

ПОСЛЕРАДИАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ В ОБЛУЧЕННОМ ПЕРХЛОРАТЕ АММОНИЯ

Ю. А. ЗАХАРОВ, Г. Т. ШЕЧКОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Известно, что одним из наиболее широко используемых окислителей является перхлорат аммония [1]. Области применения перхлората аммония требуют всестороннего изучения действия различных факторов, влияющих на его термическую и радиационную устойчивость.

На термическое разложение NH_4ClO_4 в значительной мере влияют состав и давление газовой атмосферы, а также введение в решетку перхлората аммония различных донорно-акцепторных примесей [3].

Влияние предварительного облучения NH_4ClO_4 γ - и рентгеновскими лучами на термическое разложение описано в работах [2, 3, 4]. Предположенные схемы термического и радиационного распада чистого и допированного перхлората аммония основаны на положении о важной роли электронных дефектов в развитии процессов. В то же время в литературе отсутствуют результаты по исследованию электрофизических свойств перхлората аммония, за исключением, пожалуй, единственной работы [5]. В связи с этим представляет несомненный интерес исследование электрофизических свойств NH_4ClO_4 , которые по аналогии с ионными соединениями должны быть весьма чувствительными к изменениям дефектности структуры кристаллов при введении ионовалентных примесей в решетку исследуемых объектов [18, 12] или при облучении их различными видами ионизирующей радиации [10, 11].

Знание механизма электропроводности и корреляция данных по проводимости с другими электрофизическими характеристиками, а также с опытными данными по термолизу и радиолизу позволяет в ряде случаев сделать более определенные заключения о процессах термического разложения [6, 7] и отжига радиационных дефектов [8, 10].

По этой причине нами были исследованы изменения электропроводности NH_4ClO_4 после облучения препаратов γ -лучами Co^{60} и протонами с энергией 4,5 Мэв. При постановке настоящей работы нас интересовали прежде всего следующие вопросы.

1. Определение минимальных доз ионизирующей радиации, вызывающих послерадиационное изменение проводимости.

2. Выяснение специфики действия различных видов ионизирующей радиации на электропроводность NH_4ClO_4 .

3. Корреляция полученных данных с результатами по термическому разложению и радиолизу перхлората аммония.

Кроме того, была измерена термоэлектродвижущая сила и диэлектрические потери в облученном и необлученном NH_4ClO_4 .

Облучение образцов

Использованные нами препараты NH_4ClO_4 были облучены γ -лучами Co^{60} на установке активностью 16 000 *г-экв* Ra. Облучение проводилось при комнатной температуре на воздухе. Мощность дозы составляла 1 600 *р/сек*. Препараты были облучены дозами 0,25, 0,40; 0,80; 1,20; 2,40; 7,70 и $16,80 \cdot 10^{20}$ *эв/г*.

Облучение образцов рентгеновскими лучами проводилось при $t = 18^\circ\text{C}$ на воздухе на установке РУП-200, работающей в режиме 200 *кв* и 20 *ма*. Поглощенная доза рентгеновского излучения определялась с помощью ферросульфатного дозиметра. Пересчет дозы, поглощенной в NH_4ClO_4 , производился через массовый коэффициент истинного поглощения, для перхлората аммония равный 0,145. Нами использовались также препараты NH_4ClO_4 , облученные протонами с энергией 4,5 *Мэв*. Облучение проводилось на воздухе при $t = 18^\circ\text{C}$ на циклотроне НИИ ЯФ при ТПИ. Таблетки облучались протонами при трех мощностях доз $9,8 \cdot 10^{20}$ *эв/г мин*; $0,490 \cdot 10^{20}$ *эв/г мин*; $0,196 \cdot 10^{20}$ *эв/г мин*.

Расчет поглощенной дозы протонного излучения в N_4ClO_4 производился аналитически при допущении, что в диапазоне энергий протонов, не превышающих нескольких *Мэв*, основным видом потерь энергии протонов являются потери на упругие столкновения со связанными электронами атомов среды (ионизационные потери).

