

Определение размеров областей сопряжения в сополимерах этилена и ацетилена методом резонансного рамановского рассеяния

© В.А. Марихин, И.И. Новак, Е.Г. Гук, В.Б. Кулик, Л.П. Мясникова, Г.П. Белов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 21 апреля 1997 г.)

Методом резонансного рамановского рассеяния определены размеры и дисперсия размеров бездефектных областей сопряжения в сополимерах этилена и ацетилена (СЭА), содержащих от 2 до 24 mol.% жесткого полиацетиленового фрагмента. Показано, что наряду с протяженными последовательностями, содержащими до 70–100 двойных связей С=C, имеется значительная доля коротких (15–25 С=C) сопряженных фрагментов. Характер распределения размеров сопряженных областей в СЭА близок к наблюдаемому в чистом полиацетилене обычного синтеза. Предложена модель расположения этих последовательностей в надмолекулярных образованиях СЭА.

Ранее было показано [1,2], что новый тип проводящих полимеров — сополимеры этилена и ацетилена (СЭА) — обнаруживает проводящие свойства после допирования иодом. Как и для других сополимеров, достигаемый уровень проводимости СЭА зависит от процентного содержания проводящих фрагментов — полиацетилена (ПА), уровня допирования и степени ориентации (ориентирование в 6 раз путем прокатки повышает проводимость на два порядка [3]).

Преимуществом СЭА по сравнению с ПА является их существенно более высокая окислительная стабильность [3]. Кроме того, благодаря наличию в сополимерах гибких полиэтиленовых (ПЭ) фрагментов, СЭА можно легко перерабатывать с использованием традиционных методов для получения пластин, пленок и волокон, что позволяет рассматривать их как перспективный проводящий полимер для практического использования.

Вместе с тем до настоящего времени в образцах СЭА удалось достигнуть проводимости $\sigma \leq 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при содержании ПА-фрагментов до 24 mol.%. Как известно [4,5], для чистого ПА высокого качества уровень достигнутой проводимости составляет $\sigma \approx 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, т.е. превышает проводимость СЭА на семь порядков. В связи с этим становится весьма актуальным выяснение причин ограничения уровня проводимости в образцах сополимеров СЭА. Для ПА было показано, что достигаемые значения электропроводности непосредственно связаны с размерами областей сопряжения [6,7]. Одним из наиболее информативных методов исследования длины и совершенства областей сопряжения является метод резонансного рамановского рассеяния света (РРС), который широко использовался в последние годы для изучения электропроводящих полимеров, в первую очередь ПА [8–10]. Найдено [11], что размер областей сопряжения существенно зависит от метода синтеза ПА, т.е. на основании исследования спектров РРС можно находить научно обоснованные пути улучшения молекулярной структуры проводящих полимеров и как следствие способы повышения их электрофизических и оптических характеристик.

С этой целью в данной работе были начаты исследования строения СЭА методом резонансного комбинационного рассеяния света.

1. Экспериментальная часть

Исследовались насцентные порошки СЭА с различным мольным содержанием ПА-фрагментов, идентичные изученным ранее [1–3]: СЭА-2 (содержащий 2 mol.% ПА), СЭА-4 (4 mol.% ПА), СЭА-8 (8 mol.% ПА), СЭА-24 (24 mol.% ПА). Спектры РРС записывались на спектрометре SPEX фирмы SPEX Industries (США) с голографическими решетками, имеющими линейную плотность штрихов 1800 mm^{-1} . Использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$ мощностью 80 mW. Регистрация рассеянного в обратном направлении света (180° геометрия рассеяния) осуществлялась с помощью электронной схемы накопления сигналов на базе компьютера PC 486DX.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены полученные нами обзорные спектры РРС для образцов СЭА=2 и СЭА-24. Спектры образцов СЭА-4 и СЭА-8 аналогичны вышеприведенным.

