

小特集 プラズマとナノ界面の相互作用

4. 集積化多相混合プラズマ源

4. Integrated Multi-Phase-Media Plasma Source

白藤 立

SHIRAFUJI Tatsuru

大阪市立大学大学院工学研究科

(原稿受付：2014年6月2日)

プラズマと接する液面直下に形成されるナノスケールの電気二重層について焦点を当て、プラズマ液体ナノ界面反応場の電気化学的な描像を示す。このプラズマ液体ナノ界面反応場を効率よく大量に生成する1つの手法として、新奇な三次元集積化マイクロソリューションプラズマを紹介する。その具体的応用例として、水中有機分子の分解とナノ粒子合成を行った結果を報告する。

Keywords:

plasma, liquid, water, electrochemistry, electric double layer, nano, interface, nanoparticle, methylene blue

4.1 はじめに

近年、液面上もしくは液体中といった液体が関与するプラズマが注目されており、水浄化、各種物質の合成や処理、滅菌などへの応用を目標とした研究が行われている[1-7]。また、プラズマ医療の分野も近年の展開がめざましい分野であるが[8]、水がその70%を占める生体を処理対象とすることから、医療用プラズマ技術も液体関与プラズマ技術のひとつであるといえる。

液体が関与するプラズマにおいて、重要であるが十分に理解されていないのがプラズマと液体の界面における物理的・化学的なプロセスの詳細である。図1に示したように、プラズマと液体の界面のプロセスには、通常気液界面における蒸発と凝縮に加えて、プラズマが原因となる因子が加わる。筆者は、新たに加わる因子の起源が主に電気化学に関係する因子であることに注目し、プラズマと液体の界面を電気化学的な目で検討した。本章では、特に、プラズマと接する液面直下に形成されるナノスケールの電気二重層(EDL)について焦点を当て、プラズマ液体ナノ界面反応場の電気化学的な描像を示す。また、プラズマ液体ナノ界面反応場を効率良く大量に生成する1つの手法として、新奇な三次元集積化マイクロソリューションプラズマを紹介し、その具体的応用例として、水中有機分子の分解とナノ粒子合成を行った結果を報告する。

4.2 プラズマ・液体ナノ界面反応場

液体関与プラズマを用いた材料プロセスでは、プラズマと液体との界面の現象が重要となる。ここでは、プラズマと接する液面直下を電気化学の目で見ると、バルクの液体組成とは異なるナノスケールの領域が存在することを示す。

気相から供給される化学種が液面に作用するとき、ヘンリーの法則によって液体に溶ける、という描像が主である[9-12]。このとき、気相化学種が液体に入り込む前の液面直下の状況は図2(a)に示すように、バルク液体と同じであるという暗黙の仮定がなされている。

これに対し、プラズマと液体(特に電解質溶液)の界面近傍を電気化学的な観点でみれば、プラズマは電極の役割を担っていると見ることができる[13-20]。固体電極が接する液体(電解質溶液)の界面の電気化学的な描像は図2(b)の通りであり、液面には中性のバルク部とは異なる空間電荷層が形成され、電気二重層と呼ばれている。したがって、プラズマと接する液体の界面にも図2(c)に示すように電気二重層が形成されていると考えられる。その形成メカニズムはプラズマのシース形成メカニズムとほぼ同

