

مطالعه عددی چگالی حالتها و رسانندگی الکترونی یک سیم مولکولی در حضور یک عامل خارجی

سید احمد کتابی^۱، ناصر شاه‌طهماسبی^۲ و راحله پیلهور^۲

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه علوم پایه دامغان

پست الکترونیکی: saketabi@dubs.ac.ir

۲. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه و مرکز نانو تکنولوژی دانشگاه فردوسی مشهد

پست الکترونیکی: nasser@Ferdowsi.um.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۴/۱۱/۱۷؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۵/۷/۱۷)

چکیده

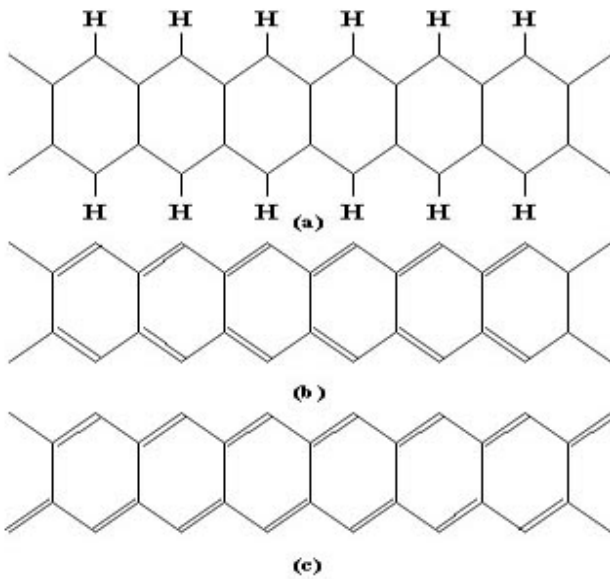
خواص الکترونی پلیمرهای همیوگ رسانا در سالهای اخیر مورد توجه خاص و گسترده پژوهشگران قرار گرفته است. کارهای زیادی در مورد خواص الکترونی و رسانشی تک رشته‌های پلیمری انجام شده است. این سیستمها دارای ساختار شبه یک بعدی هستند. هدف این مقاله مطالعه حالتها الکترونی و رسانندگی در پلیمرهای با ابعاد فراتر از یک بعد است. برای این منظور خواص الکترونی یک رشته پلی استیلن متصل شده به یک مولکول دیگر (به عنوان عامل خارجی) مورد بررسی قرار می‌گیرد تا تأثیر ساختار عامل خارجی و نحوه اتصال آن به سیم بر چگالی حالتها و رسانندگی الکترونی مشخص شود. محاسبات ما نشان می‌دهد که افزایش قدرت و تعداد پیوندهای عمودی بین عامل خارجی و سیم مولکولی منجر به کاهش گاف انرژی و افزایش رسانندگی می‌گردد. نتایج به دست آمده می‌تواند پشتیبان کاربردهای آینده در زمینه حسگرهای نانوسیم باشد.

واژه‌های کلیدی: سیم مولکولی، رسانندگی الکترونی، روش تابع گرین، پلی‌اسن، چگالی حالتها

۱. مقدمه

تک- رشته نظیر پلی استیلن در فاز ترانس انجام یافته است [۱، ۸ و ۹] زیرا به خاطر رفتار شبه یک بعدی، مطالعه آنها ساده‌تر است. اما تلاش کمتری برای مطالعه خواص الکترونی پلیمرهای رسانایی که فراتر از یک بعد می‌باشند، انجام شده است [۱۰]. در ساختار پلیمرهای رسانا با ابعاد بیشتر از یک بعد یکی از پارامترهای مهم ساختاری برهمکنش بین زنجیرهای پلیمری است. پلی‌اسن ساده‌ترین پلیمر نردبانی است که از دو زنجیر پلی استیلن تشکیل شده است. در این ساختار می‌توان یکی از زنجیرها را در حکم عامل خارجی در نظر گرفت که با چندین پیوند عمودی به زنجیر پلی استیلن دیگر متصل شده است. خواص الکترونی پلی‌اسن مورد توجه بسیاری از مطالعات نظری است [۱۱ و ۱۲]. در این مقاله برای بررسی اثر اتصال