Можно видеть, что во всех образцах независимо от процентного содержания ПА фрагментов наблюдаются интенсивные и достаточно широкие полосы с частотами вблизи 1085 и 1470 cm^{-1} , широкие полосы средней интенсивности с максимумом вблизи 2170 и 2550 cm^{-1} , а также ряд слабых и широких полос с максимумом около 1300 и 2935 cm^{-1} . Можно отметить, что интенсивность полос спектра РРС от образца СЭА-24 существенно ниже, чем от образца СЭА-2, несмотря на более чем десятикратное увеличение в первом из них концентрации ПА-фрагментов. Данный эффект обусловлен значительным поглощением красного света возбуждающего лазера с $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$, поскольку, как известно [10], сопряженные полиацетиленовые последовательности име-

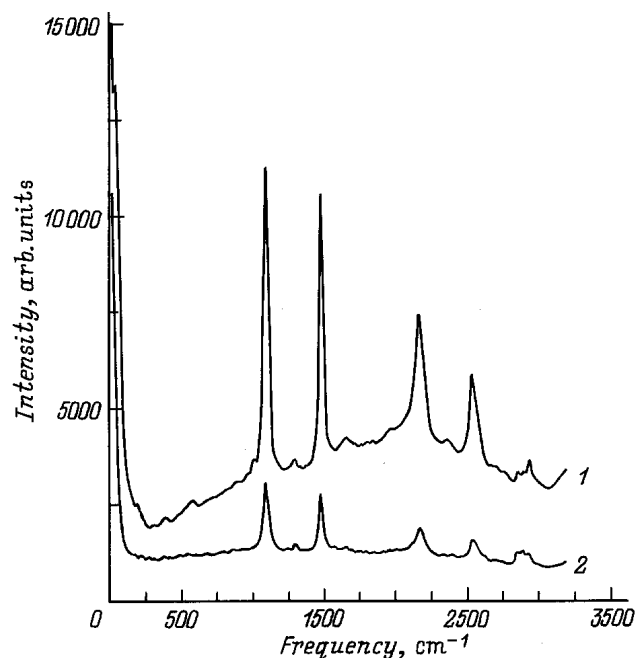


Рис. 1. Спектры резонансного рамановского рассеяния света для образцов сополимеров этилена и ацетилена СЭА-2 (1) и СЭА-24 (2).

ют максимум поглощения видимого света в области 600–650 nm. Это приводит к синей окраске образцов СЭА, причем интенсивность окраски растет с увеличением содержания ПА-фрагментов. Соответственно наблюдается резкое падение интенсивности полос РРС в образцах с высоким мольным содержанием сопряженных последовательностей. Поскольку СЭА включают чередующиеся фрагменты с различной химической структурой, можно было ожидать, что в спектре РРС будут присутствовать полосы рассеяния как от сопряженных участков ПА, так и от насыщенных ПЭ-последовательностей. Однако сопоставление наблюдаемых нами спектров как с теоретическими, так и с экспериментальными спектрами чистых ПА [8–11] и ПЭ [12] позволяет заключить, что все доминирующие полосы на представленных на рис. 1 спектрах относятся к полиацетиленовым фрагментам. Как показано далее, лишь при разложении на составляющие сложных полос в области 1100 и 1500 cm^{-1} для образцов СЭА с большим содержанием ПЭ, а также при увеличении масштаба спектра в области 2800–3000 cm^{-1} удается выделить малоинтенсивные полосы, относящиеся к ПЭ. Очевидно, это связано с существенным различием значения рамановского сечения рассеяния для фрагментов ПЭ и сопряженных последовательностей ПА, которые дают резонансный спектр рассеяния. Что касается наиболее сильных полос РРС спектра на рис. 1, то сравнение их со спектрами от транс- и цис-конформеров ПА [8–11] позволяет заключить, что сопряженные последовательности во всех исследованных сополимерах находятся в транс-конформации. Для ПА расчеты показывают, что полосы около 1085 cm^{-1} явля-

ются смешанной частотой валентных колебаний одиночных С–С-связей с сильным наложением С–Н-колебаний, которые авторы работы [13] относят к деформационным, а авторы [14] — к изгибным колебаниям. Интенсивная полоса в области 1470 cm^{-1} характеризует валентные колебания двойных С=C-связей в транс-последовательностях. На основании данных для чистого ПА [15] широкую полосу с центром вблизи 2170 cm^{-1} следует отнести к обертону полосы 1085 cm^{-1} , а полоса вблизи 2550 cm^{-1} является результатом смешения колебаний с частотами 1085 и 1470 cm^{-1} . Можно отметить, что в образцах СЭА полосы 2170 и 2550 cm^{-1} имеют несколько большую интенсивность по сравнению с полосами 1085 и 1470 cm^{-1} , чем в случае чистого ПА [15]. Причины этого эффекта пока не ясны. Видимые на рис. 1 слабые полосы около 1015 cm^{-1} (внеплоскостные деформационные С–Н-колебания) и 1290 cm^{-1} (валентные С–Н-колебания) также характерны для транс-последовательностей ПА [13].

