

О донорно-акцепторном взаимодействии и передаче электрона на границе раздела окись титана—органический краситель

© Е.Ф. Шека, В.А. Заец

Российский университет дружбы народов,
117198 Москва, Россия

E-mail: sheka@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 12 декабря 2006 г.
В окончательной редакции 20 марта 2007 г.)

Граница раздела, образованная наночастицей окиси титана и набором карбоксильных молекул, рассматривается квантово-химически как цепочка размерноограниченных „строительных блоков“, представляющих собой бинарные молекулярные системы, подвергнутые сильному донорно-акцепторному взаимодействию. Сверхбыстрая доставка фотовозбужденного электрона в зону проводимости окиси титана объясняется особым атомным составом молекулярных орбиталей системы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 03-07-90197).

PACS: 31.15.Ct, 31.50.Gh, 81.07.Bc

1. Введение и основные положения

Наночастицы TiO_2 , покрытые органическими красителями, являются типичными полупроводниковыми материалами, сенсibilизированными красителями и используемыми в элементах солнечных батарей [1–3], фотокатализе [4] и фотоэлектролизе [5,6]. Знание скоростей и механизмов конкурирующих реакций, среди которых наиболее важны электронная релаксация, перенос электрона и зарядовая рекомбинация, совершенно необходимо для повышения эффективности солнечных батарей и других устройств. Недавние рекордные в шкале времен эксперименты позволили зафиксировать перенос электрона со временем менее 10 fs. Так, фемтосекундный лазерный эксперимент, проведенный на TiO_2 , сенсibilизированном ализарином, показал время инжекции электрона 6 fs [2]. Изучение резонансной фотоэмиссии TiO_2 , сенсibilизированного би-изоникотиновой кислотой (BNA), выявило широкополосное распределение электронного переноса, соответствующее времени инжекции менее 3 fs [3]. При этом, однако, остается невыясненным, какие особенности электронной структуры границы раздела, образованной окисью титана и указанными выше молекулами, ответственны за столь коротковременные явления.

Феноменологически перенос электрона в элементах полупроводниковых солнечных батарей (ЭПСБ) обычно рассматривается как перенос фотовозбужденного электрона от органического красителя на полупроводниковое ядро наночастицы в течение реального времени [7,8]. Анализируя подобное явление в элементах органических солнечных батарей (ЭОСБ), основанных на фуллерене C_{60} и π -конъюгированных полимерах [9], можно попытаться восстановить детальную микроскопическую картину того, как осуществляется перенос электрона на молекулярном уровне. В ЭОСБ свет поглощается хромофорной мономерной группой и вызванное этим

возбуждение передается вдоль полимерной цепи до ее конечной группы, содержащей фуллерен. Перенос электрона происходит в этой группе, которая обычно представляет собой одну из аминопроизводных фуллерена C_{60} . В сплошной массе полимерных цепей эти концевые группы образуют границу раздела, на которой происходит перенос. Поскольку фотовозбуждение осуществляется в результате интенсивных разрешенных синглет-синглетных переходов в хромофорах, время передачи возбуждения по полимерной цепи короче 1 fs. Экспериментально установлено [9], что и время переноса электрона τ_{et} очень мало. До последнего времени это наблюдение обычно просто констатировалось. Однако, как видно из сказанного, перенос электрона полностью аналогичен наблюдаемому в ЭПСБ и, следует полагать, имеет ту же природу. В настоящей статье предлагается один из возможных механизмов этого переноса.

Что касается ЭПСБ, на первый взгляд „молекулярная“ картина явления кажется неподходящей для их описания. Однако если взглянуть на протекающие в них процессы более внимательно, то можно увидеть, что ЭПСБ и ЭОСБ во многом похожи. Так, подобно ЭОСБ оболочка органического красителя на наночастице TiO_2 в полупроводниковом элементе состоит из двух областей, первая из которых охватывает монослой органических молекул, непосредственно примыкающих к TiO_2 -ядру, а вторая включает более высоко лежащие молекулярные слои. Очевидно, что взаимодействие молекул из второй области с твердым субстратом слабо. Одновременно с этим взаимодействие между самими молекулами является ван-дер-ваальсовым (ВДВ), так что вторая область может быть названа ВДВ-конденсированным массивом, аналогичным полимеру в органических солнечных батареях. В противоположность этому сильное взаимодействие красителя с субстратом в пределах первого монослоя приводит к

