

Table 1. Mean Amplitudes of Vibration (1) and Bastiansen-Morino Linear Shrinkages for  $\text{SiH}_3\text{CCCH}_3$  in Å.

Atom Pair	0 °K	1 298 °K
C—H	0.0782	0.0782
C—C	0.0469	0.0474
C≡C	0.0365	0.0365
Si—C	0.0479	0.0508
Si—H	0.0900	0.0901
C...C	0.0503	0.0512
Si...C (short)	0.0495	0.0530
Si...C (long)	0.0575	0.0626
C...H (Methyl) (short)	0.1057	0.1069
C...H (Methyl) (long)	0.1236	0.1336
Si...H (Methyl)	0.1358	0.1628
C...H (Silyl) (short)	0.1242	0.1274
C...H (Silyl) (medium)	0.1380	0.1475
C...H (Silyl) (long)	0.1499	0.1732
H...H (Methyl)	0.1256	0.1258
H...H (Silyl)	0.1501	0.1510
trans-H...H	0.1732	0.1828
gauche-H...H	0.2250 a	0.3682 a
δ C...C	0.0081	0.0134
δ Si...C (short)	0.0083	0.0155
δ Si...C (long)	0.0167	0.0376

a at torsional frequency  $50 \text{ cm}^{-1}$ .

b at torsional frequency  $150 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>5</sup> J. H. MEAL and S. R. POLO, J. Chem. Phys. **24**, 1119, 1126 [1956].

### Coriolis Coupling Constants

The most important first order Coriolis coupling constants viz.  $\zeta^Z(E_a \times E_b)$  were calculated by the method of MEAL and POLO<sup>5</sup> and they are given in Table 2. The calculated values of Duncan and the experimentally observed values are also given in Table 2 for comparison.

Table 2. Diagonal Elements of  $\zeta^Z(E_a \times E_b)$  fgr  $\text{SiH}_3\text{CCCH}_3$ .

$\zeta^Z(E_a \times E_b)$	This work	Ref. <sup>2</sup>	Exptl. (Ref. <sup>1</sup> )
$\zeta_{99}$	0.0599	0.06	—
$\zeta_{1010}$	0.0153	0.01	0
$\zeta_{1111}$	-0.3161	-0.29	—
$\zeta_{1212}$	0.4162	0.38	—
$\zeta_{1313}$	-0.2271	-0.21	-0.23
$\zeta_{1414}$	0.3144	0.35	0.34
$\zeta_{1515}$	0.8423	0.83	—
$\zeta_{1616}$	0.9135	0.88	—

### Acknowledgement

The author expresses his sincere thanks to Professor S. J. CYVIN for his interest in this work. Thanks are also due to Norges Teknisk Naturvitenskapelige Forskningsråd, Oslo, for financial assistance through the award of a Post Doctorate Fellowship.

## Über die Bildung von Molekülkomplexen bei der Feldionisation organischer Moleküle

H. D. BECKEY und M. D. MIGAHED

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn  
(Z. Naturforsch. **26 a**, 2063—2066 [1971]; eingeg. am 12. Oktober 1971)

Hetero-dimer ions are observed in the field ionization mass spectra of aniline-nitrobenzene mixtures, and also in mixtures of some other organic substances which yield charge-transfer complexes in solutions. It is shown that the structure of the hetero-dimer ions is different from the sandwich structure of the corresponding CT-complexes in solutions. Arguments are given for assuming hydrogen bonds between the components of the complexes, with an additional weak CT-bond.

JOB und PATTERSON<sup>1</sup> haben vor einigen Jahren in den Feldionisations(FI)-Massenspektren von Mischungen von Nitrobenzol und Anilin (Nb, An) hetero-Dimere der Zusammensetzung  $(\text{Nb}-\text{An})^+$  gefunden, die sie als „Charge Transfer Complexes“ (CT) bezeichne-

ten. In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob diese Beobachtung sich auf andere Molekülpaaire mit Donator-Akzeptoreigenschaften übertragen lässt und ob die Struktur der hetero-Dimeren derjenigen von CT-Komplexen in Lösung unter normalen Bedingungen entspricht. BLOCK<sup>2</sup> fand, daß die in Lösung stabilen Donator-Akzeptor-Komplexe Naphthalin—Chinon im FI-Massenspektrum nicht nachweisbar sind. Auch deren metastabile Zerfallsprodukte waren nicht zu beobachten.