Таким образом, анализ полученных спектров РРС показывает, что во всех насцентных порошках СЭА полиацетиленовые фрагменты в основном образуют транс-конформеры. Заметных по интенсивности полос РРС, характерных для цис-изомеров ПА, не наблюдается. При детальном исследовании РРС спектров от полиеновых последовательностей, в частности для чистого ПА, было обнаружено их необычное поведение [8–11]. Прежде всего обращают на себя внимание значительная полуширина полос спектра, составляющая несколько десятков cm^{-1} , несимметричность формы полос, наличие перегибов, а в ряде случаев даже их расщепление. На основании более детального анализа РРС спектров, представленных на рис. 1, можно заключить, что эти эффекты характерны и для СЭА (рис. 2). В связи с этим, как и в случае ПА, можно сделать вывод о том, что наблюдаемые полосы получаются в результате суперпозиции нескольких элементарных полос РРС с близкими частотами.

Кроме того, для ПА был обнаружен необычный эффект, а именно значительное (до 150 cm^{-1}) смещение частоты полос в области 1080 и 1450 cm^{-1} , а также сильное изменение формы этих полос в зависимости от длины волны возбуждающего лазера, которую варьировали от $\lambda_L = 1064$ до 351.1 nm [8–11,16]. Для объяснения вышеотмеченных эффектов было предложено несколько моделей [8], сравнительный анализ которых позволил заключить, что основной причиной необычного поведения спектров РРС от полиеновых последовательностей прежде всего являются ограниченные размеры бездефектных областей сопряжения и, кроме того, бимодальный характер распределения по длинам этих областей. Оказалось, что наряду с широким распределением длинных отрезков с центром около $N_1 \approx 100$ С=C имеется также широкое распределение коротких участков с центром около $N_2 \approx 10$ –20 С=C. Показано, что никакими вариациями параметров одномодального распределения не удастся добиться соответствия экспериментальных и расчетных профилей линий РРС в спектрах ПА, полученных при различных длинах волн света возбуждающего

