

## ساخت و شناسایی نانوذرات اکسید روی با مورفولوژی‌های متفاوت و خواص ساختاری

## آنها

رضا مرادی<sup>۱\*</sup>، هادی عربی<sup>۲</sup> و حسن کریمی مله<sup>۳</sup><sup>۱</sup>دانشگاه آزاداسلامی، واحد قائمشهر، گروه فیزیک، قائمشهر، ایران<sup>۲</sup>دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، مشهد، ایران<sup>۳</sup>دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان، دانشکده علوم و فناوری های نوین، گروه شیمی، کرمان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۳/۵/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۳/۶/۱۶

## چکیده:

در این تحقیق، نانوذرات اکسید روی بوسیله روش رسوب دهی مستقیم تهیه می‌شود. نانوذرات اکسید روی با کلسینه کردن پیش ماده در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  برای مدت ۲ ساعت بدست می‌آید. نانوذرات بدست آمده در این روش دارای ساختار هگزاگونال می‌باشند، اما مورفولوژی آنها بر حسب نوع مواد اولیه بکار رفته متفاوت می‌باشد. نانوذرات، بعلاوه محیط آبی استفاده شده، دارای کلوخه‌گی‌هایی می‌باشند که شامل نانوذراتی با قطر حدوداً ۲۰-۷ نانومتر می‌باشد. در این مقاله ساخت نانوذرات اکسید روی با مورفولوژی‌های متفاوت، تاثیر دمای کلسینه، دما و زمان انجام واکنش مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مطالعات *DTA*، *TG* و *IR* روی پیش ماده اولیه و آنالیزهای *XRD* و تصاویر *SEM* و *TEM* نیز بر روی نانوذرات انجام شده تا اندازه تقریبی ذرات، شکل و سطح آنها مورد بررسی قرار گیرد.

**واژگان کلیدی:** کلوخه‌گی، کلسینه کردن، مورفولوژی، دمای انجام واکنش، رسوب دهی مستقیم، زمان انجام واکنش و نانو ذرات اکسید روی، ساختار هگزاگونال

## ۱- مقدمه:

در سالهای اخیر، نانو ذرات نیمه‌هادی توجهات زیادی را بخود جلب کرده‌اند. بخاطر اثرات محدوده کوانتومی این ذرات ویژگیهای اپتیکی، الکتریکی و مکانیکی یکتائی را از خود نمایش می‌دهند [۱]. بنابراین در بسیاری از کاربردها شامل فعالیت-های کاتالیزوری، وسایل نورتاب، آنتی باکتریها [۲]، مواد آرایشی [۳]، حسگرهای گاز [۴]، مواد جذب نور ماوراء بنفش [۵]، وسایل پیزوالکتریک [۶]، فوتو دیودی [۷]، سلولهای خورشیدی [۲]، دیودهای نشر نور، لیزرها [۸]، رنگها، روغن جلا [۹]، صنایع لاستیک سازی [۱۰] و تشخیص‌های بیولوژیکی بکار می‌روند. اکسید روی یک نیمه هادی مرکب با یک شکاف نواری مستقیم پهن، 3.37 eV می‌باشد که آنرا بعنوان یک کاندیدای ایده‌آل برای کاربردهای اپتو الکترونیک از قبیل دیودهای نشر نور و لیزرها مطرح می‌نماید. انرژی بستگی اکسیتون بزرگش (60 mV) حتی در دمای اتاق نیز سبب نشر اکسیتونی موثری می‌گردد و بنابراین برای وسایل فوتونیک کارآمد و با آستانه کم مفید می‌باشد [۲].

از اینرو، بررسی بر روی سنتز و اصلاح نانوذرات اکسید روی توجهات بسیار زیادی را بخود جذب می‌کند. روشهای سنتز مختلفی شامل تکنیک سل-ژل، سنتز میکرو امولسیون، فرآیند مکانیکی-شیمیایی، سنتز پلاسمای RF، فرآیند هیدروترمال، فرآیند انتقال بخار، سنتز وابسته به سونوشیمیایی یا میکروویو و رسوبدهی مستقیم و غیره..... برای تهیه نانو ذرات اکسید روی طراحی شده است [۳]. در روشها و تکنیکهایی که در فاز مایع انجام می‌شود، وجود مولکول‌های آب در هنگام تشکیل پیوندهای Zn-O-Zn در میان نانو ذرات، باعث کلوخه‌شدن سخت این نانو ذرات می‌گردد. روش رسوبدهی مستقیم در محلول آبی یک روش ساده و ارزان برای تولید نانو ذرات در مقادیر زیاد می‌باشد [۴].

در این مقاله ترکیب فاز، مورفولوژی و اندازه ذرات پودر اکسید روی بدست آمده بوسیله مطالعات XRD، TEM و SEM مشخص می‌شود. رفتار تجزیه حرارتی و حالت سطح پیش ماده بوسیله مطالعات TG-DTA و IR تعیین می‌شود.

