

Фотоиндуцированная трансляционная подвижность молекул в твердых наноструктурированных пленках из азокрасителя

А.А.Ежов, В.М.Козенков, С.А.Магницкий, Н.М.Нагорский, В.И.Панов

Обнаружен новый механизм, управляющий движением молекул в тонких азосодержащих пленках при фотоиндуцированном изменении поверхностного нанорельефа. Экспериментально показано, что при облучении некогерентным линейно поляризованным светом твердого азокрасителя AD-1, нанесенного на стеклянную подложку, наблюдается формирование наноструктур с характерным размером 200 нм, подобных каплям расплава этого же красителя на такой же подложке. Показано, что фотоиндуцированный перенос вещества в твердой пленке из азокрасителя AD-1 может быть объяснен подвижностью молекул, связанной с их транс-цис-фотоизомеризацией, что приводит к размягчению пленки и последующему формированию сферических выступов под действием сил поверхностного натяжения.

Ключевые слова: нанопотоника, азокраситель, транспорт массы, нанорельеф.

1. Введение

Один из неординарных эффектов при взаимодействии света с веществом – фотоиндуцированная подвижность молекул в твердых полимерных и аморфных средах [1] – особенно ярко проявляется в средах на основе азокрасителей [2], делая их предметом особого внимания со стороны исследователей. Например, в работе [3] было продемонстрировано, как под действием поляризованного света происходит сгибание и разгибание тонкой полимерной пленки, содержащей молекулы азокрасителя. Подобные эффекты открывают путь к созданию механических наномашин, приводимых в действие светом [4].

Интерес к материалам на основе азокрасителей был вызван присущей им сильной фотоиндуцированной анизотропией, проявляющейся в виде дихроизма поглощения и двулучепреломления [5], а также их фотоиндуцированной ориентационной подвижностью [6] и способностью упорядочивать окружающие молекулы, например полимерные цепи и молекулы жидкого кристалла [7].

Следует отметить, что физика процессов переориентации молекул в твердых матрицах до конца не понята. С наиболее распространенной точки зрения механизмы поворота основаны на процессе цис-транс-изомеризации молекул под действием света [8]. Однако, поскольку переориентация молекул под действием света происходит и в отсутствие фотоизомеризации, были рассмотрены и другие механизмы поворота молекул [9, 10].

Настоящая работа посвящена исследованию еще одного многообещающего свойства азокрасителей – трансля-

ционной фотоиндуцированной подвижности их молекул, приводящей к фотоиндуцированному переносу вещества на расстояния до единиц микрометров. Такое движение молекул происходит под действием света малой интенсивности, без нагрева вещества. Важной особенностью этого проявления фотоактивности молекул азокрасителей является также то, что изменение структуры сохраняется и после прекращения действия света. Обычно фотоиндуцированное движение молекул проявляется в изменении рельефа тонкой пленки под действием света, промодулированного по интенсивности или поляризации [11, 12]. Наиболее детально такие эффекты исследованы в азополимерах [14]. Аналогичные проявления молекулярного движения были зарегистрированы в молекулярных азостеклах [1] и жидкокристаллических материалах, содержащих молекулы азокрасителей [14].

Были предложены различные механизмы, приводящие к изменению рельефа азосодержащих полимерных пленок и объясняющие природу возникающих сил. Показано, что в большинстве случаев тепловые эффекты не играют роли в образовании рельефа [15]. Предложены также механизмы, основанные на диффузии вдоль направления упорядоченности [16], на взаимодействии с электрической напряженностью падающего светового поля [17], на возникновении градиента давления при наличии градиента интенсивности в световом поле [18], а также на изменении среднего поля вследствие ориентационного упорядочивания молекул [19].

В настоящей работе мы сообщаем об обнаружении нового механизма, проявляющегося при воздействии света на пленки из азокрасителя AD-1 и приводящего к росту на поверхности пленки неоднородностей каплевидной формы на субволновом пространственном масштабе при облучении пленки слабым некогерентным линейно поляризованным излучением. Как правило, эксперименты по фотоиндуцированному изменению рельефа пленок из азокрасителей проводят с использованием двух интерферирующих лазерных пучков, создающих модуляцию интенсивности света или поляризации вдоль поверхности образца. Изменения рельефа обычно соответствуют модуляции ин-

А.А.Ежов, С.А.Магницкий, Н.М.Нагорский, В.И.Панов. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы

В.М.Козенков. Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; e-mail: magn@mem3.phys.msu.ru; sergeymagnitskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 3 сентября 2011 г., после доработки – 21 октября 2011 г.

тенсивности. Однако в процессе исследований было обнаружено, что наноструктурированные пленки из AD-1 меняют свой рельеф [20] даже под действием света, одно-родного вдоль поверхности пленки как по интенсивности, так и по поляризации.