سیمهای مولکولی به عنوان یکی از اجزای اصلی قطعات نانوالکترونیک با اشکال و ساختارهای متنوعی طراحی و ساخته می‌شوند که از آن جمله می‌توان به پلیمرهای همیوگ رسانا اشاره نمود. از ویژگیهای مهم این دسته از پلیمرها، خواص الکترونیکی و اپتوالکترونیکی آنها می‌باشد که بیشتر مورد توجه بوده است [۱-۴]. کاربردهای متنوع و همچنین هزینه‌های ساخت بسیار پایین پلیمرهای رسانا از دلایل توجه ویژه به این مواد است. دیودهای پلیمری گسیل کننده نور [۵]، سلولهای خورشیدی پلیمری [۶] و حافظه‌های پلیمری [۷] نمونه‌هایی از قطعات پلیمری است که جنبه کاربردی پیدا کرده‌اند. تا کنون مطالعات تجربی و نظری زیادی درباره پلیمرهای همیوگ



شکل ۱. (الف) ساختار شیمیایی پلی‌اسن. در هر گروه یک اتم کربن وجود دارد. (ب) پلی‌اسن با نظم موازی (پ) پلی‌اسن با نظم پاد موازی.

جایگاه‌های نزدیک‌ترین همسایه است. همچنین t انتگرال انتقال بین جایگاه‌های هر زنجیر در جابه‌جایی صفر (زنجیر دایمر نشده) است. انرژی مرجع به گونه‌ای انتخاب می‌شود که انرژی جایگاهی اتم کربن همواره صفر باشد. با قطری کردن مستقیم ماتریس هامیلتونی کل، طیف ویژه مقادیر تعیین و سپس چگالی حالت‌های الکترونی از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۷، ۱۶]:

$$\rho(E) = \begin{cases} \frac{1}{E_{i+1} - E_i} & \text{if } i = 1, \frac{N}{2} + 1 \\ \frac{1}{E_i - E_{i-1}} & \text{if } i = \frac{N}{2}, N \\ \frac{2}{E_{i+1} - E_{i-1}} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5)$$

با استفاده از مرجع [۱۷] مقادیر پارامترهای t ، α ، K و u_1 را به صورت زیر اختیار می‌کنیم:

$$t = 2.5 \text{ eV}, \alpha = 4.1 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}, K = 21 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}, u_1 \approx 0.4 \text{\AA} \quad (6)$$

۲.۲. رسانندگی الکترونی

برای مطالعه چگونگی ترابری الکترون از طریق مولکول پلی‌اسن، از نظریه لانداور [۱۸] استفاده می‌کنیم. به طور

یک زائده به سیم پلی‌استیلن، چگالی حالت‌های الکترونی یک زنجیر نردبانی پلی‌اسن را مورد بررسی قرار می‌دهیم. برای این منظور از یک هامیلتونی بستگی قوی استفاده کرده با تعیین طیف ویژه مقادیر، حالت‌های الکترونی سیستم را با تغییر قدرت و تعداد پیوندهای عمودی به صورت عددی مطالعه می‌کنیم. همچنین نسبت رسانندگی را در دو حالت پس از اتصال زائده و قبل از اتصال آن به سیم پلیمری محاسبه و بررسی می‌نماییم. در بخش (۲) هامیلتونی مدل و روش محاسبه چگالی حالت‌های الکترونی و همچنین رسانندگی سیستم توصیف می‌شود. نتایج و اظهار نظر درباره آنها در بخش (۳) ارائه می‌گردد. در پایان خلاصه و نتیجه‌گیری مطرح خواهد شد.

۲. هامیلتونی مدل و روش محاسبه

۱. چگالی حالت‌های الکترونی

ساختار پلی‌اسن با $2N$ جایگاه را در نظر می‌گیریم که مطابق شکل ۱ از دو زنجیر پلی‌استیلن (در فاز ترانس) تشکیل شده و هر زنجیر با هامیلتونی زیر توصیف می‌شود [۱۴، ۱۳]:

$$H_j = -\sum_n [t + \alpha(u_{j,n} - u_{j,n+1})](c_{j,n+1}^+ c_j^n + h.c.) + \frac{K}{2} \sum_n (u_{j,n+1} - u_{j,n})^2, \quad (1)$$

که $u_{j,n+1} - u_{j,n} = (-1)^n u_j$ و $j = 1, 2$ اندیس مربوط به هر زنجیر است. با توجه به شکل ۱ برای نظم موازی $u_1 = u_2$ و برای نظم پاد موازی $u_1 = -u_2$ اختیار می‌شود. همچنین هامیلتونی انتقال برای پیوندهای عمودی بین زنجیرها با رابطه زیر داده می‌شود [۱۵]:

$$H_{\perp} = -\sum_n t_{\perp} [c_{1,n}^+ c_{2,n} + h.c.]. \quad (2)$$

انتگرال انتقال بین زنجیری t_{\perp} به صورت زیر است:

$$t_{\perp} = \frac{1}{2} [t_1 + (-1)^n t_2], \quad (3)$$

که برای پلی‌اسن $t_1 = t_2$ است. در روابط فوق $u_{j,n}$ مختصات جابه‌جایی اتم کربن n ام از حالت تعادل، عملگر خلق (فنا) الکترونی در زنجیر j ام و در جایگاه n ام و α ثابت جفت‌شدگی الکترون-فونون بین

با $t_j = 1$ پهنای نوار انرژی هر یک از منابع است.