## ۲- روش تجربی:

### ۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده:

مواد استفاده شده در این مقاله عبارتند از: استات روی دو آبه ( $Zn(COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ , Merck)، نیترات روی شش آبه ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Merck) و کربنات آمونیوم ( $(NH_4)_2CO_3$ , Merck)، اتانول و آب مقطر، که همه مواد استفاده شده دارای درجه خلوص بالا هستند.

### ۲-۲- دستگاه‌ها:

کلیه مطالعات ریخت شناسی بروی نمونه با استفاده میکروسکوپ الکترونی عبوری (LEO-906E)، آزمون پراش پرتو ایکس با دستگاه Siemens D5000 با اشعای دارای طول موج ( $\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$ ) در محدوده  $2\theta$  ( $80^\circ - 20^\circ$ ) صورت گرفت.

### ۲-۳- روش تهیه نانوذرات اکسید روی:

نانوذرات اکسید روی در محیط آبی بوسیله روش رسوبدهی مستقیم با مواد مختلف تهیه شده‌اند. جزئیات تهیه پیش ماده در ادامه بیان می‌گردد: کربنات آمونیوم و نمکهای روی (نیترات روی و استات روی) را در آب مقطر حل نموده تا محلولهایی با غلظتهای یکسان بدست بیاید، محلولهای بدست آمده کاملاً شفاف می‌باشند. برای تهیه پیش ماده، ۵۰ ml محلول حاوی نمک روی به آرامی و قطره قطره در مدت ۳۰ دقیقه به ۵۰ ml محلول کربنات آمونیوم که بشدت بر روی همزن در حال همزده شدن است، اضافه می‌گردد. در این تحقیق محلولهای اولیه با غلظت‌های متفاوتی تهیه شده‌اند.

در ابتدای اضافه کردن محلول نمکهای روی به محلول کربنات آمونیوم، رسوب سفید رنگی تشکیل می‌شود که با بهم زدن محلول حاصل بر روی استیرر، رسوب در داخل محلول مخلوط حل می‌شود و رنگ محلول مخلوط هنوز شفاف باقی می‌ماند.

بعد از آنکه غلظت یونهای در محلول مخلوط به حالت فوق اشباع برسد، با اضافه کردن بیشتر محلول نمک روی به محلول مخلوط، رسوب سفید رنگ بیشتری بدست می آید که با بهم زدن توسط همزن هم حل نمی شود.

این رسوب جامد بدست آمده بوسیله فیلتر کردن از محلول جدا می شود. رسوب جامد جدا شده چندین مرتبه با استفاده از اتانول و آب مقطر شسته می شود. سپس رسوب نهائی بدست آمده بمدت ۱۲ ساعت در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خشک می گردد. پیش ماده بدست آمده بمدت ۲ ساعت در دماهای بالاتر از  $250^{\circ}\text{C}$  کلسینه می گردد، تا نانو ذرات اکسید روی بدست بیاید.

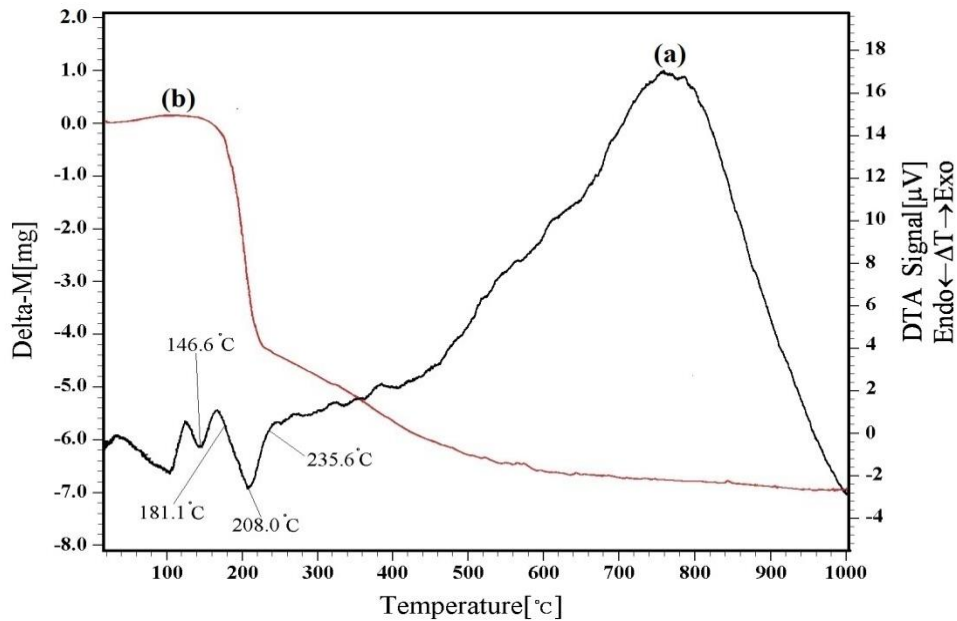
### ۳- نتایج و بحث:

#### ۳-۱- نتایج آنالیز حرارتی DTA و TG:

به منظور شناخت واکنشهای انجام شده در حین فرآیند حرارت دهی (کلسینه کردن) و اندازه گیری دمای تجزیه پیش ماده، از تکنیک آنالیز حرارتی استفاده شد. شکل (۱) منحنی TG و DTA پیش ماده تهیه شده در غلظت ۱ مولار با نمک نیترات روی را نشان می دهد.

همانطور که در شکل دیده می شود، اولین واکنش مهم در منحنی DTA بین دماهای  $180-235^{\circ}\text{C}$  اتفاق می افتد، واکنش موجود در دمای  $208^{\circ}\text{C}$ ، مربوط به واکنش انتقال از پیش ماده کمپلکس  $\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{CO}_3.n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  به ZnO است. همانطوریکه، در منحنی TG مربوط به این واکنش نشان داده شده، جرم پیش ماده در این دما بسرعت کاهش می یابد (تقریباً ۲۳ درصد جرم کاهش می یابد) که بیان می کند شدت تجزیه این پیش ماده در حدود  $208^{\circ}\text{C}$  رخ می دهد. واکنش دوم که بطور پیوسته و بتدریج در گستره پهن حدود  $400-600^{\circ}\text{C}$  رخ می دهد به یک پیک گرماگیر پهن در منحنی DTA منتهی می شود. اما منحنی TG مربوطه، کاهش جرم نسبتاً کمتری را در این گستره نشان می دهد (تقریباً ۵ درصد جرم کاهش می یابد). این کاهش جرم نتیجه تجزیه، اکسیداسیون و تبدیل به گاز شدن پیش ماده است [۱۲].

واکنش گرماگیر کوچکی که در دمای  $146^{\circ}\text{C}$  ایجاد شده است، مربوط به خارج شدن (دفع سطحی) آب جذب شده در سطح پیش ماده است که بسیار ناچیز می باشد و حتی در منحنی TG تغییری ایجاد نمی کند یا احتمالاً مربوط به تکمیل واکنش تشکیل پیش ماده می باشد. بنابراین دمای تجزیه مناسب برای این روش  $250^{\circ}\text{C}$  می باشد. چون در منحنی TG، حتی بعد از دمای تجزیه نیز شاهد کاهش یافتن جرم هستیم بنابراین برای تهیه نانو ذرات، حداقل دمای کلسینه کردن را  $250^{\circ}\text{C}$  انتخاب می کنیم.

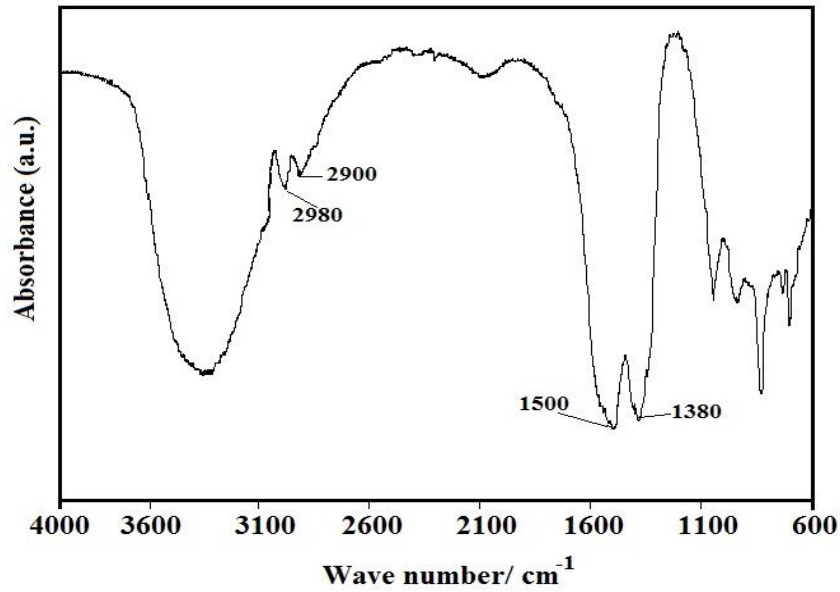


شکل ۱. منحنی آنالیز حرارتی نمونه پیش ماده تهیه شده با نمک نیترات روی در غلظت ۱ مولار (a) آنالیز DTA، (b) آنالیز TG