Экспериментальная часть

Измерение электропроводности

В работе использовались препараты чистого перхлората аммония без дополнительной перекристаллизации. Для измерений прессовались стандартные таблетки диаметром 16 *мм* и толщиной 0,45 или 0,66 *мм*.

Прессование производилось в специальной прессформе с отполированными и строго параллельными поверхностями при давлении 4,5 *т/см²*.

Электропроводность облученных таблеток измерялась в стеклянной ячейке с кварцевым окном на установке, описанной ранее в [9]. Параллельно фиксировалось газовыделение в системе при постоянной, непрекращающейся ее эвакуации. Использование комбинации форвакуумного насоса РВН-20 и СДН-1 (стеклянного диффузионного масляного насоса) позволяло получать разрежение в установке не хуже 10^{-4} *мм рт. ст.*

Нагревание образца производилось с постоянной скоростью с помощью трансформатора, снабженного моторчиком «Уоррена» с редуктором. Скорость нагревания могла быть различной, в наших опытах она составляла ~ 2 *град/мин*. Для получения воспроизводимых результатов образцы перед помещением в ячейку тренировались в течение 2—1,5 часов при $t = 25^\circ\text{C}$ в вакууме 10^{-1} *мм рт. ст.*, а затем в измерительной ячейке в течение 3 часов при давлении не более 10^{-4} *мм рт. ст.*

Измерение сопротивления образцов в интервале температур 20—170°C проводили с помощью усилителя постоянного тока типа Е6-3 при напряженности поля, равной 70 *в/см*. Использование в измерительной цепи высококачественных коаксиальных кабелей с двойной экранировкой исключительно в тефлоновой или полиэтиленовой изоляции позволило снизить токи утечки до неизмеримо малых величин. Все вводы и соединения были также экранированы, а электрическая печь сопротивления, которой нагревался образец, заземлена. В работе использовались Al-, Cu- и Pt-электроды. На торцы таблетки наносились графитовые контакты, получаемые испарением спиртовой суспензии графита.

Измерение диэлектрических потерь

Измерение диэлектрических потерь в интервале температур 20—130°C в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. производилось с использованием неуравновешенного моста [17].

Предварительные опыты показали, что замена контактов, полученных испарением спиртовой суспензии графита на электроды из полированных никелевых пластин, дает минимальные значения тангенса угла диэлектрических потерь. Поэтому в дальнейшем мы проводили измерения, используя в качестве электродов только никелевые пластины без графитовых контактов.

Измерение термоэлектродвижущей силы

Измерение термоэ.д.с. проводилось на воздухе в интервале температур 20—250°C. Установка полностью автоматизирована. Измерения термоэ.д.с. производились усилителем типа У1-2 и записывались на ЭПП-09. Во время опыта измерялась температура холодного t_1 , горячего t_2 электродов и разность температур между ними (Δt) с помощью дифференциальной медь-константановой термопары; эти показания также записывались на ЭПП-09. Скорость нагрева регулировалась так же, как и при измерении электропроводности, и была равна ~ 2 град/мин. Разность температур (Δt) холодного и горячего электродов варьировалась в различных опытах от 12 до 20°C. Измерения проводились на таблетках, проводимость которых была замерена ранее.

Результаты экспериментов

Температурная зависимость логарифма электропроводности NH_4ClO_4 , облученного протонами и γ -лучами Co^{60} , представлена на рис. 1. На рис. 1 отчетливо наблюдается увеличение логарифма проводимости с возрастанием поглощенной дозы протонного излучения (кривые 1—3) и одновременное появление области перегиба на кривой температурной зависимости проводимости.

В ходе экспериментов было также установлено, что появление перегиба на кривой температурной зависимости электропроводности облученного NH_4ClO_4 происходит одновременно с началом интенсивного газовыделения из образца (рис. 1, кривые 5 и 6). Энергии активации электропроводности, вычисленные из наклона кривых до первого перегиба, одинаковы и равны 0,85 *ев*. Энергии активации из которых температурной зависимости электропроводности, полученных при охлаждении образцов, также одинаковы и равны 1,1 *ев*, что соответствует энергии активации необлученного NH_4ClO_4 и совпадает со значением энергии активации электропроводности в работе [5].