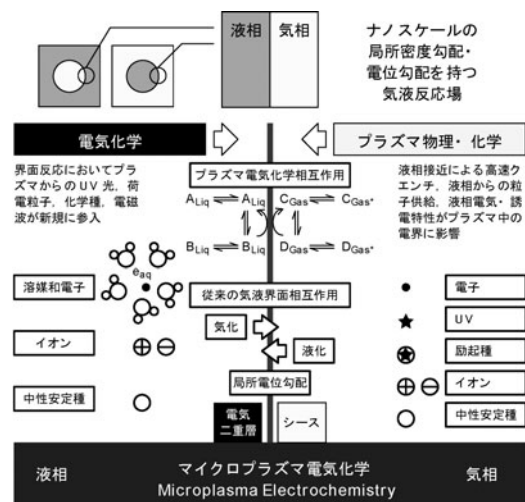


図1 プラズマ・液体ナノ界面反応場のプラズマ電気化学的描像。

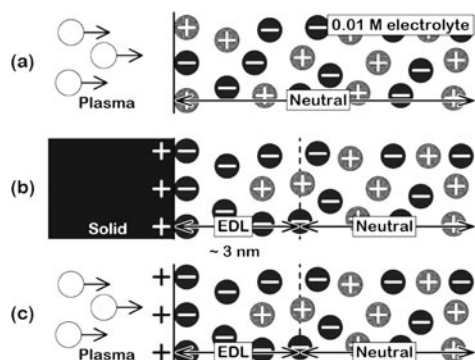


図2 (a) プラズマと接する液体表面近傍のこれまでの描像, (b) 固体電極と接する液体表面近傍の電気化学的描像, および, (c) プラズマと接する液体表面近傍の電気化学的描像.

じであり[21], その厚みはシースと同様にデバイ長の数倍となる. 液体(特に電解質溶液)の場合, イオン密度が大きいため, その厚みがナノスケールとなる. 例えば, 0.01 Mの電解質溶液の場合, デバイ長は3 nmとなり, その数倍が電気二重層厚(プラズマでいうところのシース厚)となる. また, 液底面に対する液表面の電位差の符号によって空間電荷の符号が異なる. pH=7, プロトン濃度 10^{20} m^{-3} の脱イオン水に0.4 Vの直流電圧を印加した場合, アノード面近傍でpH=10.5, プロトン濃度 10^{24} m^{-3} , カソード面近傍でpH=3.5, プロトン濃度 10^{16} m^{-3} と, バルク液体中とは大きく異なる状態に変化する[22].

筆者等は, プラズマと接する脱イオン水の表面近傍に形成される電気二重層の動的挙動をシミュレーションによって調べた[20]. 図3はそのモデル図であり, Ar ガスを用い, 20 kHz, 500 Vの交流電圧で駆動される誘電体バリア放電の片方の電極が水で覆われている状態である. このモデルにおいて, 電子が液面に照射される位相における電位, 気相の電子・正イオン, 液相の正負イオンの空間分布の計算結果を図4に示す.

液底面は通常電気化学的モデルで記述される挙動をするが, 正イオンと負イオンの濃度はバルクとほぼ同じである. これは, 液中の荷電粒子の輸送係数(拡散係数と移動度)が気相と比較して小さいため, 電気二重層の形成に長時間(約3秒[22])を要し, 20 kHzで変調された電位差に電気二重層の形成が追従していないためである. これに対し液表面では, プラズマからの電子の注入がある. そのため, 通常電気化学で予測されるよりも高い濃度の負イオンが界面に現れ, 従来の電気化学を適用すればよい, というわけではないことがわかる.

正イオンが注入される位相でも同様の現象が生じ, 交流電圧を印加した場合には, それらが交互に生じる. このとき, シミュレーション上の予測であるが, 質量の違い等によって正負イオンの拡散速度が異なると, 遅いイオンの方が電気二重層に残留し, 気相からのラジカル種的作用を選択的に受けることを明らかにした[20].

また, 桁久保等による分子動力学シミュレーションによると, 液界面の電界が水分子の配向に影響を与えることによって, イオンによる水分子のスパッタ率が増加すること

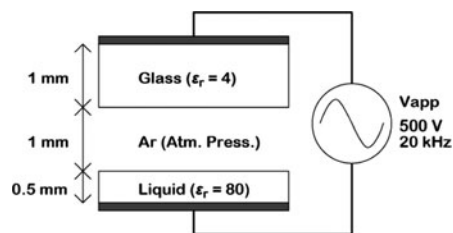


図3 プラズマと接する液面直下の電気二重層形成のモデル化に用いた誘電体バリア放電の構造. 液体は脱イオン水, 気相はArガスであり, 気相の水蒸気は考慮されていない.