### ۲-۳- نتایج آنالیز FT-IR

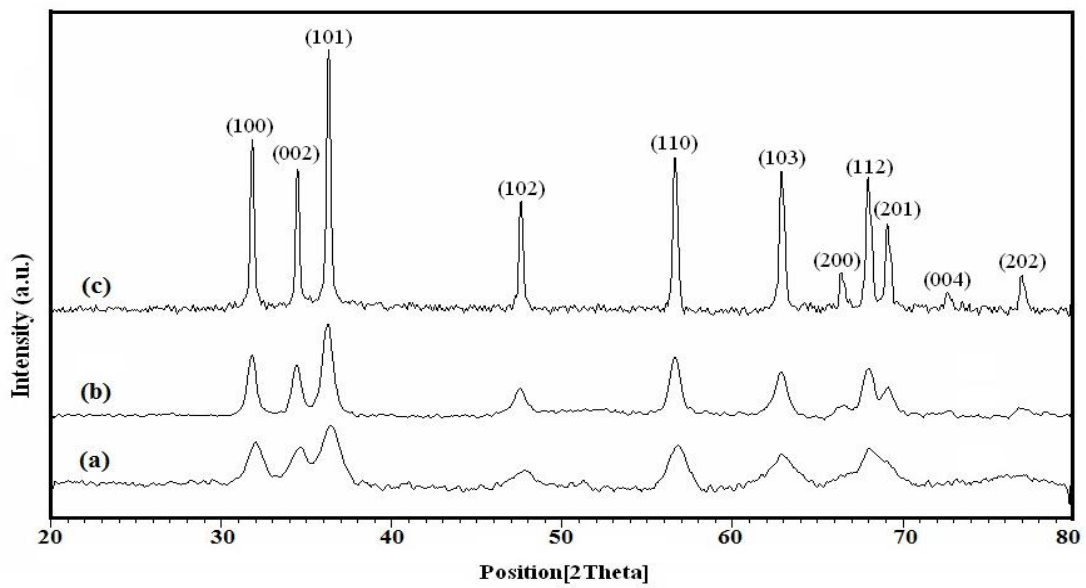
شکل (۲) طیف FT-IR پیش ماده تهیه شده با نمک نیترات روی را نشان می‌دهد که به مدت ۱۲ ساعت در  $100^{\circ}\text{C}$  خشک شده‌است. پیکهای موجود در  $2980\text{ cm}^{-1}$  و  $2900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  می‌باشند و پیکهای موجود در  $1380\text{ cm}^{-1}$  و  $1500\text{ cm}^{-1}$ ، بترتیب، مطابق با ارتعاش خمشی مولکولهای  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  می‌باشند. پیک پهن در گستره بین  $3300\text{ cm}^{-1}$  و  $3400\text{ cm}^{-1}$  بخاطر حضور گروههای هیدروکسیل (OH) می‌باشد.

این نتایج بیان می‌کند که مولکول  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (اتانول) بشدت بر روی سطح پیش ماده جذب سطحی شده است. مولکول  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  در طی دوره فرآیند تجزیه گرمایی پیش ماده از سطح خارج می‌شود و به  $\text{C}_2\text{H}_4$  و  $\text{H}_2\text{O}$  تجزیه می‌شود. همه نتایج حاصل از TG، DTA، IR و روی هم رفته نشان می‌دهند که پیش ماده در حدود دمای  $250^{\circ}\text{C}$  تجزیه می‌شود و  $\text{CO}_2$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{C}_2\text{H}_4$  و  $\text{H}_2\text{O}$  از آن خارج می‌گردد.



شکل ۲. طیف FT-IR پیش ماده تهیه شده با نمک نیترات روی و خشک شده در ۱۰۰ °C برای ۱۲ ساعت.

۳-۳- نتایج آنالیز پراش پرتو X:



شکل (۳). الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های کلسینه شده در ۲۵۰ °C و تهیه شده با: (a) نمک نیترات روی، (b) نمک استات روی و (c) پودر استاندارد اکسید روی

جدول (۱). مقادیر مربوط به فاصله بین صفحات بلوری و مکان پیکهای اشعه ایکس مربوط به نانوذرات تهیه شده به نمکهای مختلف و پودر استاندارد اکسید روی

h k l	ZnO NPs prepared with Nitrate salts		ZnO NPs prepared with Acetate salts		JCPDS 36-1451	
	2θ(°)	d-Value (Å°)	2θ(°)	d-Value (Å°)	2θ(°)	d-Value (Å°)
1 0 0	31.8 26	2.8118	31.88 7	2.8065	31.770	2.8143
0 0 2	34.3 08	2.6138	34.53 9	2.5969	34.422	2.6033
1 0 1	36.2 51	2.4781	36.36 9	2.4703	36.253	2.4759
1 0 2	47.2 97	1.9219	47.65 3	1.9084	47.539	1.9111
1 1 0	56.6 45	1.6249	56.69 9	1.6235	56.603	1.6247
1 0 3	62.8 82	1.4829	62.94 4	1.4766	62.864	1.4771

پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای نانوذرات اکسید روی که با نمکهای مختلفی تهیه شده‌اند، در جدول (۲) ارائه شده است. مقادیر مربوط به ثابتهای شبکه، که از داده‌های XRD بدست آمده، کاملاً با مقادیر گزارش شده در (-36 JCPDS 1451) مطابقت دارد.

