

半導体ナノ粒子系の励起子緩和とホット電子移動

¹関学大理工, ²京大院理
○玉井尚登¹, 奥畑智貴¹, 片山哲郎¹, 金 賢得²

Hot Electron Transfer and Exciton Relaxation in Semiconductor Nanocrystals

○Naoto Tamai¹, Tomoki Okuhata¹, Teturo Katayama¹, Hyeon-deuk Kim²
¹ Department of Chemistry, Kwansei Gakuin University, Japan
² Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Extraction of carriers from semiconductor nanocrystals (SNCs) is very important issue for the application to photovoltaic devices and solar energy conversion. Recent experimental and theoretical studies revealed the efficient electron transfer (ET) from semiconductor quantum dots (QDs) to acceptor molecules, in which the Marcus inverted region in the molecular ET theory does not exist. This anomalous behavior has been interpreted in terms of Auger-assisted ET. However, most of the studies on carrier transfer from SNCs are focused on ET dynamics from the lowest exciton state in SNCs. Hot carrier transfer from higher excited states in SNCs has not been systematically studied yet in spite of the crucial role of hot ET for solar energy conversion.

In the present study, we have prepared various CdSe QDs with controlled diameter, and examined hot carrier transfer dynamics from CdSe QDs to methyl viologen (MV²⁺) by femtosecond state-selective excitation spectroscopy. The effect of QD size on hot carrier transfer dynamics will be discussed and compared with normal ET dynamics from the band-edge state of CdSe QDs to MV²⁺.

【序】 コロイド合成した半導体ナノ粒子のキャリア移動は、光電変換素子や太陽電池における基礎過程として重要であり、近年、種々の有機分子や貴金属ナノ粒子を接合したハイブリッド系のキャリア移動ダイナミクスの研究が盛んに行われている。特に半導体量子ドット-アクセプター分子系では、半導体ナノ粒子内における強い電子-正孔相互作用により、有機分子系の電子移動とは異なる、Marcus の逆転領域が存在しない高効率電子移動 (Auger 支援電子移動) 反応が報告されている[1, 2]。しかし、これまでの研究はバンド端からの電子移動に集中しており、高励起状態からの電子移動 (ホット電子移動) に関する研究は極めて少なく、その詳細は未だ明らかでない。我々はこれまで、種々の半導体ナノ粒子-アクセプター系の電子移動に関する研究[3-5]を行い、一次元量子閉じ込めの CdSe ナノプレートレット (NRs) -MV²⁺系では高速なフォノン放出が存在するためにホット電子移動が起こらないことを見いだしている[5]。本研究では、ホット電子移動の特徴を解明する事を目的として、種々のサイズの CdSe QDs に MV²⁺ を吸着させたハイブリッド系を構築し、フェムト秒過渡吸収分光を用いて状態選択励起を行い、CdSe QDs から MV²⁺ へのホット電子移動のサイズ依存性を解析すると共に、バンド端からの電子移動と比較したので報告する。

【実験】 TOPO を保護剤としていくつかの粒径を持つ CdSe QDs を合成した。合成した CdSe QDs に MV²⁺ の数を制御しながら吸着させ、ハイブリッド系 (HNs) を構築した。電子移動ダイナミクスは、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励

起光として用い、過渡吸収分光測定により解析した。また、OPAにより CdSe QDs の 1P(e), 2S(e), 1S(e) の状態選択励起を行い、MV²⁺吸着によるダイナミクスの変化から電子移動速度を評価した。

【結果・考察】合成した CdSe QDs の粒径は 2.5 nm から 4.8 nm まで 4 種類である。これに MV²⁺ を吸着させると、全ての QDs で著しい発光消光が観測された。CdSe QDs と MV²⁺ の酸化還元電位を考慮すると、励起された CdSe QDs から MV²⁺ への電子移動が起きているものと推測される。

CdSe QDs B-MV²⁺ HNs の低い励起光強度における過渡吸収スペクトル ($\lambda_{ex} = 395$ nm) を Fig. 1 に示す。CdSe QDs B のみ の場合は状態占有による 1S(e) のブリーチに早い減衰が殆ど観測されず ~ ns 以上の寿命を持つが、MV²⁺ HNs では、CdSe バンド端から MV²⁺ への電子移動による 1 ps 以内の極めて早い減衰が観測される。一方、1S(e) ← 1S_{3/2}(h) のブリーチの立ち上がり時間は、高励起状態から 1S(e) への緩和時間に対応しており、CdSe QDs のみ の場合、約 200 fs の rise が観測される (Fig. 2a)。CdSe QDs B-MV²⁺ HNs では緩和時間が 120 fs と早くなるとともに、更に 1S(e) ← 1S_{3/2}(h) のブリーチ収率が低下した (Fig. 2b)。高励起状態から MV²⁺ にホット電子移動 (k_{HET}) が起こると考えると、緩和時間は固有の緩和時間 k_1 との和 $1/(k_1 + k_{HET})$ で表され、またブリーチ収率も $k_1/(k_1 + k_{HET})$ に減少する。緩和時間から求めたホット電子移動収率 Φ_{HET} は 42% で、初期ブリーチから求めた $\Phi_{HET} \sim 40\%$ とほぼ対応しており、CdSe QDs B-MV²⁺ HNs でホット電子移動が誘起される事を明らかにした。また、これらの系の 1P(e), 2S(e), 1S(e) をフェムト秒状態選択励起する事により、ホット電子移動が主に 1P(e) から起きていることを明らかにした (Fig. 2c)。これらの電子移動の粒径依存性を解析したところ、バンド端の 1S(e) からの電子移動速度は粒径とともに小さくなる事がわかり、電子波動関数の penetration がサイズとともに小さくなる事と対応している。一方、ホット電子移動は特異な粒径依存性を示す事が明らかになった。

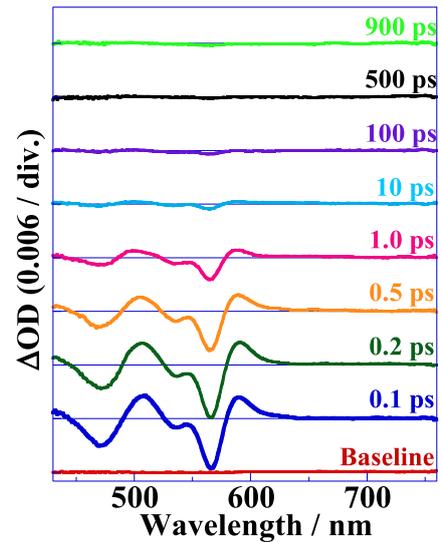


Fig. 1. Transient absorption spectra of CdSe QDs B-MV²⁺ HNs excited at 395 nm.

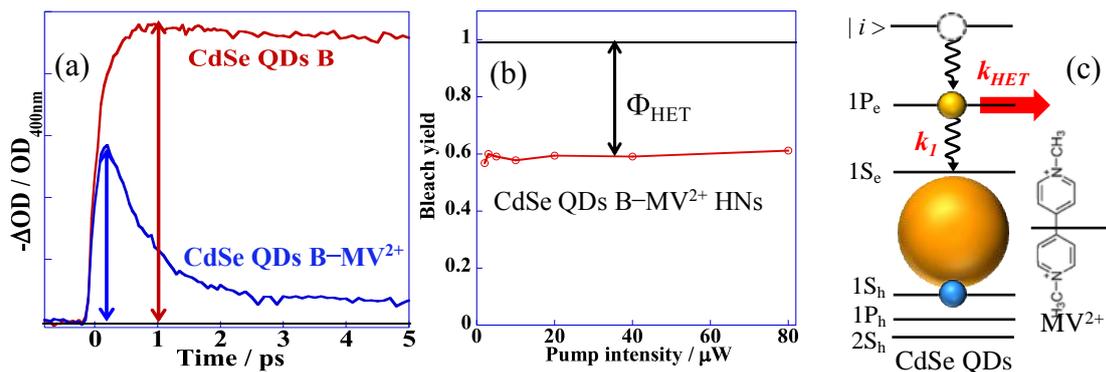


Fig. 2. (a) Transient absorption dynamics, and (b) initial bleach yields of CdSe QDs B and CdSe QDs B-MV²⁺ HNs at 1S(e) wavelength, (c) schematic energy diagram of hot electron transfer from CdSe QDs to MV²⁺.