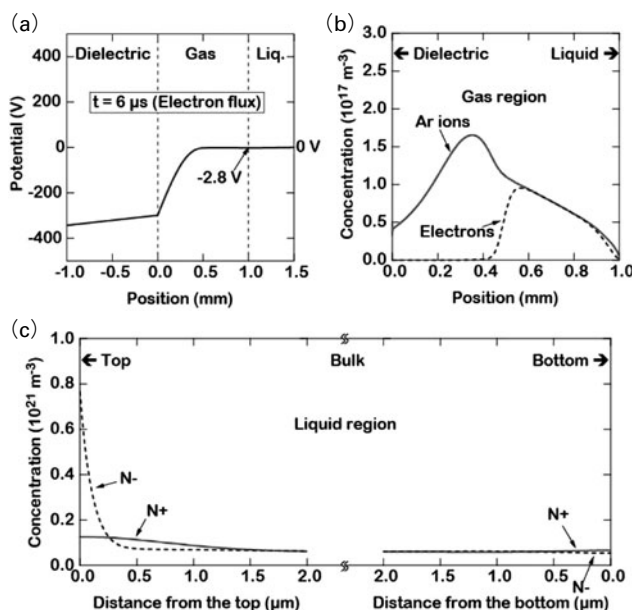


図4 片側の電極が水で覆われたArガスの誘電体バリア放電において, 電子が液面に照射される位相での(a)電位の空間分布, (b)気相の電子・正イオン密度の空間分布, および(c)液中の正負イオン密度の空間分布.

も報告されている[23].

このように, 気相からの化学種が最初に出会う相手が, ダイナミックに変化するナノスケールの電気二重層に存在するという点は, 従来のスタティックな固体表面に作用を及ぼすプラズマプロセスとは大きく異なる新奇な反応場とみることができる.

4.3 プラズマ・液体ナノ界面の高効率生成

プラズマ・液体ナノ界面を利用した液中プラズマを実際のプロセス技術に発展させるためには, その界面の面積を可能な限り大きくする必要がある. 液体関与プラズマを実現するための手法として, 数々の放電方法が提案されており, 解説記事の中で取り上げられている[4, 6, 7]. しかし, そのほとんどにおいて, 処理対象である液体の体積に対してプラズマ(即ちナノ界面の面積)があまりにも小さすぎる, と筆者は考えている.

図5は, 10 mm^3 の立方体内でプラズマと液体が接する基本構造における界面(S)と液体体積(V)のS/V比を比較した図である. 液面上のプラズマに対して, 単一気泡を液中で生成すれば, 最大で約3倍のナノ界面が形成される. 複数の気泡を液中で生成すれば, 更にその比率は増大

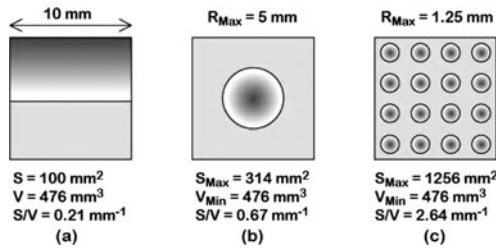


図5 プラズマと液体が接する基本構造における界面(S)と液体体積(V)のS/V比の比較。(a)液体表面上のプラズマ,(b)液体中の1個の気泡中のプラズマ,(c)液体中の64個の気泡中のプラズマ。

し、64個の気泡を生成した場合には、最大で13倍のナノ界面が形成されることになる。したがって、液体中に三次元的に分散する多数の微細気泡内のマイクロプラズマ[24, 25]を生成することが得策であることがわかる。

このようなプラズマを筆者は、三次元集積化マイクロソリューションプラズマ(3D integrated micro-solution plasma; 3D IMSP)と呼んでいる。プラズマ生成を考えなければ、図5(c)のような状況は簡単に実現できる。しかし、固体表面と接触せず、液体中に浮遊している気泡内でのプラズマ生成が困難であることが堀井等によって報告されている[26]。これは、固体表面と比較すると、液体表面からの初期電子の放出(宇宙線等による)がほとんどないためである。したがって、図5(c)のような状況を、初期電子を供給できる固体表面と接した状態で実現する必要がある。