مقادیر مربوط به تنش در طول محور C ( $\epsilon_{zz}$ ) نانوذرات اکسید روی توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۴]:

$$\epsilon_{zz} = \frac{(c-c_0)}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

که مقادیر ثابت شبکه C مربوط به نانوذرات اکسید روی دارای تنش از پراش اشعه ایکس محاسبه می‌شود و مقدار  $c_0$  (Å°)

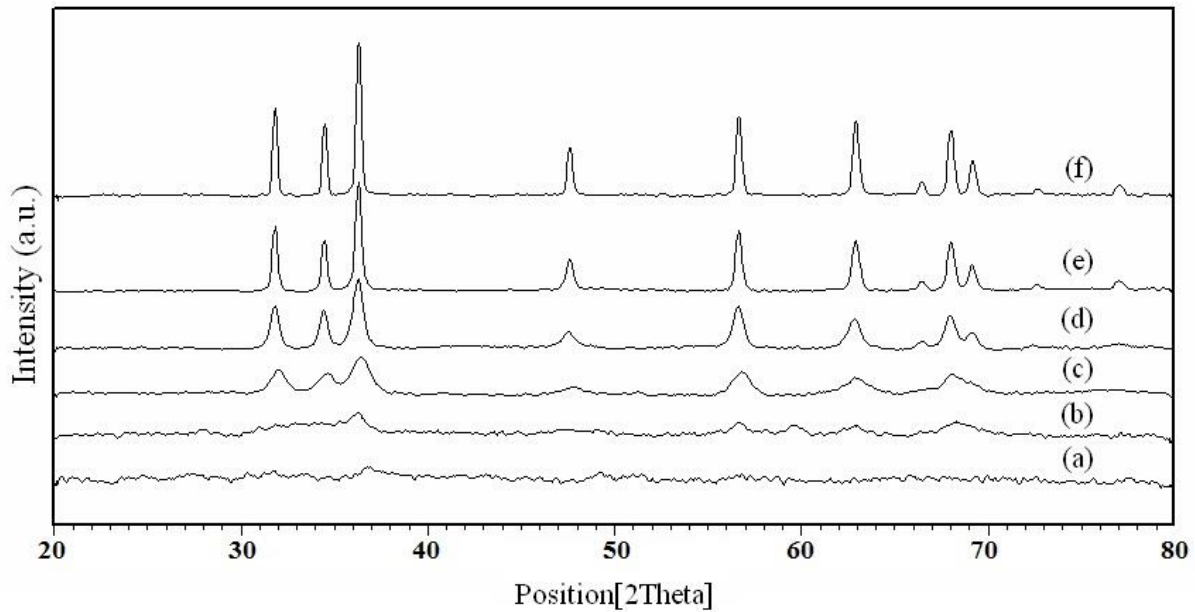
(۵/۲۰۷) ثابت شبکه مربوط به اکسید روی بدون تنش است. در زمانهای یکسان، تنش می‌تواند منفی (انقباضی) یا مثبت (کششی) باشد.

جدول (۲). پارامترهای اشعه ایکس، ثابت شبکه و تنش در طول محور c نانوذرات کلسینه شده در  $250^{\circ}\text{C}$  بمدت ۲ ساعت

<i>Lattice constant</i>	ZnO NPs prepared with Nitrate salts	ZnO NPs prepared with Acetate salts	JCPDS 36-1451
a ( $\text{A}^{\circ}$ )	3.50	3.49	3.25
c ( $\text{A}^{\circ}$ )	5.22	5.187	5.207
$\epsilon_{zz}(\%)$	0.249	- 0.384	----

شکل (۴) الگوهای پراش اشعه ایکس پیش ماده تهیه شده با نمک نیترات روی را نشان می‌دهد که در دماهای مختلف کلسینه شده‌اند. با توجه به شکل نمونه‌های به محض سنتز و کلسینه شده در  $150^{\circ}\text{C}$  پیکهای ساختار هگزاگونال را ندارد، اما با کلسینه کردن در  $250^{\circ}\text{C}$  پیکهای ساختار هگزاگونال نمایان می‌شود و با بالا رفتن دمای کلسینه، شدت پیکها افزایش یافته و پهنای آنها کاهش می‌یابد.