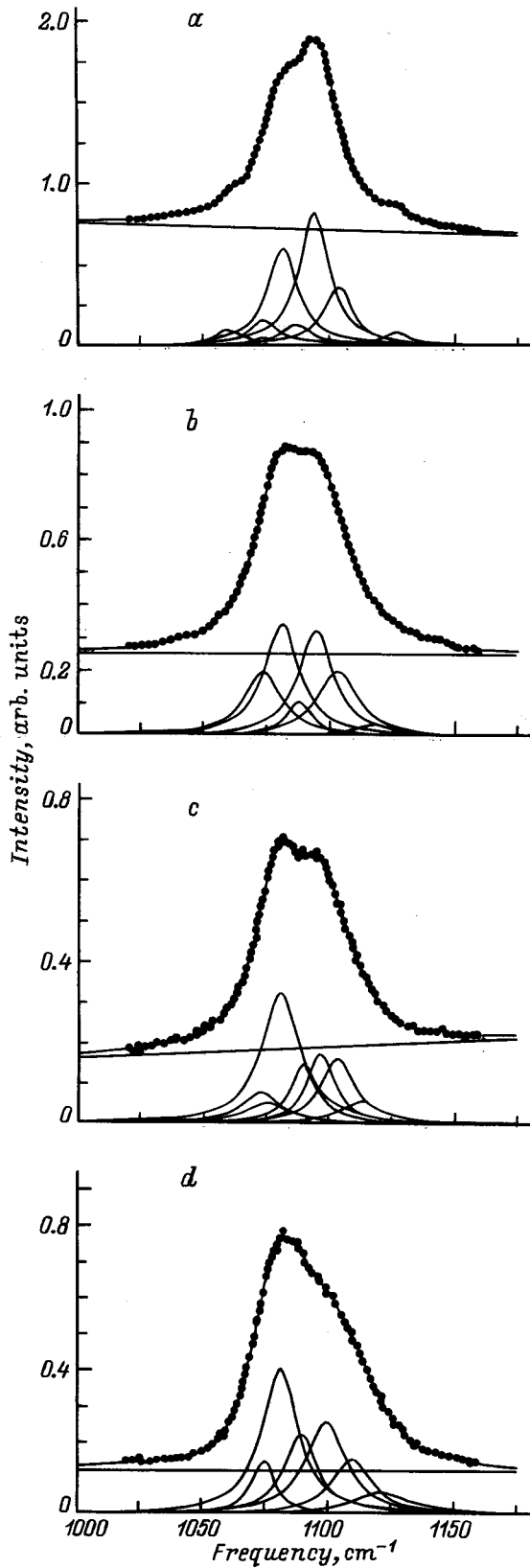


Рис. 2. Разложение контура полосы резонансного рамановского рассеяния света в области 1100 cm^{-1} на составляющие. *a* — СЭА-2, *b* — СЭА-4, *c* — СЭА-8, *d* — СЭА-24.

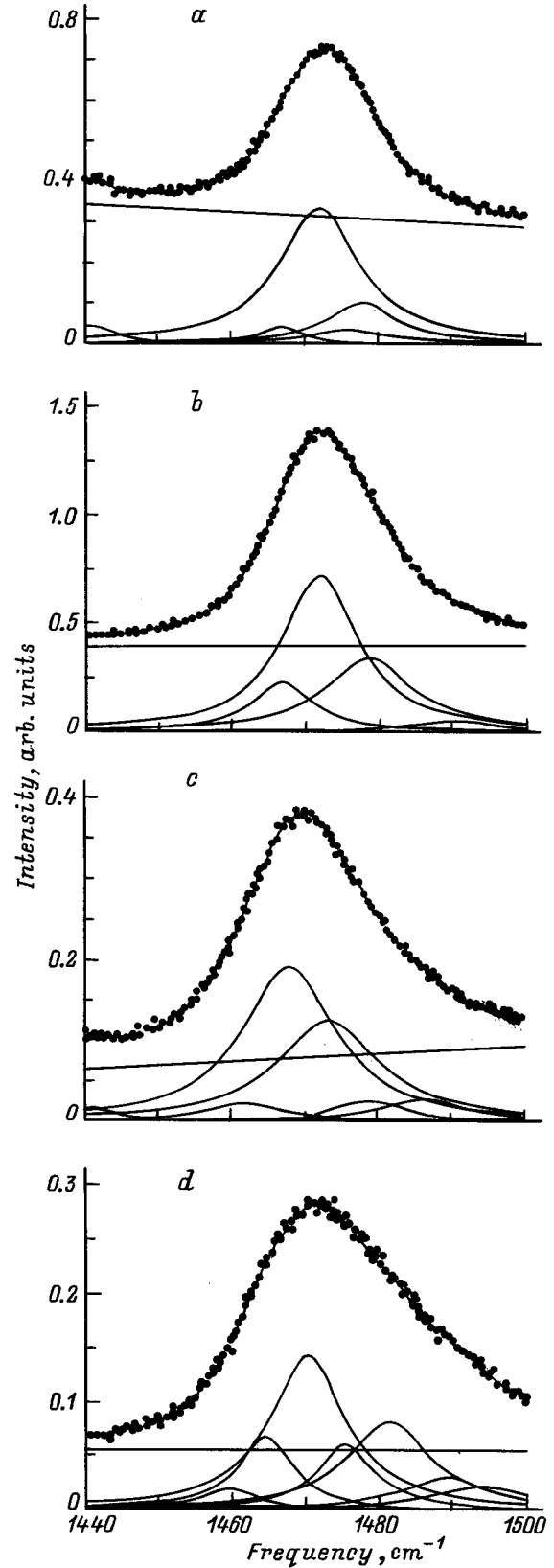


Рис. 3. Разложение контура полосы резонансного рамановского рассеяния света в области 1500 cm^{-1} на составляющие. *a* — СЭА-2, *b* — СЭА-4, *c* — СЭА-8, *d* — СЭА-24.

лазера λ_L [8–11,13–16]. Оказалось, что использование для возбуждения спектра рассеяния различных λ_L позволяет детально проанализировать характер бимодального распределения сопряженных последовательностей, поскольку падающий свет в области красных длин волн ($\lambda_L \geq 600$ nm) резонансно возбуждает преимущественно длинные последовательности, тогда как короткие отрезки возбуждаются нерезонансно, т. е. в существенно меньшей степени. И наоборот, при использовании λ_L в синей и УФ области ($\lambda_L \geq 350$ nm) в наибольшей степени резонансно возбуждаются короткие отрезки длиной вплоть до нескольких двойных связей С=С.

