烷基链长对紫精分子在 Cu(100) 电极表面吸附结构的影响

蒋 敏^{1,*} 张宏宇² 赵学波¹¹中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101; ²中国海洋大学化学与化工学院, 山东 青岛 266100

摘要: 用循环伏安法(CV)和原位扫描隧道显微镜(STM)研究了烷基取代的紫精分子在 Cu(100) 电极上的氧化还原行为及其吸附结构对电极电势的依赖性. 对乙基紫精(DHV)和庚基紫精(DEV)在含有 KCl 电解质溶液中进行循环伏安曲线的测定, 两者呈现出不同的氧化还原行为. 从 STM 所得图像观察, 二价庚基紫精在 Cl-c(2×2)-Cu(100) 电极上呈现出二维有序的点阵组装结构, 而二价乙基紫精却未出现任何的吸附结构. 降低电极电势至单电子转移反应发生时, 形成的自由基庚基紫精在电极表面呈现出稳定的条带状组装结构, 而自由基乙基紫精出现的条带组装结构比较密集且不能稳定存在. 继续降低电极电势, 庚基紫精的吸附结构会随之出现明显的变化, 而乙基紫精不会有吸附结构改变的响应.

关键词: 电化学扫描隧道显微镜; 循环伏安法; 紫精; 烷基链长; 电位依赖性
中图分类号: O647

Effect of Alkyl Chain Length on the Structure of Viologen Adsorbed on a Cu(100) Electrode

JIANG Min^{1,*} ZHANG Hong-Yu² ZHAO Xue-Bo¹¹Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, Shandong Province, P. R. China; ²College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong Province, P. R. China

Abstract: The redox behavior and the potential dependent adsorption structure of alkylated viologen on a Cu(100) electrode were investigated by cyclic voltammetry (CV) and *in situ* scanning tunneling microscopy (STM). Heptyl viologen (1,1'-diheptyl-4,4'-bipyridinium dichloride) (DHV) and ethyl viologen (1,1'-diethyl-4,4'-bipyridinium dibromide) (DEV) showed different current waves during CV measurements in a KCl-containing electrolyte solution. The dicationic heptyl viologen molecules showed a highly ordered two dimension (2D) 'dot-array' structure on the c(2×2)-Cl modified Cu(100) electrode surface in the STM images while the dicationic ethyl viologen molecules did not show any structures. With a decrease in the electrode potential, a one-electron reduction of the dication heptyl viologen resulted in the appearance of a stripe pattern that was formed by radical heptyl viologen as shown in the STM images. A more compact stripe pattern was visible in the radical ethyl viologen phase. The adsorption structure of heptyl viologen strongly depends on the electrode potential but the structure of the ethyl viologen adsorbed on the Cu(100) electrode was less response to the electrode potential.

Key Words: Electrochemical scanning tunneling microscopy; Cyclic voltammetry; Viologen; Length of alkyl chain; Potential-dependent

Received: July 14, 2010; Revised: September 1, 2010; Published on Web: November 5, 2010.

*Corresponding author. Email: jiangmin@qibebt.ac.cn; Tel: +86-532-80662728.

The project was supported by the Alexander von Humboldt Foundation of Germany.

德国洪堡基金会资助

1932年, Michaelis^[1]发现 1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶还原成自由基阳离子时呈现明显的紫色, 于是提出把它用作氧化还原指示剂, 并称其为“紫精”. 从此以后, 人们就把 1,1'-二取代基-4,4'-联吡啶盐类衍生物都称作紫精. 上个世纪七十年代, 1,1'-二庚基-4,4'-联吡啶溴盐(简称庚基紫精, 用 DHV 来表示)被首次用于光致变色器件的研究^[2], 这是因为二价庚基紫精(DHV²⁺)经历一个电子转移还原反应后所形成的自由基庚基紫精的溴盐(DHV^{•+}Br⁻), 能在电极表面形成紫色的沉淀, 这个发现为紫精分子在光致变色材料上的应用奠定了基础^[3-5]. 实质上, 紫精类化合物(用通式 MV 表示)可通过电化学方法实现两步单电子氧化还原反应, 第一步反应是可逆的:

接下来, 生成的自由基离子发生分子间聚集:

第二步还原反应过程中, 自由基阳离子会进一步获得电子形成电中性的分子(MV⁰), 在电极表面形成黄色的固体沉淀物, 这一步呈现了稍许不可逆性:

利用电化学扫描隧道显微镜(STM)能够在原子/分子水平上观察到活性分子的吸附结构及横向有序性, 结合电化学控制, 可以深入地了解紫精类化合物在电极表面经历的氧化还原反应及每一步电子转移过程所伴随的吸附层结构的变化, 进而揭示组装过程中分子-分子和分子-基底间相互作用的关系^[6-8]. 运用这种电化学扫描隧道显微镜探针技术, 一些紫精类化合物在电极表面的吸附结构及电位控制下的结构转变过程已见报道, 如 1,1'-二苄基-4,4'-联吡啶氯盐^[9-10]和 1,1'-二苯基-4,4'-联吡啶氯盐^[11]等. 烷基紫精, 即由烷基链作为取代基的一类紫精分子, 由于其取代基的柔韧性及长度可调性, 引起了研究人员的兴趣, 因此一系列带有不同烷基链长的紫精分子在 Hg、单晶金、高定向热解石墨(HOPG)等惰性电极上的氧化还原行为及烷基链长效应已被广泛深入地研究^[12-17], 但迄今为止, 直观地呈现烷基紫精分子在电极表面的吸附结构及形貌特征的研究却未有报道.

本文选用 1,1'-二乙基-4,4'-联吡啶溴盐(简称乙基紫精, 用 DEV 表示)和 1,1'-二庚基-4,4'-联吡啶氯盐(简称庚基紫精, 用 DHV 表示)两个带有不同烷基链长的分子, 通过循环伏安曲线测定两者在活性电

极 Cu(100)上的氧化还原活性, 并用原位扫描隧道显微镜监测了两者在不同电位下的吸附结构及电位降低过程中引起的结构转变. 实验结果表明, 烷基链长不仅对分子氧化还原行为有影响, 更对活性分子在电极上的吸附结构起着决定性的作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,1'-二乙基-4,4'-联吡啶溴盐和 1,1'-二庚基-4,4'-联吡啶氯盐从 Aldrich 公司购买. 其它试剂及化合物从德国 Merck 公司购买. 实验中所用支持电解质均为 5 mmol·L⁻¹的 H₂SO₄和 10 mmol·L⁻¹的 KCl 混合溶液. 所有溶液均用超纯水(Milli-Q 纯化系统, 电导率小于 18 MΩ·cm, 总有机碳小于 5×10⁻⁹)配制而成.

电化学扫描隧道显微镜实验在 Wilms 博士等^[18]搭建的仪器(University of Bonn, Germany)上进行. 循环伏安实验采用三电极体系, 以 Pt 丝作对电极, 用 5 mmol·L⁻¹的 H₂SO₄溶液中的可逆氢电极(RHE)作参比电极(文中所有电位均相对于 RHE), Cu(100)为工作电极.

1.2 实验过程

所有的电解质溶液每次使用前均通入高纯氩气除氧 0.5 h, 并在实验过程中将整个体系处于氩气保护环境. Cu(100)电极每次实验前要用电化学腐蚀的方式进行处理, 即把 Cu(100)电极表面和 Pt 薄片浸在 50% 的磷酸溶液中, 并在两电极间施加 2 V 电压 20-40 s, 以除去残留在 Cu(100)表面的污染物和氧化物. 实验所用扫描探针由 0.25 mm 的钨丝在 2 mol·L⁻¹的 KOH 溶液中经电化学腐蚀制得, 为了减小法拉第电流, 探针针尖使用前用热熔聚合物进行封装.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安实验

图 1 给出了乙基紫精和庚基紫精在单晶 Cu(100)电极上扫描所得的循环伏安曲线. 它们所表现出的电化学行为不同于在单晶 Au 电极、HOPG 电极表面上的情况. 烷基紫精在单晶 Au 电极上扫描出现了很多复杂的氧化还原峰对, 很难进行一一指认, 但随着烷基链长的增加, 特征峰的位置还是有规律地向负电位移动^[14]. 而烷基紫精在 HOPG 电极扫描所得的电化学曲线中, 第一个氧化还原峰对出现之前会出现一对特征尖峰, 这是吸附在电极表面