برحسب رابطه شرر اندازه تقریبی ذراتی که در دماهای مختلف کلسینه شده‌اند بترتیب برای کلسینه در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  (شکل (۴(c)) ۷ nm، برای کلسینه در  $400^{\circ}\text{C}$  (شکل (۴(d)) ۱۶ nm، برای کلسینه در  $500^{\circ}\text{C}$  (شکل (۴(e)) ۲۵ nm و برای کلسینه در  $600^{\circ}\text{C}$  (شکل (۴(f)) ۳۰ nm می‌باشد.

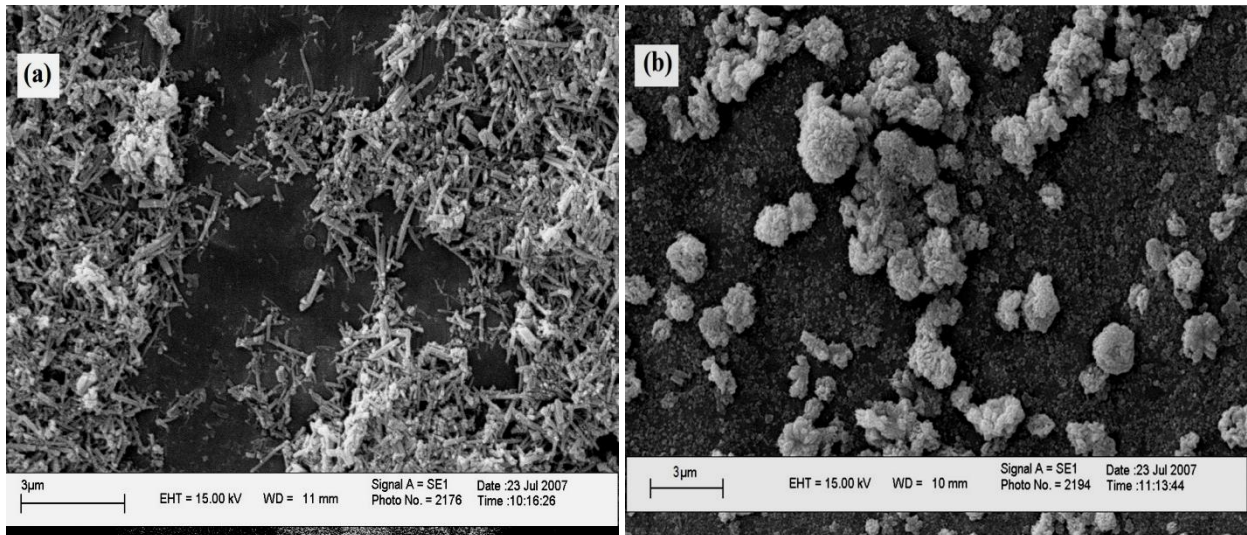


شکل (۴): الگوهای پراش اشعه ایکس نانوذرات تهیه شده با نمک نیترات روی که در دماهای مختلفی کلسینه شده است: (a) پیش ماده، (b)  $150^{\circ}\text{C}$ ، (c)  $250^{\circ}\text{C}$ ، (d)  $400^{\circ}\text{C}$ ، (e)  $500^{\circ}\text{C}$  و (f)  $600^{\circ}\text{C}$

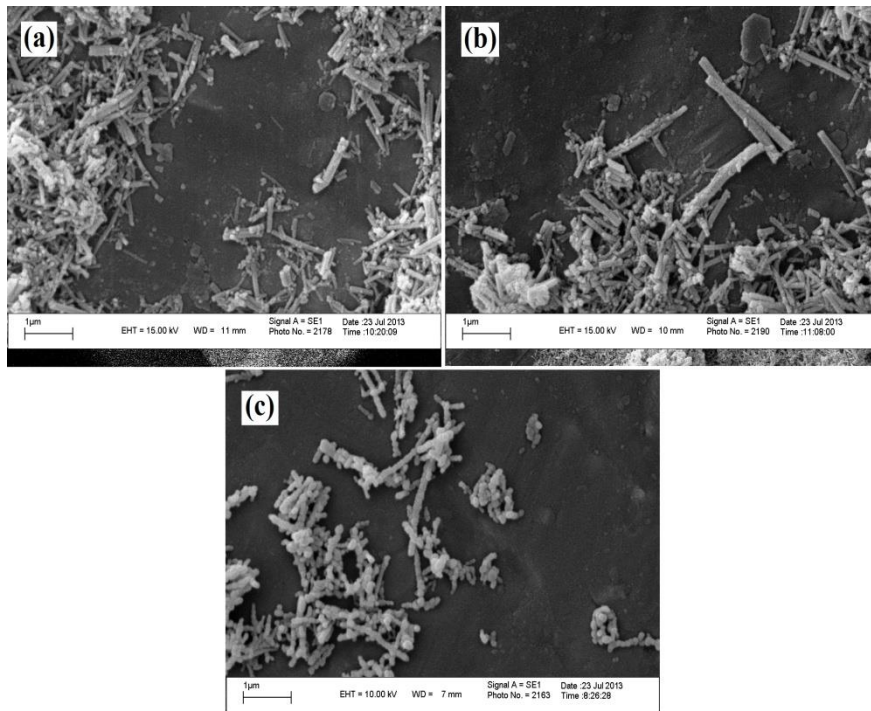
#### ۳-۴- نتایج آنالیز FE-SEM:

شکل (۵) تصاویر FE-SEM نانوذرات اکسید روی تهیه شده با نمکهای نیترات (شکل (a) ۵) و نمکهای استات (شکل (b) ۵) را نمایش می‌دهد. بعلت انجام واکنش در محیط آبی، نانوذرات بدست آمده دارای کلوخه‌گی می‌باشند، اما مورفولوژی آنها کاملاً متفاوت است. بطوریکه، نانوذرات تهیه شده با نمک نیترات دارای کلوخه‌گی میله‌ای شکل می‌باشند. در حالیکه برای نانو ذرات تهیه شده با نمک استات، کلوخه‌گی میله‌ای وجود ندارد. چون دمای کلسینه کردن در این پژوهش برای تغییر مورفولوژی پائین است پس پیش ماده نیز باید میله‌ای شکل باشد [۱۱ و ۱۲]. علت اصلی کلوخه‌شدن پیش ماده، محیط آبی و فرآیندهای هیدرولیزی است که در این محیط انجام می‌شود. آب سبب هیدرولیز  $\text{NH}_4^+$  می‌شود و آنرا به  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  تبدیل می‌کند که این ترکیب رسوب بوجود آمده از واکنش محلول  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  با محلول  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  را حل می‌کند و پیش ماده  $\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{CO}_3$  را بوجود می‌آورد که این پیش ماده بعلت حضور کاتیونهای  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$  میله‌ای شکل می‌شوند. تصاویر FE-SEM نانوذرات اکسید روی که بمدت ۲ ساعت در دماهای مختلف کلسینه شده‌اند، در شکل (۶) نشان داده شده‌است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دمای کلسینه کردن، اندازه و طول نانوذرات میله‌ای شکل افزایش می‌یابد که کاملاً با نتایج XRD مطابقت دارد.





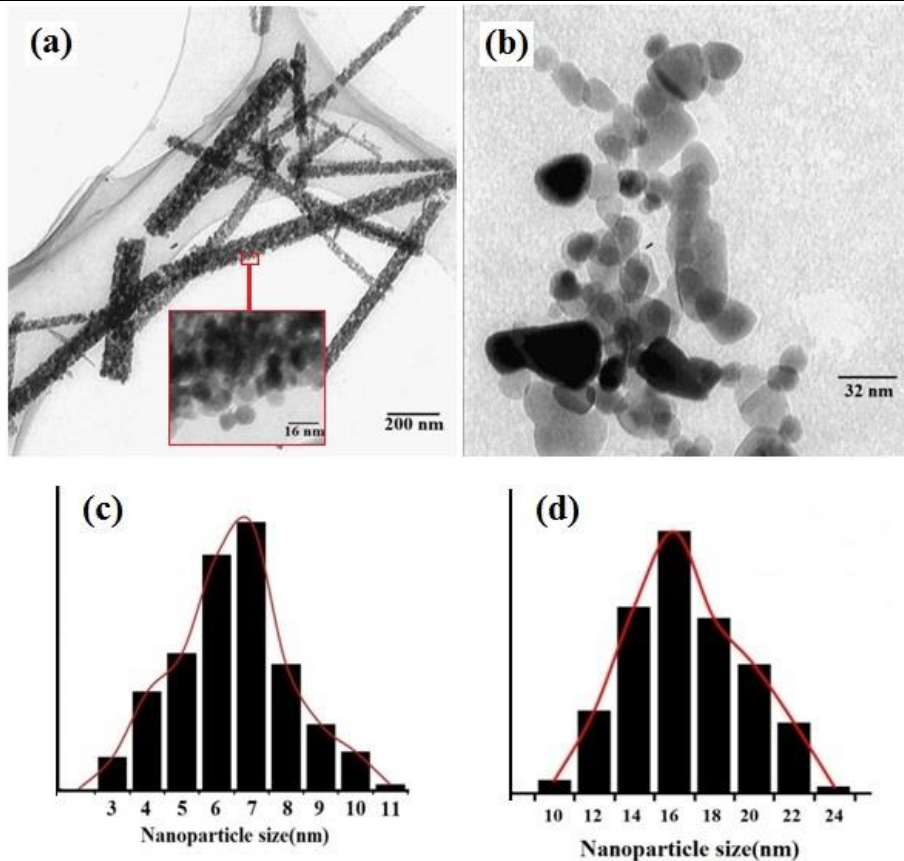
شکل (۵). تصاویر FE-SEM نانوذرات اکسید روی که بمدت ۲ ساعت در  $250^{\circ}\text{C}$  کلسینه شده‌اند، تهیه شده با: (a) نمک نیترات روی و (b) نمک استات روی