В связи с этим представляют значительный интерес определение размеров областей сопряжения в сополимерах СЭА различного состава и сопоставление этих данных с результатами аналогичных исследований для чистого ПА.

В данной работе были получены спектры РРС от СЭА при использовании лишь лазера с красной линией возбуждающего света $\lambda_L = 632.8$ nm. Результаты по исследованию зависимости спектра РРС при других λ_L будут опубликованы позднее. Из сравнения спектров, приведенных на рис. 1 для СЭА, с литературными данными для ПА прежде всего можно сделать вывод о том, что в сополимерах области сопряжения также являются достаточно протяженными, сравнимыми с таковыми в ПА, поскольку они резонансно возбуждаются красным светом с $\lambda_L = 632.8$ nm и находятся при тех же частотах, что и для чистого ПА. Для оценки длины областей сопряжения с учетом работ [8–16] были проанализированы формы полос в области 1100 и 1500 cm^{-1} (рис. 2, 3).

Как видно из рис. 2,3, для сополимеров СЭА различного состава, как и для ПА, полосы спектра РРС также имеют значительную полуширину ($40\text{--}50$ cm^{-1}), несимметричны, наблюдаются отчетливые перегибы и т.п., что позволяет провести их разложение на отдельные составляющие. Как известно, проблема разложения сложного контура на составляющие в определенной степени является неоднозначной, поскольку априори неизвестно, каково должно быть число составляющих, каков вид функции, описывающей форму элементарных полос, каковы полуширины составляющих и т.п.

В работе [13] показано, что форма полос спектра РРС удовлетворительно описывается функцией Лоренца, а из данных [17] следует, что наиболее узкие экспериментально наблюдаемые полосы спектра РРС имели полуширину $10\text{--}15$ cm^{-1} . С учетом этих данных было проведено разложение сложных контуров полос в области 1100 и 1500 cm^{-1} для исследованных образцов СЭА с помощью РС 486DX при использовании стандартной программы Pickfit. В таблице представлены результаты этого разложения, приведены значения частот в максимумах элементарных полос (столбцы 2, 6) и относительный вклад каждой полосы в общую интенсивность контура, пропорциональный удельной площади каждого максимума (столбцы 3, 7). Можно отметить, что лишь для образца СЭА-2 с высоким содержанием полиэтиленовых

фрагментов достаточно надежно удается выделить при разложении полосы в области 1100 cm^{-1} слабые максимумы при 1060 и 1127 cm^{-1} , которые можно отнести к ПЭ в орторомбической кристаллической фазе [12]. Во всех остальных образцах эти полосы на фоне сильных линий ПА не проявляются. Как уже отмечалось выше, частота ν_i каждой полученной после разложения элементарной полосы соответствует определенной длине l_i области сопряжения, содержащей N_i двойных С=С-связей. Показано, что для длинных последовательностей при $N_i \rightarrow \infty$ практически уже при $N_i > 100\text{--}150$ С=С значения ν_i минимальны и составляют для области 1500 cm^{-1} по оценкам авторов $\nu_0^{\text{II}} = 1450$ [17], 1460 [16] и 1477 cm^{-1} [14]. Большие расхождения в расчетах частоты для длинных последовательностей характерны и для области 1100 cm^{-1} : $\nu_0^{\text{I}} = 1060$ [17,18], 1064 [16], 1089 cm^{-1} [14]. В работах [8,13,17] полоса 1100 cm^{-1} вообще не анализируется. Для более коротких сопряженных участков значения ν_i увеличиваются в соответствии с экспериментально найденными соотношениями типа $\nu_i = \nu_0 + a/N_i$ [13,17–19] или $\nu_i = \nu_0 + b/N_i^2$ [19], что позволяет построить градуировочные зависимости для оценки размеров областей сопряжения по экспериментальным спектрам (рис. 4). Следует, однако, отметить, что значения ν_0 и коэффициентов a и b у разных авторов варьируются в довольно широких пределах, что соответственно приводит к значительно смещенным относительно друг друга градуировочным кривым (рис. 4). Как следствие оценки размеров областей сопряжения становятся неоднозначными и могут различаться в 2–3 раза. Как видно из рис. 4, эти различия относительно невелики в области небольших значений $N_i \leq 25$ и становятся весьма значительными для $N_i > 30$. Особенно "занижают" размеры длинных последовательностей оценки по методу [19] (по сравнению с [17–18]). Отметим при этом, что все вышеописанное касается также интерпретации спектров от чистого ПА, у которого полосы РРС лежат в том же частотном диапазоне.