2. Образцы

В работах [21–23] мы предложили новый вид тонких наноструктурированных пленок, состоящих из чистого азокрасителя AD-1 (рис.1). Их отличие от всех используемых в настоящее время образцов заключается прежде всего в том, что AD-1 имеет две азогруппы, высокую устойчивость к выцветанию и очень высокий уровень наведенной оптической анизотропии [7]. Кроме того, исследуемые нами пленки не имеют матрицы, а значит, состоят только из молекул азокрасителя (в отличие от аморфных и жидкокристаллических азополимеров). Пленки из AD-1 нельзя отнести и к молекулярным стеклам, т.к. они наноструктурированы и состоят из плотно примыкающих друг к другу доменов, образованных, по-видимому, группами молекул, приобретших одинаковую ориентацию в процессе приготовления пленки.

Как и следовало ожидать, пленки из азокрасителя в таком специфическом агрегатном состоянии обладают особыми свойствами. Так, в [22] был обнаружен эффект сильной поляризационной анизотропии рассеяния, а в [21, 23] впервые удалось достичь ориентационного упорядочи-

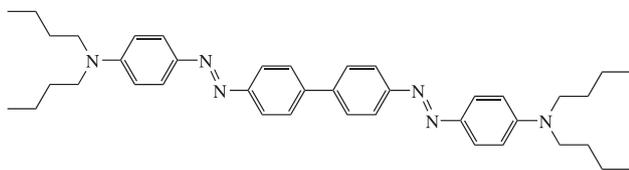


Рис.1. Структурная формула молекулы азокрасителя AD-1.

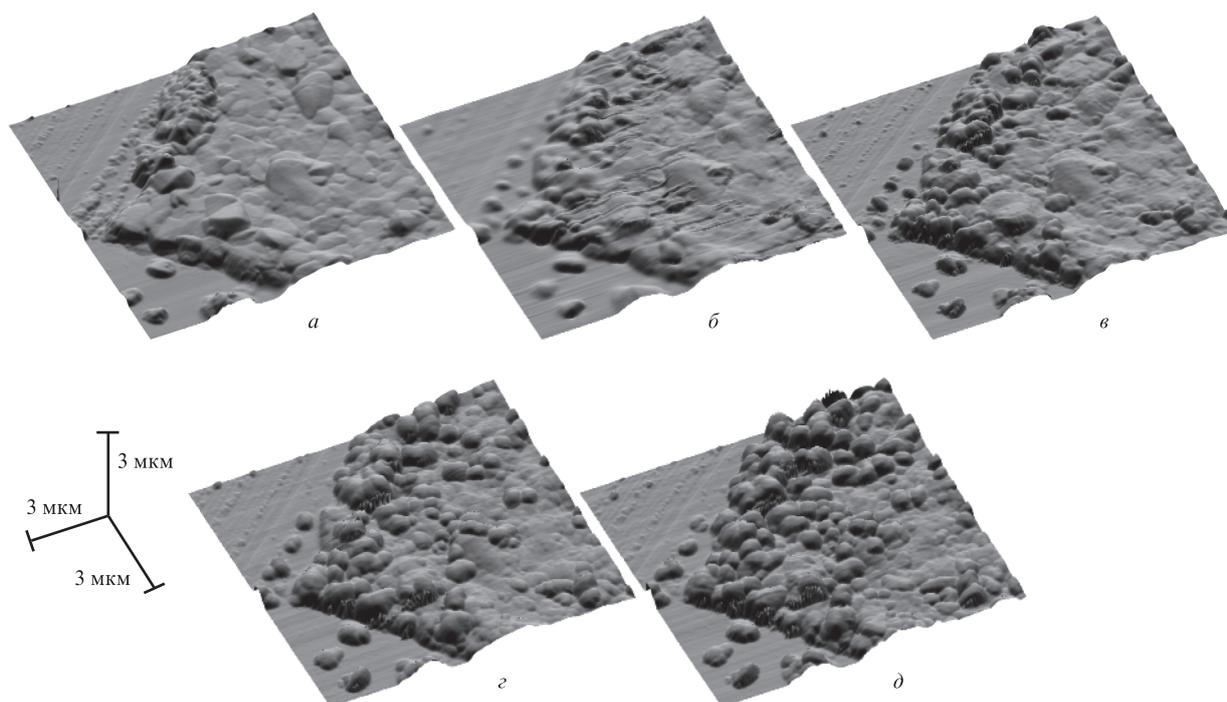


Рис.2. АСМ-изображения поверхности пленки до облучения (а) и после первого, второго, третьего и четвертого этапов облучения (б–д) соответственно.

вания молекул азокрасителя при двухфотонном возбуждении.

Образцы наноструктурированных пленок из азокрасителя AD-1, использованные в настоящей работе, изготавливались тем же способом, что и в [21, 23].