۳. توصیف نتایج

در این بخش تأثیر قدرت و تعداد پیوندهای عمودی و همچنین نقش اندازه مولکول بر حالت‌های الکترونی سیستم مدل مورد نظر را بررسی می‌کنیم.

۳.۱. تأثیر قدرت پیوندهای عمودی

یک مولکول پلی‌اسن شامل دو رشته موازی پلی‌استیلن هر کدام با 201 اتم کربن را در نظر گرفته و با استفاده از هامیلتونی و روش بخش (۲) تأثیر تغییر در قدرت برهمکنش بین زنجیرها را بر حالت‌های الکترونی با تغییر مقادیر پیوندهای عمودی بررسی می‌کنیم. نتایج محاسبه چگالی حالتها برای مقادیر مختلف پیوندهای عمودی t_1 در شکل ۲ نشان داده شده است. در این شکل قدرت پیوند عمودی t_1 را به ترتیب از صفر تا 10 eV (از بالا به پایین) تغییر داده و به ازای هر کدام چگالی حالت‌های الکترونی را بر حسب انرژی رسم کرده‌ایم. محاسبات نشان می‌دهد که با افزایش قدرت پیوندهای عمودی، گاف انرژی به تدریج کوچکتر می‌شود به طوری که در حالت $t_1 = 0 \text{ eV}$ ، یعنی حالتی که سیستم متشکل از مولکولهای پلی‌استیلن مستقل از هم می‌باشد (شکل ۱ الف)، عملاً همان ساختار انرژی پلی‌استیلن (در فاز ترانس) به دست می‌آید [۱۴] و در $t_1 = 10 \text{ eV}$ گاف انرژی تقریباً از بین می‌رود و سیستم عملاً به حالت فلزی میل می‌کند.

۳.۲. تأثیر تعداد پیوندهای عمودی

همان طور که از شکل ۱ پیداست، در پلی‌اسن آرایش پیوندهای عمودی یک در میان است. برای بررسی تأثیر تعداد پیوندهای عمودی بر خواص الکترونی سیستم در هامیلتونی پلی‌اسن تعداد پیوندهای عمودی را متغیر اختیار می‌کنیم. این کار با انتساب مقدار صفر به t_c در جایگاههای بدون پیوند عمودی انجام می‌گیرد. نتایج حاصل از محاسبات در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. در شکل‌های ۳- الف تا ت، پیوندها به ترتیب دو در

مشخص مدلی شامل مولکول پلی‌اسن با اندازه محدود را در نظر می‌گیریم که از هر طرف توسط یک پیوند به دو سیم فلزی نیمه نامحدود متصل شده است. به این ترتیب محاسبات خود را به یک کانال رسانشی محدود می‌کنیم. در نظریه لاندور ایده اصلی مبتنی بر چگونگی گسیل امواج الکترونی از دو منبع الکترون در حال تعادل است. مولکول مورد نظر از طرفین به این دو منبع متصل شده و جریان عبوری از طریق آن با استفاده از ضریب گسیل محاسبه می‌شود. در حد ولتاژهای پایین، رسانندگی از فرمول لاندور یک کاناله زیر به دست می‌آید:

$$g = \frac{2e^2}{h} T(E), \quad (7)$$

$T(E)$ احتمال این است که الکترونی با انرژی E از منبع چشمه به صورت کشسان و از طریق مولکول به منبع چاه پراکنده شود. با وارد نمودن آثار برهمکنش منابع الکترون و مولکول در جمله خود-انرژی، احتمال گسیل $T(E)$ به صورت زیر داده می‌شود [۲۰، ۱۹]:

$$T(E) = \Lambda_N \Delta_N |G_{\lambda N}(E)|^2. \quad (8)$$

$G_{\lambda N}(E)$ عضو (λ, N) ماتریس تابع گرین مولکول است که به صورت زیر داده می‌شود:

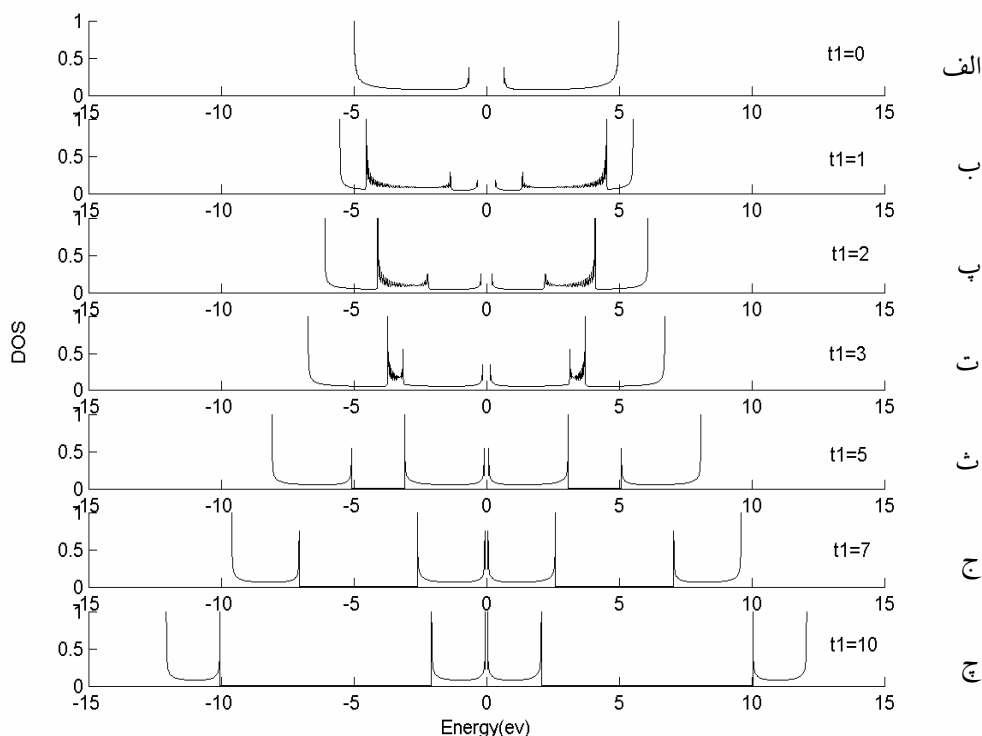
$$G_{\lambda N}(E) = (E - H_M - \Sigma)_{\lambda N}^{-1}, \quad (9)$$

که H_M هامیلتونی مولکول و $\Sigma = \sum_j \Lambda_j - i\Delta_j$ با $j = \lambda, N$ جمله خود-انرژی است که در ابتدا ($j = 1$) و در انتهای مولکول ($j = N$) وجود دارد. توابع Λ و Δ با روابط زیر داده می‌شوند [۱۹، ۲۱]:

$$\Lambda_j(E) = \frac{t_c^2}{t_j} \begin{cases} \frac{E}{2t_j} & \left| \frac{E}{2t_j} \right| < 1 \\ \frac{E}{2t_j} + \sqrt{\left(\frac{E}{2t_j}\right)^2 - 1} & \frac{E}{2t_j} < -1 \\ \frac{E}{2t_j} - \sqrt{\left(\frac{E}{2t_j}\right)^2 - 1} & \frac{E}{2t_j} > 1 \end{cases}, \quad (10)$$

$$\Delta_j(E) = \frac{t_c^2}{t_j} \begin{cases} \sqrt{1 - \left(\frac{E}{2t_j}\right)^2} & \left| \frac{E}{2t_j} \right| < 1 \\ \text{otherwise} & \end{cases}$$

