

УДК 539.143.43; 539.219.3

ИОННЫЕ ДВИЖЕНИЯ И ПРОВОДИМОСТЬ В ГЕКСАФТОРТИТАНАТАХ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Ю. Н. Москвич, Б. И. Черкасов, А. А. Суховский, Р. Л. Давидович

Измерены времена релаксации ядер ^{19}F и электропроводность в поликристаллических Rb_2TiF_6 и Cs_2TiF_6 . Из данных ЯМР определены параметры реориентационного движения анионов и диффузионного движения катионов. Изучено влияние фазового перехода в кубическую фазу на параметры этих движений. При высоких температурах обнаружена высокая проводимость, достигающая значений $\approx 10^{-2} \div 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Показано, что наблюдаемая электропроводность обусловлена диффузионным движением катионов Rb^+ и Cs^+ .

Недавно нами было найдено, что фазовый переход в гексафтортитанате калия (ГФТК) K_2TiF_6 при 644 К является фазовым переходом в суперионное состояние [1]. На основе измерений ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в [1] было установлено, что высокая проводимость в тригональной и кубической фазах K_2TiF_6 обусловлена ионной, преимущественно катионной, диффузией. В данной работе с целью изучения влияния размеров катионов на параметры диффузии ионов и ионной проводимости проведено детальное исследование температурных зависимостей времен релаксации T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$ ядер ^{19}F и электропроводности в поликристаллических гексафтортитанатах рубидия (ГФТР) и цезия (ГФТЦ) (Rb_2TiF_6 , Cs_2TiF_6), изоструктурных гексафтортитанату калия [2, 3]. Методики приготовления и идентификации образцов, измерений времен релаксации ЯМР аналогичны описанным в [1, 3]. Измерения электропроводности выполняли в потоке газообразного азота на прессованных таблетках диаметром 5 мм и толщиной 1.1—1.4 мм на частоте 1 кГц в измерительном поле 10 В/см.

При комнатной температуре гексафтортитанаты щелочных металлов имеют тригональную ячейку с пространственной группой $R\bar{3}m1$ [3]. В элементарной ячейке содержится одна формульная единица. Параметры ячейки заметно увеличиваются при переходе от катиона калия (a , $b=5.715$, $c=4.656 \text{ \AA}$) на ионы рубидия (a , $b=5.88$, $c=4.78 \text{ \AA}$) и цезия (a , $b=6.15$, $c=4.96 \text{ \AA}$). Температуры полиморфных переходов различны для различных соединений. Проведенный нами дифференциально-термический анализ исследуемых соединений обнаружил отчетливые эндотермические эффекты при температурах $T(1)$ и $T(2)$, равных 783 и 968 К для Rb_2TiF_6 и 678 и 773 К для Cs_2TiF_6 . Эти результаты хорошо согласуются с данными [4, 5] и заметно отличаются в случае Rb_2TiF_6 от данных [6]. Согласно [5], первый эндотермический эффект обусловлен фазовым переходом в кубическую фазу, а второй — переходом в оксофтортитанаты состава M_2TiOF_4 . Полученные нами данные ДТА свидетельствуют о том, что фазовый переход при $T(1)$ является обратимым.

Проведенные измерения ЯМР (рис. 1, 2) показывают, что именно при температуре $T(1)$ наблюдаются скачкообразные изменения времен релаксации. При температуре $T(1)$ наблюдается также и скачкообразное изменение проводимости (рис. 3). Эти факты свидетельствуют о том, что

фазовый переход в кубическую фазу является фазовым переходом первого рода. Сравнение полученных данных по проводимости в исследованных гексафтортитанатах щелочных металлов выявляет отчетливую зависимость параметров проводимости σ от размера катиона. Так, энергия активации $E_{\text{акт}}(\sigma)$ как в тригональной, так и в кубической фазах значительно возрастает при увеличении размера катиона (табл. 1). Кроме того, сопоставление самих значений проводимости σ в различных соединениях