Следует отметить, что при меньших поглощенных дозах протонного и γ -излучения Co^{60} не наблюдается трех областей на кривой температурной зависимости электропроводности облученного перхлората аммония.

Энергия активации электропроводности NH_4ClO_4 , облученного γ -лучами Co^{60} , вычисленная из наклона кривой, полученной при охлаждении образца, совпадает с энергией активации для облученного протонами и равна 1,1 *ев*. Зависимости логарифма электропроводности перхлората аммония от дозы протонного и γ -излучения Co^{60} при температурах 73 и 157°C представлены на рис. 2, 3, 4. На величину электропроводности заметное влияние оказывает мощность дозы протонного излу-

чения (рис. 2, кривые 1 и 4). К сожалению, нам не удалось изучить зависимость $\lg \sigma$ — доза для образцов, облученных протонами в интервале доз $4,9 \cdot 10^{20}$ — $9,8 \cdot 10^{20}$ эв/г при мощности дозы $0,1 \cdot 96 \cdot 10^{20}$ эв/г мин, ввиду разрушения таблеток в начале опыта. Следует отметить тот факт, что вид кривых зависимости электропроводности NH_4ClO_4 , облученного протонами и γ -лучами Co^{60} , одинаков. Однако минимальные значения

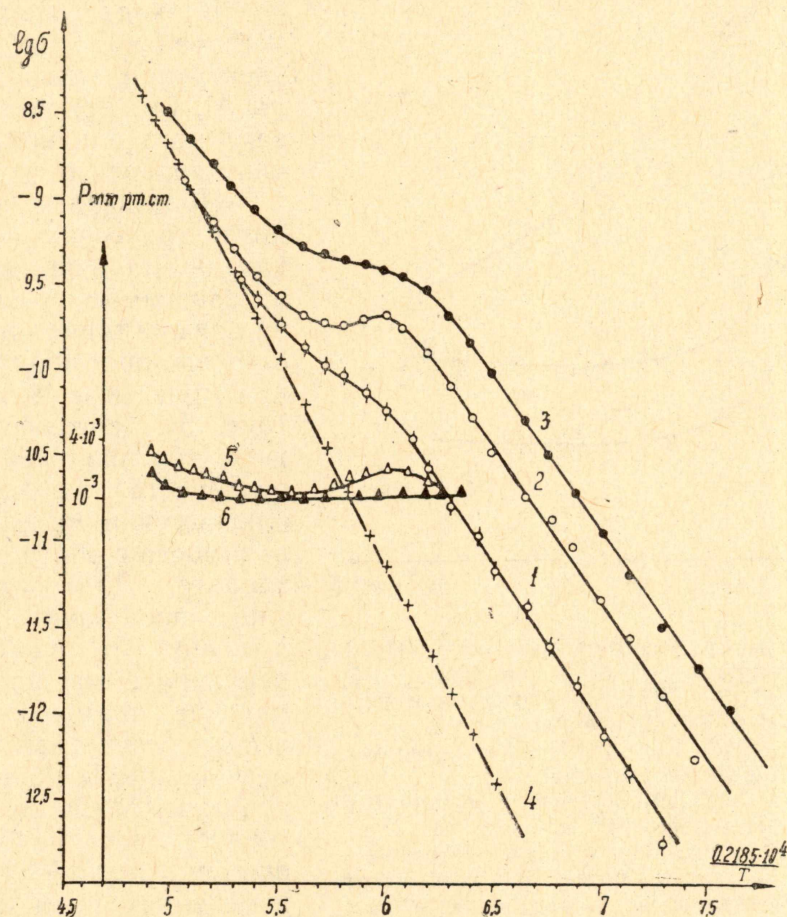


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности NH_4ClO_4 , облученного протонами при мощности дозы $0,49 \cdot 10^{20}$ эв/г мин.