Таблица 1. Характеристики электронных состояний компонентов строительных блоков границы раздела окись титана–органическая молекула [20]

Расчетные величины	BNA	Fe(<i>dcbpy</i> H ₂) ₃	ACK1*	ACK2*	ACK3*
Теплота образования ΔH , kcal/mol	–148.44	–985.68	–30801.76	–29329.20	–33371.86
Потенциал ионизации I , eV	9.70	7.76	9.19	8.01	8.86
Энергия сродства к электрону ϵ , eV	0.63	1.39	6.98	5.49	6.55
Ширина запрещенной зоны, eV			2.21	2.52	2.31
Дипольный момент, Db	1.73	6.28	15.62	8.72	21.32
Симметрия	C ₂	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁

* ACK1 и ACK3 — активные субстратные кластеры, моделирующие (110)-поверхность кристалла рутила различной степени релаксации (Cluster 5*r* и Cluster 6*r* в [14] соответственно). ACK2 — кластер, моделирующий (101)-поверхность кристалла анатаза (Cluster 4*a* в [14]).

химической адсорбции молекул красителя, что подобно образованию концевых групп в ЭОСБ. Именно эта область ассоциируется с границей раздела наночастица–органический краситель. Очевидная „двухфазная“ структура оболочки красителя на наночастице отчетливо наблюдается экспериментально [10,11].

Поскольку при малых концентрациях красителя, когда работает в основном первый монослой красителя, зависимость эффективности устройства от числа молекул близка к линейной, граница раздела может быть представлена как совокупность наноразмерных областей контакта, или строительных блоков границы раздела (СБГР), конфигурация которых является следствием взаимодействия индивидуальной молекулы красителя с оксидным субстратом. Что касается последнего, то совершенно очевидно, что в это взаимодействие вовлечена не вся кристаллическая масса частицы, а лишь ее небольшая часть, состоящая из ограниченного числа атомов титана и кислорода. Соответствующий набор атомов образует ограниченный по размеру активный субстратный кластер (АСК), подобный молекуле фуллерена в органической солнечной батарее. В соответствии с экспериментом [12,13] его размеры в плоскости поверхности частицы составляют $\sim 80\text{--}100 \text{ \AA}^2$. Толщина кластера, естественно, превышает толщину одного атомного слоя вследствие дальнедействующего межатомного взаимодействия в оксиде. Проведенные квантово-химические расчеты моделей поверхности оксида показывают, что это взаимодействие затухает в пределе пяти атомных слоев [14], которыми и должна определяться толщина АСК. В целом, полный объем АСК составляет несколько сотен кубических ангстрем, что включает до тысячи атомов. Таким образом, область контакта представляет собой молекулу красителя, химически связанную с АСК субстрата. Продолжая аналогию с ЭОСБ, устроенные описанным выше образом СБГР можно назвать органометаллическими производными АСК. Такой взгляд на СБГР позволяет распространить на рассмотрение электронных процессов, протекающих в ЭПСБ, молекулярную точку зрения. И в первую очередь точку зрения на особенности межмолекулярного взаимодействия, которое ответственно за электронные свойства „производных“ молекул, образованных на границе раз-

дела элементов как органических, так и неорганических солнечных батарей. В первом случае производный продукт чаще всего есть результат взаимодействия в бинарной молекулярной системе „амин + C₆₀“. Значительный вклад в это взаимодействие донорно-акцепторной (ДА) составляющей является характеристической особенностью этих систем, в которых фуллерен играет роль акцептора электрона, в то время как амин является донором [15–18].