そこで、筆者は、具体的な3D IMSPの実現のために、図6に示すような構造を提案した。本構造は、誘電体管の中に連続多孔質誘電体を埋め込み、中心と誘電体管外部の間に電圧を印加する構造となっている。液体・気体の混合媒質を連続多孔質誘電体に導入することによって、固体表面と接する図5(c)のような状況を実現しようとしたものである。また、本構造は、液体の流路中に挿入することも可能である。したがって、処理装置自身が小さくても、連続処理や多段階処理に展開することにより、大容量の液体を処理できる。Lukes等も多孔質体を利用した例を報告している[27]。しかし、筆者が提案する構造が多孔質体の中を積極的に利用するのに対し、Lukes等は金属電極上の薄い多孔質体の外側だけを利用している点が異なっている。

本構造で留意すべき点は、気泡の周囲が液体で電気的に短絡されていることである。液体導電率が無限大であれば、原理的に気泡に電圧をかけることはできない。しかし、液体の導電率は有限である。また、短絡回路を形成する液体の流路幅が狭ければ、その液体流路の抵抗値は大きくなる。即ち、気泡の周囲に電位勾配をもたせることができる。この電位勾配による気泡内の電界が放電開始に十分な強度であれば、プラズマが生成される。

なお、本構造は、中心導体/導電性混合物(気泡・液体・誘電体骨格)/誘電体管壁/外側導体という構造になっているため、電気回路的には、抵抗とコンデンサの直列回路となっている。したがって、直流電圧を印加した後の定常状態では、コンデンサに相当する誘電体管壁にしか電位差が生じない。電圧を印加したい気泡を含む導電性混

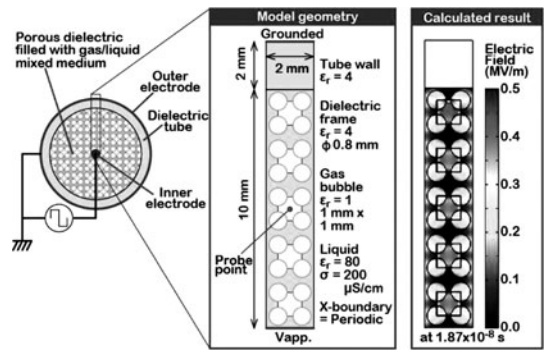


図6 三次元集積化マイクロソリューションプラズマ生成装置のモデル図と計算結果の一例。右側の図は、中心から外側に向かう断面の一部を切り抜いたシミュレーション用のモデル空間である。

合物の領域に電圧が印加できるのは、電圧印加直後の過渡的な状態の時だけとなる。したがって、持続的に放電をさせるために、印加電圧波形としてバイポーラ型のパルス矩形波を利用する。

液体の導電率を200 μS/cmとし、5 kVの電圧を印加した約20 ns後の電界分布の計算結果を図6に示す[28]。気泡内には約0.5 MV/mの電界が発生している。気泡サイズと同じギャップ1 mmのArガスの誘電体バリア放電の計算を行ったところ、この電界強度でプラズマ生成が可能であることから、本構造が荒唐無稽な提案ではないといえる。

本構造でプラズマを生成する場合、液体の導電率、誘電体管の誘電率や厚みなどによって気泡に印加される電圧が異なる。したがって、対象とする液体の導電率等によって、装置を適切に設計しなければならない。また、パルス電圧の立ち上がり速度も、気泡内の電界強度を左右する重要な因子である。異なる時定数で立ち上がるパルス電圧を印加したときに、図6中のProbe pointで示した気泡内に発生する電界強度の時間発展を図7に示した[29]。パルス電圧の立ち上がり時定数が小さいほど、より高い電界が気泡に印加される。但し、筆者が有するパルス電源(ハイデン研究所SBP-5K-HF2)の立ち上がり時定数は20 nsあり、この構造で印加できる最大の電界強度には到達できないことも示