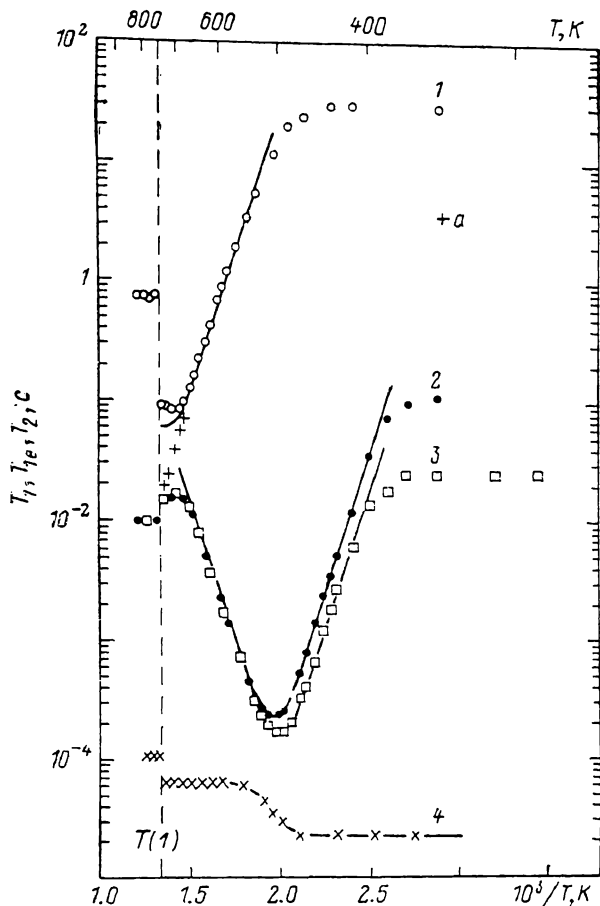


Рис. 1. Температурные зависимости времен релаксации T_1 (1) (30 МГц), T_{1a} ($\tau=5$ (2) и 7 (3) мкс) и T_2 (4) в поликристаллическом Rb_2TiF_6 .

Сплошными линиями показаны теоретические зависимости времен релаксации, рассчитанные с помощью выражений (1) и (2) и параметров, приведенных в табл. 2. Штриховой линией указан фазовый переход T (1). a — вычисленные с помощью выражения (3) значения времен T_{1a} дкф.

при одинаковых температурах показывает, что электропроводность в ГФТР и ГФТЦ близки друг другу и намного (в 100 раз) меньше, чем в соединении с меньшим катионом калия (K_2TiF_6). Наблюдающаяся зависимость σ и $E_{\text{акт}}(\sigma)$ от размера катионов указывает на то, что определяющим механизмом проводимости во всех исследованных фтортитанатах щелочных металлов является диффузия катионов. Полученные данные ЯМР подтверждают этот вывод.

Прежде всего об этом свидетельствуют температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 . Из рис. 1 и 2 видно, что в ГФТР и ГФТЦ отсутствуют изменения T_2 , характерные для диффузионного движения резонансных ядер: вплоть до самых высоких измеренных температур значения T_2 остаются на плато, величина которого обусловлена частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий между ядрами фтора, фтора и рубидия и фтора и цезия реориентационными движениями анионов, становящимися заметными при температурах выше

435 К. Этот факт означает, что если диффузия ионов фтора и имеет место в ГФТР и ГФТЦ, то она происходит с временами корреляции τ_c , намного большими $T_2=6 \cdot 10^{-5}$ с, т. е. частоты диффузии ионов фтора $\nu_c=\tau_c^{-1}$ не превышают 10^3-10^2 Гц [7]. Очевидно, что такие возможные низкочастотные диффузионные движения не могут дать заметного вклада в наблюдаемую высокую проводимость [1].