t_c قدرت برهمکنش پیوندگاه مولکول با منابع الکترون و t_j



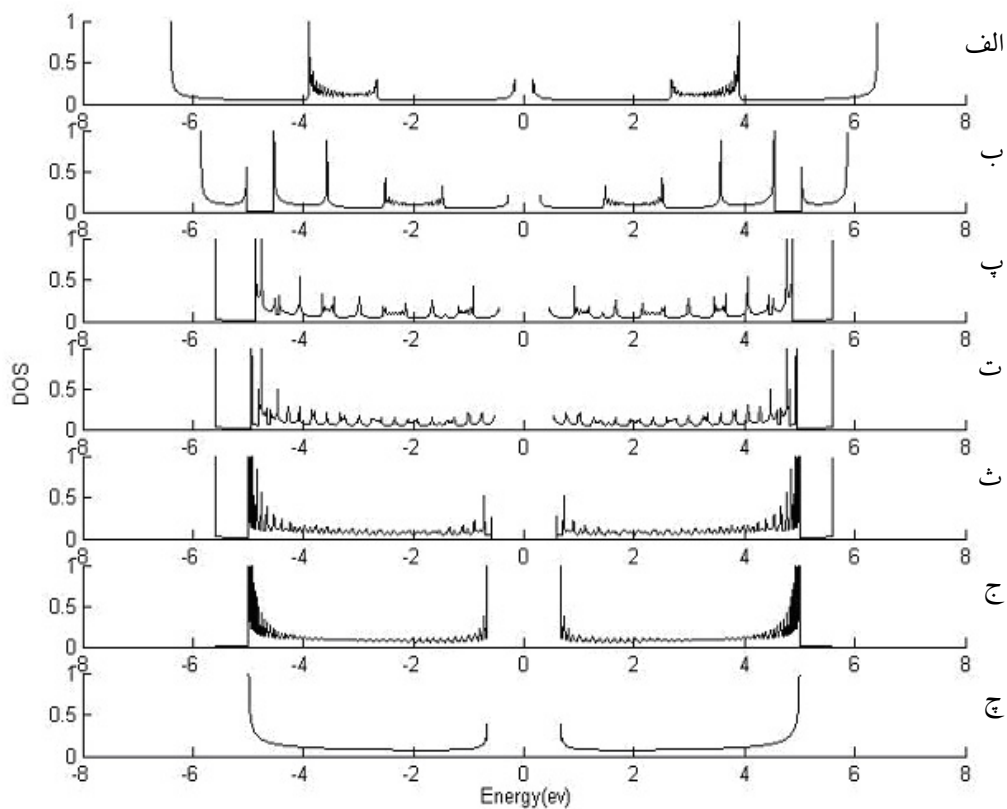
شکل ۲. چگالی حالت‌های الکترونی پلی‌اسن با دو زنجیره ۲۰۱ اتمی بر حسب انرژی با پیوند عمودی (الف) $t_1 = 0$ eV، (ب) $t_1 = 1$ eV، (پ) $t_1 = 2$ eV، (ت) $t_1 = 3$ eV، (ث) $t_1 = 5$ eV، (ج) $t_1 = 7$ eV، (چ) $t_1 = 10$ eV.

انتهایی زنجیر پایینی در نظر گرفته‌ایم. نتیجه این محاسبات در شکل ۴-الف نشان داده شده است. چگالی حالت‌های الکترونی یک زنجیر پلی استیلن نیز برای مقایسه در شکل ۴-ب آورده شده است.