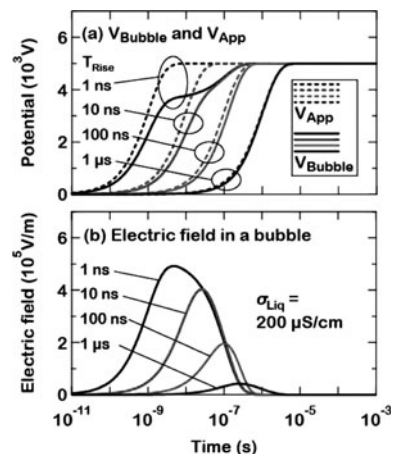


図7 シミュレーションモデル空間にて、中心電極と外側電極の間にパルス電圧を印加した際に、中心電極と外側電極の間に位置する気泡内の電位と電界の計算結果。

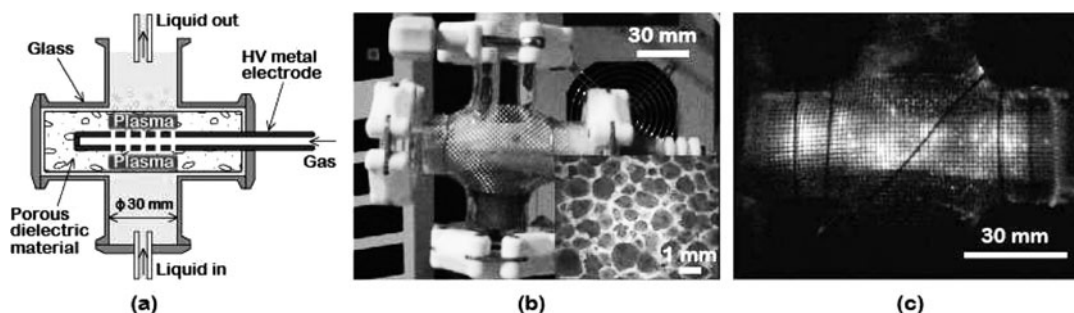


図8 3D IMSP 生成装置の(a)概念図, (b)外観, および(c)プラズマ生成による発光の状態。

している。この点については、実際に装置を作製し、実験によって3D IMSPの実現可能性を確かめた。

図8(a)に試作した装置の概念図を示す[30]。多孔質誘電体に挿入された中空電極には、複数個の穴が設けられており、そこから放電用ガスを放出することにより、多孔質誘電体内に気液混合相が形成される。外壁は誘電体管であり、現時点での素材はガラスである。誘電体管外壁の電極としては、外部からの観測が容易になるように、メッシュ金属を用いている。図8(b)は試作装置の外観である。図中に用いた多孔質誘電体の拡大写真を示した。この多孔質誘電体は、一般的な多孔質誘電体である軽石と異なり、各空孔が独立しておらず、柱骨構造のように連結しているという点が重要な特徴である。但し、試作段階であるため、独立した空孔も存在している。空孔径を均一にする等の措置もまだ講じていないため、空孔径は約0.1 mmから約1 mmまで大きくばらついている。

液体媒質に200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の水を、気体としてAr(1.1 L/min)を用い、印加電圧5 kV、周波数20 kHz、パルス幅2.3 μs の電圧を印加したときのプラズマ生成による発光の様子を図8(c)に示す。確かにプラズマ生成が可能であることが確認できる。多孔質誘電体の空孔径が不均一であるため、発光強度に空間的な不均一が見られる。適切に製造された多孔質構造を用いれば、より均一な発光分布になると考えられ、現在その手法を検討中である。