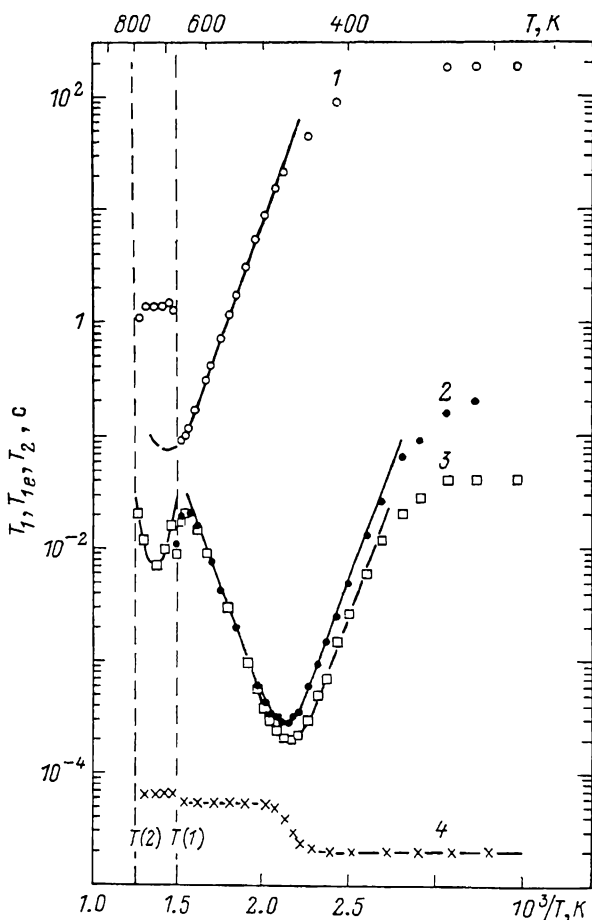


Рис. 2. Температурные зависимости времен релаксации T_1 (1) (30 МГц), T_{1e} ($\tau=5$ (2) и 7 (3) мкс) и T_2 (4) в поликристаллическом Cs_2TiF_6 .

Сплошными линиями показаны теоретические зависимости времен релаксации, рассчитанные с помощью выражений (1) и (2) и параметров, приведенных в табл. 2. Штриховыми линиями указаны фазовые переходы $T(1)$ и $T(2)$.

Анализ времени релаксации (рис. 1, 2) позволил установить, что наблюдаемые особенности их температурных зависимостей обусловлены парамагнитными примесями (T_1 в области низких температур), реориентациями анионов и диффузией катионов. Установление вида движения, обуславливающего рассматриваемый участок температурной зависимости времени релаксации, и его параметров производилось с помощью выражений, описывающих изменение времени релаксации в поликристаллических образцах в случае тепловых движений магнитных ядер [8-10]

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \gamma_F^2 \Delta M_2 (F - F) \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] + \frac{1}{2} \gamma_F^2 \Delta M_2 (F - S) \times \\ \times \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_0 + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right], \quad (1)$$

$$T_{1e}^{-1} = \gamma_F^2 \Delta M_2 (F - F) \tau \frac{1}{a} \left[1 - \frac{\text{th } a}{a} \right] + \gamma_F^2 \Delta M_2 (F - S) \tau \frac{1}{a} \left[1 - \frac{\text{th } 2a}{2a} \right], \quad (2)$$

где $\Delta M_2(F-F)$, $\Delta M_2(F-S)$ — изменения соответственно гомо- и гетероядерных вкладов во второй момент спектра ЯМР ^{19}F рассматриваемым видом движения; $\omega_F = \gamma_F H_0$ и $\omega_S = \gamma_S H_0$ — частоты зеемановской прецессии резонансных (F) и нерезонансных (S) ядер во внешнем магнитном поле H_0 ; γ_F , γ_S — гиромангнитные отношения ядер ^{19}F и Rb , Cs ; τ — интервал между импульсами последовательности $MW-4$, $\alpha = \tau/\tau_c$.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений времен T_{1e} показывает, что удовлетворительное согласие между ними имеется лишь в случае реориентационного движения групп TiF_6 вокруг случайных осей симметрии, т. е. таких реориентаций, в результате которых каждый атом фтора последовательно занимает все шесть возможных положений

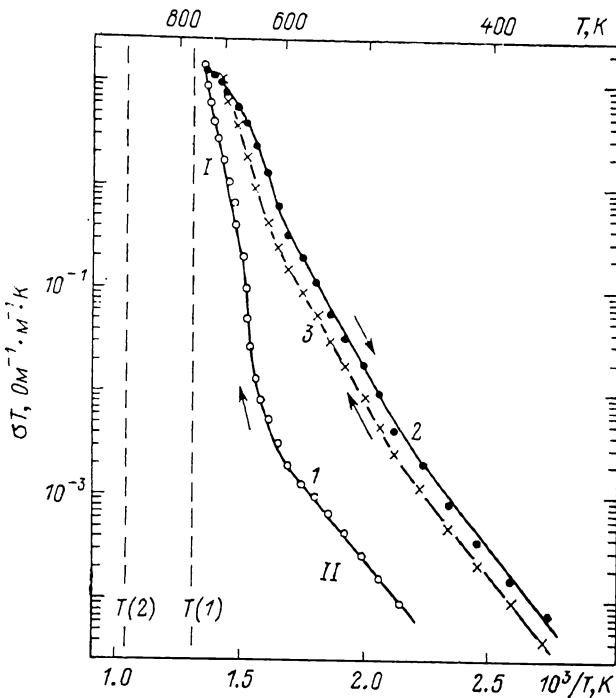


Рис. 3. Зависимости σT от температуры для Rb_2TiF_6 .
1 — первый нагрев, 2 — охлаждение, 3 — второй нагрев.