3. Экспериментальная установка и методика эксперимента

Пленка облучалась некогерентным излучением сверхъяркого светодиода, снабженного коллиматором, который уменьшал расходимость светового пучка до 20° . Спектр излучения светодиода имел близкую к гауссовой форму и ширину ~ 20 нм с максимумом в районе 465 нм, попадающим в область поглощения молекул AD-1. Светодиод устанавливался на расстоянии около 30 см от образца, при этом интенсивность засветки на поверхности образца обеспечивалась равной ~ 1 мВт/см². Излучение светодиода направлялось по нормали к поверхности образца. Для получения линейно поляризованного света использовался пленочный поляризатор. Освещение производилось со стороны свободной поверхности пленки по нормали к ней. Поверхность пленки сканировалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) «Солвер PRO» (Россия), работающего в режиме прерывистого контакта. Во всех измерениях использовались стандартные кремниевые кантилеверы. Предварительные измерения показали, что многократное сканирование поверхности пленки не приводит к каким-либо изменениям ее рельефа.

Профиль поверхности пленки до облучения, измеренный с помощью АСМ, представлен на рис.2,а. Толщина пленки составляла около 320 нм. Освещение пленки проходило в несколько этапов. При этом кантилевер АСМ удалялся от поверхности во избежание искажения им светового поля, воздействующего на пленку. Для надежного совмещения изображений, полученных при АСМ-измерениях в различные моменты времени, пленки были проре-

заны до стекла двумя пересекающимися линиями. С помощью областей чистого стекла на АСМ-изображениях определялись наклон образца и толщина пленки.

На первом этапе облучения образец освещался линейно поляризованным излучением в течение 30 мин. Профиль поверхности пленки после завершения облучения показан на рис.2,б. Отчетливо видны заметные изменения рельефа, однако они не затрагивают всей площади поверхности образца, что связано с анизотропной доменной структурой пленки. Поглощение света возможно лишь в доменах с директором, ориентированным вдоль направления поляризации активирующего излучения. В доменах с директором, перпендикулярным вектору электрического поля световой волны, поглощения света не происходит, поэтому изменение рельефа для них невозможно.

Выбранное время экспозиции оказалось достаточным для достижения в пленке оптической анизотропии, близ-

кой к максимальной. При этом подвижные молекулы разворачиваются перпендикулярно направлению поляризации световой волны и перестают поглощать свет. Если предположить, что ориентационная и трансляционная подвижности молекул связаны, то изменение рельефа должно прекратиться по достижении максимальной степени ориентации. Действительно, облучение той же пленки еще в течение 30 мин не привело к заметному изменению ее рельефа (рис.2,в).

При воздействии линейно поляризованного излучения молекулы разворачиваются в плоскости, перпендикулярной направлению поляризации. Поэтому при повороте поляризации иницирующего света на 90° в процесс вовлекается еще большее число подвижных молекул, чем на первом этапе. Действительно, изменения рельефа после поворота поляризации и освещения образца еще в течение 30 мин гораздо заметнее, чем на первом этапе, и затраги-