【参考文献】

- [1] H. Zhu, Y. Yang, K. Hyeon-Deuk, M. Califano, N. Song, Y. Wang, W. Zhang, O. V. Prezhdo, and T. Lian, *Nano Lett.* **14**, 1263–1269 (2014).
- [2] K. Hyeon-Deuk, J. Kim, and O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 244–249 (2015).
- [3] G. Sagarzazu, K. Inoue, M. Saruyama, M. Sakamoto, T. Teranishi, S. Masuo and N. Tamai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 2141–2152 (2013).
- [4] T. Okuhata, Y. Kobayashi, Y. Nonoguchi, T. Kawai, and N. Tamai, *J. Phys. Chem. C* **119**, 2113 (2015).
- [5] T. Okuhata and N. Tamai, *J. Phys. Chem. C* **120**, 17052 (2016).

銀ナノワイヤー上における部位選択的な 金ナノ構造体ダイレクトレーザーライティング

¹ルーバン大, ²東レリサーチセンター ³北大電子研

○豊内秀一¹, 藤田康彦², 雲林院宏^{1,3}

Site-selective direct laser writing of gold nanostructure on silver nanowire

○Shuichi Toyouchi¹, Yasuhiko Fujita², Hiroshi Uji-i^{1,3}

¹Department of Chemistry, KU Leuven, Belgium

²Toray research center, Japan

³RIES, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 We demonstrated site-selective direct laser writing of gold nanostructure on chemically synthesized silver nanowires. 488 nm CW laser was irradiated on a silver nanowire to induce photo-reduction of Au³⁺ assisted with plasmon excitation. By SEM, and scattering spectrum measurements, it was confirmed that the Au deposition on silver nanowire is processed via nucleation. Furthermore, we demonstrated that the Au deposited silver nanowire would work as an efficient plasmonic heating source.

【序】 化学合成によって得られた銀ナノワイヤー (AgNW) は高い電子、熱伝導率を持つことや、可視光においてプラズモン活性で高効率なプラズモン導波路効果を示すなど、その特異な物理的及び光学的特性から多くの注目を集めている。本研究では銀ナノワイヤー上にレーザーを集光照射し金を部位選択的に析出させる事でより高効率な光-プラズモン変換のためのカップリングポイントを任意の場所に作製する手法の開発を行った。発表では光誘起金析出の詳細な議論と、その表面増強ラマン散乱プローブ及び局所的プラズモン加熱の熱源としての応用などについて紹介する。

【方法 (実験・理論)】 ポリオール法によって化学合成した AgNW を、化学エッチングした W 探針上に交流電圧を印加することで取り付け、導電性接着剤を用いて固定し AgNW-W 探針とした。pH を 10~11 に調整した HAuCl₄ 水溶液 (2.7 μM) 中に AgNW-W 探針を浸漬させ、可視光 CW レーザーを集光照射する事で Au³⁺ の光還元を誘起し、金を局所的に析出させた。pH を高く保ったのは、Au³⁺ と Ag 間でのガルバニックリプレイスメントを抑制する為である。AgNW にレーザーを照射して金が析出して行く様子を散乱スペクトルもしくは散乱像を取る事で観察した。金を析出させた Au-AgNW-W 探針は走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)、暗視野顕微分光法 (DF) などで評価を行った。

【結果・考察】 図 1a,b に金を局所的に析出させた Au-AgNW-W 探針と通常の AgNW-W 探針の SEM 像を示す。AgNW 先端に表面に凹凸を持つ金構造が形成されているのが分かる。AgNW にレーザーを集光照射すると、初めの数十秒間は散乱スペクトル、散乱像に大きな変化は見られず、その後急激に散乱が強くなる様子が観察された。更にレーザーを照射すると、ある時点から散乱強度の増加は鈍化しおよそ一定となる。この様な散乱強度増加の様子と SEM 像から、金の析出は核形成過程で進行していると

考えられる。更に、AgNW 中腹においてはレーザー偏光を AgNW に対して平行 (p 偏光) にすると、AgNW に対して垂直 (s 偏光) にした場合と比較して、金析出により長い時間を要する事が分かった。AgNW 中腹では、s 偏光によってより効率的に表面プラズモンが励起出来ることから、金イオンの光還元がプラズモン励起を伴って誘起されていると推測される。

図 1c には AgNW 中腹に析出させた微小金構造に 633 nm の CW レーザーを集光照射した際に得られた画像を示した。レーザーが照射されている微小金構造の散乱に加えて、レーザーが照射されていない AgNW 先端からも発光が確認出来た (図中矢印)。これは伝播型表面プラズモンが励起された結果、先端からの発光が観測されたと考えられる。比較の為、微小金構造が無い部位にレーザー照射した画像を図 1d に示した。図 1c で確認された発光は見られない。反対に、先端にレーザーを集光照射すると、微小金構造からの発光が確認された。このことから、微小金構造が効率的なイン-アウトカップリングポイントとしても働いている事が分かる。DF の結果からは、微小金構造の散乱は通常の AgNW と比較し、10~100 倍程度増強される事も確認された。これらの結果から作製された Au-AgNW-W 探針は表面増強ラマン散乱 (SERS)、探針増強ラマン散乱 (TERS) への応用が期待出来る。

最後に、作製した Au-AgNW-W 探針のプラズモニック熱源としての応用に向けたデモンストレーションを行った。金微粒子の発光量子収率は非常に低い為[1]、吸収された光エネルギーは効率的に熱に変換され、微小な熱源として働く事が知られている[2]。図 1e に AgNW 先端に金を析出させた Au-AgNW-W 探針に水中に浸漬させ、レーザー (488 nm、 $19 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$) を集光照射する事で水の沸騰を誘起した例を示す。気泡が探針先端で発生している事が分かる。金を析出させる前の AgNW-W ではこの様な気泡発生は観測されず、微小金構造がプラズモニック熱源として周辺の水を少なくとも 100°C まで熱していると言える。今後は基盤の表面加工[3]や熱によって誘起される相転移[4,5]の制御に Au-AgNW-W 探針の応用を試みる。

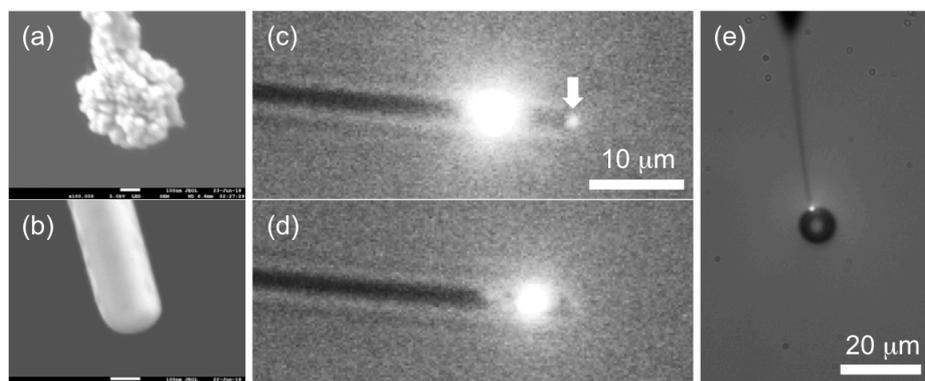


Fig. 1. (a,b) SEM images of Au deposited and normal AgNW, respectively. (c,d) Transmission images of Au deposited AgNW on body part with 633 nm CW laser irradiation at the Au deposited position and normal position, respectively. (e) Bubble formation at Au deposited AgNW apex upon 488 nm CW laser irradiation.

