観測される。酸化還元種の間の電子移動によって S_1 が形成してしまえば、 S_1 からの光物理過程は光励起の場合と同じであると考えられるので、蛍光量子収率の高いものほどECL発光強度が強い傾向がある。電気化学測定では、溶媒が支持電解質を高濃度(~ 0.1 M)に含んでいるので、支持電解質との相互作用によって励起状態がクエンチされ、結果として発光強度が減少する場合もある。

6-2. 電気化学特性による影響

光励起では、 S_1 状態がほぼ100%の割合で形成されるが、電子移動では、 S_1 と T_1 の両方の形成が可能である。これは、酸化体と還元体の持つ不対電子のスピンの向きが2通りあり、この組み合わせによって S_1 と T_1 が形成されるからである。 S_1 が形成されるスピンの組み合わせは1種類に対し、 T_1 では3種類の組み合わせが考えられるので、統計的に S_1 と T_1 の形成比は1:3である。励起状態が形成されるのは、酸化還元電位のギャップ(ΔE_{Redox})が S_1 や T_1 の励起状態のエネルギー準位より大きい場合である。 ΔE_{Redox} が T_1 の準位よりも大きく S_1 のそれよりも小さい場合は、優先的に T_1 が形成される。この状況はBODIPYやその誘導体で観測されている [15]。また、 ΔE_{Redox} が T_1 のエネルギー準位よりも

小さければ、励起状態を経ずに基底状態が直接形成されるであろう。

電極反応速度が小さい場合、発光までに幾分かの時間を要すると考えられるが、印加電圧を大きくすると電極反応速度は増大するので、電極反応速度は ECL 特性にあまり影響を与えない。一方、電極反応で生成する酸化還元種が不安定な場合、これらが衝突する前に反応し、ラジカルイオンがクエンチしてしまうので、励起状態の生成効率が減少し、結果として ECL 強度は弱くなる。安定な酸化還元種を用いるのが最善であるが、不安定な酸化還元種を用いる場合でも、薄層セルを用いて、拡散距離を短くしたり、高周波の交流電圧を印加したりすると、ラジカルイオンがクエンチする前に衝突が起こり、ECL 強度が増加することがある。

6-3. 電子移動速度の影響

マーカス理論によると、反応前後のエネルギー変化量が反応速度に影響を与える。励起状態の形成に着目し、反応前を酸化還元種の持つエネルギー、反応後を S_1 , T_1 または S_0 のエネルギー準位とすると、これらのエネルギー準位は異なるので、それぞれの状態を形成する速度は異なるはずである。一般に、 S_0 を直接形成する反応における ΔG^0 は負に大きいので (~ -3 eV)、逆転領域であり、速度は非常に遅くなり、励起状態の形成が優位になる。ただし、近赤外発光材料などでは、 $-\Delta G^0$ がより 0 に近づくので、直接基底状態を形成する割合が増す。図 4 より、 ΔE_{Redox} が持つエネルギーが S_1 の準位より低くても (つまり S_1 を形成する際の ΔG^0 が正であり、吸熱的な反応であっても) k_{ann} は $\Delta G^0 \sim 0.5$ eV 程度であるならば $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度に達する。これまでに BODIP 誘導体において、マーカス理論によるイオン消滅の速度論的解析を行ったが、 S_1 および T_1 を形成する際の ΔG^0 はそれぞれ 0.2, -0.7 eV 程度であり、 S_1 形成に比べて発光に寄与しない T_1 を形成する速度が 10~1000 倍程度大きいことが分かった [5,15]。これは、この色素の蛍光量子収率が高いにも関わらず、その ECL 強度が極端に低いことを支持した。一方、 S_1 と T_1 を形成する速度が拡散律速領域では、 S_1 と T_1 の形成速度がスピン統計に従うと予想できる。

6. まとめ

ECL は、発光波長や発光強度を測定すれば、その特性は

おおそ理解できる。熱力学や速度論および電子状態を考慮すると詳細な解析を行うことができる。ここでは電気化学特性、光物性、マーカス理論による電子移動速度解析や DFT 計算を使った電子状態解析に基づく ECL の解析法について紹介した。さらなる解析には、均一電子移動速度定数の実験的な見積もりや、分子レベルでの電極反応の解析やシミュレーションが必要であると考えられる。

7. 参考文献

- [1] D. M. Hercules, *Science*, **145**, 808 (1964).
- [2] “Electrogenerated Chemiluminescence”, Edited by A. J. Bard, (2004), (Marcel Dekker, Inc., New York).
- [3] W. Miao, *Chem. Rev.*, **108**, 2506 (2008).
- [4] R. Ishimatsu, H. Shintaku, *Rev. Polarogr.* **64**, 3 (2018).
- [5] R. Ishimatsu, *Bunseki Kagaku*, **11**, 661 (2018).
- [6] S. R. Chinnadaiyala, J. Park, H. T. N. Le, M. Santhosh, A. N. Kadam, S. Cho, *Biosens. Bioelectron.* **126**, 68, (2019).
- [7] 大塚利行, 加納健司, 桑畑 進 「ベーシック電気化学」 (2010), 化学同人.
- [8] A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Electrochemical methods; Fundamentals and Applications” (2001), (John Wiley & Sons, Inc. New Jersey).
- [9] N. J. Turro, V. Ramamurthy, and J. C. Scaiano, “Principle of Molecular Photochemistry” (2009), (University Science Books, Sausalito, California).
- [10] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, **811**, 265 (1985).
- [11] T. Kakitani, *Bunko Kenkyu*, **35**, 365 (1986).
- [12] J. B. Foresman, Æ. Frisch, 田崎健三訳「電子構造論による化学の探求」(1998), (Gaussian Inc., Connecticut).
- [13] R. Liu, J. Conradie, *Electrochimica Acta*, **185**, 288, (2015).
- [14] J-L. Bredas, *Mater. Horiz.*, **1**, 17 (2014).
- [15] R. Ishimatsu, H. Shintaku, C. Adachi, K. Nakano, and T. Imato, *Chem. Select*, **2**, 10531 (2017).

(Received December 10, 2018)

(Accepted December 12, 2018)