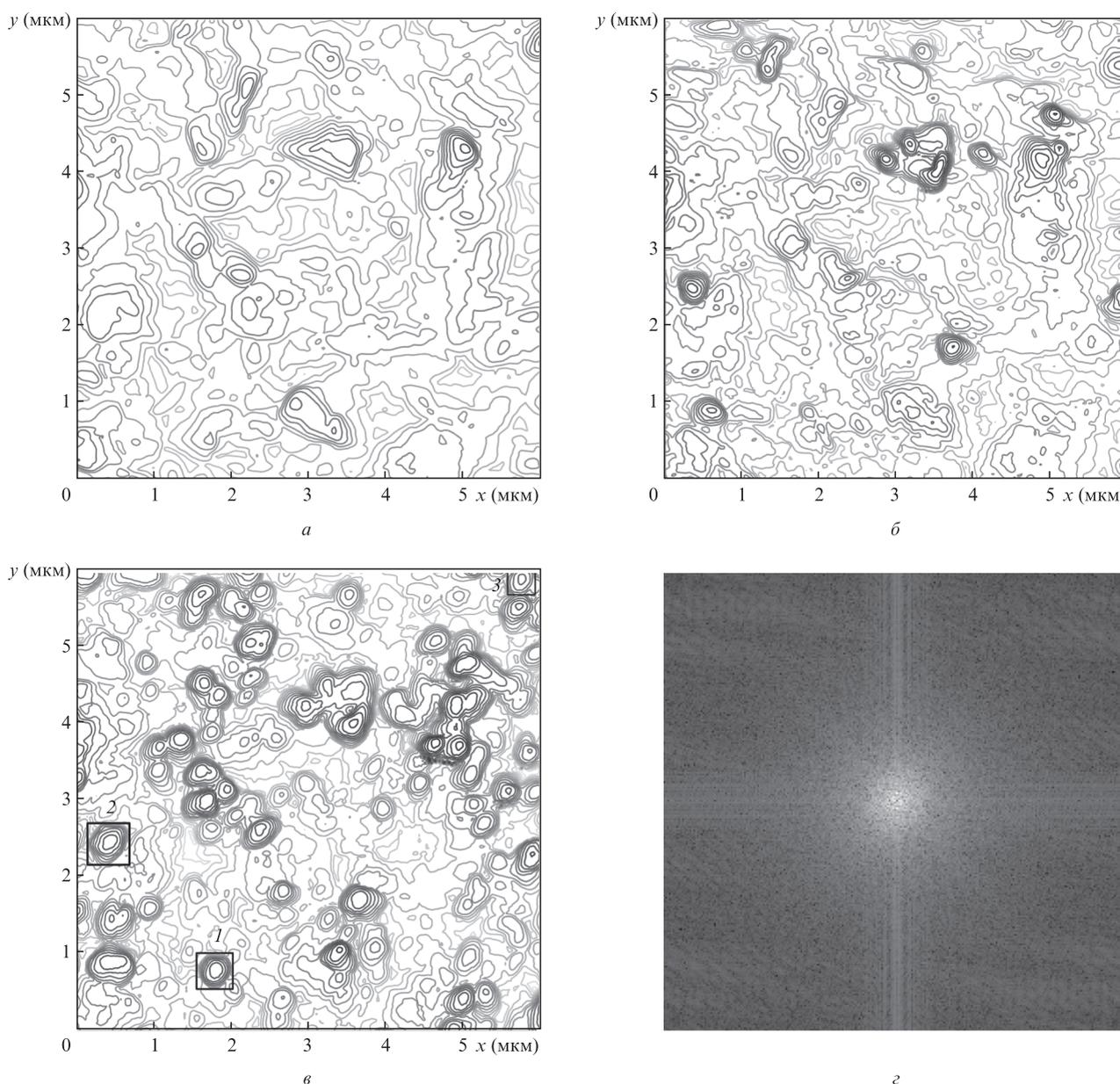


Рис.3. Формирование случайного нанорельефа на поверхности пленки под действием света: а – линии постоянной высоты в области образца размером 6×6 мкм до облучения; б – после облучения линейно поляризованным светом; в – после дополнительного этапа облучения светом с ортогональной поляризацией; г – фурье-образ конечного профиля пленки в логарифмическом масштабе. Квадратами на рис.3,в отмечены выступы, отображенные на рис.4. Изолинии проведены с интервалом 20 нм.

вают практически всю поверхность пленки. Дальнейшее облучение пленки дает заметное изменение рельефа, однако не такое значительное, как на третьем этапе (рис.2,д).

Изображения, представленные на рис.2, получены посредством вычитания постоянного наклона и совмещения сканов АСМ путем поиска максимума кросс-корреляционной функции.

Формируемые структуры не обладают свойствами периодичности, что подтверждается фурье-образом конечного профиля пленки (рис.3,з). Однако данные структуры имеют одну очень важную особенность, которая наиболее отчетливо проявляется на изображениях линий равной высоты, показанных на рис.3. Видно, что в результате воздействия света на пленке возникают и растут структуры, по форме поверхности приближающиеся к полусферам с характерным радиусом ~ 200 нм [20]. Особенно наглядно это продемонстрировано на рис.4, где в увеличенном масштабе показаны области пленки вблизи нескольких сформировавшихся выступов (эти области отмечены на рис.3,в прямоугольниками). Некоторые отличия от сферической формы могут быть связаны со спецификой АСМ-измерения, а именно с формой зонда. Вследствие конечности угла заострения и асимметричной формы острия кантилевера максимальный наклон поверхно-

сти, который может быть зафиксирован на АСМ изображении, составляет $\sim 70^\circ$ при наклоне в направлении оси x , $\sim 80^\circ$ при наклоне в сторону больших значений y и $\sim 60^\circ$ при наклоне в сторону меньших значений y .

4. Обсуждение результатов

Образование структур сферической формы, наблюдаемое в эксперименте, не может быть объяснено ни одной из предложенных в литературе теоретических моделей. По всей видимости, существует другой механизм, управляющий фотоиндуцированным движением молекул. То, что такой эффект ранее не наблюдался, можно объяснить тем, что наноструктурированная пленка состоит только из молекул азокрасителя без образующей матрицы и обладает специфической анизотропной наноструктурой.

Наблюдаемый в эксперименте процесс напоминает образование капель жидкости на плохо смачиваемой поверхности. Такая динамика процесса позволяет предположить, что основными силами, управляющими фотоиндуцированным движением азокрасителя, являются силы поверхностного натяжения. Наличие довольно толстого (в наномасштабах) слоя пленки затрудняет интерпретацию эффекта влияния поверхностного натяжения. Дело в том,