图1 0.1 mmol·L⁻¹ DEV²⁺(a)和0.1 mmol·L⁻¹ DHV²⁺ (b) 在5 mmol·L⁻¹ H₂SO₄/10 mmol·L⁻¹ KCl 电解液中的循环伏安曲线

Fig.1 CVs of a Cu(100) electrode in an 5 mmol·L⁻¹ H₂SO₄ and 10 mmol·L⁻¹ KCl electrolyte solution containing 0.1 mmol·L⁻¹ DEV²⁺ (a) and 0.1 mmol·L⁻¹ DHV²⁺ (b)

scan rate :10 mV·s⁻¹; DEV: 1, 1'-diethyl-4,4'-bipyridinium dibromide; DHV: 1-1'-diheptyl-4,4'-bipyridinium dichloride

的分子所引起的^[15]. 同样, 庚基紫精在单晶 Cu(100) 电极上也表现出相似的行为. 曲线 b 中峰对 P₁/P₁' 的出现是吸附在 Cu(100) 电极表面的 DHV²⁺ 发生单电子转移反应所引起的, 如反应式(1). DEV²⁺ 在 -200 ~ 0 mV 范围内并没出现氧化还原峰对, 这说明在 Cu(100) 电极表面并没有吸附分子的存在. 而出现在曲线 a 中的氧化还原峰对 P₁/P₁', 正是溶液中 DEV²⁺ 发生单电子转移反应, 生成 DEV^{•+} 吸附在电极表面的结果. 曲线 a 中出现在 -400 mV 附近氧化还原峰对 P₂/P₂' 是 DHV²⁺ 发生第二步单电子转移反应的信号, 如反应式(3). 对于在两步电子转移反应之间出现的电化学波峰, 如反应式(2)所示, 应是自由基紫精聚集体(MV^{•+})_n 在电极表面组装结构的重排所引起的^[19]. 为了验证对这些氧化还原峰对的指认, 我们测定了在不同电位下紫精分子在电极表面吸附结构的电化学扫描隧道图像扫描, 见图 2.

2.2 电化学扫描隧道显微镜

2.2.1 Cu(100)表面 Cl 吸附层的形成

我们实验选用的并不是赤裸的 Cu(100) 电极, 而是采用 Cl⁻ 修饰的 Cu(100) 电极表面作为紫精分子的吸附基底, 这是因为 Cl⁻ 吸附层的存在对基底表面形貌和原子结构都有很重要的影响^[20]. 如图 2a 所示, Cl⁻ 的存在可以诱导 Cu(100) 电极表面在 Cu 溶解/沉积循环后出现直角的台阶. 紧密排列的 Cl⁻ 阵列平行于基底 Cu(100) 电极的台阶(如图 2b), 并且与基底 Cu 原子的阵列主轴相差 45°. 图 2c 清晰地给出了

图2 Cl原子覆盖的Cu(100)电极表面的STM图像

Fig. 2 STM images of chloride-modified Cu(100) surface $E=0$ mV. (a) 96.8 nm×96.8 nm, $U_b=105$ mV, $I_t=0.1$ nA; (b) 13.7 nm×13.7 nm, $U_b=112$ mV, $I_t=3.2$ nA; (c) 4.0 nm×4.0 nm, $U_b=26$ mV, $I_t=3.0$ nA. (d) 2 dimension hard-sphere model of $c(2\times 2)$ -Cl lattice on Cu(100) surface

Cu(100) 电极表面所吸附 Cl 的原子阵列结构 $c(2\times 2)$, 与图 2d 所示的硬球模型图是一致的. 很显然, 由于正电性的紫精吸附层和负电性的 Cl 吸附层之间的静电相互作用, 表面层修饰 Cl⁻ 的 Cu(100) 电极(用 Cl- $c(2\times 2)$ -Cu(100) 来表示)可以广泛地用作吸附正电荷紫精分子的模板^[9,21]. 但当电位降低到 -320 mV 附近时, 随着 Cl⁻ 从 Cu(100) 电极表面脱落, $c(2\times 2)$ 的 Cl 原子阵列结构也消失了.