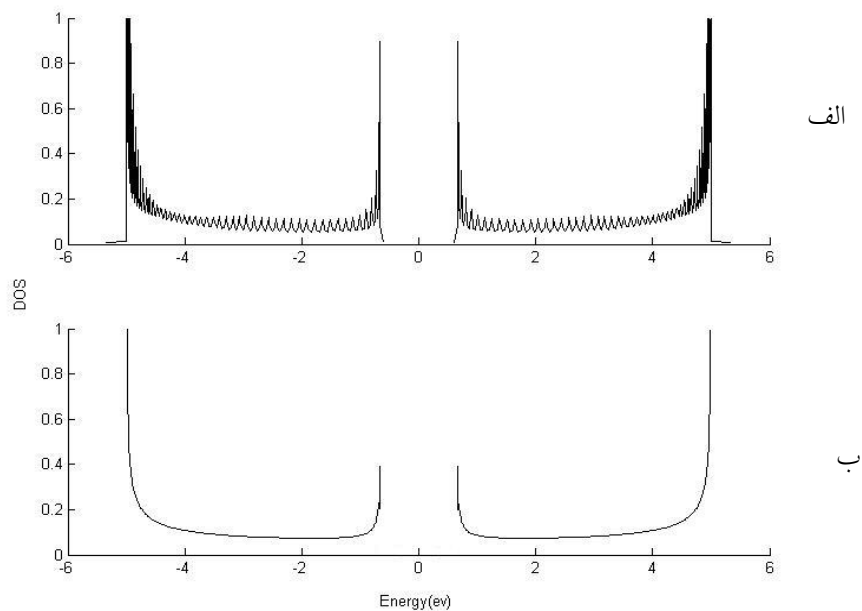
۳.۳. نقش اندازه یک مولکول

در این قسمت به بررسی نقش اندازه یکی از مولکولها بر تغییر حالت‌های الکترونی مولکول دیگر می‌پردازیم. برای این منظور طول یکی از زنجیرها را ثابت نگه داشته و با حذف کردن تعدادی از پیوندهای افقی و عمودی در زنجیر دوم، طول آن را کاهش می‌دهیم. سپس مراحل محاسباتی را مطابق روشهای بالا انجام داده و چگالی حالت‌های الکترونی سیستم را به دست می‌آوریم که نتایج حاصل در شکل ۵ ارائه شده است. طول زنجیر بالایی را که در ابتدا با زنجیر پایینی برابر است، به تدریج کم می‌نماییم. در شکل ۵-الف، طول دو زنجیر مساوی و برابر ۲۰۱ اتم است. در شکل‌های ۵-ب تا ج، طول یکی از زنجیرها

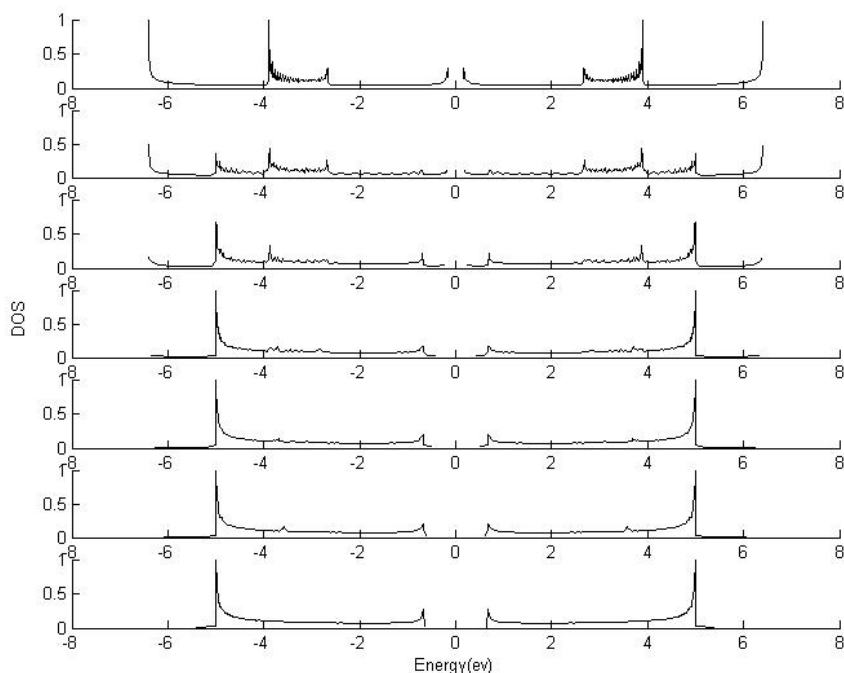
میان، چهار در میان، ده در میان و بیست در میان در نظر گرفته شده‌اند (از بالا به پایین). مطالعه نتایج ارائه شده در این شکلها نشان می‌دهد که به طور کلی کاهش تعداد پیوندهای عمودی به میزان قابل توجهی در افزایش گاف انرژی سیستم مؤثر است. ضمن آن که همراه با کاهش تعداد پیوندها، پهنای نوارهای انرژی کمتر شده و تعداد زیرنوارها نیز افزایش می‌یابد. محاسبات بعدی ما که در شکل‌های ۳-ث تا ج، ارائه شده برای حالتی است که دو زنجیر پلی استیلن به ترتیب توسط چهار، دو و یک پیوند عمودی به هم متصل شده باشند. ملاحظه این شکلها نشان می‌دهد که کاهش پیوندهای عمودی عملاً حالت‌های الکترونی سیستم را به سمت حالت‌های متناظر در یک زنجیر پلی استیلن منفرد سوق می‌دهد. علاوه بر این، محاسبه جداگانه‌ای را برای حالتی که مولکول خارجی به صورت عمود به یک زنجیر بچسبد (به صورت حرف T) انجام داده‌ایم. برای این منظور در محاسبات مربوط به پلی‌اسن و در هامیلتونی مربوطه فقط پیوند بین اتم وسط زنجیر پلیمر بالایی را با اتم



شکل ۳. چگالی حالت‌های الکترونی دو رشته پلی استیلن بر حسب انرژی با پیوندهای بین رشته‌ای، (الف) دو در میان (پلی اسن خالص)، (ب) چهار در میان، (پ) ده در میان، (ت) بیست در میان، (ث) چهار پیوند بین رشته‌ای، (ج) دو پیوند بین رشته‌ای، (چ) یک پیوند بین رشته‌ای (پلی استیلن خالص).