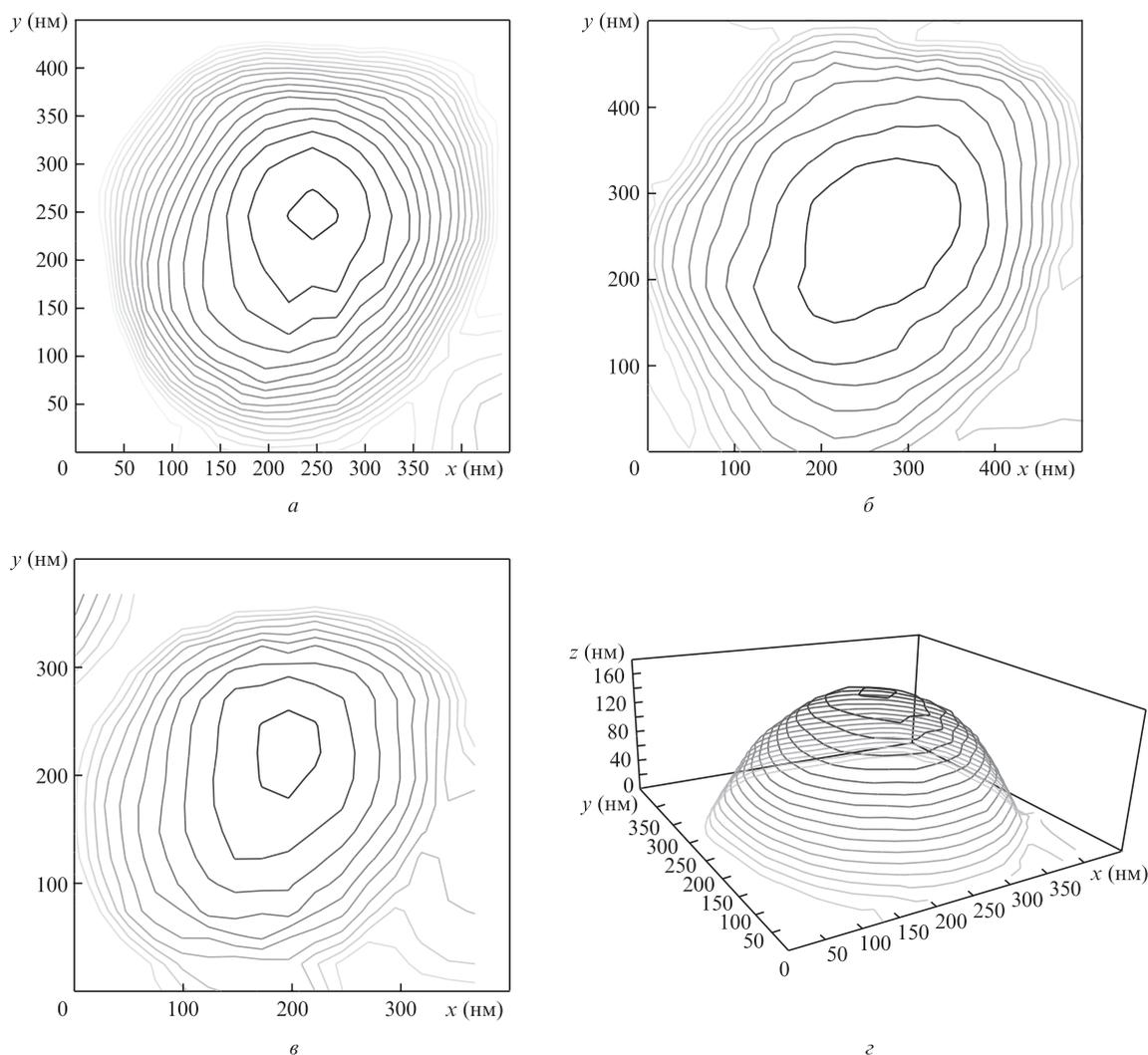


Рис.4. Увеличенное контурное изображение профиля поверхности пленки в областях образования выступов сферической формы. Расположение выступов на образце показано на рис.3,в прямоугольниками, цифрам 1, 2, 3 соответствуют рис.4,а, б, в. На рис.4,а показано трехмерное изображение первого выступа. На рис.4,а и з изолинии проведены с интервалом 10 нм, на рис.4,б и в – 20 нм.

что в процессе образования нанокაпель на поверхности пленки не затрагивается вся толщина слоя. Оптическая плотность пленки составляет около 0.5, поэтому до нижних слоев красителя доходит лишь около одной трети мощности активирующего света. Кроме того, подвижность нижних слоев молекул может быть снижена вследствие адгезии к стеклянной подложке.

Таким образом, свойства материала, на котором формируется капля, не ясны, т.к. «подложкой» в этом процессе служит незатронутый слой азокрасителя с неопределенными свойствами. Неопределенность связана с тем, что степень упорядоченности этого слоя, возникающая в процессе формирования пленки при центрифугировании, неизвестна, и, следовательно, невозможно оценить коэффициент поверхностного натяжения границы формирующейся капли и незатронутого процессом фотоиндуцированного перемещения вещества нижележащего слоя красителя.

Физическая картина станет более определенной, если исключить из рассмотрения нижележащий слой красителя. На рис.5 приведены АСМ-изображения края пленки до и после облучения. На переднем плане видны две очень

тонкие (~20 нм) полоски красителя, лежащие на стекле. Геометрически правильная борозда, хорошо различимая на изображениях, как уже отмечалось, специально была процарапана до стекла, чтобы можно было совместить различные изображения в пространстве. Наиболее ясно концепция о силах поверхностного натяжения подтверждается при наблюдении модификации рельефа этих тонких слоев красителя. Отчетливо видно, как краситель под действием света собирается в капли, подобно жидкости на несмачиваемой поверхности.