2.2.2 二价紫精在 Cl- $c(2\times 2)$ -Cu(100) 表面的吸附结构

图 3a 是二价庚基紫精在 Cl 修饰 Cu(100) 电极表面所形成的高度有序点阵结构的 STM 图像. 每一个点代表了一个紫精分子, 它以分子的主平面平行于电极表面的形式吸附. 而且在不同的区域会形成几种不同方向的点阵排列, 通过分析, 可将其定义成镜像结构和旋转结构的关系^[19]. 如果没有 Cl⁻ 吸附层的存在, 二价庚基紫精是不能在 Cu(100) 电极表面形成有序的吸附结构. 通过增加隧道电流大小, 表面吸附的紫精分子可被扫描探针擦去, 进而显现位于底层 Cu(100) 电极和上层紫精分子之间的呈 $c(2\times 2)$ 排列的 Cl 吸附层^[9]. 当减小隧道电流时, 表面层紫精分子的吸附结构又重新呈现出来. 二价乙基紫精的情况有所不同了, 如图 3b, 我们从 Cu(100) 电极表

图3 DHV²⁺在Cl- $\alpha(2\times 2)$ -Cu(100)电极表面的STM图像(a)和DEV²⁺未呈现吸附结构的STM图像(b)

Fig. 3 STM images of DHV²⁺ on Cl-modified Cu(100) surface (a) and DEV²⁺ not showing any adsorption structure (b)

(a) 27 nm $\times$ 27 nm, $U_b=148$ mV, $I_t=0.2$ nA, $E=100$ mV;
(b) 27 nm $\times$ 27 nm, $U_b=267$ mV, $I_t=0.2$ nA, $E=0$ mV.

面的STM图像中观察不到二价乙基紫精任何的吸附结构,除了Cl吸附层的 $c(2\times 2)$ 结构外.这一结果与循环伏安曲线1a在这一电位范围内没有峰出现的结果相一致.这是由于乙基紫精的烷基链长太短,整个分子的亲水性很强,不能通过Cl⁻静电作用将其束缚在电极表面,而庚基紫精分子的疏水性更强些,易吸附在Cl⁻修饰Cu(100)电极表面.

2.2.3 自由基紫精在Cl- $\alpha(2\times 2)$ -Cu(100)表面的吸附结构

分子间作用力和分子-基底间作用力的变化必然对分子的组装结构产生影响^[22].静电相互作用对二价紫精在较高电位时吸附在负电性的Cl表面层上起着主导作用,而在相对较低电位时,即当自由基紫精形成后,分子间的 π - π 叠加作用将取而代之,在分子的组装结构中起到重要的作用.图4a给出了二价庚基紫精发生单电子还原反应之后所形成的组装结构.自由基庚基紫精在电极表面形成了条带状组装结构,从高分辨的STM图像中(如图4c),可以清楚地看到分子以 π 叠加组装体的形式,侧立在电极表面.图4c中所标出的黄色单元代表了组装成(DHV^{•+})_n聚合链的单元分子中的4,4'-联吡啶的部分,相邻两个分子间的距离约为(0.34 $\pm$ 0.1) nm,这个值是典型的杂环芳香族化合物 π 叠加组装体中分子间的距离^[23],而相邻条带间的距离约为(2.3 $\pm$ 0.1) nm,这也与庚基紫精分子长轴方向分子的长度2.4 nm相一致.在图4c暗带处,可隐约地看到庚基紫精分子的烷基长链位于相邻亮带之间,并且成近似平行电极表面的构型排列.

溶液中的二价乙基紫精经过单电子还原反应,生成自由基乙基紫精在Cu(100)电极表面形成了吸

附结构.从图4b中看到,自由基乙基紫精形成了与庚基紫精分子相似的条带状组装结构,但从图4d给出的高分辨STM图像中可以看出一些差别.乙基紫精分子形成的 π 叠加组装体好像以错位形式排列,但其实是两分子形成的二聚体为建筑单元进行 π 叠加组装,如图4d中所标示的椭圆单元,且相邻条带间的距离仅为(1.7 $\pm$ 0.1) nm,远小于庚基紫精聚集条带间的距离.在电极表面所观察到的这种条带状组装结构是不能稳定存在的,随着烷基链长增加到一定值时,这种吸附结构才会变得稳定,并且随着烷基链长的增加,所呈现出的条带间距也相应的增大,这也体现出烷基链长度的差异对分子吸附结构的影响.