Рутениевые красители, в частности наиболее часто используемый в ЭПСБ краситель N3 [8], представляют собой сложные органометаллические комплексы, роль главных лигандов в которых выполняет BNA. Именно взаимодействием этого лиганда с поверхностью наночастицы обусловлено образование сильно связанного комплекса, представляющего собой СБГР на границе раздела ЭПСБ. Рассматривая с точки зрения ДА-взаимодействия массив расчетных результатов, относящихся к адсорбции как свободной кислоты, так и соответствующего лиганда, входящего в состав комплекса tris-(2,2'-дикарбоксибипиридин)Fe(II) (далее Fe(*dcbpy*H₂)₃), аналогичного рутениевому комплексу, на поверхности как рутила, так и анатаза [19,20], можно увидеть много общего с рассмотренными выше производными фуллерена в ЭОСБ. Действительно, как видно из табл. 1, приведенные данные о потенциалах ионизации, энергиях сродства к электрону ясно показывают чрезвычайно высокий уровень акцепторной способности АСК полупроводникового субстрата. Именно АСК должны быть акцепторами электронов в бинарных системах „краситель + АСК“. Хотя их донорная способность сравнима с таковой для рассмотренных молекул, акцепторная способность явно преобладает. Таким образом, ДА-взаимодействие должно принимать активное участие в формировании СБГР и должно быть учтено при образовании термов межмолекулярного взаимодействия через конфигурационное взаимодействие между состояниями свободных молекул и их ионов. Концепция избегнутого пересечения термов (более детально см. работу [21] и ссылки в ней) оказывается для этой цели наиболее полезной, что было убедительно подтверждено рассмотрением процессов, происходящих в бинарных системах на основе фуллеренов [15–18].

2. Структура термов ДА-бинарной системы

В общем случае терм межмолекулярного взаимодействия бинарной системы $E_{\text{int}}(r, R)$ с большим вкладом ДА-составляющей является сложной функцией внутренних и внешних координат; его форма определяется результатом сложения термов $E_{\text{int}}(A^+B^-)$ и $E_{\text{int}}(A^0B^0)$ [22,23]. Результат этого сложения схематически представлен на рис. 1. Терм $E_{\text{int}}(A^+B^-)$ описывает взаимодействие между молекулярными ионами, которое приводит к их связыванию в точке $R^{(+)}$. Аналогично в соответствии с термом $E_{\text{int}}(A^0B^0)$ нейтральные молекулы образуют связанное состояние с точки $R^{(0)}$. При малых межмолекулярных расстояниях терм $E_{\text{int}}(A^+B^-)$ лежит всегда ниже терма $E_{\text{int}}(A^0B^0)$. Однако при больших расстояниях их взаимное расположение может измениться. Это связано с расположением асимптотических значений термов на бесконечности. Асимптота терма $E_{\text{int}}(A^0B^0)$, $E_{\text{inf}}(A^0B^0)$, обычно принимается за точку отсчета. Асимптотический предел терма $E_{\text{int}}(A^+B^-)$, $E_{\text{inf}}(A^+B^-)$, равен разности $I_A - \varepsilon_B$, где I_A — потенциал ионизации молекулы A , в то время как ε_B — энергия сродства к электрону молекулы B . Если $I_A - \varepsilon_B > 0$, термы $E_{\text{int}}(A^+B^-)$ и $E_{\text{int}}(A^0B^0)$ пересекаются. Конфигурационное смешивание состояний свободных молекул и их молекулярных ионов приводит к избежному пересечению термов. В результате термы в точке R_{scn} расщепляются, образуя две ветви суммарных термов,

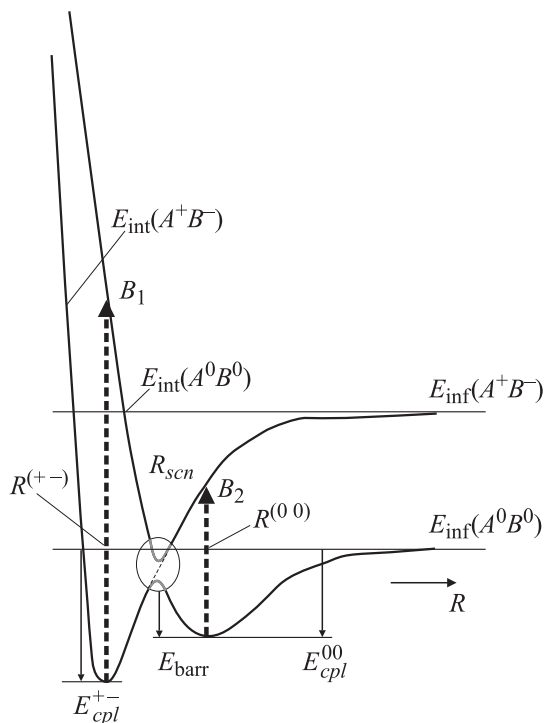


Рис. 1. Схема формирования термов межмолекулярного взаимодействия бинарной системы при учете донорно-акцепторного взаимодействия.