Надо отметить, что в литературе указывалось на участие сил поверхностного натяжения в эффектах фотоиндуцированного изменения рельефа азосодержащих пленок. Так, в работе [19] профиль пленки $h(x)$ определяется посредством минимизации функционала

$$F[h] = \int_{-\infty}^{\infty} [\sqrt{1 + (dh/dx)^2} - 1] dx - K \int_{-\infty}^{\infty} S_{\text{eff}}^2(x) h(x) dx + \alpha \int_{-\infty}^{\infty} [h(x) - d] dx. \quad (1)$$

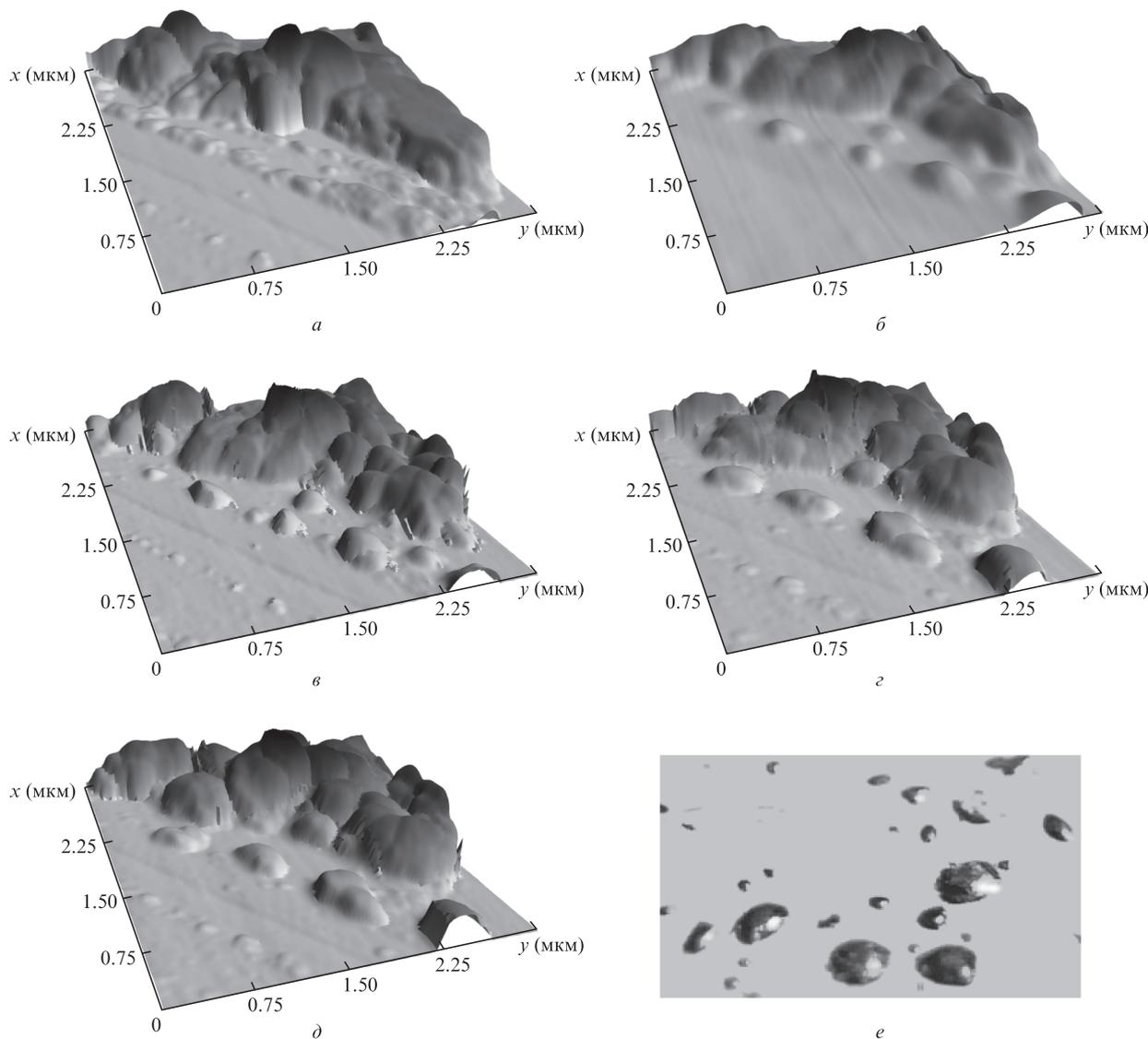


Рис.5. Формирование каплевидных образований на стеклянной подложке: а – исходный профиль пленки; б, в, г, д – профиль пленки после первого, второго, третьего и четвертого этапов облучения соответственно; е – затвердевшие капли расплава AD-1 на стеклянной подложке. Масштаб профилей по высоте равен масштабу в латеральной плоскости.