2.2.4 吸附结构的电位依赖性

其实从STM图像结果可以看到,紫精吸附层的结构会随着电极电位的不同而有规律的变化.如图5所示,自由基庚基紫精在电极表面形成了条带状结构(图5a)后,降低电极电位,原有的条带结构变得更加紧密(图5b),相邻条带之间的距离变为(1.6 $\pm$ 0.1) nm,明显小于原条带结构中相邻条带之间的距

图4 DHV^{•+} (a, c)和DEV^{•+} (b, d)在Cl⁻修饰Cu(100)电极表面的STM图像

Fig. 4 STM images of DHV^{•+} (a, c) and DEV^{•+} (b, d) on modified Cu (100) surface

(a) DHV^{•+} stripe pattern, 91 nm $\times$ 91 nm, $U_b=225$ mV, $I_t=0.3$ nA, $E=-148$ mV; (b) DEV^{•+} stripe pattern, 81 nm $\times$ 81 nm, $U_b=285$ mV, $I_t=0.4$ nA, $E=-293$ mV; (c) highly resolved individual DHV^{•+} molecules, 6.7 nm $\times$ 6.7 nm, $U_b=163$ mV, $I_t=0.8$ nA, $E=-120$ mV; (d) highly resolved individual DEV^{•+} molecules, 6.7 nm $\times$ 6.7 nm, $U_b=235$ mV, $I_t=0.7$ nA, $E=-293$ mV

图5 不同电位下庚基紫精在Cu(100)电极表面的STM图像

Fig. 5 Series of continuously scanned STM images showing the potential-dependent decay of the stripe patterns

82 nm $\times$ 82 nm, $U_b=117$ mV, $I_t=0.4$ nA

离. 这是因为, 在较高电位时, 自由基庚基紫精的两个烷基链呈现完全舒展的构型, 而在低电位时, 更多正电性的庚基紫精分子要被吸引到电极表面, 而唯一能增加分子表面浓度的方式就是改变柔性烷基链的构型来提供更多的吸附空间. 所以致使所有的烷基链在某种程度上相互交叉缠绕形成无序的构型, 进而表现为条带间距的减小. 研究发现, Cl^- 会在 -320 mV 附近开始从 Cu(100) 电极表面脱附, 吸附在 Cl^- 层上的自由基紫精也将随之脱落, 结构重排后进一步地吸附在赤裸的 Cu(100) 电极表面, 正如在图 5c 中所看到的, 紧密条带状结构消失, 而出现了不同的有序组装结构.

对于自由基乙基紫精, 它在 Cu(100) 电极表面所形成的条带结构不稳定, 在降低电位过程中, 条带结构也随之消失, 并未出现类似庚基紫精分子吸附结构的电位依赖性. 对于这两种紫精分子而言, 当电位降至第二步单电子还原反应时(图 1 中 P_2 的位置), 在 Cu(100) 电极表面扫描所得的 STM 图像中已经看不到任何有序的吸附结构了, 这说明, 大量生成的电中性紫精分子(MV^0)以沉淀的形式富集在电极表面了.

3 结 论

结合循环伏安法和原位扫描隧道显微镜的表征, 对两种烷基取代的紫精分子在 Cu(100) 电极上的氧化还原活性、表面吸附结构及其电位依赖性进行了研究, 发现分子在基底表面的吸附结构是分子间作用力和分子-基底间作用力分工不同的结果, 通过选择 Cl^- 修饰的 Cu(100) 电极作为模板, 二价庚基紫精以静电力吸附在 Cl^- 吸附层上, 形成有序的排列, 而二价乙基紫精亲水性强, 不能以静电作用束缚在电极表面而表现出任何吸附结构. 单电子还原