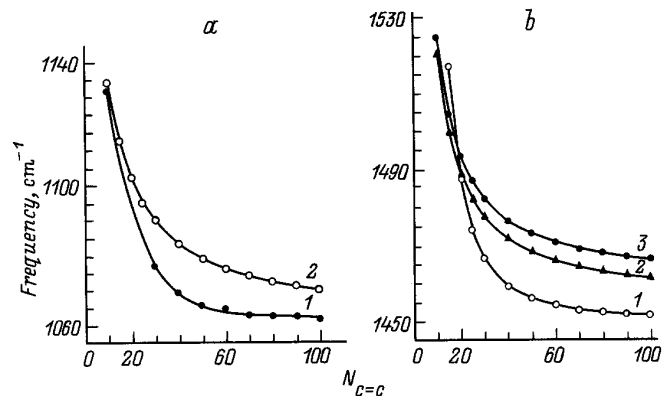


Рис. 4. Градуировочные кривые для расчета размеров областей сопряжения. *a* — для полосы в области 1100 cm^{-1} : 1 — по методу [19], 2 — по методу [18]; *b* — для полосы в области 1500 cm^{-1} : 1 — по методу [19], 2 — по методу [18], 3 — по методу [13].

Размеры областей сопряжения в сополимерах этилена и ацетилена

Образец	Полоса в области 1100 см ⁻¹				Полоса в области 1500 см ⁻¹				
	Частоты элементарных линий разложения, см ⁻¹	Относительная доля элементарной линии в общем спектре, %	Размеры областей сопряжения $N_{C=C}$		Частоты элементарных линий разложения, см ⁻¹	Относительная доля элементарной линии в общем спектре, %	Размеры областей сопряжения $N_{C=C}$		
			по методу [18]	по методу [19]			по методу [18]	по методу [19]	по методу [13]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
СЭА-2	1074.5	8.6	67	32	1466.7	4.3	56	30	90
	1082.2	26.7	42	26	1472.0	67.6	39	26	55
	1088.0	5.7	32	23	1476.0	6.7	32	24	41
	1094.5	36.4	22	20	1478.0	17.9	29	23	36
	1104.2	15.9	18	19	1490.0	0.2	20	20	22
СЭА-4	1074.0	16.8	69	32	1466.9	0.2	20	20	22
	1081.6	27.7	43	26	1471.9	54.9	42	27	58
	1088.3	6.3	32	23	1478.6	27.8	28	23	37
	1095.0	26.0	24	21	1490.3	3.3	19	19	22
	1103.5	18.3	19	19	1498.0	0.45	17	17	17
СЭА-8	1074.0	2.8	17	18					
	1074.2	8.8	68	32	1461.8	4.7	93	36	250
	1076.8	6.4	53	29	1463.5	0.07	78	34	150
	1081.5	35.7	44	26	1468.0	48.0	50	29	77
	1091.0	11.8	28	22	1473.3	34.2	36	25	48
СЭА-24	1095.4	0.85	24	21	1478.8	5.0	28	22	34
	1097.3	13.9	22	20	1486.5	6.3	22	20	25
	1104.0	16.0	19	19	1497.0	0.7	17	17	17
	1113.6	6.5	15	17					
	1068.2	2.0	125	43	1459.84	3.5	110	40	> 300
1075.1	7.6	64	32	1464.64	12.8	65	32	130	
1081.6	32.0	43	26	1470.27	36.0	43	28	64	
1089.9	16.0	30	22	1475.45	11.9	32	24	42	
1099.7	22.2	21	20	1477.6	0.02	30	23	37	
1110.2	13.1	16	18	1481.37	22.2	25	22	30	
1121.0	6.7	13	16	1489.23	8.0	20	20	23	
1152.9	0.23	6	15	1494.0	5.7	18	18	18	