【参考文献】

- [1] A. Gaiduk, P. V. Ruijgrok, M. Yorulmaz, and M. Oritt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 149 (2009).
- [2] 橋本 修一, 化学工業, 4月号, 1 (2017).
- [3] Y. Osaka, S. Sugano and S. Hashimoto, *Nanoscale*, **8**, 18187 (2016).
- [4] I. Aibara, J. Chikazawa, T. Uwada and S. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 22496 (2017).
- [5] J. A. Steele, H. Yuan, C. Y. X. Tan, M. Keshavarz, C. Steuwe, M. B. J. Roeffaers and J. Hofkens, *ACS Nano*, **11**, 8072 (2017).

金メソプレートに励起される高次プラズモンの時空間特性

早大院・理工

今枝佳祐, 長谷川誠樹, ○井村考平

Spatio-temporal characteristics of plasmons induced in a gold triangular mesoplate

○Keisuke Imaeda, Seiju Hasegawa, Kohei Imura

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

【Abstract】 We investigated the spatio-temporal characteristics of high-order plasmon modes induced in gold triangular nano- and microplates by aperture-type scanning near-field optical microscopy. Near-field transmission images observed at the plasmon resonance wavelengths showed two-dimensional oscillation patterns in the plate. The observed near-field images were well reproduced by the square moduli of the eigenfunctions of a particle confined inside the two-dimensional triangular potential well. From the group theory analysis, we classified the observed plasmons as in-plane and out-of-plane modes. From the femtosecond time-resolved near-field measurements, we found that the out-of-plane mode exhibits a longer plasmon dephasing time compared with the in-plane plasmon mode.

【序】 貴金属ナノ構造体は、光照射により自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴が励起されバルクとは異なる特徴的な光学特性を示す。プラズモン共鳴により誘起される光増強効果は、表面増強分光法やナノ光デバイスなど幅広い分野での応用が期待されている。プラズモン光増強は、光の空間的また時間的な閉じ込めに起因するため、ナノ構造体近傍におけるプラズモンの時空間挙動を可視化することは本質的に重要である。我々は、これまでに一次元ナノ構造体である金ナノロッドを対象に、フェムト秒時間分解近接場計測から、ロッド長軸に沿って周期的に振動するプラズモンモードが励起されること、単一のプラズモンモードが励起される場合にロッド上でプラズモンの寿命が一定になることを明らかにしてきた[1]。一方で、二次元ナノ構造体についてはプラズモン時空間特性がロッドよりも複雑になることから、その特性が十分に解明されていない。本研究では、金三角形メソプレートに励起されるプラズモンの空間的および時間的な挙動を可視化し、二次元構造体のプラズモンの時空間特性を究明することを目的とした[2,3]。

【実験】 塩化金酸, クエン酸ナトリウム, ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) を含む水溶液を加熱することで、金三角形メソプレートを化学合成した。カバーガラス上に金三角形メソプレートを分散したものを近接場測定試料として用いた。試料の光学特性は開口型近接場光学顕微鏡を用いて測定した。光源にハロゲンランプを用いて金三角形メソプレートの近接場透過測定を行った。また、モードロックチタンサファイヤレーザー (中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 80 MHz, パルス幅 < 20 fs) を用いてプレートからの二光子誘起発光 (TPI-PL) を測定した。さらに、光学系にマイケルソン干渉計を導入し、時間分解二光子発光自己相関測定からプラズモンの時間特性を評価した。

【結果・考察】 図 1(a)に金三角形プレート (一辺: 660 nm, 厚み: 45 nm) の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。プレートの頂点付近で近接場透過スペクトルを測定した結果、可視から近赤外スペクトル領域に複数のプラズモン共鳴ピークが観測された。

図 1(b)に波長 780-840 nm で観測した近接場透過イメージを示す。図中の暗部は、三角形プレートによる光吸収および散乱により透過光強度が減少している部位に相当する。図 1(b)から、プレートの内部において周期的な空間パターンが可視化されていることがわかる。この空間パターンの起源を明らかにするために、二次元の三角形井戸型ポテンシャルに閉じ込められた粒子の固有関数の二乗振幅（固有モード）を計算した。また、群論を用いた対称性の検討から、固有モードの分極特性を検討した。その結果、図 1(b)で可視化された近接場透過像は、分極特性の異なる二つの固有モードの重ね合わせ（図 1(c)）として解釈できることが明らかとなった。

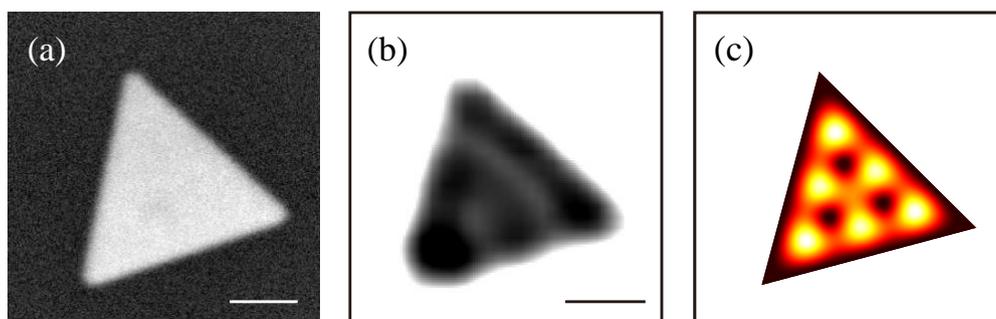


Fig. 1 (a) SEM image of a gold triangular mesoplate (side length: 660 nm, thickness: 45 nm). (b) Near-field transmission image taken at 780-840 nm. Scale bar: 200 nm. (c) Spatial superposition of the in-plane and out-of-plane eigen modes.

図 2(a)に金三角形プレートの二光子励起イメージを示す。図 2(a)から二光子励起イメージにおいても図 1(b,c)と定性的に一致する周期的な空間パターンが可視化されていることがわかる。この結果は、超短パルスレーザーにより二つの固有モード（面内および面外モード）が同時に励起され、その重ね合わせが近接場イメージとして観測されていることを示す。プラズモンの時間特性を評価するために、図 2(a)中の赤点で二光子発光自己相関波形を測定した結果を図 2(b)の赤線で示す。相関波形の包絡線のフィッティングから相関幅を 38 fs と決定した。この相関幅は、同条件で β -バリウムボライト (BBO) 結晶で測定した第二高調波相関波形 (30 fs) よりも広い。これは、相関幅がプレートに励起されるプラズモンの位相緩和過程により広がったことを示す。図 2(a)中の青点においても同様の測定を行なった結果（図 2(b)中の青線）、その相関幅が 32 fs となり、赤点位置よりも短くなることがわかった。以上の結果は、プレート上の励起位置に依存してプラズモンの寿命が変化することを示す。このプラズモンの寿命の励起位置依存性は、面内および面外プラズモンモードの空間構造の違いから説明できる。詳細については、発表当日に議論する。

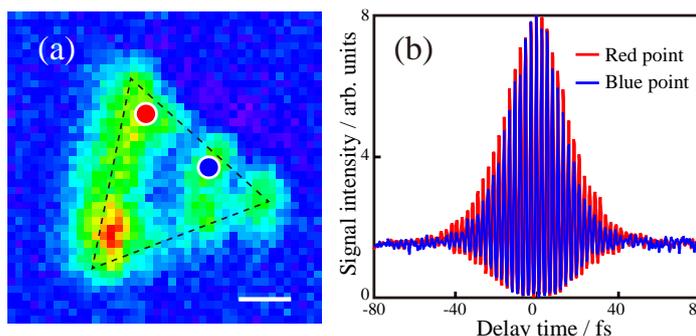


Fig. 2 (a) Near-field two-photon excitation image of the gold triangular mesoplate. Scale bar: 200 nm. (b) Time-resolved two-photon induced photoluminescence autocorrelation traces observed at the red (red line) and blue (blue line) points in (a).