反应后, 分子间的 $\pi-\pi$ 叠加作用占据主导, 自由基庚基紫精在电极表面形成了稳定的、间距较大的条带状组装结构, 结构单元为一个分子, 而自由基乙基紫精在电极表面形成了不能稳定存在的条带间距较小且结构单元为一个二聚体分子的组装结构. 通过降低电位, 庚基紫精分子的吸附条带结构经历了从松散到紧密, 再到消融的变化, 而乙基紫精却对电位的改变没有更多的结构变化响应. 烷基链长对烷基紫精分子是否能在电极表面形成稳定有序的吸附结构起着主要的作用, 通过选择其它具有不同链长的紫精分子进行实验, 能够找到使烷基紫精分子在 Cu(100) 电极表面形成有序吸附结构的烷基链长最小值.

References

- 1 Michaelis, L. *Biochem. Z.*, **1932**, **250**: 564
- 2 Schoot, C. J.; Ponjee, J. J.; Vandam, H. T.; Vandoorn, R. A.; Bolwijn, P. T. *Appl. Phys. Lett.*, **1973**, **23**(2): 64
- 3 Burinink, J.; Vanzanten, P. J. *Electrochem. Soc.*, **1977**, **124**(8): 1232
- 4 Mortimer, R. J.; Reynolds, J. R. *Displays*, **2008**, **29**(5): 424
- 5 Cao, L. C.; Wang, Y. C. *Progress in Chemistry*, **2008**, **20**(9): 1353 [曹良成, 王跃川. 化学进展, **2008**, **20**(9): 2475]
- 6 Wang, E. K. *Anal. Sci.*, **1994**, **10**(1): 155
- 7 Lustenberger, P.; Rohrer, H.; Christoph, R.; Siegenthaler, H. *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, **243**(1): 225
- 8 Wang, J. *Analyst*, **1992**, **117**(8): 1231
- 9 Safarowsky, C.; Wandelt, K.; Broekmann, P. *Langmuir*, **2004**, **20**(19): 8261
- 10 Pham, D. T.; Gentz, K.; Zorlein, C.; Hai, N. T. M.; Tsay, S. L.; Kirchner, B.; Kossmann, S.; Wandelt, K.; Broekmann, P. *New J. Chem.*, **2006**, **30**(10): 1439
- 11 Breuer, S.; Pham, D. T.; Huemann, S.; Gentz, K.; Zorlein, C.; Hunger, R.; Wandelt, K.; Broekmann, P. *New J. Phys.*, **2008**, **10**: 125033

-
- 12 Arihara, K.; Kitamura, F.; Ohsaka, T.; Tokuda, K. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, **488**(2): 117
- 13 Kitamura, F.; Ohsaka, T.; Tokuda, K. *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, **347**(1–2): 371
- 14 Arihara, K.; Ohsaka, T.; Kitamura, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, **4**(6): 1002
- 15 Sagara, T.; Tanaka, S.; Fukuoka, Y.; Nakashima, N. *Langmuir*, **2001**, **17**(5): 1620
- 16 Feng, M. H.; Li, W.; Liang, Z. X. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1994**, **15**: 445 [冯敏辉, 黎文, 梁兆熙. 高等学校化学学报, **1994**, **15**: 445]
- 17 Arihara, M.; Kitamura, F.; Nukanobu, K.; Ohsaka, T.; Tokuda, K. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, **473**(1–2): 138
- 18 Wilms, M.; Kruft, M.; Bermes, G.; Wandelt, K. *Review of Scientific Instruments*, **1999**, **70**(9): 3641
- 19 Jiang, M.; Sak, E.; Gentz, K.; Krupski, A.; Wandelt, K. *ChemPhysChem*, **2010**, **11**(7): 1542
- 20 Magnussen, O. M. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**(3): 679
- 21 Pham, D. T.; Tsay, S. L.; Gentz, K.; Zoerlein, C.; Kossmann, S.; Tsay, J. S.; Kirchner, B.; Wandelt, K.; Broekmann, P. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(44): 16428
- 22 Schweizer, M.; Hagenstrom, H.; Kolb, D. M. *Surface Science*, **2001**, **490**(3): L627
- 23 Dretschkow, T.; Lampner, D.; Wandlowski, T. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, **458**(1–2): 121