Первое слагаемое описывает вклад поверхностного натяжения, второе – объемную энергию взаимодействия молекул, выраженную через феноменологически введенный параметр порядка $S_{\text{эф}}$, который определяется состоянием поляризации активирующего излучения. Третье слагаемое обеспечивает сохранение объема (α – множитель Лагранжа, d – исходная толщина пленки).

Если считать пленку достаточно однородной, то при использовании модели из [19] для описания нашего эксперимента результаты должны быть противоположны наблюдаемым. Действительно, поскольку в нашем случае модуляция поляризации отсутствует, то ориентационное состояние во всех точках поверхности должно быть одинаковым, а следовательно, второй член в уравнении (1) перестает работать. Тогда минимум функционала очевидно будет достигнут при плоской поверхности пленки.

Безусловно, пленку из азокрасителя AD-1, исследуемую в данной работе, нельзя считать однородной на субмикронных масштабах. Поэтому возможна пространственная модуляция параметра порядка. Энергия молекулы в среднем поле упорядоченных молекул окружения может быть описана потенциалом Майера – Заупе [24]:

$$W = -\frac{AS}{R^6} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

где β – угол между директором и направлением оси молекулы; $S = \langle \frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \rangle$ – параметр порядка; R – среднее расстояние между молекулами. Объемная энергия межмолекулярного взаимодействия получается усреднением потенциала (2) по углу β между осью молекулы и директором: $W = -AS^2/R^6$.

При наличии подвижности молекул профиль пленки должен изменяться в сторону минимизации объемной энергии взаимодействия молекул. В одномерном случае это соответствует минимизации второго слагаемого в формуле (1). В результате должно происходить перемещение молекул в области с большим значением параметра порядка. Однако из-за чрезвычайно вытянутой формы молекул азокрасителя направление межмолекулярных сил сильно анизотропно и должно быть принято во внимание. Как следует из рассмотрения потенциала Гая – Берне [25], взаимодействие молекул происходит в основном только в направлении, перпендикулярном их ориентации. Поскольку поляризация света приводит к выстраиванию молекул перпендикулярно направлению электрического вектора, то она должна определять преобладающее направление переноса вещества и, следовательно, рельеф, изменяющийся под действием линейно поляризованного света, должен иметь ярко выраженную вытянутую структуру в направлении, перпендикулярном поляризации, что не наблюдается в эксперименте.

Как и в работе [19], во всех механизмах фотоиндуцированного изменения рельефа, в которых учитывается поверхностное натяжение, роль последнего заключается в противодействии формированию рельефа и в выравнивании поверхности пленки [18, 26, 27].

В противоположность этому результаты наших экспериментов с пленками из азокрасителя AD-1 позволяют предположить, что воздействие света сводится к обеспечению подвижности молекул, а их движение происходит под действием сил поверхностного натяжения. Однако для объяснения представленных на рис.5 результатов необходимо учесть вклад поверхностной энергии E_s не только на

границе краситель – воздух, но и на границах краситель – стекло и стекло – воздух:

$$E_s = \int_{S_1} \gamma_1 dS + \int_{S_2} \gamma_2 dS + \int_{S_3} \gamma_3 dS, \quad (3)$$

где S_1, S_2, S_3 – поверхности раздела краситель – воздух, стекло – краситель и стекло – воздух соответственно; $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ – коэффициенты поверхностного натяжения на соответствующих границах. Баланс сил поверхностного натяжения и, следовательно, форма образующихся в процессе облучения структур определяются, главным образом, соотношением коэффициентов γ_1, γ_2 и γ_3 . Поскольку эти коэффициенты, естественно, неизвестны, то рассчитать ожидаемую форму каплей невозможно. В связи с этим был выбран другой путь. Исследуемая пленка является фактически твердым веществом, поэтому можно предположить, что подобным образом должен вести себя и расплав того же красителя на идентичной подложке, т.к. коэффициенты γ_1, γ_2 и γ_3 в обоих случаях должны быть достаточно близки. Для изучения поведения расплава азокрасителя AD-1 образец нагревался до температуры плавления, и его состояние отслеживалось с помощью оптического микроскопа. При переходе через точку плавления краситель плавился с последующим быстрым формированием каплей (рис.5,е), форма которых была очень похожа на форму структур, получаемых на поверхности стекла при фотоиндуцированном изменении рельефа. Это является подтверждением предложенного механизма.

Все вышесказанное может быть использовано и для объяснения формирования каплевидных структур на поверхности толстых пленок (см. рис.2,3). Однако в этом случае критически важным является учет взаимной ориентации молекул в формирующейся капле и в подслое, на котором она формируется. Эксперименты показали, что при воздействии линейно поляризованного света изменения рельефа затрагивают лишь часть площади поверхности пленки. Это согласуется с предположением о том, что молекулы в отдельных областях пленки принимают определенную ориентацию во время изготовления, формируя домены [22]. Действительно, при облучении линейно поляризованным светом активируются молекулы только в тех доменах, директор которых направлен вдоль поляризации. Если предположить, что между доменами существует достаточно резкая граница, то энергетический функционал должен включать в себя также поверхностную энергию на границе раздела доменов. С учетом сильной зависимости потенциала Гая – Берне от взаимной ориентации молекул эта энергия может быть близка к поверхностной энергии на границе краситель – воздух. В этом случае домен становится изолированным от окружения, и при наличии подвижности молекул силы поверхностного натяжения могут сформировать из него шар. Однако одновременно с переносом вещества происходит переориентация молекул перпендикулярно поляризации активирующего излучения, в результате которой подвижные молекулы перестают поглощать свет и дальнейшее движение останавливается.