в октаэдре TiF_6 . Так, в случае ГФТР для $\tau = 5$ мкс имеем $(T_{1e \text{ мин}})_{\text{расч}} = 240$ мкс при $(T_{1e \text{ мин}})_{\text{эксп}} = 240 \pm 10$ мкс, а в случае ГФТЦ $(T_{1e \text{ мин}})_{\text{расч}} = 290$ мкс при $(T_{1e \text{ мин}})_{\text{эксп}} = 280 \pm 15$ мкс. Значения величин $\Delta M_2(F-F)$, $\Delta M_2(F-\text{Rb})$ и $\Delta M_2(F-\text{Cs})$ при расчете $T_{1e \text{ мин}}$ с помощью выражения (2) рассчитывались по формуле Ван Флека [11] с использованием структурных данных [2]. В случае реориентаций комплексного аниона TiF_6^{2-} вокруг фиксированных осей второго, третьего и четвертого порядка, в меньшей степени усредняющих диполь-дипольные взаимодействия, времена $T_{1e \text{ мин}}$ будут иметь большие, чем в рассмотренном случае значения, и, следовательно, расхождение с экспериментом будет заметно большим [1].

Расчитанные с помощью выражений (1), (2) из экспериментальных значений T_1 и T_{1e} времена корреляции «изотропного» реориентационного движения анионов TiF_6^{2-} τ_c реор с хорошей точностью следуют закону Аррениуса $\tau_c = \tau_0 \exp[E_{\text{акт}}/RT]$, с параметрами τ_0 и $E_{\text{акт}}$, приведенными в табл. 2. Из табл. 2 видно, что энергия активации реориентационного движения незначительно изменяется при увеличении ионного радиуса катиона. Этот факт говорит о том, что потенциальные барьеры реориентации в гексафтортитанатах щелочных металлов в существенной степени

Таблица 1

Значения параметров проводимости, энергий активации движения вакансий E_{V+} и энергий образования тепловых вакансий E_F в гексафтортитанатах щелочных металлов

Вещество	Температурный цикл	Область температур	$E_{\text{акт}}$, ккал/моль	$(\sigma T)_0$, Ом ⁻¹ · м ⁻¹	E_{V+} , ккал/моль	E_F , ккал/моль
K ₂ TiF ₆ [1]	Первый нагрев	303—408	6.7	6.7	6.5	25.2
		500—645	19.1	$2.3 \cdot 10^6$		
		654—730	20.3	$1.6 \cdot 10^8$		
Rb ₂ TiF ₆	Первый нагрев	467—595	12.9	$1.1 \cdot 10^2$	12.9	78.2
		676—735	52	$3 \cdot 10^{16}$		
		Охлаждение	602—634	44		
	Охлаждение	476—595	21.4	$3 \cdot 10^7$		
		368—467	13.7	$9.3 \cdot 10^3$		
		Второй нагрев	368—467	13.7	$5.5 \cdot 10^3$	
Второй нагрев	476—625	21.4	$1.5 \cdot 10^7$			
	625—676	44	$1 \cdot 10^{15}$			
	Cs ₂ TiF ₆	Первый нагрев	505—595	15.2	$9.1 \cdot 10^2$	15.2
645—671			59.7	$6 \cdot 10^{16}$		
676—720			38.1	$3.7 \cdot 10^{11}$		
Охлаждение	370—588	17.4	$4.1 \cdot 10^5$			
	Второй нагрев	588—667	17.4	$2.6 \cdot 10^5$		

определяются короткодействующими взаимодействиями отталкивания и ван-дер-ваальсовского притяжения. Ранее такого рода зависимости были обнаружены нами в ряде других гексафторметаллатов M₂AF₆ [12, 13].