Кривые 1, 2, 3 получены при нагреве NH_4ClO_4 , облученного протонами; дозы соответственно равны 3,43; 4,9; $9,8 \cdot 10^{20}$ эв/г.

Кривая 4 — получена при охлаждении NH_4ClO_4 , облученного протонами; доза — $9,8 \cdot 10^{20}$ эв/г.

5, 6 — кривые газовыделения при нагреве и охлаждении образца (соответствует кривой 2)

проводимости в NH_4ClO_4 , облученном γ -лучами Co^{60} , наблюдаются при больших поглощенных дозах, нежели в перхлорате, облученном протонами. Это, вероятно, связано с большими мощностями доз в случае облучения препаратов протонами. Минимальные значения электропроводности облученного NH_4ClO_4 при температурах 73 и 157°C примерно равны и на порядок меньше электропроводности в необлученном перхлорате, хотя следовало бы ожидать относительно большее изменение проводимости при низких температурах, чем при высоких температурах. Приведенные на рис. 2, 3 и 4 кривые, полученные при охлаждении образцов, показывают относительную устойчивость нарушений, наводимых

излучением. Зависимость электропроводности для образцов, облученных протонами при мощности дозы $9,8 \cdot 10^{20}$ эв/г мин, после отжига дефектов в течение четырех месяцев в естественных условиях ($t = 20^\circ\text{C}$, $P = 760$ мм рт. ст.) показана на кривой 2 рис. 2 и также указывает на

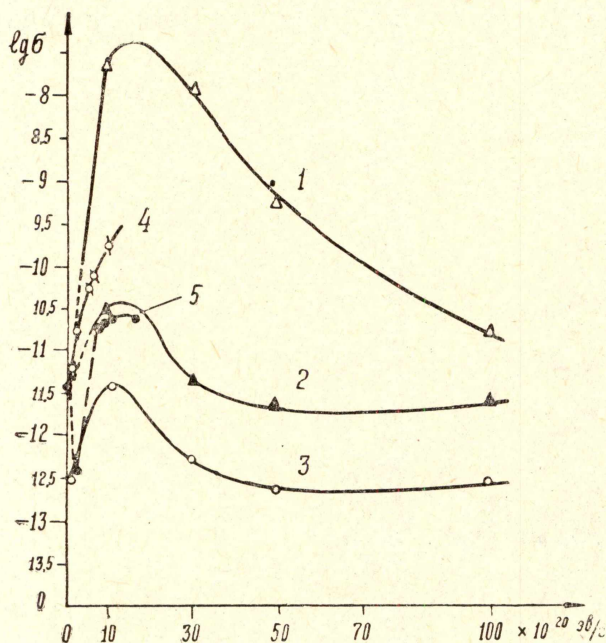


Рис. 2. Зависимость электропроводности NH_4ClO_4 от дозы протонного и γ -излучения при $t = 73^\circ\text{C}$.
Кривые 1, 2, 3 — NH_4ClO_4 облучен протонами; мощность дозы — $9,8 \cdot 10^{20}$ эв/г мин.

Кривая 4 — NH_4ClO_4 облучен протонами; мощность дозы — $0,49 \cdot 10^{20}$ эв/г мин.

Кривая 5 — NH_4ClO_4 облучен γ -лучами Co^{60} ; мощность дозы — $0,055 \cdot 10^{19}$ эв/г мин.

Кривые 1, 4 сняты сразу после облучения.

Кривые 2, 3 сняты после 120 дней отжига.

Кривая 5 получена после 15 дней отжига.

Кривые 1, 2, 4, 5 получены при нагреве образцов, кривая 3 — при охлаждении

устойчивость нарушений, наводимых радиацией.

В ходе опытов было установлено, что материал электродов (мы использовали Al, Cu, Pt) не оказывает заметного влияния на величину проводимости.