как показано на рис. 1. Область избежного пересечения отмечена на рисунке овалом. Нижняя ветвь описывает основное состояние рассматриваемой системы, в то время как верхняя относится к возбужденным состояниям. Энергии связи E_{cpl}^{+-} , E_{cpl}^{00} и энергетический барьер реакции E_{barr} , отсчитанные от нулевого терма $E_{\text{inf}}(A^0B^0)$, являются основными параметрами термов.

В зависимости от соотношения между величинами E_{cpl}^{+-} и E_{cpl}^{00} , а также от взаимного положения точек $R^{(+)}$ и $R^{(0)}$ возможны четыре типа термов [15,16]. Терм, представленный на рис. 1, соответствует $R_{\text{scn}} < R^{(0)}$ и $E_{cpl}^{+-} < E_{cpl}^{00}$ и относится к термам типа 1. Бинарная система при этом имеет два стационарных состояния в точках $R^{(+)}$ и $R^{(0)}$. Структура и электронные свойства конечного продукта $A^{+\delta}B^{-\delta}$ в первом случае определяются главным образом, взаимодействием молекулярных ионов и сопровождаются переносом заряда в основном состоянии. Его фотовозбуждение осуществляется оптическими переходами, показанными на рисунке стрелкой B_1 . Локализация фотовозбужденного электрона в пространстве определяется атомным составом (или партнерским составом) волновой функции возбужденного состояния. В противоположность этому достаточно далеко расставленные нейтральные молекулы ответственны за образование комплекса с переносом заряда $A+B$ в области вблизи $R^{(0)}$ [15,16]. В этом случае перенос заряда, отсутствующий в основном состоянии, осуществляется при фотовозбуждении в соответствии с оптическими переходами, показанными стрелкой B_2 на рис. 1.

3. Результаты и обсуждение

Результаты квантово-химических расчетов [19,20] показывают, что адсорбции молекул BNA (рис. 2) и $\text{Fe}(\text{dcbpyH}_2)_3$ (рис. 3) на поверхности наночастиц окиси титана очень сложна. Вследствие как исключительной дефектности поверхности, так и высокой чувствительности структуры адсорбционного комплекса и его свойств к структурным параметрам в пределах области контакта описание адсорбции единственным образом не представляется возможным ни экспериментально, ни с помощью расчета [24]. Однако, как было показано в [19,20], каждый индивидуально рассмотренный случай выявляет тем не менее общие тенденции, которые описаны в деталях в [20]. Для дальнейшего важным является тот свойственный рассмотренным системам факт, что связывание карбоксилированных молекул либо с поверхностью (110)(1 × 1) рутила, либо с поверхностью (101)(1 × 1) анатаза является очень сильным и сопровождается образованием новых химических связей между компонентами бинарных систем. Таким образом, исследованные системы следует отнести к конечным продуктам $A^{+\delta}B^{-\delta}$, отвечающим стационарным состояниям первого минимума терма межмолекулярного взаимодействия на рис. 1.

Таблица 2. ДА-характеристики строительных блоков границы раздела окись титана–органическая молекула [20]

Расчетные величины	BNA + ACK1	BNA + ACK2	Fe(<i>dc bpy</i> H ₂) ₃ + ACK3
Потенциал ионизации <i>I</i> , eV	8.34	7.79	8.02
Энергия сродства к электрону ϵ , eV	6.41	5.49	5.92
Ширина запрещенной зоны, eV	1.93	2.30	2.10
Заряд партнеров мол/АСК, а.у.*	+1.96/ – 1.96	+1.98/ – 1.98	+2.09/ – 2.09
Партнерский состав ВЗМО: мол/АСК, %	1.5/98.5	2.1/97.9	2.4/97.6
Партнерский состав НСМО: мол/АСК, %	1.1/98.9	1.8/98.2	2.1/97.9

* Мол/АСК обозначает отнесение данных, разделенных косой линией, к соответствующим партнерам блока, т.е. к адсорбированной молекуле и оксидному кластеру соответственно.