図9は、発光分光を行った結果である。現時点では、比較的明るい箇所に光ファイバの先端を向けて測定しているため、多数の空孔からの発光スペクトルのアンサンブルとなっている。同図を見ると、導入したガスのArの発光が観測されており、導入したガスが放電し、プラズマが生成されていることが確認できる。また、水分子の解離によって生成されるOHの発光($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$)も観測されている。これは、気泡と液体の気液界面から、蒸発によって気泡内に供給された水分子が、プラズマ中で解離されて生成されたものと考えられる。しかし、水分子の解離の際に同時に生成されるはずのHの発光($H\alpha$, $H\beta$)がOHの発光と比較して弱いことがわかる。これは、OH($A^2\Sigma^+$)を選択的に生成するAr($^3P_{0,2}$)準安定励起原子の寄与によるものと考えている[31]。なお、プロセスに実効的に寄与するのは基底状態のOH($X^2\Pi$)であるため、詳細なプロセス診断を施すためには、吸収分光法やレーザー誘起蛍光法を適用しなければならない[32-35]。

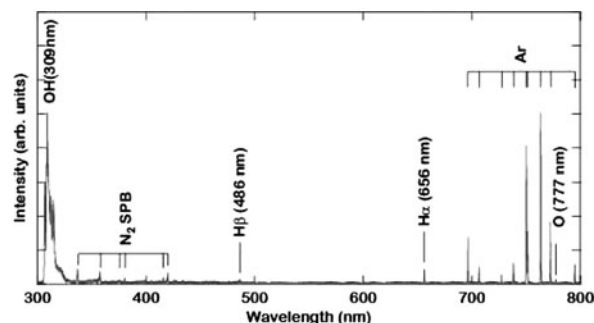


図9 三次元集積化マイクロソリューションプラズマの発光分光スペクトル。

4.4 プラズマ・液体ナノ界面反応場の応用

水中に含まれる有機系不純物の分解技術は、染色工場における大量の排水処理や、微生物を含有する液体の処理などへの応用が期待される。また、プラズマを用いた場合には、強力な酸化剤であるOHラジカルが生成されていることから、従来から利用されているUV・オゾン処理等では分解し難い難分解性物質を含んだ排水の処理にも利用できる可能性がある。

本研究では、色の変化と可視紫外吸収分光によって比較的容易にその分解が判定できるメチレンブルーを含有した水溶液の脱色の実験を行った。メチレンブルーの脱色実験は、他の多くの液体関与プラズマの方式で報告例があるため[36-38]、本研究の方式の処理能力を相対比較できることもメチレンブルーの脱色実験を行った理由のひとつである。実験条件は表1に示したとおりである。

最長60分間までの処理を行ったメチレンブルー水溶液の写真を図10に示す。処理時間が長くなるにつれて脱色の度合いが大きくなっている。なお、メチレンブルー分子につ

表1. メチレンブルー水溶液の脱色実験の実験条件。

水中有機分子	Methylene Blue
初期濃度	3.8 mg/L
水溶液体積	150 mL
印加電圧	5 kV
周波数	20 kHz
パルス幅	2.3 μs
Ar ガス流量	1.1 L/min
水溶液温度	30 $^{\circ}\text{C}$

いては、同様の脱色が化学的な還元反応によってもおこることが知られているが、その場合には、空气中で脱色後の水溶液を攪拌すると再度着色する。今回の処理後の水溶液は、空气中で攪拌を行っても再度着色することは無く、還元による脱色ではないことを確認している。また、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析によって、メチレンブルー分子よりも質量数の小さい物質への分解と、それらの重合物が同時に生成されていることも確認している[39]。分解効率については、液体中に埋没した2本の針状電極の間でプラズマを生成する従来の方法と比較し、消費電力量を考慮した分解効率が約15倍高い効率であることを明らかにしている[40]。

液中プラズマは、水中有機分子の分解だけでなく、ナノ粒子の合成にも利用することができる[19, 41-45]。以下では、3D IMSPによる金ナノ粒子合成が可能であることを示す[46]。用いた水溶液は、0.15 mMの HAuCl_4 水溶液である。図11(a)に3D IMSP処理を60分間行ったときの水溶液の色の変化を示す。処理が進むにつれて、水溶液が着色していることが確認できる。これは、金ナノ粒子のプラズモン共鳴吸収によるものである。図11(b)は、生成した粒子の透過電子顕微鏡による明視野像である。粒径分布は2-14 nmにわたって分散しており、単分散性はよくないが、平均粒径が8 nmのナノ粒子が合成されていることが確認