В таблице (столбцы 4, 5, 8–10) приведены оценки размеров областей сопряжения в соответствии с градуировочными кривыми разных авторов (рис. 4). Можно отметить, что значения размеров областей, вычисленные после разложения спектральных полос в областях 1100 и 1500 см⁻¹ при использовании одного и того же метода оценки, находятся в удовлетворительном соответствии (см., например, столбцы 4, 8 и 5, 9). При этом остается крайне важным выяснить, какой из предложенных в литературе методов [13,14,16–19] дает более объективные значения длин сопряжения. Нам представляется, что это можно будет сделать в дальнейшем при анализе поведения спектра РРС в зависимости от длины волны возбуждающего лазера и усовершенствовании метода математической обработки формы экспериментальных линий спектра.

Визуальный анализ формы полосы в области 1100 см⁻¹ (рис. 2) позволяет заключить, что по мере увеличения концентрации ПА фрагмента от 2 до 24 mol.% возрастает доля протяженных областей сопряжения, так как наблюдается увеличение

интенсивности контура полосы со стороны более низких значений ν . Если обратиться к данным таблицы, то можно говорить, как и в случае ПА, также о наличии достаточно широкого, близкого к бимодальному, распределения сопряженных участков, т.е. о наличии относительно протяженных последовательностей (вплоть до $N_1 = 70-100 C=C$) наряду с большой концентрацией коротких фрагментов с $N_2 = 15-20 C=C$.

Ранее на основании рентгенодифракционных данных и инфракрасных спектров [1–3] был сделан вывод о том, что в СЭА в процессе синтеза и одновременно протекающей кристаллизации образуются чередующиеся трехмерно упорядоченные кристаллиты ПА и ПЭ с размерами вдоль цепи около 100 Å, между которыми находятся узкие неупорядоченные прослойки. Естественно предположить, что в этих прослойках в основном и сосредоточиваются короткие ПА последовательности. Таким образом, типичный для полимеров характер надмолекулярной организации создает предпосылки для возникновения бимодального характера распределения длин сопряжения участков в СЭА. Суммируя выше-

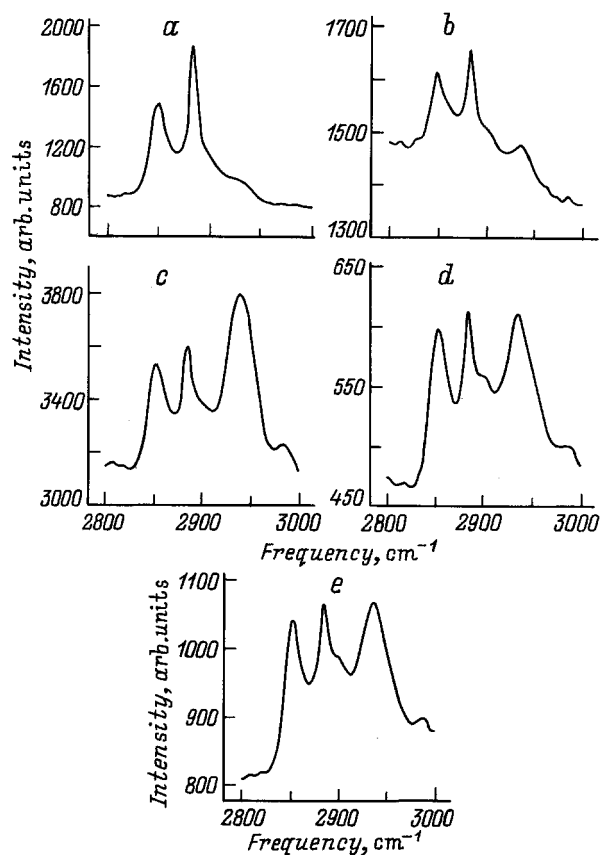


Рис. 5. Спектр резонансного рамановского рассеяния света в области $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. *a* — чистый ПЭ, *b* — СЭА-2, *c* — СЭА-4, *d* — СЭА-8, *e* — СЭА-24.

приведенные результаты, можно заключить, что размеры бездефектных сопряженных последовательностей в СЭА не радикально отличаются от таковых для чистого ПА [13,14,16–19], проводимость которого, однако, на 5–7 порядков выше. Это означает, что в сополимерах основное ограничение на величину электропроводности накладывает межцепной и межфибриллярный транспорт носителей заряда. Следовательно, наряду с улучшением химической структуры молекул СЭА значительное внимание необходимо уделять совершенствованию их надмолекулярной организации.