【参考文献】

- [1] Y. Nishiyama, K. Imaeda, K. Imura, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **119**, 16215 (2015).
- [2] K. Imaeda, S. Hasegawa, K. Imura, *J. Phys. Chem. C* **122**, 7399 (2018).
- [3] K. Imaeda, S. Hasegawa, K. Imura, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4075 (2018).

1B04

構造規整された極細金ナノロッドの生成過程と局在表面プラズモン共鳴

¹東大院理, ²京大 ESICB, ³JST CREST, ⁴早大院先進理工
高畑 遼¹, 山添 誠司^{1,2,3}, 小安 喜一郎^{1,2}, 井村 考平⁴, ○佃 達哉^{1,2}

Gold Ultrathin Nanorods with Controlled Aspect Ratios and Surface Modifications: Formation Mechanism and Localized Surface Plasmon Resonance

○Ryo Takahata¹, Seiji Yamazoe^{1,2,3}, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Kohei Imura⁴, Tatsuya Tsukuda^{1,2}
¹ Graduate School of Science, The University of Tokyo, Japan
² Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan
³ CREST, JST, Japan
⁴ School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

【Abstract】 We successfully synthesized gold ultrathin nanorods (AuUNRs) with precisely controlled structures (diameter of < 2 nm; length in the range of 5–20 nm) and surface modifications by oleylamine (OA) or thiolates. Time-resolved optical spectroscopy showed that the AuUNR is formed by one-dimensionally oriented attachment of Au spherical clusters in the OA micelle. Optical extinction spectroscopy on a series of AuUNRs with different aspect ratios (ARs) and surface modifications revealed a single intense extinction band in the near IR region due to the longitudinal localized surface plasmon resonance (LSPR). The LSPR bands in AuUNRs were remarkably redshifted as compared to those of conventional AuNRs (diameter > 10 nm) with the same AR. This redshift was ascribed to the increase in dielectric constant due to the miniaturization of the diameter to below ~2 nm.

【序】 金ナノロッド(AuNR)は代表的な異方性ナノ構造体として幅広く研究されている。もっとも顕著な性質として、長軸と短軸方向の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が知られている。特に、長軸由来の LSPR の共鳴波長は、アスペクト比(AR)や表面修飾状態に応じて可視から赤外領域まで変化することから、イメージングやフォトサーマル治療などでの幅広い分野で応用されている。

最近我々は、直径が 1.5–2.0 nm 程度まで微細化された極細金ナノロッド(AuUNR)の合成に初めて成功した[1]。さらに、表面活性剤であるオレイルアミン(OA)がその異方的な構造を保つ上で本質的な役割を果たしていること[2]、AuUNR が立方八面体型の Au₁₄₇ 相当のユニットの一次元連結体とみなすことができること[3]を吸収分光法と高分解能透過電子顕微鏡によって明らかにした。さらに、近赤外から赤外域に観測される大きな吸収バンドが、長軸方向の LSPR によることを偏光分光法によって明らかにした[1]。しかし、(1) AuUNR の LSPR バンドの強度や共鳴波長がアスペクト比や表面修飾状態によってどのような影響を受けるか、(2) 共鳴波長は同じアスペクト比を持つ AuNR と同程度なのか、など AuUNR に関する基礎物性の理解は不十分である。そこで本研究では、AR と表面状態を系統的に制御する方法を開発し、それらが光学特性に及ぼす影響と AuUNR の生成過程を明らかにした[4]。

【実験】 まず、OA ミセル中の金(I)ポリマーをトリイソプロピルシランでゆっくりと還元することで、OA で保護された AuUNRs (AuUNR:OA)を調製した。この時 OA の濃度を調整することで、直径を保ちつつ長さが系統的に異なる AuUNR を合成した。

次に、AuUNR:OA に対する配位子交換によってグルタチオン(GS)あるいはドデカンチオール(C12S)で保護された AuUNR:SG 及び AuUNR:SC12 を合成した。合成した AuUNR の構造や光学特性を、透過電子顕微鏡(TEM)観察、紫外可視近赤外吸収分光法(UV-vis-NIR)、X 線吸収分光法(XAFS)、X 線光電子分光法(XPS)、赤外分光法(IR)などで調べた。

【結果・考察】 得られた 4 種類の AuUNR:OA の TEM を Fig. 1 に示す。直径を 1.6–2.0 nm に保ったまま長さが 5nm 付近から 25nm 付近まで伸長していることがわかる。同様に AuUNR:SG 及び AuUNR:SC12 についても、直径を保ったまま、AR が 2–8 の領域で作り分けができることを実証した。生成過程を UV-vis-NIR と XAFS で追跡することで、まず金(I)が還元されることで OA ミセル中に直径が 2nm 以下の立方八面体構造の Au クラスタが発生し、これが双晶を介して連結することで一次元的な構造ができることを提案した。

光学スペクトルを測定したところ、全ての AuUNR 試料について、近赤外から赤外域に一本の吸収バンドのみが観測され、その吸収強度は AR とともに増大した。Fig. 2 に、AuUNR と一般的な AuNR の LSPR の共鳴波長を AR に対してプロットした。AuUNR では表面の修飾状態によらず、共鳴波長が AR とともに赤方偏移する傾向が見られた。表面活性剤を OA からチオールに置き換えたところ、吸収強度は減衰し、共鳴波長は青方偏移した。チオール修飾による電子密度の低下によって強度の減衰は説明できるものの、観測されたシフトの方向は逆であった。AuUNR の共鳴波長は AuNR のそれと比べて劇的に赤方偏移した。このことは、AuUNR の共鳴波長が AR だけで決定されるのではなく、直径が 2 nm 以下まで微細化されたことによる影響を受けることを表している。電磁界シミュレーションによると、この傾向は直径が微細化されたことで AuUNR の誘電率が向上することを示唆している。

【参考文献】

- [1] R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8489 (2014).
- [2] R. Takahata, S. Yamazoe, C. Warakulwit, J. Limtrakul, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **120**, 17006 (2016).
- [3] R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **121**, 10942 (2017).
- [4] R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, K. Imura, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6640 (2018).

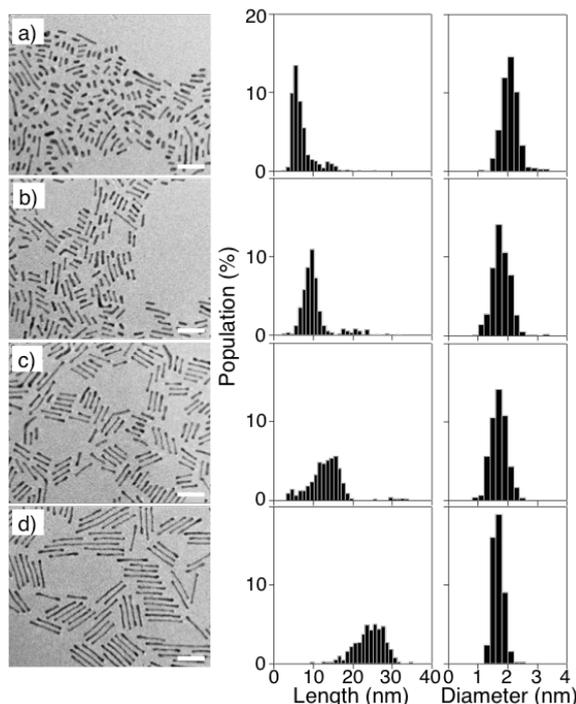


Fig. 1. Typical TEM images and histograms of the lengths and diameters of AuUNR:OA with AR = (a) 2.6 ± 0.7 , (b) 5.1 ± 1.2 , (c) 8.1 ± 2.1 , and (d) 15 ± 4.8 . White bars: 20 nm.