Таблица 2

Значения параметров ионных движений, определенных из температурных зависимостей времен релаксации ядер ¹⁹F в гексафтортитанатах щелочных металлов

Вид движения	Вещество	$E_{\text{акт}}$, ккал/моль	τ_c , с	Время релаксации	Область температур, К	
Реориентация анионов AF ₆ ²⁻ вокруг случайных осей	K ₂ TiF ₆	21.5 ± 1	$1.0 \cdot 10^{-15}$	T_1, T_{1p}, T_{1e} [1]	400—644	
	Rb ₂ TiF ₆	22.0 ± 1	$1.0 \cdot 10^{-15}$		385—667	
	Cs ₂ TiF ₆	19.5 ± 1	$2.5 \cdot 10^{-15}$		333—645	
Диффузия катионов	K ₂ TiF ₆	21.8 ± 1.5	$1.7 \cdot 10^{-15}$	T_1	658—735	
	Rb ₂ TiF ₆	40 ± 4	—		T_1	680—748
	Cs ₂ TiF ₆	40 ± 4	$7 \cdot 10^{-18}$		T_{1e}	680—800

Из рис. 1 и 2 видно, что поведение времени релаксации T_1 и T_{1e} вблизи и выше температуры фазового перехода T (1) имеет необычный характер и существенно отличается от зависимостей, наблюдавшихся в K₂TiF₆ [1, 13]. Величина скачка T_1 при фазовом переходе в ГФТР и ГФТЦ намного больше, чем в ГФТК. Это означает, что при фазовом переходе частота реориентационного движения в исследуемых соединениях увеличивается значительно сильнее, чем в K₂TiF₆, т. е. более чем на два порядка [13].

Особенности поведения времен релаксации T_1 и T_{1e} (в Rb₂TiF₆) при температурах выше T (1) (отсутствие зависимости от температуры, от эффективного радиочастотного (РЧ) поля многоимпульсной последовательности $MW-4H_{1\text{эф}} = \pi/4 \cdot \gamma_F \cdot \tau$ [9]) являются характерными для случая, когда определяющим механизмом спин-решеточной релаксации является спин-вращательное взаимодействие [14]. Ранее подобного рода зависимости времени релаксации наблюдались для высокотемпературных фаз

молекулярных гексафторидов [14] и гексафторфосфатов щелочных металлов MPF_6 [15]. Таким образом, полученные данные показывают, что потенциальные барьеры реориентации анионов в тригональной фазе гексафтортитанатов щелочных металлов, несмотря на значительное различие размеров катионов, близки друг другу. Частоты реориентаций анионов при температуре фазового перехода $T(1)$ в соединениях M_2TiF_6 близки друг другу ($\approx 10^{-8}$ Гц). В кубической же фазе реориентация анионов в соединениях с катионами Rb^+ и Cs^+ происходит более интенсивно ($\tau_c \approx 10^{-11}$ с [15]), чем в K_2TiF_6 .

Отклонения экспериментальных значений T_{1c} в исследуемых соединениях вблизи $T(1)$ от расчетных кривых для реориентационного движения указывают на то, что доминирующим механизмом релаксации в многоимпульсных экспериментах при этих температурах становится модуляция диполь-дипольных взаимодействий отличным от реориентационного видом движения. Поскольку, как было показано выше, заметных диффузионных движений анионов в этой области температур нет, то таким движением может быть лишь диффузия других магнитных ядер, имеющих в исследуемых соединениях, т. е. ядер рубидия и цезия.

В ГФТЦ отклонение экспериментальных значений T_{1c} эксп от расчетной кривой для реориентационного движения T_{1c} расч реор сопровождается появлением зависимости времени T_{1c} от интервала между импульсами τ , что свидетельствует о начале образования новой V -образной зависимости T_{1c} , которая в полной мере проявляется в высокотемпературной фазе (рис. 2). Значение минимума T_{1c} в этой фазе хорошо согласуется с расчетным в предположении катионной диффузии. Так, для $\tau = 7$ мкс и $\Delta M_2(\text{F}-\text{Cs})_{\text{расч}} = 0.06 \text{ Э}^2$ из (2) имеем $(T_{1c} \text{ мин})_{\text{расч}} = 7.5$ мс при $(T_{1c} \text{ мин})_{\text{эксп}} = 7 \pm \pm 0.7$ мс. Параметры этого движения, определенные из температурной зависимости времен корреляции τ_c , рассчитанных с использованием выражения (2), приведены в табл. 2.

В ГФТР отклонение T_{1c} эксп от T_{1c} расч реор наблюдается в довольно значительном интервале температур (~ 85 К). Это позволяет, используя правило сложения скоростей релаксации

$$T_{1c}^{-1} \text{ эксп.} = T_{1c}^{-1} \text{ расч реор} + T_{1c}^{-1} \text{ диф.} \quad (3)$$

из полученных данных найти температурную зависимость времен релаксации, обусловленной модуляцией гетероядерных дипольных взаимодействий диффузионными движениями ядер рубидия.