شکل ۴. چگالی حالت‌های الکترونی بر حسب انرژی (الف) برای دو رشته پلی استیلن که به شکل T قرار گرفته‌اند، (ب) پلی استیلن خالص.



شکل ۵. چگالی حالت‌های الکترونی بر حسب انرژی برای دو زنجیره پلی‌استیلین (الف) ۲۰۱ اتمی، (ب) ۲۰۱ اتمی و ۱۰۱ اتمی، (پ) ۲۰۱ اتمی و ۵۱ اتمی، (ت) ۲۰۱ اتمی و ۲۱ اتمی، (ث) ۲۰۱ اتمی و ۱۱ اتمی، (ج) ۲۰۱ اتمی و ۷ اتمی، (چ) ۲۰۱ اتمی و ۳ اتمی.

زائده به صورت تابعی از مقدار β نشان می‌دهد. در $\beta = 0$ نسبت رسانندگی واحد است. با افزایش قدرت جفت‌شدگی زائده به سیم، نسبت رسانندگی سیم بدون زائده به سیم با زائده از یک کم‌تر می‌شود که نشان می‌دهد اتصال یک عامل خارجی با جفت‌شدگی در حد معمول باعث افزایش رسانندگی سیم مولکولی خواهد شد. چنانکه ملاحظه می‌شود نسبت $\frac{g_1}{g_2}$ وابستگی قابل توجهی به تغییرات β دارد که با توجه به نتایج تجربی [۲۲] این نوع تغییرات در طراحی حسگرهای نانوسیم اهمیت و کاربرد دارد.

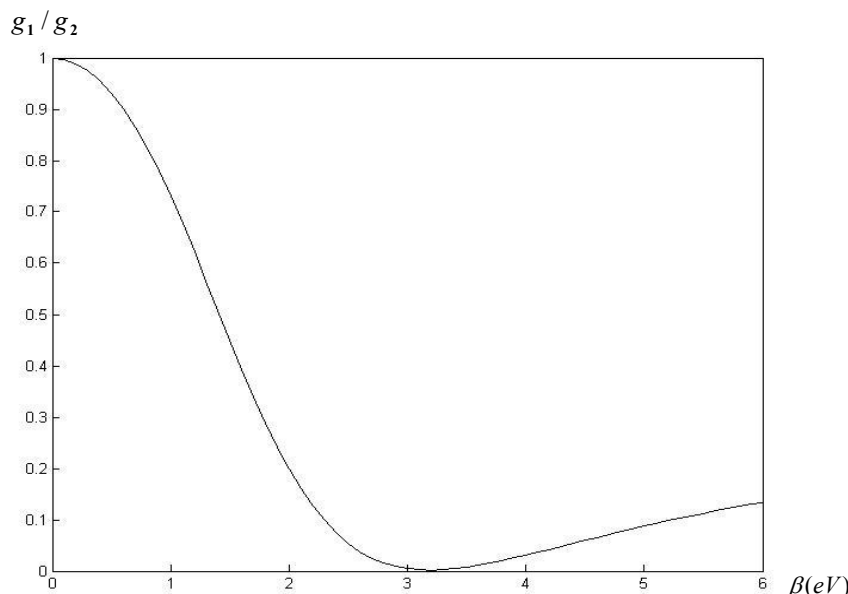
۴. خلاصه و نتیجه‌گیری

برای مطالعه تأثیر حضور و چگونگی پیوند یک مولکول خارجی به یک سیم مولکولی از مدلی استفاده کرده‌ایم که در آن یک رشته پلی‌استیلین به عنوان سیم مولکولی به رشته دیگری با پیوندهای عمودی به صورت نردبانی متصل شده است. ساختار به وجود آمده مولکول پلی‌اسن است که با تغییراتی در هامیلتونی آن اثرات حضور این عامل اضافی در رفتار الکترونی

به ترتیب ۱۰۱، ۵۱، ۲۱، ۱۱، ۷ و ۳ انتخاب شده است. مطالعه نتایج ارائه شده نشان می‌دهد که کاهش طول یکی از زنجیرها اولاً باعث افزایش گاف انرژی می‌شود، به طوری که شکل ۵-الف که نمایش چگالی حالت‌های الکترونی پلی‌اسن خالص است، دارای کوچک‌ترین گاف می‌باشد. ثانیاً پهنای نوار به تدریج کم می‌شود و تعداد زیر نوارها کاهش می‌یابد. علاوه بر این تغییراتی نیز در لبه‌های بالا و پایین نوار دیده می‌شود. شکل ۵-چ چگالی حالت‌های الکترونی یک زنجیر پلی‌استیلین را نشان می‌دهد که یک زائده سه اتمی با یک پیوند عمودی به آن چسبیده است.