### Experimentelles

Für die Untersuchungen wurde ein ATLAS-CH4-Massenspektrometer mit einer speziellen Feldionenquelle<sup>3</sup> benutzt. Als Feldanode wurden Wolframdrähte von  $10 \mu\text{m}$  Durchmesser verwendet, die mit Benzonitril aktiviert wurden<sup>4</sup>. Die Feldionisation erfolgte also an halbleitenden, organischen Mikronadeln (bei Feldstärken von größtenteils  $5 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ ). Die Sub-

<sup>2</sup> J. BLOCK, Z. Physikal. Chem. NF **64**, 199 [1969].

<sup>3</sup> H. D. BECKEY u. A. HEINDRICH, Meßtechnik **78**, 212 [1970].

<sup>4</sup> H. D. BECKEY, E. HILT, A. MAAS, M. D. MIGAHED u. E. OCHTERBECK, Int. J. Mass Spectry. Ion Phys. **3**, 161 [1970].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. BECKEY, Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Wegelerstraße 12.

<sup>1</sup> B. E. JOB u. W. R. PATTERSON, Some Newer Methods in Structural Chemistry, Ed. by R. BONNET and J. G. DAVIS, London 1967, p. 129.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

stanzen wurden nach Verdampfung durch ein konventionelles Gaseinlaßsystem in die Ionenquelle einge führt. Der Gasdruck in der Ionenquelle in der Umgebung der Feldanode betrug einige  $10^{-4}$  Torr. Die Feld anoden- bzw. Kathodenspannungen waren: +4 bzw. -6 kV.

### Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Massenlinien in den FI-Massenspektren von Anilin, Nitrobenzol und einer 1 : 1-Mischung dieser Substanzen bei Zimmertemperatur und bei einer Temperatur der Feldanode von etwa 150 °C (Heizung des Anodendrahtes durch einen Strom von 20 mA).

Als normales Bruchstückion wird ein einfach und ein doppelt geladenes Nitrobenzolion, aus dem ein Sauerstoffatom abgespalten wurde, gefunden. Ferner können ein oder zwei Wasserstoffatome aus dem adsorbierten Anilin abgespalten werden. Im übrigen weisen die Spektren nur metastabile Ionen auf, deren relative Intensitäten ebenso wie die der normalen Fragment Ionen unter 1% liegen. Von den Molekülverbindungen weist das hetero-Dimere Anilin-Nitrobenzol-Ion ( $\text{Nb}-\text{An}^+$ ) weitauß die größte Intensität auf ( $m/e=216$ ,  $i_{\text{rel}}=1,3$  bezogen auf  $i_{\text{An}}=100,00$ ). Mit rasch abnehmender Intensität werden Molekülverbindungen in der Abstufung  $(2 \text{ Nb})^+$ ,  $(2 \text{ Nb}-\text{An})^+$ ,  $(3 \text{ Nb})^+$  und  $(2 \text{ An})^+$  gebildet.

Die aus Tab. 1 ersichtliche starke Abnahme der Intensität der Molekülkomplexe mit der Temperatur des Ionenemitters weist darauf hin, daß die Komplexe nicht in der Gasphase, sondern an der Oberfläche der Feld anode gebildet werden. Dies ist ohnehin einleuchtend, weil der Druck von einigen  $10^{-4}$  Torr in der Ionen quelle zu niedrig für Ionen-Molekülreaktionen in der Gasphase mit nennenswerter Stoßausbeute ist. Man muß also davon ausgehen, daß die Molekülkomplexe

in der adsorbierten Schicht auf der Feldanode gebildet werden.

Die Frage ist, welcher Art der Mechanismus der Molekülkomplexbildung und wie die Struktur der Komplexe beschaffen ist.

In einer Lösung von Anilin und Nitrobenzol in einem organischen Lösungsmittel wird eine Bildung von CT-Komplexen angenommen, bei denen die Moleküle sandwichartig flach übereinanderliegen, und die Dipol momentvektoren der beiden Substituenten  $\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_2$  einander entgegengerichtet sind.