Расчитанные таким образом значения T_{1c} диф показаны на рис. 1. Видно, что они с хорошей точностью ложатся на прямую. Энергия активации данного движения, определенная из наклона этой прямой, равна 40 ± 4 ккал/моль, что хорошо согласуется со значением энергии активации проводимости σ (табл. 1), показывая тем самым, что действительно наблюдаемая в ГФТР проводимость обусловлена диффузией внешнесферных катионов. Из рис. 1 видно, что определенная таким образом температурная зависимость T_{1c} диф приближается к своему минимуму, т. е. частоты движения Rb^+ непосредственно перед $T(1)$ приближаются к 10^5 Гц. После фазового перехода T_{1c} скачком изменяется и становится независимым от температуры. Такое поведение, как указывалось выше, наиболее вероятно связано с тем, что спин-решеточная релаксация при температурах выше $T(1)$ становится обусловливаемой спин-вращательным взаимодействием.

Проведение оценки вклада катионной диффузии в ГФТЦ по известной формуле Нернста—Эйнштейна [1, 16] приводит к довольно хорошему согласию расчетных и экспериментальных значений σ . Так, при температуре минимума T_{1c} (727 К) $\sigma_{\text{расч}}(\text{Cs}^+)$ составляет $3.2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при $\sigma_{\text{эксп}} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. При выполнении расчетов σ в качестве длины диффузионного прыжка брались расстояния между ближайшими катионами в ячейке ГФТЦ.

Проведение аналогичной оценки для ГФТР вследствие отсутствия точных данных о частотах диффузии Rb^+ затруднено. Для этого необходимы дополнительные исследования, в первую очередь проведение прямых измерений времен релаксации и спектров ЯМР ^{87}Rb . Такие исследования в настоящее время ведутся. В целом проведенный выше анализ полученных данных ЯМР и электропроводности позволяет сделать вывод о том, что во всем изученном ряду гексафтортитанатов щелочных металлов высокая проводимость имеет ионный характер и обусловлена быстрой диффузией катионов.

Наличие двух областей в температурных зависимостях σ с существенно различными энергиями активации (табл. 1) показывает, что ме-

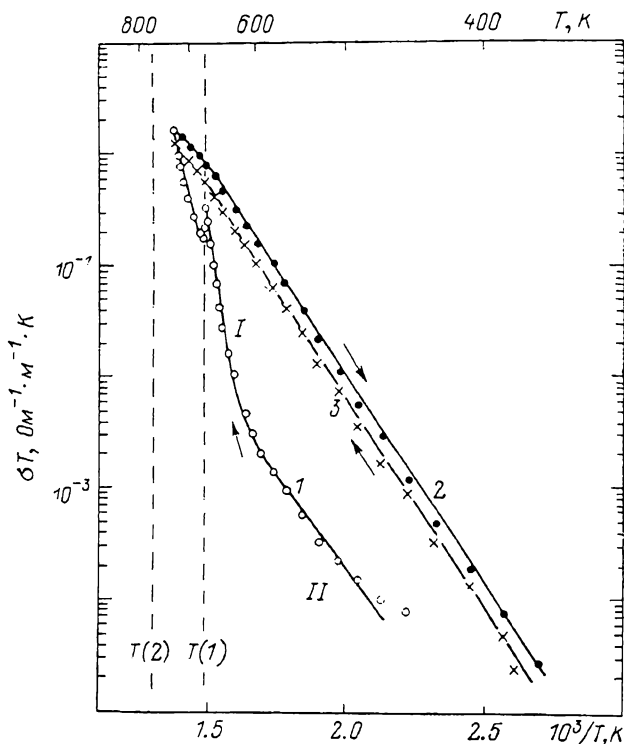


Рис. 4. Зависимости σT от температуры для Cs_2TiF_6 .

1 — первый нагрев, 2 — охлаждение, 3 — второй нагрев.