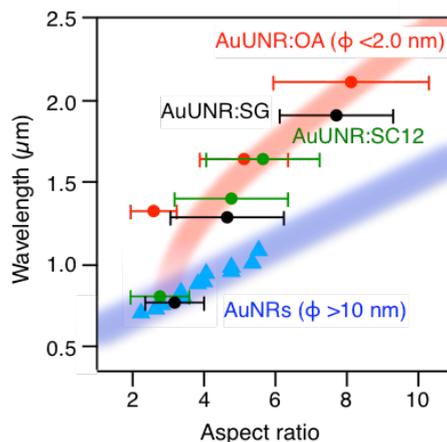


Fig. 2. Plots of the LSPR wavelengths of AuUNR:OA (red), AuUNR:SG (black), AuUNR:SC12 (green), and AuNRs (blue).

伸張過程における単分子接合の界面構造と電子状態

東工大院理

○藤井慎太郎, 一色裕次, 木口学

**Interface and Electronic Structure of Single-Molecule Junctions
under Mechanical Perturbation**○Shintaro Fujii, Yuji Isshiki, Manabu Kiguchi
Department of Chemistry, Tokyo Tech., Japan

【Abstract】 Structural and electronic detail at the metal-molecule interface has a significant impact on the charge transport across the molecular junctions, but its precise understanding and control still remain elusive. Here, we present a comprehensive approach to investigate the fluctuation in the metal-molecule interface in single-molecule junctions, based on current-voltage (I - V) measurements in combination with first-principles simulation. Analysis in the I - V characteristic provides a correlated description of both, the degree of electronic coupling across the metal-molecule interface, and the molecular orbital-energy (MO) level.^[1] This approach was employed to study fluctuation in single-molecule junctions of 1,4-butanediamine (DAB), pyrazine (PY), 4,4'-bipyridine (BPY), and fullerene (C₆₀). We demonstrate that molecular dependent fluctuation of σ -, π -, and π -plane- type interface can be captured by analyzing MO level under mechanical perturbation. While the MO level of DAB with the σ -type interface shows weak distance dependence and fluctuation, the MO level of PY, BPY, and C₆₀ features unique distance dependence and molecular dependent fluctuation against the mechanical perturbation. This study provides an approach to resolve the structural and electronic fluctuation in the single-molecule junctions and insight into the molecular dependent fluctuation in the junctions.

【Reference】[1] Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 3760 (2018).

【序】 単分子が金属ナノギャップ空間に捕捉された構造をもつ単分子接合は、微小電子への応用が期待され注目を集めている。一方、単分子接合では一分子の構造揺らぎが電気伝導度などの物性に多大な影響を与える。このため、微小電子デバイスへの応用へ向けて、単分子接合の構造および電子物性のゆらぎの理解が求められている。そこで本研究では単分子接合の構造の揺らぎがその電子状態に与える影響を明らかにすることを目的とした。

【方法 (実験・理論)】 分子として pyrazine (PY), 4,4'-bipyridine (BPY), 1,4-dianobutane (DAB), Fullerene (C₆₀)を用いた。それぞれの分子に対して STM-BJ(Scanning probe microscopy-based break junction)法により単分子接合を作製し、単分子接合を伸張させながら I - V 特性の計測を行った。そして Landauer 理論に基づいた I - V 特性の解析[1]から、単分子接合の伸張過程における分子軌道エネルギー(ϵ)の変化を評価した。また密度汎関数法を用いて分子接合の伸張過程における電子状態計算を行った。

【結果・考察】 図1に単分子接合の伝導度の対数値 ($\log G$)に対する分子軌道エネルギー

一(ϵ)の変化を示す。図 1a-d は計算結果、図 1e-h は実験結果を示している。単分子接合の伝導度計測から $\log G$ は伸張距離の増加にともない単調に減少していることが分かった。従って、図 1 の横 ($\log G$) は伸張距離に対応している。実験結果について、伸張距離に対する分子軌道エネルギー(ϵ)の変動幅に注目すると、DAB は幅の狭い分布を示し、PY, BPY, C60 は幅の広い分布を示すことが分かった。このような実験的な ϵ の変動は、理論計算と良い一致を示すことが分かった。変動幅の違いは分子—金属界面構造の違いを反映していると考えられる。DAB は窒素原子の局在した孤立電子対を介して電極と結合しているのに対して、PY, BPY, C60 は芳香環の非局在化した π 電子を介して電極と結合している。このため、PY, BPY, C60 は伸張距離に応じて多様な界面構造、そして金属—分子相互作用を示し、 ϵ の変動幅が広くなると考えられる。伸張距離に対する ϵ の変動方向に着目すると、BPY と C60 の間に明瞭な差があることがわかる。伸張距離の増加にしたがって、BPY では ϵ が減少しているのに対して、C60 では ϵ が増加している。分子軌道法によれば結合が弱くなる程 ϵ は小さくなる。よって、BPY では伸張距離の増加とともに ϵ が減少すると考えられる。一方、C60 では伸張距離の増加につれて分子の吸着位置が大きく変化し、電極側面から電極中心に移動することが理論計算から明らかになった(図 1d)。C60 ではこのような伸張距離に対する吸着構造の変化に起因して ϵ が増加すると考えられる。以上、単分子接合の伸張過程における電流電圧特性の計測から、分子接合の界面構造の揺らぎに依存した、分子軌道エネルギーの変動の評価に成功した。

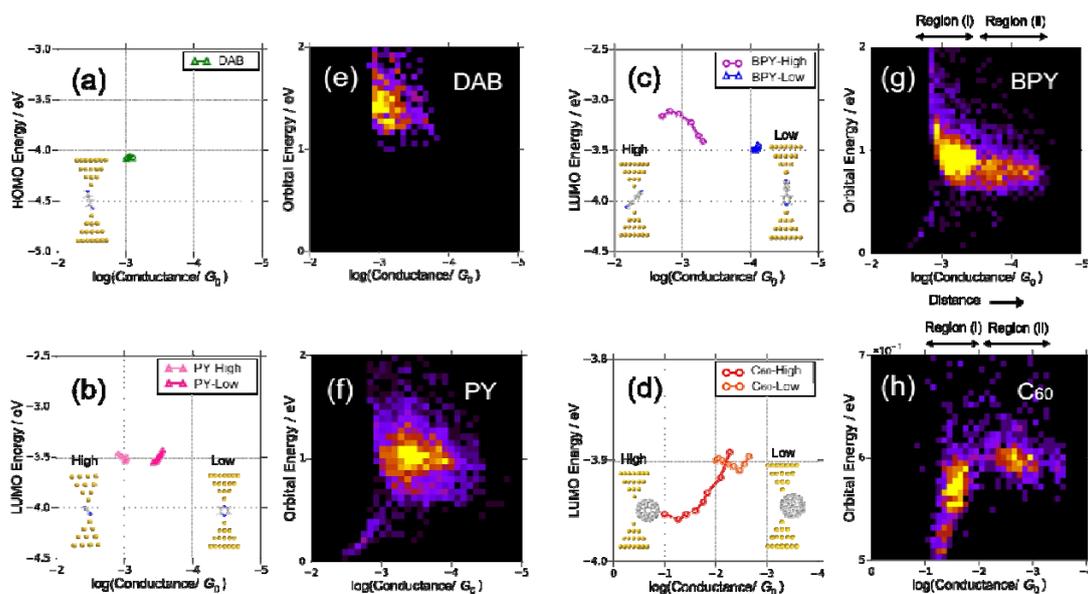


図 1. 電気伝導度($\log G$)に対する分子軌道エネルギー(ϵ)の変化 (a,e) 1,4-dianobutane, (b,f) pyrazine, (c,g) 4,4'-bipyridine, (d,h) C₆₀

【参考文献】

- [1] Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 3760 (2018).