شکل (۶). تصاویر FE-SEM نانوذرات اکسید روی تهیه شده با نمک نیترات روی که در دماهای مختلف کلسینه شده است: (a)  $250^{\circ}\text{C}$ ، (b)  $400^{\circ}\text{C}$ ، (c)  $500^{\circ}\text{C}$

### ۳-۵- نتایج آنالیز TEM

تصاویر TEM نانوذرات اکسید روی تهیه شده با نمکهای مختلف و هیستوگرام مربوط به اندازه آنها در شکل (۷) نشان داده شده است. این نانوذرات بمدت ۲ ساعت در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  کلسینه شده‌اند. همانطور که در شکل (a) مشاهده می‌شود، نانوذرات اکسید روی بصورت میله‌هایی با طولی از مرتبه میکرومتر کلوخه شده‌اند.



شکل (۷). تصاویر TEM نانوذرات اکسید روی که بمدت ۲ ساعت در  $25^{\circ}\text{C}$  کلسینه شده‌اند، تهیه شده با: (a) نمک نیترات روی و (b) نمک استات روی و هیستوگرام نانوذرات اکسید روی تهیه شده با: (a) نمک نیترات روی و (b) نمک استات روی اما نانوذرات تهیه شده با نمک استات روی (شکل ۷(b)) دارای کلوخه‌گی میله‌ای نمی‌باشند و به صورت دانه‌ای رشد نموده‌اند. نانوذرات تهیه شده با نمک استات روی اندازه بزرگتری دارند. بر طبق منحنی توزیع اندازه در شکل‌های ۷(c) و ۷(d) ، اندازه نانوذرات تهیه شده با نمک نیترات ۹ nm و اندازه نانوذرات تهیه شده با نمک استات روی در حدود ۱۷ nm می‌باشد. از اینرو، نمک‌های استفاده شده بر روی مورفولوژی و اندازه نانوذرات اکسید روی اثر می‌گذارد و جهت رشد آنها را تغییر می‌دهد.

#### ۴- نتیجه گیری:

همانطور که در بالا ذکر شده است، در این مقاله یک روش مناسب برای سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده شده است که برای تولید مقادیر زیاد نیز بکار گرفته شود. مطالعات آنالیز حرارتی نشان داد که دمای تجزیه حرارتی پیش ماده در حدود  $250^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. دمای کلسینه کردن مستقیماً بر روی اندازه نانوذرات حاصله اثر می‌گذارد. بطوریکه با افزایش دما اندازه نانوذرات نیز بزرگتر می‌شود. نوع نمک روی استفاده شده بر مورفولوژی و اندازه نانوذرات بدست آمده موثر است.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های انجام شده توسط دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر تشکر و قدردانی می‌نمایند.

## ۶- مراجع:

- [1] X. L. Hu, Y. J. Zhu and S. W. Wang, *Materials Chemistry and Physics*, **88** (2004) 421.
- [2] Y. R. Uhm, S. J. Hong, M. K. Lee, B. S. Han and C. K. Rhee, *Materials Science and Engineering A*, **49** (2006) 813.
- [3] T. Mori, K. Tanaka, T. Inomata, A. Takeda and M. Kogoma, *Thin Solid Films*, **316** (1998) 89.
- [4] P. Mitra, A. Chatterjee and H. Maiti, *Mater. Lett.*, **35** (1998) 33.
- [5] N. Kollias, *Arch. Dermatol.*, **134** (1999) 209.
- [6] S. S. Lee and R. M. White, *Sensors Actuators A: Phys.*, **52** (1996) 141.
- [7] C. H. Park, J. Y. Lee, S. Im and T. G. Kim, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B*, **206** (2003) 432.
- [8] H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu and D. Que, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108** (2004) 3955.
- [9] R. Viswanathan, G. D. Lilly, W. F. Gale and R. B. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** (2003) 5535.
- [10] L. White, *European Rubber Journal*, **186** (2004) 23.
- [11] M. A. Ranter and D. Ranter, *Nanotechnology: a Gentle introduction to the next big idea*, *Prentice Hall Professional Technical Reference*, (2003).
- [12] J. M. Wang and L. Gao, *Inorg. Chem. Commun.*, **6** (2003) 877.
- [13] JCPDS, Joint Committee for Powder Diffraction Standards, *Power Diffraction File for Inorganic Materials*, (1979) 79–2205.
- [14] R. Ghosh, D. Basak and S. Fujihara, *J. Appl. Phys.*, **96** (2004) 2689.