Проведенные измерения диэлектрических потерь показали наличие максимума на зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от дозы протонного излучения при дозе $9,8 \cdot 10^{20}$ эв/г (рис. 5). Интересно заметить, что при этой же дозе протонного излучения наблюдается и максимум проводимости в облученном перхлорате. Для определения знака носителей тока в облученном и необлученном перхлорате мы провели измерение термоэ.д.с. Полученные результаты представлены на рис. 6. Разность температур ($\Delta t^\circ\text{C}$) холодного и горячего электродов в ходе опытов равна $\sim 16^\circ\text{C}$. При измерениях наблюдался отрицательный знак носителей тока как у облученных, так и у необлученных образ-

цов. При измерении электропроводности облученного и необлученного NH_4ClO_4 были поставлены опыты по определению фототока в перхлорате при различных температурах при освещении таблетки светом с $\lambda \approx 2537\text{Å}$. Установленное в этих опытах отсутствие фототока в NH_4ClO_4 может быть связано, в частности, с недостаточной энергией квантов света для возбуждения электронов в полосу проводимости NH_4ClO_4 , как это было установлено для азидов щелочных металлов в работе [16].

Обсуждение результатов

В ходе проведенных нами экспериментов установлена высокая чувствительность электропроводности NH_4ClO_4 к действию различных видов ионизирующей радиации. Выбранная в настоящей работе минимальная поглощенная доза γ -излучения Co^{60} , равная $0,250 \cdot 10^{20}$ эв/г, вызывает ориентировочно десятикратное изменение электропроводности перхлората аммония (рис. 2—3). В то же время минимальная поглощенная доза протонного излучения, равная $0,250 \cdot 10^{20}$ эв/г, вызывает значительно меньшие послерадиационные изменения электропроводно-

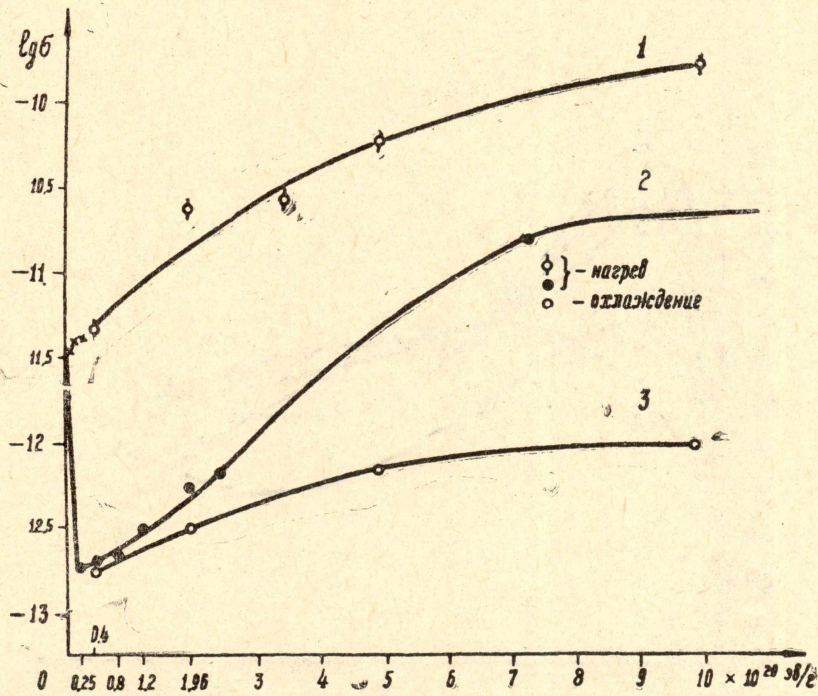


Рис. 3. Зависимость электропроводности NH_4ClO_4 , облученного протонами (кривые) 1, 3) и γ -лучами Co^{60} (кривая 2), от дозы при $t = 73^\circ\text{C}$

Кривые 1, 3 сняты для образцов, облученных при мощности дозы $0,49 \cdot 10^{20}$ эв/г мин. Кривая 2 снята для образцов, облученных при мощности дозы $0,665 \cdot 10^{19}$ эв/г мин, x—x—x—образцы облучены протонами при мощности дозы $0,196 \cdot 10^{20}$ эв/г мин. Кривые 1, 2 получены при нагреве образцов, кривая 3—при охлаждении