生体分子イオンのプロトン移動反応の時間・温度・OPIG-DC電圧依存性

¹横浜市大院生命ナノ

○野々瀬 真司¹, 白井優¹, 王子星ゆり¹, 田辺 竜介¹, 金森 怜子¹

Time-, Temperature-, and OPIG-DC Voltage- Resolved Proton Transfer Reactions of Bimolecular Ions

○Shinji Nonose¹, Yu Usui¹, Hoshiyuri Oji¹, Ryusuke Tanabe¹, Satoko Kanamori¹
¹Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

【Abstract】 Time-, temperature-, and OPIG-DC voltage-resolved proton transfer reactions of protonated somatostatin (SST) ions, $[M + zH]^{z+}$, to gaseous molecules were examined in the gas phase. Absolute reaction rate constants for proton transfer were determined from intensities of precursor and product ions in the mass spectra. With changes of reaction temperature and OPIG-DC voltage, remarkable change was observed for distribution of product ions and reaction rate constants. The results indicate that conformation changes on $[M + zH]^{z+}$ at lower temperature and at OPIG-DC voltage ranges, which relate with complex formation. An issue that is attracting considerable attention is their conformations might resemble structural evolution that originated from temperature in the gas phase.

【序】

気相中で孤立状態にある somatostatin (SST) の多電荷イオンと 1,4-butanediamine (Bda) との H^+ 移動反応に関して研究した。気相中での気体分子との衝突による H^+ 移動の反応速度をひとつの指標として、反応温度、反応時間、およびオクタポールイオンガイド (OPIG) の直流電圧 (OPIG-DC) である V_{DC} を変化させることによって、SST イオンの立体構造と反応に関して検討した。

【実験方法】

研究の遂行には、自作のエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用いた二重質量分析・衝突反応装置を用いた。ESI 法によって SST の多電荷イオン、 $[M + zH]^{z+}$ を生成させた。イオンをイオンファネル中にトラップした後、パルス状に噴出させた。四重極質量分析計 (QMASS) において、特定の電荷数のイオンを選別した後、滞在時間および温度が可変の衝突反応セルに導いた。衝突反応セルに Bda を He とともに導入した。イオンと Bda とを衝突させ、 H^+ 移動反応を誘起した。飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) において、 H^+ 移動反応によって生成したイオン種を質量分析し、

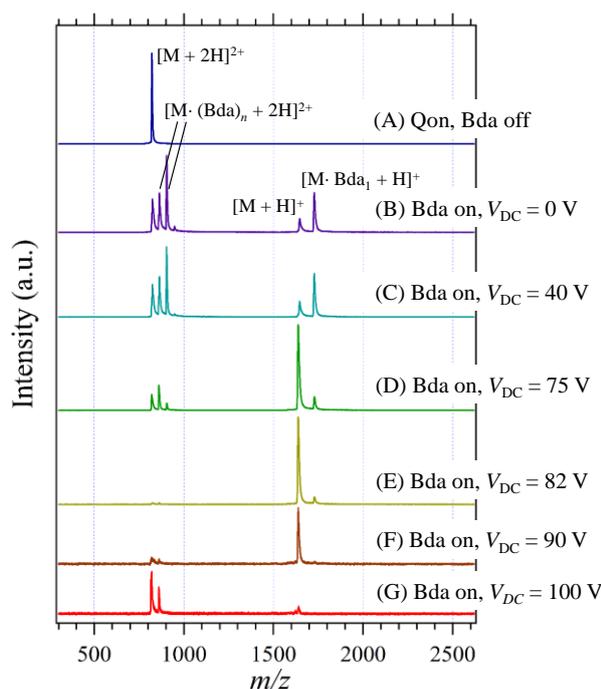


Figure 1. Mass spectra of $[M + 2H]^{2+}$ reacted with Bda in various V_{DC} .

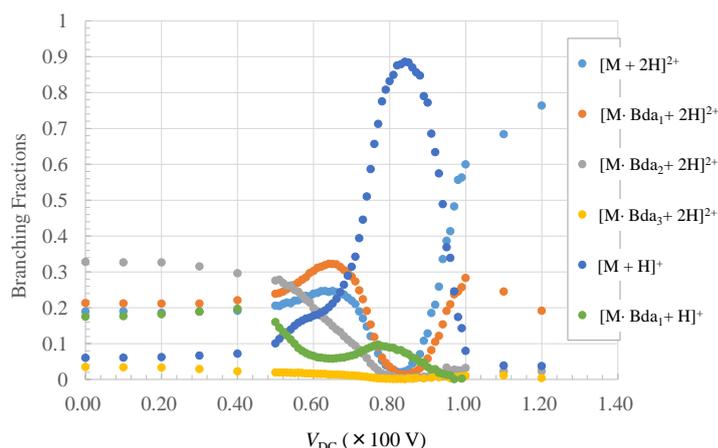


Figure 2. Branching fractions of $[M + 2H]^{2+}$ reacted with Bda in various V_{DC} .

図1に電荷数2のイオン、 $[M + 2H]^{2+}$ 、と Bda との H^+ 移動反応の V_{DC} 依存性に関する質量スペクトルを示す。(A)は電荷数が親イオンである $[M + 2H]^{2+}$ のみを QMASS において選別した場合、(B) ~ (G) は衝突反応セルに Bda を導入して、 H^+ 移動反応を誘起した場合をそれぞれ表す。(B) から (G) への順で、 V_{DC} が増加している。OPIG の交流成分の周波数は 1.9 MHz、 t_{DC} は 58ms、 t_r は 61ms、反応温度は 292 K、セル中での Bda の分子密度 $[Bda]$ は 7×10^{11} (molecule cm^{-3})であった。図2に $[M + 2H]^{2+}$ 、と Bda との H^+ 移動反応の V_{DC} 依存性に関する分岐比を示す。 V_{DC} の値が 60V 以上では V_{DC} の増加に伴って、 H^+ 移動反応の生成物である $[M + H]^+$ の割合が増加した。これらの反応生成物の増加に伴って $[M + 2H]^{2+}$ および $[M \cdot (Bda)_n + 2H]^{2+}$ ($n = 1, 2$) の割合は減少し、 V_{DC} の値が 80V 付近ではほとんど消失した。ところが、 V_{DC} の値が 80V 以上では、 $[M + H]^+$ および $[M \cdot Bda_1 + H]^+$ の割合が減少し、 $[M + 2H]^{2+}$ および $[M \cdot Bda_1 + 2H]^{2+}$ の割合が増加した。イオンの分子密度に比べて $[Bda]$ が圧倒的に高いので、 H^+ 移動反応を擬1次反応と仮定する。反応前と後での親イオンの強度をそれぞれ $[A_0]$ と $[A]$ とすると、反応速度定数 k は

$$k = \frac{\ln\left(\frac{[A_0]}{[A]}\right)}{t_r [Bda]}$$

で与えられる。図3に様々な t_{DC} における $[M + 2H]^{2+}$ の H^+ 移動反応の反応速度定数 k ($\times 10^{-12} s^{-1} molecule^{-1} cm^3$) を V_{DC} の関数として表す。 t_r の値はいずれの測定でも $t_r = t_{DC} + 3ms$ に設定した。いずれの場合においても、 V_{DC} の値が 80V 付近で k の値は最大となったが、 t_{DC} が大きくなるに従って k の値が最大となる V_{DC} の値が徐々に大きくなる、という傾向が見られた。

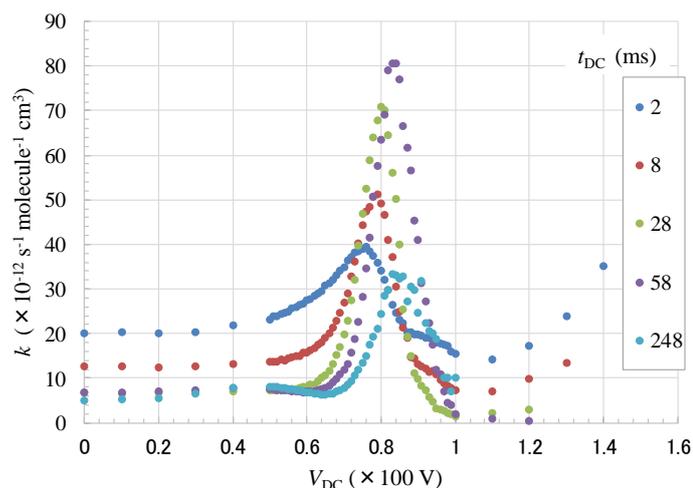


Figure 3. Profiles on k for $[M + 2H]^{2+}$ reacted with Bda in various t_{DC} plotted as a function of V_{DC} .