Типичные характеристики исследованных ДА-систем приведены в табл. 2. Анализируя представленные данные, особое внимание следует уделить заряду партнеров и партнерскому составу верхней занятой и нижней свободной молекулярной орбиталей (ВЗМО и НСМО соответственно). Как показано в [20], присоединение одного бензойного кольца к субстрату в случае адсорбции бензойной кислоты сопровождается переносом заряда $\delta = 1.09$ а.у. от молекулы на субстрат. В том случае, когда число бензойных колец в области контакта удваивается, происходит удвоение и величины перенесенного заряда ($\delta = 1.96$ и 2.09 а.у. в случае BNA и комплекса Fe(*dc bpy*H₂)₃ соответственно). Величины

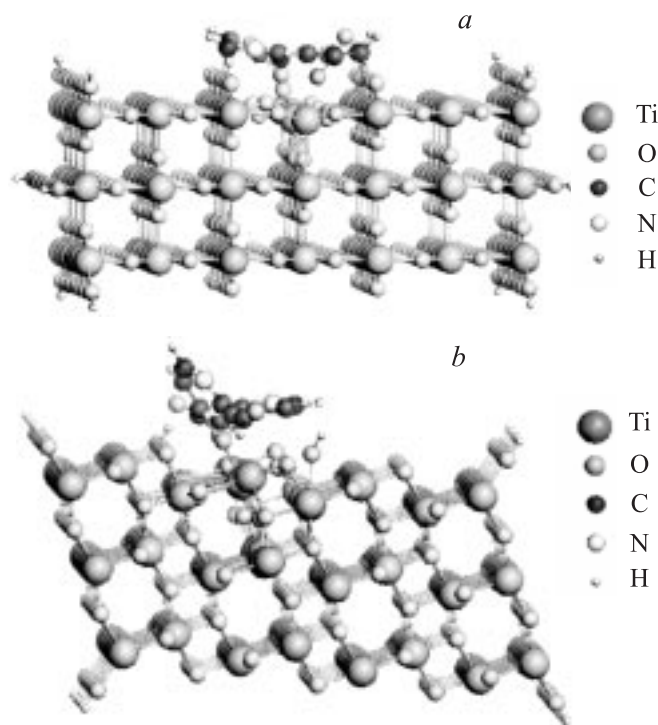


Рис. 2. Диссоциативная адсорбция би-изоникотиновой кислоты на АСК1 (а) и АСК2 (б), моделирующих (110)- и (101)-поверхности кристаллов рутила и анатаза соответственно [20] (см. примечание к табл. 1). Связывание кислоты с поверхностью кристалла сопровождается образованием двух связей (C–O_{latt} и O–Ti_{latt}) в случае рутила и одной O–Ti_{latt}-связи в случае анатаза. Обозначения атомов даны на рисунке.

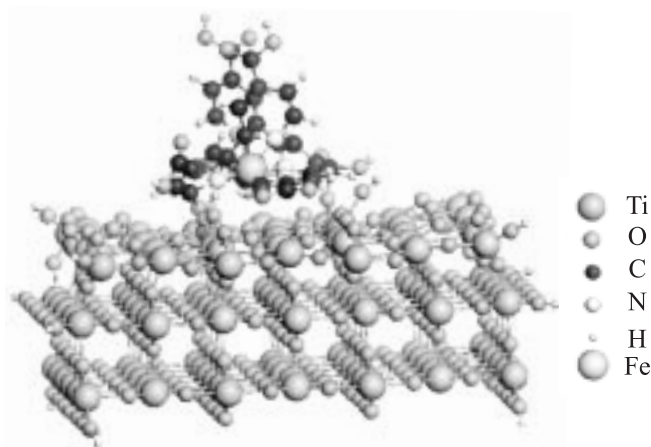


Рис. 3. Диссоциативная адсорбция комплекса Fe(*dc bpy*H₂)₃ на АСК3, моделирующем (110)-поверхность кристалла рутила [20] (см. примечание к табл. 1). Атом железа, показанный большим шаром, находится в центре комплекса. Комплекс присоединяется к поверхности кристалла двумя C–O_{latt}-связями и одной O–Ti_{latt}-связью.