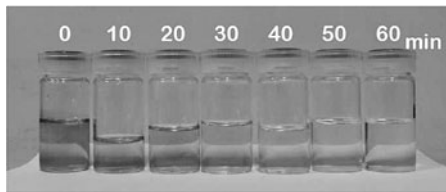


図10 3D IMSPによるメチレンブルー分子の脱色の時間依存性。

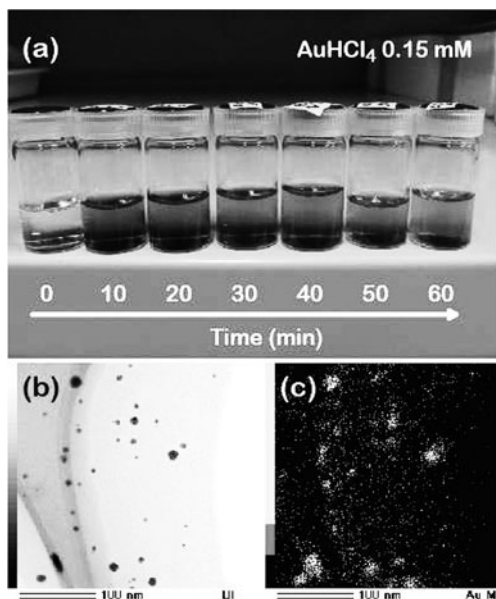


図11 HAuCl_4 水溶液の3D IMSP処理による金ナノ粒子合成実験の結果。(a)水溶液色の処理時間依存性、(b)生成した粒子の透過電子顕微鏡による明視野像、および(c)明視野像内に存在する金のエネルギー分散型蛍光X線分析像。

できる。また、図11(c)に示した金のエネルギー分散型蛍光X線分析像が明視野像と対応していることから、これらのナノ粒子の組成が金であることが確認できる。金ナノ粒子の合成は、水溶液中で電離している AuCl_4^- が還元され、固体の金が析出するというメカニズムで一般には説明されている。プラズマを用いた場合のメカニズムについては、まだ未解明であり、プラズマからのHラジカルが寄与するという説と、プラズマからの正イオンが還元に寄与するという説の2つがある[19, 44]。3D IMSPを用いた場合の金ナノ粒子合成のメカニズム、並びに粒径分布の制御については、今後の研究課題である。

4.5 まとめ

液体（特に電解質水溶液）と接するプラズマにおいて重要なプラズマ液体界面の液体側にバルクとは異なる状態のナノスケールの電気二重層が存在することを示した。また、電気二重層が外部電界等によってダイナミックに変化し、従来のスタティックな固体と接するプラズマプロセスとは大きく異なることを示した。

このようなプラズマ液体ナノ界面反応場を効率良く大量に生成する手法として、新奇な3D IMSPを提案し、シミュレーションによる実現可能性と試作装置による実証を行った。また、3D IMSPの実用性を示すために、水中メチレンブルー分子の高効率分解が可能であること、ならびに、金ナノ粒子の合成が可能であることを示した。現在、多孔質体の孔径の直径、間隔、個数を整えた装置を作製し、気泡の統計的揺らぎの影響[47]も踏まえて検討するとともに、1つだけの気泡中プラズマに関する基礎的な研究を行っている。また、プラズマと接する液体表面の分光学的診断にも取り組み[48, 49]、プラズマ液体ナノ界面が関与するプラズマプロセス実用性向上と学理の深化を図りたいと考えている。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」を受けて行われた。

参考文献

- [1] B.R. Locke *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 882 (2006).
- [2] O. Takai, *Pure Appl. Chem.* 80, 2003 (2008).
- [3] 安岡康一：電気学会論文誌 A 129, 15 (2009).
- [4] P. Bruggeman and C. Leys, *J. Phys. D* 42, 053001 (2009).
- [5] 電気学会調査専門委員会：電気学会技術報告第1224号（電気学会，2011）。
- [6] V.I. Parvulescu *et al.*, *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids* (Wiley-VCH, Weinheim, 2012).
- [7] Y.I. Cho *et al.*, *Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications* (CRC Press, Boca Raton, 2012).
- [8] A. Fridman and G. Friedman, *Plasma Medicine* (Wiley, New York, 2013).
- [9] B.R. Locke and K.-Y. Shih, *Plasma Sources Sci. Technol.* 20, 034006 (2011).