۴.۳. رسانندگی سیم مولکولی در حضور یک عامل خارجی

با استفاده از روش بخش (۲-۲) رسانندگی را برای یک زنجیر ۲۱ اتمی پلی‌استیلین به دست آورده (g_1) سپس یک زائده (مولکول ناخالصی) با انرژی جایگاهی ϵ و جفت‌شدگی β به زنجیر پلی‌استیلین مورد نظر اتصال داده و رسانندگی را دوباره محاسبه می‌کنیم (g_2). شکل ۶ نتیجه را برای نسبت رسانندگی زنجیر پلی‌استیلین بدون زائده به رسانندگی زنجیر پلی‌استیلین با



شکل ۶. نسبت رسانندگی زنجیره پلی استیلن ۲۱ اتمی بدون زائده به رسانندگی پلی استیلن با زائده بر حسب قدرت جفت شدگی.

خاصیت رسانندگی می گردد که نتایج تجربی نیز این نکته را تأیید می کند [۲۳]. همچنین افزایش طول مولکول خارجی نیز گاف انرژی را کوچک و در نتیجه رسانندگی الکترونی سیم را افزایش می دهد. حضور عامل خارجی زیرنوارهایی در ساختار الکترونی سیم مولکولی به وجود می آورد که می تواند در رفتار نوری (جذب و گسیل نور) سیستم مؤثر واقع شود. در مقایسه با مطالعات تجربی، نتایج به دست آمده می تواند در بررسی ویژگیهای فیزیکی حسگرهای نانوسیم کاربرد داشته باشد.

سیستم مرکب در قالب محاسبه چگالی حالتها الکترونی آن و مقایسه با چگالی حالتها متناظر پلی استیلن بررسی شده و سپس رسانندگی سیستم در چارچوب نظریه لاندور محاسبه می شود. نتایج به دست آمده نشان می دهد که حضور عامل اضافی و پیوند آن با سیم مولکولی نقش فوق العاده ای در خواص الکترونی سیم و تغییرات رسانایی آن ایجاد می کند. با توجه به نمودارهای چگالی حالتها و رسانندگی، مشاهده می شود که افزایش قدرت و تعداد پیوندهای عمودی عامل خارجی به سیم مولکولی منجر به کاهش گاف انرژی و افزایش

مراجع

1. A J Heeger, S Kivelson, J R Schrieffer and W P Su, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1998) 781.
2. M A Reed, *Proc. IEEE* **87** (1999) 652.
3. S R Phillport, D Baeriswyl, A R Bishop and P S Lomdahl, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 7533.
4. M Paulsson, S Stafstrom, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 2197.
5. J H Burroughes and et al, *Nature* **347** (1990) 539.
6. N S Sariciftci, L Smilowitz, A J Heeger and F Wudl, *Science* **258** (1992) 1474.
7. M A Reed, J Chen, A M Rawlett, D W Price and J M Tour, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3735.
8. K Harigaya, Y Wada and K Fesser, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 11303.
9. L A Eriksson, M Springborg, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 15833.
10. M Wolf and K J Fesser, *J. Phys.: Cond.Matter* **5** (1993) 7577.
11. K Tanaka, K Ozheki, S Naukai, T Yamabe and H Shirakawa, *Phys. Solidi.* **44** (1983) 1069.
12. A L S Rosa and C P de Melo, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 5430.
13. W P Su, J R Schrieffer and A J Heeger, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 2099.
14. C-M.Lai and H-F Meng, *Physica B* **271** (1999) 322.
15. A Johansson and S Stafstrom, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 045207-1.
16. K Harigaya, A Teria, Y Wada and K Fesser, *Phys. Rev. B* **4** (1991) 4141.

20. V Mujica, A Nitzan, S Datta, M A Ratner and C P Kubiak, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 91.
21. V Mujica, M Kemp and M A Ratner, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 6856.
22. Y Cui, Q Wei, H Park and C M Lieber, *Science* **293** (2001) 1289.
23. M Reghu, *Synth. Metals* **80** (1996) 223.
۱۷. سید احمد کتابی "خواص تراپیری الکترون در پلیمرهای همیوئ" پایان‌نامه دکترای فیزیک ماده چگال، دانشگاه فردوسی مشهد (۱۳۸۱).
18. Y Imry and R Landauer, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) S306.
19. M Kemp and et al, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 8349.