Die Verhältnisse dürften bei der Feldionisation er heblich anders sein. Sowohl Anilin als auch Nitrobenzol werden an der Feldanode adsorbiert. Dabei orientieren sich die Moleküle so, daß der Dipolmomentvektor dem elektrischen Feldvektor entgegengesetzt ist (s. Abb. 1). Beim Anilin ist die funktionelle Gruppe

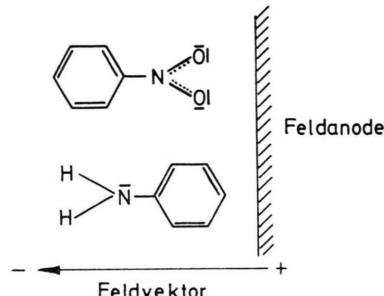


Abb. 1. Orientierung von Anilin und Nitrobenzol an der Feld anode im hohen elektrischen Feld.

von der Feldanode fort, beim Nitrobenzol zu ihr hin orientiert. Wenn die Bildung von hetero-Dimeren — wie noch begründet wird — auf Wasserstoffbrückenbindungen beruht, denen noch eine schwache CT-Bindung überlagert ist<sup>5</sup>, so ist im Feld die Anordnung der he-

$m/e$	Ion bzw. Prozeß	20 °C	20 °C	20 °C	150 °C
		Anilin	Nitrobenzol	Mischung Nb—An 1 : 1	Mischung Nb—An 1 : 1
40 *	$(\text{An}-\text{Nb})^+ \rightarrow \text{An}^++\text{Nb}$	—	—	0,2	0,02
91	$(\text{M}-2)^+$ , An	0,9	—	—	—
92	$(\text{M}-1)^+$ , An	0,9	—	—	—
93	$\text{M}^+$ , An	100,0	—	100,0	100,0
94	$(\text{M}+1)^+$ , An	7,7	—	7,9	7,5
95	$(\text{M}+2)^+$ , An	0,4	—	0,5	0,4
123	$\text{M}^+$ , Nb	—	100,0	100,0	100,0
124	$(\text{M}+1)^+$ , Nb	—	8,2	8,7	7,6
125	$(\text{M}+2)^+$ , Nb	—	1,0	1,3	1,0
186	$(2 \text{ An})^+$	0,005	—	0,01	—
216	$(\text{An}+\text{Nb})^+$	—	—	1,3	0,02
246	$(2 \text{ Nb})^+$	—	0,2	0,2	—
339	$(2 \text{ Nb}+\text{An})^+$	—	—	0,03	—
369	$(3 \text{ Nb})^+$	—	—	0,03	—

Tab. 1. Relative FI-Intensitäten von Anilin und Nitrobenzol bzw. Mi schungen im Verhältnis 1 : 1 bei Zimmertemperatur und bei 150 °C. Die zu den einzelnen Komponenten gehörigen Intensitäten sind auf die entsprechenden Molekülionenintensitäten bezogen ( $I_{\text{rel}}=100$ ). Die Hetero-Dimeren und ihre metastablen Zerfallsprodukte sind auf die Anilin-Ionenintensität normiert. (Metastabile Ionen sind durch \* gekennzeichnet.)

<sup>5</sup> H. TSUBOMURA, Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 445 [1954]. — P. G. PRANIK u. V. KUMAR, Proc. Indian Acad. Sci. **58**, 29 [1963]. — S. BRATOZ, Advances Quantum Chem. **3**, 209 [1967]. — S. SINGH, A. S. N. MURTHY u. C. N. R. RAO, Trans. Faraday Soc. **62**, 1056 [1966]. — A. S. N. MURTHY

u. C. N. R. RAO, J. Mol. Struct. **6**, 253 [1970]. — E. LIPPERT u. D. OECHSLER, Z. Physikal. Chem. NF **29**, 403 [1961]. — S. NAGAKURA, Proc. of the International Symposium of Molecular Structure and Spectroscopy, Tokio 1962, D, 114—1.