зарядов свидетельствуют в пользу заключения о том, что сильная связь партнеров систем происходит в результате их хемоионизации при прохождении области избегнутого пересечения при движении в сторону минимума в точке $R^{(+)}$ (рис. 1).

Партнерский состав ВЗМО и НСМО рассмотренных систем показывает, что присутствие в волновых функциях атомов, составляющих оксидную основу систем, доминирует во всех исследованных случаях. Это означает, что фотопереходы V_1 -типа на рис. 1 происходят между состояниями, принадлежащими окиси титана. В результате этого фотоиндуцированные электроны в системах „краситель + АСК“ оказываются в зоне проводимости оксида практически мгновенно в результате V_1 -перехода. Попадание фотоиндуцированного электрона в зону проводимости окиси титана может осуществляться также и как завершение передачи возбуждения по молекулам оболочки красителя от первично фото возбужденной молекулы ВДВ-массива к молекуле, находящейся на границе раздела с частицей. Это могло бы быть разумным объяснением экспериментальных данных, касающихся исключительно малой величины (3 fs [2,3]) времени

переноса электрона на границе раздела наночастица окиси титана–органический краситель. Как видно из сравнения данных табл. 1 и 2, наличие органического красителя в виде комплекса $\text{Fe}(\text{dcbpyH}_2)_3$ проявляется в существенном сужении энергетической щели титанового субстратного кластера АСКЗ и сдвигает спектр поглощения адсорбционного комплекса в длинноволновую сторону. Известно, что замещение атома железа рутением приводит к значительному длинноволновому смещению спектра поглощения как самого красителя, так и адсорбционного комплекса, активизируя видимую область спектра как область фотовозбуждения.

Аналогичный партнерский состав ВЗМО и НСМО характерен и для *N*-метилфуллеропиридина (*N*-МФП) (продукт отвечает связанному состоянию фуллерена и диметиленметиламина в бинарной системе $\text{C}_{60} + \text{DMMA}$ в [15,16,18]), который является одной из наиболее активно используемых концевых групп в ЭОСБ [9]. Это заключение получило убедительное подтверждение при экспериментальном исследовании спектров поглощения матрично изолированных молекул *N*-МФП [18]. Как показано, вклад атомных функций фуллеренового ядра в состав ВЗМО и НСМО этого производного составляет практически 100%, что, с одной стороны, полностью объясняет изменения в спектре поглощения и люминесценции соответствующих молекул по отношению к спектрам фуллерена C_{60} нарушениями структуры фуллеренового остова, вызванного присоединением амина. С другой стороны, следствием такого состава волновых функций объясняется и сверхбыстрый перенос электрона в ЭОСБ.

4. Заключение

В последнее время проведено широкое моделирование адсорбционных процессов в области контакта наночастиц окиси титана с органическим красителем для набора моделей адсорбционных комплексов, которые состоят из больших оксидных кластеров, относящихся к различной степени релаксации поверхностей как рутила, так и анатаза [14], а также различных молекул с карбоксильными группами [19,20]. Новые грани этого исследования обсуждены в настоящей работе при рассмотрении исследованных адсорбционных комплексов как строительных блоков границы раздела, с одной стороны, и как систем, подверженных сильному ДА-взаимодействию, — с другой. Обсуждение проведено на примере двух блоков, состоящих из ВНА и *tris*-(2,2'-дcbипиридин) $\text{Fe}(\text{II})$ комплекса и кластеров, моделирующих $(110)(1 \times 1)$ - и $(101)(1 \times 1)$ -поверхности рутила и анатаза. Квантово-химический расчет выявил образование сильно связанных конечных продуктов (с возможным их определением как органометаллических молекулярных производных окисей титана), обусловленное хемосорбцией изученных молекул на поверхности оксида. В терминах ДА-взаимодействия изученные адсорбционные комплексы относятся к типу 1 в соответствии с классификацией,