検出した。得られた質量スペクトルのイオン強度から、 H^+ 移動の絶対反応速度を算出した。反応時間 (イオンの衝突反応セル中での滞在時間) t_r を 1 - 250 ms の範囲で変化させた。また、反応温度 (衝突反応セルの温度) を 280 - 460 K の範囲で変化させた。そして、 V_{DC} を 0 - 120 V の範囲で、電圧の印加時間 t_{DC} を 1 - 250 ms の範囲で変化させ、 H^+ 移動反応の V_{DC} および t_{DC} 依存性を調べた。

【結果・考察】

Pd₂L₄かご状錯体自己集合過程の実時間追跡

¹東大院総合文化, ²京大院工, ³京大ESICB
 ○高橋聡¹, 佐々木悠矢¹, 佐藤啓文^{2,3}, 平岡秀一¹

Real-time trace of the self-assembly process of a Pd₂L₄ cage complex

○Satoshi Takahashi¹, Yuya Sasaki¹, Hirofumi Sato^{2,3}, Shuichi Hiraoka¹

¹ Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

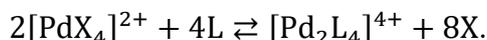
² Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Japan

³ ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Coordination self-assembly process of a [Pd₂L₄]⁴⁺ cage complex was studied numerically. For the cage formation including a rigid ditopic ligand L, it has been revealed that the rate-determining steps are the intramolecular ligand exchange reactions at the very final stage of the self-assembly process. In this study, based on a minimal reaction network model, there found a good reproduction of the corresponding experimental data for existing ratios of the reactant and the product chemical species. Through the comparison of the time evolution of intermediate species with the experimental counterpart, reaction rate constants for the ligand exchange and the Pd-L-Pd bond formation were identified. From the analysis of the time evolution of participant intermediate molecular species, how the overall reaction dynamics proceeds was revealed, with another reaction path not emphasized experimentally.

【研究の背景と目的】 分子の自己集合過程は、3次元ナノ構造を構築するための基本過程のひとつである。自己集合の間に過渡的に生成する中間体の時間変化についての情報を得ることは、その反応機構を明らかにするための最も信頼に足る方法である。測定の技術的な困難のため、自己集合過程のダイナミクスは最近までほとんど調べられていなかったが、平岡らによって開発された配位自己集合過程を調べるための手法である QASAP (quantitative analysis of self-assembly process) は、反応過程の追跡を可能にした。本研究では、QASAP によってその反応機構が明らかにされた^[1]、Pd(II)かご状配位集合体を対象として、数値的研究を行った。

二座配位子LとPd(II)イオンからの、[Pd₂L₄]⁴⁺かご状錯体の自己集合を考える。



Xは金属源のPd(II)中心に配位する脱離配位子である。自己集合過程はXとLの間の多重配位子交換を含み、その組成が[Pd_aL_bX_c]^{2a+}と表される中間体を過渡的に生成する。QASAP では配位自己集合に対して、中間体の平均組成Pd_(a)L_(b)X_(c)の時間発展を、全ての反応物と生成物の¹H NMR シグナルの時間変化から、次式で定義されるパラメータ⟨n⟩と⟨k⟩を用いて追跡する。

$$\langle n \rangle = \frac{N\langle a \rangle - \langle c \rangle}{\langle b \rangle}, \quad \langle k \rangle = \frac{\langle a \rangle}{\langle b \rangle}$$

Nは金属イオンの配位数 (いまの場合は4) である。nは二座配位子に結合する金属イオンの平均数を表し、その最大数は二座配位子の配位サイト数2である。kは金属イオンの二座配位子に対する平均比である。このかご状配位自己集合過程をより詳しく理解するために、マスター方程式に基づく確率的アプローチを適用し^[2]、反応物と生

成物の存在比の時間変化や、 n - k プロットの時間的振舞いをはじめとする、反応の実時間追跡と解析を行った。

【数値計算】 最終生成物 $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$ から反応物へと、反応経路を遡ることによって見つけることができる中間体のみを考慮する、最も単純な反応ネットワークモデルを構築した。Pd(II)とLの結合周りの自由回転を仮定し、光学異性体を区別しない場合、反応に関与する成分数は反応物と生成物を含め 27、反応数は正逆合わせて 134 であった。実験では 3 つ以上の金属イオンをもつ中間体も確認されたが、マイナー種であることからここでは無視した。さらに数値的追跡を単純化するために、反応を以下の 4 種類に分類し、正反応と逆反応に対して一定の反応速度定数を与えた。

- LとXの分子間配位子交換反応：正逆反応に対してそれぞれ、 k_1 [$\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$]と k_2 [$\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$].
- 単一のPd(II)中心をもつ分子どうしの、Lを介した結合形成反応：正逆それぞれ、 k_3 [$\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$]と k_4 [$\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$].
- LとXの分子内配位子交換反応：正逆それぞれ、 k_5 [min^{-1}]と k_6 [$\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$].
- 実験的に導かれた律速段階の速度定数：最後のかご錯体の形成と、その 1 段階前の正反応に対してそれぞれ、 3.2×10^{-2} [min^{-1}]そして 1.8×10^{-2} [min^{-1}].

反応物と生成物の存在比の時間変化に対して、実験結果に良くフィットする計算結果を与える速度定数値を、パラメータ空間で探索し、それらの値を用いて個別の中間体の時間発展を計算した。

【結果・考察】 数値的に得られた速度定数値を用いて計算した、かご状錯体 $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$ と脱離配位子Xの存在比の時間変化を、Fig. 1(a)に示す。実験において得られた結果との良い一致が得られた。また実験で確認された、反応開始直後の反応物分子の急速な減少も再現された。Fig. 1(b)には、数値計算から得られた n - k プロットの、実験結果との比較を示す。 n 値は両者の間に差異が見られるが、複数回の実験結果においても比較的広い n 値の変化が見られることがわかっており、一方で k 値については実験結果が良好に再現されている。

アルゴリズムと数値結果の詳細、特に実験において直接観察できない個別の中間体の時間変化に関する知見や、先行研究において考慮されたもの以外の反応経路の存在に関して、当日報告する。

【参考文献】

- [1] S. Kai, V. Mari-Centelles, Y. Sakuma, T. Mashiko, T. Kojima, U. Nagashima, M. Tachikawa, P. J. Lusby, and S. Hiraoka, *Chem. Eur. J.* **24**, 663 (2018).
[2] D. T. Gillespie, *J. Comput. Phys.*, **22**, 403 (1976).

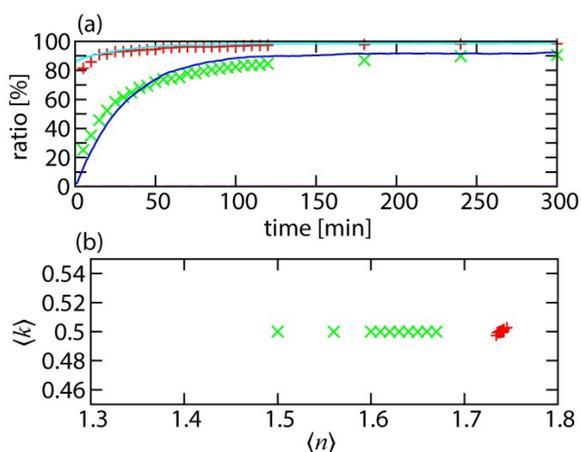


Fig. 1. (a) Time evolution of the existence ratios for the reactant species. Blue and light blue curves correspond to $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$ and X, respectively. Discrete plots are the experimental counterparts. (b) Numerically obtained n - k plots (red). The experimental results are also plotted in green for comparison.