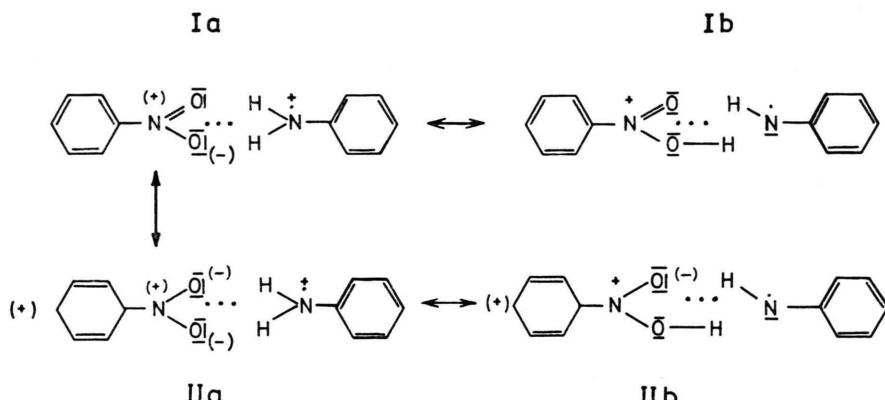


Abb. 2. Resonanzstrukturen des Molekülionenkomplexes (Nitrobenzol—Anilin)<sup>+</sup> (Wasserstoffbrücken mit überlagertem CT-Prozeß. Die zu I a, b, II a, b jeweils symmetrischen Resonanzstrukturen sind nicht eingezeichnet).

tero-Dimeren nur in der in Abb. 2 gezeigten Anordnung möglich. Abbildung 2 gibt die Resonanzstrukturen wieder, die formal eine Wasserstoffbrückenbindung mit überlagertem CT-Prozeß darstellen. Die zu einer dominierenden Wasserstoffbrücke führenden Konfigurationen I und II bei den hetero-Dimeren werden durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen N<sup>+</sup> und δ(—) am O(—) begünstigt.

Der Schluß, daß der (Nb—An)<sup>+</sup>-Komplex vor allem durch Wasserstoffbrücken gebunden wird, kann aus folgenden zwei Beobachtungen gezogen werden.

1. Es wurden Mischungen von Anilin, N-Methylanilin (N-MAn) und N,N-Dimethylanilin (N,N-DMAn) mit Nitrobenzol untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die Zunahme der K<sub>c</sub>-Werte der CT-Komplexe mit Nb in Lösungen ist auf die steigende Donatorstärke in Richtung vom Anilin zum N,N-Dimethylanilin zurückzuführen<sup>6</sup>. Die relative FI-Intensitätszunahme beim Heterokomplex des N-Methylanilins mit Nb um den Faktor 1,7 ist vermutlich auf die Abnahme der Ionisierungsenergie durch die Methylsubstituierung zurückzuführen. Infolge weiterer Abnahme der Ionisierungsenergie bei doppelter Methylsubstituierung des Anilins sollte man eine nochmalige Zunahme der Intensität der Molekülkomplexe erwarten. Tabelle 2 weist dagegen eine drastische Abnahme der Intensität des

(N,N-DMAn—Nb)<sup>+</sup>-Komplexes aus. Diese Abnahme ist darauf zurückzuführen, daß sich zwar zwischen An<sup>+</sup> und N-MAn<sup>+</sup> einerseits und Nb andererseits Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, nicht jedoch zwischen N,N-DMAn<sup>+</sup> und Nb. Die geringe Restintensität des (N,N-DMAn—Nb)<sup>+</sup>-Komplexes muß demnach auf eine schwache CT-Wechselwirkung zurückzuführen sein.

2. Zwischen Anilin<sup>+</sup> und Nitrobenzol bilden sich außer Dimeren (An—Nb)<sup>+</sup> (1,0%) auch Trimere (An—2 Nb)<sup>+</sup> mit geringer Häufigkeit (0,03%). Wenn Verknüpfungen durch Wasserstoffbrücken vorliegen, dann kann nur ein Nitrobenzolmolekül mit einem N-Methylanilin<sup>+</sup> verbunden werden. In der Tat findet man im FI-Massenspektrum dieses Systems nur hetero-Dimere (N-MAn—Nb)<sup>+</sup> und keine Trimeren (N-MAn—2 Nb)<sup>+</sup>.