предложенной в [15,16]. Образование этих продуктов сопровождается значительным по величине переносом электрона от молекулы красителя на оксидный субстрат в основном состоянии. Партнерский состав ВЗМО- и НСМО-комплексов показывает абсолютное преобладание окиси титана в орбитальных обоих типов. Это обстоятельство позволяет объяснить сверхбыстрый перенос электрона на границе раздела, осуществляющийся как мгновенное завершающее событие, которое происходит в результате или предшествующей передачи возбуждения по ВДВ-массиву молекул оболочки красителя на наночастице при достижении границы раздела, или при прямом поглощении света в области контакта.

Список литературы

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel. *Nature* **353**, 6346 (1991).
- [2] R. Huber, J.E. Moser, M. Grätzel, J. Wachveitl. *J. Phys. Chem. B* **106**, 6494 (2002).
- [3] J. Schnadt, P.A. Bruhwiler, L. Patthey, J.M. O'Shea, S. Sodergren, M. Odellius, R. Ahuja, O. Karis, M. Bassler, P. Persson, H. Siegbahn, S. Lunell, N. Martensson. *Nature* **418**, 620 (2002).
- [4] C.Y. Wang, J. Rabani, D.W. Bahnermann, J.K. Dohrmann. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **158**, 119 (2003).
- [5] M.M. Higarashi, W.E. Jardin. *Catal. Today* **76**, 201 (2002).
- [6] L.A. Lawton, P.K.J. Robertson, B.J.P.A. Cornish, I.L. Marr, M. Jaspars. *J. Catal.* **213**, 109 (2003).
- [7] R.D. McConnell. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **6**, 273 (2002).
- [8] A. Hagfeldt, M. Grätzel. *Chem. Rev.* **95**, 49 (1995).
- [9] J.L. Segura, N. Martin, D.M. Guldi. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 31 (2005).
- [10] L. Patthey, H. Rensmo, P. Persson, K. Westermark, L. Vayssieres, A. Stashans, A. Peterson, P.A. Bruehwiler, H. Siegbahn, S. Lunell, N. Martensson. *J. Chem. Phys.* **110**, 5913 (1999).
- [11] N.R. Neale, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, M. Grätzel, A.J. Frank. *J. Phys. Chem. B* **109**, 23 183 (2005).
- [12] M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hamnett, K.R. Seddon, R.D. Wright. *Trans. Faraday Soc.* **70**, 285 (1980).
- [13] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 671 (1996).
- [14] E.F. Sheka, E.A. Nikitina, V.A. Zayets, I.Ya. Ginzburg, J. Schoonman. *J. Nanopart. Res.* **7**, 171 (2005).
- [15] E.F. Sheka. *Int. J. Quant. Chem.* **100**, 388 (2004).
- [16] E.F. Sheka. *Centr. Eur. J. Phys.* **2**, 1 (2004).
- [17] Н.В. Каманина, Е.Ф. Шека. *Опт. и спектр.* **96**, 479 (2004).
- [18] Е.Ф. Шека, Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, А.В. Нельсон. *Опт. и спектр.* **102**, 245 (2007).
- [19] E.F. Sheka, E.A. Nikitina, V.A. Zayets, I.Ya. Ginzburg, J. Schoonman. *Физ. низкоразм. структ./Phys. Low-Dim. Struct.* **1**, 7 (2006).
- [20] E.F. Sheka, E.A. Nikitina, V.A. Zayets, I.Ya. Ginzburg, J. Schoonman. *ФТТ* **49**, 149 (2007).
- [21] D.R. Yarkony. *J. Phys. Chem.* **100**, 18 612 (1996).
- [22] И.Г. Каплан. *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий.* Наука, М. (1982). Гл. 1.
- [23] В.Б. Леонас, А.П. Калинин. *УФН* **121**, 561 (1977).
- [24] P. Persson, M.J. Lunqvist. *J. Phys. Chem. A* **109**, 11 918 (2005).