ханизм диффузии катионов в этих соединениях различен при различных температурах. В низкотемпературной области, в которой энергия активации проводимости довольно низка, определяющим механизмом проводимости, по-видимому, как это наблюдалось во многих ионных кристаллах [17], является диффузия ионов по несобственным, обусловленным наличием примесей, вакансиям, а в высокотемпературной области — по собственным «тепловым» вакансиям, образующимся при высоких температурах. В этой связи измеряемая в высокотемпературной области энергия активации является суммой энергии образования вакансии E_F и энергии движения катионной вакансии E_{V+} , которая равна $E_{акт}$ (σ) в низкотемпературной области (II) [17]

$$E_{акт}^I(\sigma) = \frac{E_F}{2} + E_{V+}. \quad (4)$$

Значения E_F и E_{V+} , полученные таким образом, приведены в табл. 1. Видно, что обе эти величины заметно возрастают с увеличением размера катиона от K к Cs.

Исследование изменений проводимости в термических циклах нагрев—охлаждение—нагрев исследуемых образцов обнаружилось, что в них в отличие от K_2TiF_6 [1] после первого нагрева происходит существенное изменение температурного хода σ (рис. 3 и 4). Характер изменений σ указывает на то, что в ГФТР и ГФТЦ при нагреве до высоких температур происходит увеличение числа несобственных вакансий. Наиболее отчетливо это видно в случае Rb_2TiF_6 . В этом соединении при охлаждении наблюдается увеличение температуры перехода от области II к области I, что прямым образом свидетельствует об увеличении числа вакансий в исследуемом образце [17]. При последующем нагреве общий вид зависимости σ , найденной при охлаждении, сохраняется. Еще большее повышение проводимости при охлаждении наблюдается в случае Cs_2TiF_6 . Энергия активации при этом становится малой, совпадающей с энергией активации движения катионной вакансии. Вследствие этого новые зависимости σ при охлаждении и последующем нагреве отличаются от зависимости σ в области II лишь величиной множителя $(\sigma T)_0$ в аррениусовской зависимости $\sigma T = (\sigma T)_0 \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT}\right)$; прямо пропорционального числу диффундирующих вакансий [17]. Для более детального понимания причин наблюдаемых изменений проводимости требуются дополнительные исследования.

Авторы выражают признательность Л. Г. Фалалеевой за помощь при расчетах температурных зависимостей времен релаксации.

Л и т е р а т у р а

- [1] Москвич Ю. Н., Черкасов Б. И., Сузовский А. А. ФТТ, 1986, т. 28, № 4, с. 1148—1154.
- [2] Cox B., Sharpe A. G. J. Chem. Soc., 1953, vol. 2, N 1, p. 1783—1784.
- [3] Давидович Р. Л., Кайдалова Т. А., Левчишина Т. Ф., Сергиенко В. И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М.: Наука, 1972. 252 с.
- [4] Давидович Р. Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III—V групп. М.: Наука, 1976. 284 с.
- [5] Михайлов М. А., Складнев Ю. Н. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1968, вып. 2, № 4, с. 60—64.
- [6] Дмитриевский Г. Е., Белицкая А. А., Савченко М. И., Харченко Л. П. ЖНХ, 1968, т. 13, № 10, с. 2663—2667.
- [7] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.
- [8] Москвич Ю. Н., Сергеев Н. А. ФТТ, 1978, т. 20, № 1, с. 258—260.
- [9] Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М.: Мир, 1980. 504 с.
- [10] Grunder W. Wiss. Z. Karl-Marx-Univ., Leipzig, R, Math.-Naturw., 1974, vol. 23, p. 466—477.
- [11] Москвич Ю. Н., Черкасов Б. И. В сб.: Ядерный магнитный резонанс в кристаллах. Красноярск: Изд-во ИФ СО АН СССР, 1978, с. 96—100.
- [12] Москвич Ю. Н., Афанасьев М. Л. В сб.: Ядерный магнитный резонанс в кристаллах. Красноярск: Изд-во ИФ СО АН СССР, 1978, с. 101—111.
- [13] Москвич Ю. Н., Черкасов Б. И. ФТТ, 1979, т. 21, № 1, с. 268—270.
- [14] Rigny P., Virlet J. J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, N 9, p. 3807—3816.
- [15] Gutowsky H. S., Albert S. J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, N 12, p. 5446—5452.
- [16] Физика электролитов / Под ред. Дж. Хлодика. М.: Мир, 1987. 218 с.
- [17] Hooper A. Contemp. Phys., 1978, vol. 19, N 2, p. 147—168.

Институт физики им. Л. В. Киреевского
СО АН СССР
Красноярск
Институт химии ДВНЦ АН СССР
Владивосток

Поступило в Редакцию
28 августа 1987 г.