Hetero-Molekülkomplexe konnten ferner zwischen Anilin als Protonendonator bzw. Nitrobenzol als Protonenakzeptor und einigen korrespondierenden anderen aromatischen Verbindungen nachgewiesen werden, die unter normalen Bedingungen im Neutralzustand in Lösung als Donator-Akzeptor-Komplexe fungieren (Tab. 3 und 4).

Tab. 2. Relative FI-Intensitäten der hetero-Dimeren aus Nitrobenzol und Anilin<sup>+</sup> bzw. Methyl-substituierten Anilinen<sup>+</sup>, bezogen auf den Nitrobenzol<sup>+</sup>-Molekülpeak. Gleichgewichtskonstanten K<sub>c</sub> für die CT-Komplex-Bildung der neutralen Verbindungen in Lösungen.

Substanz	relative FI-Intensität	K <sub>c</sub>
Anilin	1,0	3,0
N-Methylanilin	1,7	7,7
N,N-Dimethylanilin	0,09	9,7

<sup>6</sup> G. BRIEGLB, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961.

Substanz rel. FI-Intensität

Benzol	—
Pyridin	0,4
Benzaldehyd	1,0
Acetophenon	1,6
Nitrobenzol	1,3
Benzonitril	3,9
O-Tolunitril	1,6
Benzylcyanid	0,3

Tab. 3. Relative FI-Intensitäten von hetero-Dimeren zwischen Anilin<sup>+</sup> und einigen aromatischen Verbindungen, bezogen auf den Anilin<sup>+</sup>-Molekülpeak. Mischungsverhältnis 1 : 1.

Auch zwischen Benzonitril und einer Reihe von aromatischen Verbindungen werden Molekülkomplexe gebildet (Tab. 4). Der Gang der FI-Intensitäten in der Reihenfolge An<sup>+</sup>, N-MAn<sup>+</sup>, N,N-DMAn<sup>+</sup> ist derselbe wie bei den Komplexen zwischen Nitrobenzol und den

Tab. 4. Relative FI-Intensität von hetero-Dimeren zwischen Nitrobenzol<sup>+</sup> bzw. Benzonitril<sup>+</sup> und einigen aromatischen Verbindungen, bezogen auf den Nitrobenzol<sup>+</sup>- bzw. den Benzonitril<sup>+</sup>-Molekülpeak (Mischungsverhältnis 1:1).

Substanz	relative FI-Intensität	
	Nitrobenzol	Benzonitril
Anilin	1,0	2,0
N-Methylanilin	1,7	3,8
N,N-Methylanilin	0,09	0,1
o-Toluidin	0,7	0,7
m-Toluidin	0,6	0,7
Phenol	1,6	1,8

entsprechenden Anilinionen. Außerdem werden metastabile Zerfälle der Komplexe von einem bzw. zwei

Benzonitrilmolekülen mit Anilin<sup>+</sup> beobachtet. Es wird daher sowohl bei der Komplexbildung von Nitrobenzol als auch von Benzonitril mit Anilin<sup>+</sup> der gleiche Bindungsmechanismus bzw. die gleiche Bindungsart angenommen (Wasserstoffbrückenbindung mit überlagertem schwachem CT-Prozeß).

Ein systematischer Gang der FI-Intensitäten der hetero-Komplexe mit den in Lösung gemessenen CT-Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  oder den Hammettschen Konstanten der Neutral-Komplexe kann wegen des Dominierens der Wasserstoffbrückenbindung bei den Hetero-Komplexen nicht erwartet werden und wurde auch nicht beobachtet.

Herrn Prof. Dr. G. BRIEGLEB danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.

### Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen \*

H. J. KELLER, D. NÖTHE und H. H. RUPP

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg  
(Z. Naturforsch. **26a**, 2066—2068 [1971]; eingeg. am 26. Oktober 1971)

*Spectroscopic Investigations of Coordination Compounds*  
XV. One-dimensional metallic properties of solid complexes  
crystallizing in a columnar structure

The existence of an one-dimensional metallic state in crystallized transition metal complexes with a columnar crystal structure can be identified by their linearly polarized metal-like reflection. Compounds of this type do not show a macroscopically detectable metallic conductivity.