Таким образом, в основе предлагаемого механизма фотоиндуцированного изменения рельефа лежат силы поверхностного натяжения, благодаря которым краситель собирается в капли, схожие с каплями жидкости на плохо смачиваемой поверхности. Роль активирующего излучения в этом случае сводится к обеспечению подвижности

молекул, подобной подвижности молекул в очень вязкой жидкости. Предложенный механизм может быть использован для объяснения эффектов фотоиндуцированного изменения рельефа азосодержащих пленок при воздействии света, однородного как по интенсивности, так и по поляризации, а эффект фотоиндуцированного изменения рельефа пленок из AD-1, обнаруженный в данной работе, может найти применение в области нанопластики для создания анизотропных структур на субволновом пространственном масштабе.

Авторы выражают благодарность А.М.Дубровкину за помощь в проведении экспериментов. Работа частично поддержана РФФИ (гранты № 10-02-01089, 08-02-01460-а, 09-02-01306-а).

1. Neckers D.C., von Büнау G., Jenks W.S. (Eds.) *Advances in Photochemistry* (Hoboken: Wiley, 2002, vol. 27).
2. Chigrinov V., Prudnikova E., Kozenkov V., Kwok H., Akiyama H., Kawara T., Takada H., Takatsu H. *Liquid Crystals*, **29**, 1321 (2002).
3. Yu Y., Nakano M., Ikeda T. *Nature*, **425**, 145 (2003).
4. Yager K.G., Barrett C.J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **182**, 250 (2006).
5. Sekkat Z., Dumont M. *Appl. Phys. B: Lasers and Optics*, **53**, 121 (1991).
6. Yager K., Barrett C. *Current Opinion Sol. State Mater. Sci.*, **5**, 487 (2001).
7. Chigrinov V.G., Kozenkov V.M., Kwok H.S., in *Optical Applications of Liquid Crystals* (Bristol: IOP, 2003).
8. Dumont M., Froc G., Hosotte S. *Nonlinear Optics*, **9**, 327 (1995).
9. Kiselev A. *J. Phys.: Condensed Matter*, **14**, 13417 (2002).
10. Chigrinov V., Pikin S., Verevochnikov A., Kozenkov V., Khazimullin M., Ho J., Huang D.D., Kwok H.S. *Phys. Rev. E*, **69**, 061713 (2004).
11. Rochon P., Batalla E., Natansohn A. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 136 (1995).
12. Kim D.Y., Tripathy S.K., Li L., Kumar J. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166 (1995).
13. Natansohn A., Rochon P. *Chem. Rev.*, **102**, 4139 (2002).
14. Holme N.C.R., Nikolova L., Hvilsted S., Rasmussen P.H., Berg R.H., Ramanujam P.S. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 519 (1999).
15. Yager K.G., Barrett C.J. *J. Chem. Phys.*, **120**, 1089 (2004).
16. Lefin P., Fiorini C., Nunzi J.M. *Pure Appl. Opt.*, **7**, 71 (1998).
17. Kumar J., Li L., Jiang X.L., Kim D.Y., Lee T.S., Tripathy S. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2096 (1998).
18. Sumaru K., Yamanaka T., Fukuda T., Matsuda H. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1878 (1999).
19. Pedersen T., Johansen P., Holme N., Ramanujam P., Hvilsted S. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 89 (1998).
20. Дубровкин А.М., Ежов А.А., Козенков В.М., Магницкий С.А., Нагорский Н.М., Панов В.И. *Квантовая электроника*, **40**, 286 (2010).
21. Джанг Я.С., Козенков В.М., Магницкий С.А., Нагорский Н.М. *Квантовая электроника*, **36**, 1056 (2006).
22. Dubrovkin A., Jung Y., Kozenkov V., Magnitskii S., Nagorskiy N. *Laser Phys. Lett.*, **4**, 275 (2007).
23. Magnitskiy S., Nagorskiy N., Kozenkov V. *Laser Phys.*, **18**, 1400 (2008).
24. Maier W., Saupe A. *Zeitschrift für Naturforschung A*, **14**, 882 (1959).
25. Gay J., Berne B. *J. Chem. Phys.*, **74**, 3316 (1981).
26. Barrett C.J., Natansohn A.L., Rochon P.L. *J. Phys. Chem.*, **100**, 8836 (1996).
27. Barrett C., Rochon P., Natansohn A. *J. Chem. Phys.*, **109**, 1505 (1998).