ジホスフィン配位金クラスターの配位子環境と光学特性

¹北大地球環境, ²北大院環境○七分勇勝^{1,2}, 小川悠里², 杉内瑞穂², 小西克明^{1,2}

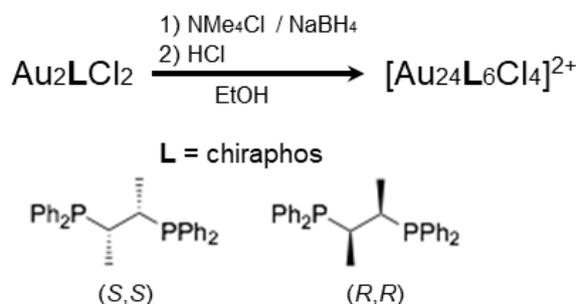
Ligand environments and optical properties of diphosphine-ligated gold clusters

○Yukatsu Shichibu^{1,2}, Yuri Ogawa², Mizuho Sugiuchi², Katsuaki Konishi^{1,2}¹ Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan² Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Ultrasmall gold clusters with nuclearity of ~10 (diameter < 1 nm) have recently attracted much interest, due not only to fundamental aspects of their unique nuclearity- and structure-dependent optical properties, but also to their potential in the development of novel nanomaterials and catalysts. We had previously found that a series of gold clusters bearing achiral diphosphines exhibit unique geometric and optical properties. In this work, we synthesized novel Au₂₄ clusters using chiral diphosphines, and evaluated their geometric and optical activities.

【序】 サイズ 1 nm 程度の金コアを持つ有機配位金クラスターでは、金コア内部における金属間結合の方向性が乏しいことから、金コアの周りを取り囲む配位子環境の設計を通して核数や形状の制御が行える可能性がある。さらに、こうした超微細クラスターのコア構造を原子レベルで精密に制御することができれば、金クラスターによる新機能創出が期待できる。そこで我々は、金コアに対してキレート配位が可能なジホスフィンに着目し、配位子の幾何的制約を活かして柔らかな金コアの核数・形状制御が行えないかを検討してきた。これまでに、二十面体構造を持つ Au₁₃ コアの高安定化や誘導化を実現した^[1,2]。また、様々な鮮色を呈する非球状の Au_n クラスター群 ($n = 6, 7, 8, 11$) を見出し、それらが持つ特異な幾何構造と光吸収特性の間の相関の樹立を行った^[3-6]。本研究では、新たにキラルなジホスフィン (*S,S*)-および (*R,R*)-2,2-bis(diphenylphosphino)butane (chiraphos) を用いてクラスター合成を試みたところ、固有キラリティーを有する Au₂₄ クラスターを得ることができた^[7]。そして、それらが示すユニークな金コア構造と光学特性の評価を行った。

【実験】 Au₂₄ クラスターの合成は、金(I)-ジホスフィン錯体の還元と HCl 処理^[1]により行った (Scheme 1)。合成物の同定はエレクトロスプレーイオン化質量分析、核磁気共鳴分光、元素分析により行い、幾何構造の決定には単結晶 X 線回折を用いた。光吸収特性は紫外・可視・近赤外吸収スペクトル測定から評価し、光学活性の評価は円二色性 (CD) スペクトル測定を用いて行った。

Scheme 1. Synthesis of [Au₂₄L₆Cl₄]²⁺.

【結果・考察】単結晶 X 線構造解析より $[\text{Au}_{24}\text{L}_6\text{Cl}_4]^{2+}$ ($\text{L} = (S,S)\text{-chiraphos}$) の Au_{24} コアは、単座ホスフィン配位の場合で報告例が多い球状であった。しかし、骨格構造を詳細に調べると、中心に金原子が存在しない反四角柱形 Au_8 ユニットの周囲に Au_2L が 4 つ配置され、それが 2 つの Au_4LCl_2 によってサンドイッチされているという、特徴的な構造をなしていることが分かった。さらに、 Au_{24} コア構造について鏡像異性体同士の構造比較を行うと、 $(R,R)\text{-chiraphos}$ 配位と $(S,S)\text{-chiraphos}$ 配位の場合において、それぞれ 2 組の Au_6 鎖が二重らせんのように (P) および (M) のヘリシティーをなしていることが分かった (Fig. 1)。このことから、 chiraphos 配位 Au_{24} クラスタは金コア構造に固有キラリティーを持つユニークな構造であるといえる。 chiraphos と類似した骨格構造をもつ 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane (dppe) を用いた場合には同様の合成法から Au_{13} クラスタが生成することが分かっており^[1]、今回 chiraphos を用いて特徴的な Au_{24} 構造が得られた要因には個々の配位子内の立体障害の影響があると考えられる。次に、 Au_{24} クラスタ溶液の吸収スペクトル測定を行ったところ、可視・近赤外域に複数の吸収帯が確認された (Fig. 2a)。さらに円二色性スペクトル測定では、各エナンチオマーにおいてコットン効果が観測された (Fig. 2b)。しかし、CD ピークが吸収スペクトルにおける吸収帯に一致するものとしめないものがあることから、円二色性スペクトルではキララル配位子に加えて金コア構造に基づく光学活性が観測されていると解釈される。

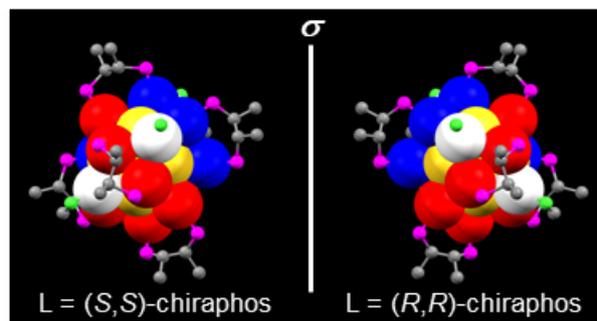


Figure 1. Mirror image isomers of $[\text{Au}_{24}\text{L}_6\text{Cl}_4]^{2+}$.

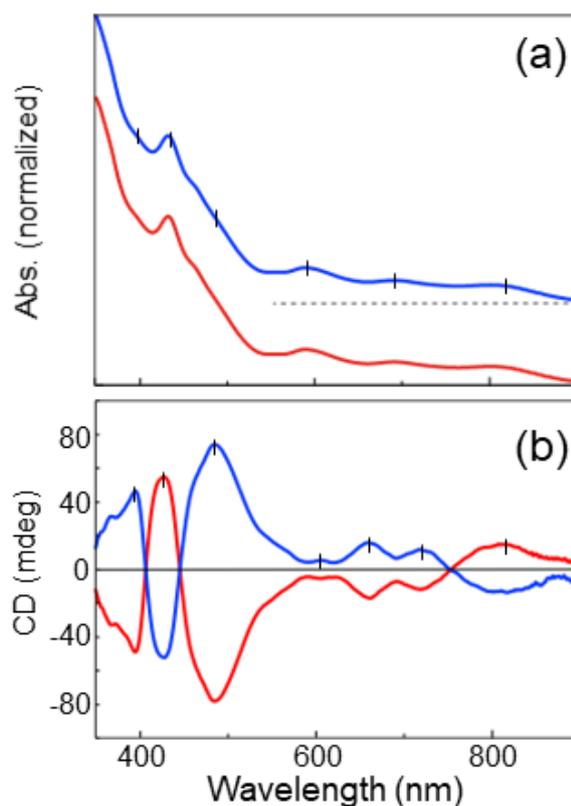


Figure 2. (a) Absorption and (b) CD spectra of $[\text{Au}_{24}\text{L}_6\text{Cl}_4]^{2+}$. $\text{L} = (R,R)\text{-chiraphos}$ (blue) and $\text{L} = (S,S)\text{-chiraphos}$ (red).

【参考文献】

- [1] Y. Shichibu, K. Konishi, *Small* **2010**, *6*, 1216. [2] M. Sugiuchi, Y. Shichibu, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13519. [3] Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7442. [4] Y. Shichibu, Y. Kamei, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7559. [5] Y. Shichibu, K. Konishi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6570. [6] Y. Shichibu, M. Zhang, Y. Kamei, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12892. [7] M. Sugiuchi, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7855.