#### 1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Darstellung und Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen, die in der sogen. „Kolumnarstruktur“ kristallisieren, zunehmendes Interesse gefunden<sup>2—8</sup>. Bei diesen Verbindungen sind im festen Zustand weitgehend ebene Komplexein-

heiten geldrollenartig so aufeinander gestapelt, daß eine lineare Anordnung von Metallionen entsteht. Die Wechselwirkungen zwischen den in der Stapelrichtung sich ausdehnenden Elektronenwolken der Zentralmetallionen verleihen diesen Verbindungen ganz spezielle Festkörpereigenschaften, vor allem optisch<sup>9—11</sup> und elektrisch<sup>12—16</sup> stark anisotropes Verhalten. Hinzu kommt, daß sich Komplexe dieser Art möglicherweise zur Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern eignen: Nach einem Modell von LITTLE<sup>17</sup> sollte in einem System eines eindimensionalen Leitfähigkeitsstranges — isoliert umgeben von leicht polarisierbaren Molekülgruppen — die zur Supraleitfähigkeit notwendige Kopplung der delokalisierten Elektronen zu „Cooper-Paaren“ über einen auch bei höheren Temperaturen wirksamen Excitonenmechanismus möglich sein. Voraussetzung für die Verifizierung der Littleschen Hypothese ist der Nachweis eines eindimensional-metallischen Zustandes an Vertretern der obengenannten Verbindungsklasse. Die gezielte Synthese eines derartigen Festkörpers ist also erst dann möglich, wenn man eindeutig nachprüfen kann, ob die ausgewählten Komplex-Verbindungen diese Mindestforderung erfüllen.

\* XIV. Mitteilung dieser Reihe siehe Ref. <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> H. J. KELLER, P. LAUBERAU u. D. NÖTHE, Z. Naturforsch. **24b**, 257 [1969].

<sup>2</sup> L. E. GODYCKI u. R. E. RUNDLE, Acta Cryst. **6**, 487 [1953].  
<sup>3</sup> C. V. BANKS u. D. W. BARNUM, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3579 [1958].

<sup>4</sup> J. R. MILLER, J. Chem. Soc. London **1961**, 4452; Adv. Inorg. Radiochem. **4**, 133 [1962].

<sup>5</sup> P. DAY, A. F. ORCHARD, A. J. THOMSON u. R. J. P. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **42**, 1973 [1965].

<sup>6</sup> K. KROGMANN, Angew. Chem. **81**, 10 [1969].

<sup>7</sup> L. V. INTERRANTE u. R. P. MESSMER, Inorg. Chem. **10**, 1174 [1971].

<sup>8</sup> H. J. KELLER u. K. SEIBOLD, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1309 [1971].

<sup>9</sup> S. YAMADA, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1579 [1951]; Bull. Chem. Soc. Japan **24**, 125 [1951].

<sup>10</sup> DON S. MARTIN JR., R. A. JACOBSON, L. D. HUNTER u. J. E. BENSON, Inorg. Chem. **9**, 1276 [1970].

<sup>11</sup> Y. OHASHI, J. HANAZAKI u. S. NAGAKURA, Inorg. Chem. **9**, 1276 [1970].

<sup>12</sup> H. P. FRITZ u. H. J. KELLER, Z. Naturforsch. **20b**, 1145 [1965].

<sup>13</sup> G. PITTC, L. K. MONTEITH, L. F. BALLARD, J. P. COLLMAN, J. C. MORROW, W. R. ROPER u. D. ULKÜ, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4286 [1966].

<sup>14</sup> L. ATKINSON, P. DAY u. R. J. P. WILLIAMS, Nature London **218**, 668 [1968].

<sup>15</sup> P. S. GOMM, T. W. THOMAS u. A. E. UNDERHILL, J. Chem. Soc. Ser. A London **1971**, 2154.

<sup>16</sup> L. V. INTERRANTE u. F. P. BUNDY, Inorg. Chem. **10**, 1169 [1971].

<sup>17</sup> W. A. LITTLE, Phys. Rev. A **134**, 1416 [1964]; J. Polymer Sci. C **29**, 17 [1970].