На рис. 5 представлен участок спектра РРС в области $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ в зависимости от процентного содержания ПА-фрагмента. Можно видеть, что достаточно узкие пики при 2850 и 2882 cm^{-1} , характерные для кристаллов чистого ПЭ [12] (рис. 5), присутствуют во всех образцах сополимера СЭА, однако можно отметить заметное изменение соотношения интенсивностей этих максимумов при варьировании содержания ПА-фрагмента. Это может быть связано с изменением строения кристаллов ПЭ под влиянием жесткого участка в молекуле сополимера, на что указывалось ранее в работе [2] на основании данных инфракрасных спектров.

Третья широкая полоса с центром около 2940 cm^{-1} , несомненно, связана с ПА-фрагментом, поскольку она отсутствует в чистом ПЭ (рис. 5), и интенсивность ее увеличивается при возрастании содержания сопряженных участков. Ширина этой полосы существенно больше, чем полос от ПЭ, т.е. в принципе она может быть также разложена на составляющие. Нам представляется, что полоса 2940 cm^{-1} (или ее составляющие) является обертоном полосы 1470 cm^{-1} (и соответственно ее составляющих, если провести разложение).

Исследования, описанные в настоящей публикации, были выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95-03-09325а).

Список литературы

- [1] A.N. Aleshin, E.G. Guk, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, D.G. Belov. In: *Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials / Materials Research Society Symposium Proc.* / Ed. A.F. Garito, A.K.-Y. Jen, C.Y.-C. Lee and L.R. Dalton. Boston (1994). V. 328. P. 273.
- [2] А.Н. Алешин, Е.Г. Гук, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, Г.П. Белов, Д.Г. Белов. *Высокомолекуляр. соединения А* **37**, 7, 1179 (1995).
- [3] A.N. Aleshin, E.G. Guk, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. *Macromol. Symposia* **102**, 309 (1996).
- [4] H. Naarmann. *Synth. Met.* **17**, 1, 223 (1987).
- [5] J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1, 125 (1990).
- [6] K. Soga, S. Kawakami, H. Shirakawa. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1**, 3, 643 (1980).
- [7] S. Yaniger, M. Keller, A.G. MacDiarmid. *Polym. Prepr.* **25**, 2, 264 (1984).
- [8] J. Kurti, H. Kuzmany. *Phys. Rev.* **B44**, 2, 597 (1991).
- [9] E. Mulazzi, S. Lefrant. In: *Electronic properties of conjugated polymers* / Ed. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth. Springer, Berlin (1987). P. 150.
- [10] G.P. Brivio, E. Mulazzi. *Phys. Rev.* **B30**, 2, 876 (1984).
- [11] M.A. Schen, J.C.W. Chien, E. Perrin, S. Lefrant, E. Mulazzi. *J. Chem. Phys.* **89**, 12, 7615 (1988).
- [12] C.C. Naylor, R.J. Meier, B.J. Kip, K.P.J. Williams, S.M. Mason, N. Conroy, D.L. Gerrard. *Macromolecules* **28**, 8, 2969 (1995).
- [13] H. Kuzmany. *Phys. Stat. Sol. (b)* **97**, 2, 521 (1980).
- [14] G. Zannoni, G. Zerbi. *J. Mol. Struct.* **100**, 3, 485 (1983).
- [15] S. Lefrant, L.S. Lichtmann, H. Temkin, D.B. Fitchen, D.C. Miller, G.H. Whitwell, J.M. Burlitch. *Solid State Commun.* **29**, 3, 191 (1979).
- [16] I. Harada, Y. Furukawa, M. Tasumi, H. Shirakawa, S. Ikeda. *J. Chem. Phys.* **73**, 10, 4746 (1980).
- [17] F.B. Schugerl, H. Kuzmany. *J. Chem. Phys.* **74**, 2, 953 (1981).
- [18] Y. Furukawa, T. Arakawa, H. Takeuchi, I. Harada, H. Shirakawa. *J. Chem. Phys.* **81**, 7, 2907 (1984).
- [19] E. Mulazzi, G.P. Brivio, E. Faulques, S. Lefrant. *Solid State Commun.* **46**, 12, 851 (1983).