- [10] D. Mariotti *et al.*, *Plasma Processes Polym.* **9**, 1074 (2012).
- [11] N. Takeuchi *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 015006 (2012).
- [12] S. Hamaguchi, *AIP Conf. Proc.* **1545**, 214 (2013).
- [13] Q. Chen *et al.*, *Thin Solid Films* **516**, 6688 (2008).
- [14] T. Kaneko *et al.*, *Plasma Process. Polym.* **6**, 713 (2009).
- [15] F. Tochikubo *et al.*, *Proc. 30th Symp. Plasma Process.*, 25 (2012).
- [16] A. Nakamura and T. Shirafuji, *Proc. 30th Symp. Plasma Process.*, 175 (2012).
- [17] F. Tochikubo *et al.*, *12th Int. Symp. Plasma Chem.*, ID331 (2013).
- [18] T. Shirafuji and A. Nakamura, *21st Int. Symp. Plasma Chem.*, ID545 (2013).
- [19] R. Akolkar and R.M. Sankaran, *J. Vac. Sci. Technol. A* **31**, 050811 (2013).
- [20] T. Shirafuji *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 03DG04 (2014).
- [21] R. Morrow *et al.*, *J. Phys. D* **39**, 937 (2006).
- [22] R. Morrow and D.R. McKenzie, *Proc. Royal Soc. A* **468**, 18 (2012).
- [23] Y. Minagawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 010210 (2014).
- [24] K. Tachibana: *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.* **1**, 145 (2006).
- [25] 橋 邦英他：マイクロプラズマ基礎と応用（オーム社，2009）。
- [26] 堀井憲爾：電気学会放電研究会資料，ED-73-22，1 (1973).
- [27] P. Lukes *et al.*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36**, 1146 (2008).
- [28] T. Shirafuji and A. Nakamura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **38**, 321 (2013).
- [29] T. Shirafuji *et al.*, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **34**, 523 (2014).
- [30] T. Shirafuji and Y. Himeno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 11NE03 (2013).
- [31] T. Shirafuji *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 010211 (2014).
- [32] J. Luque *et al.*, *J. Chem. Phys.* **118**, 622 (2003).
- [33] J. Luque *et al.*, *J. Chem. Phys.* **118**, 1206 (2003).
- [34] H. Katayama *et al.*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37**, 897 (2009).
- [35] C. Miron *et al.*, *J. Appl. Phys.* **109**, 123301 (2011).
- [36] T. Maehara *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 8864 (2006).
- [37] M. Magureanu *et al.*, *J. Appl. Phys.* **104**, 103306 (2008).
- [38] T. Ishijima *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 015010 (2010).
- [39] A. Nomura *et al.*, 15h IUMRS Int. Conf. Asia, *to be published* (2014).
- [40] T. Shirafuji *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **26**, 507 (2013).
- [41] C. Richmonds and R.M. Sankaran: *Appl. Phys. Lett.* **93**, 131501 (2008).
- [42] J. Hieda *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 854 (2008).
- [43] N. Saito *et al.*, *Thin Solid Films* **518**, 912 (2009).
- [44] M.A. Bratescu *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 24569 (2011).
- [45] Q. Chen *et al.*, *Phys. Lett.* **521**, 113 (2012).
- [46] T. Shirafuji *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 126202 (2013).
- [47] M. Shiratani *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 010201 (2014).
- [48] J.A. Mondal *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10656 (2010).
- [49] S. Nihonyanagi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6867 (2010).