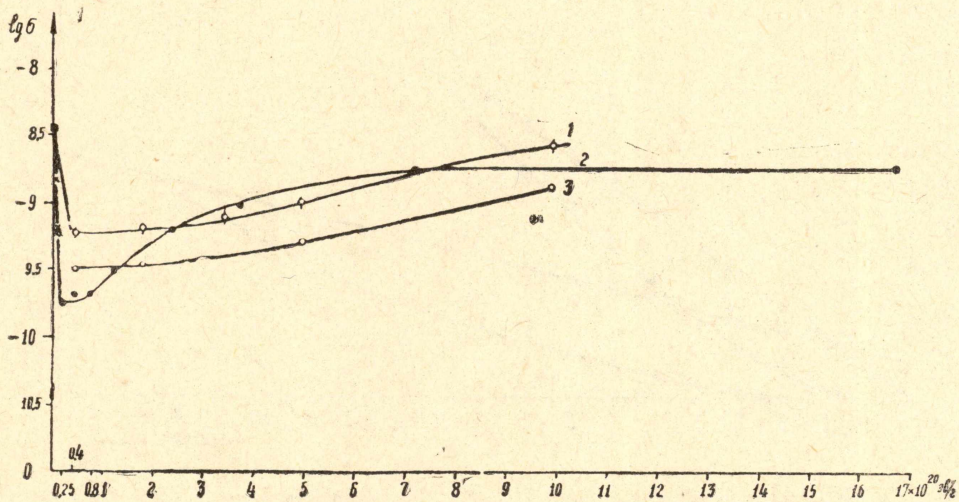


Рис. 4.— Зависимость электропроводности NH_4ClO_4 , облученного протонами (кривые 1, 3) и γ -лучами (кривая 2), от дозы при 157°C . Остальные обозначения такие же, как и на рис. 3.

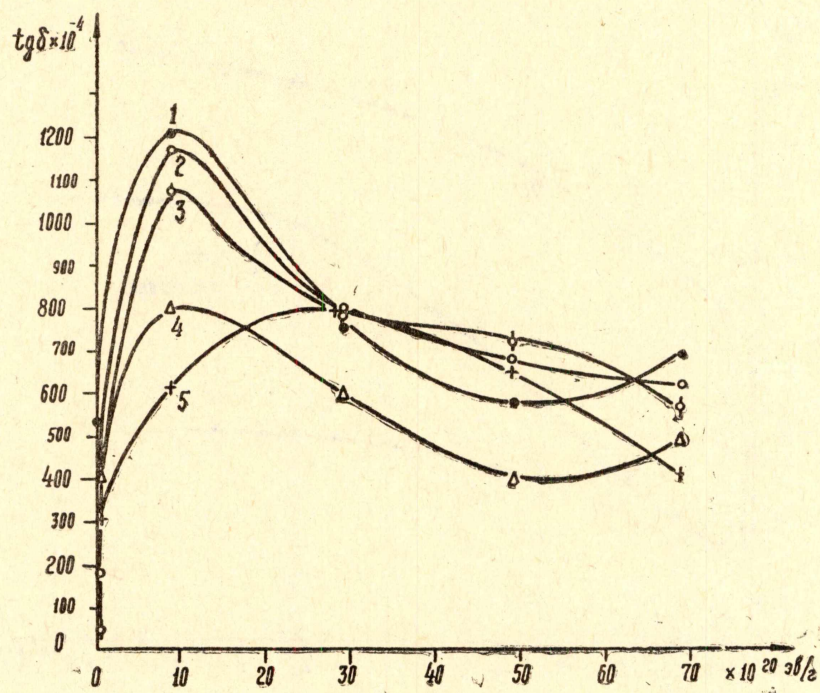


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от дозы для NH_4ClO_4 , облученного протонами. Мощность дозы — $9,8 \cdot 10^{20}$ эв/г мин.

Кривые получены при частотах: 1 — $f = 100$ гц; 2 — $f = 500$ гц; 3 — $f = 1000$ гц; 4 — $f = 50$ гц; 5 — $f = 5000$ гц

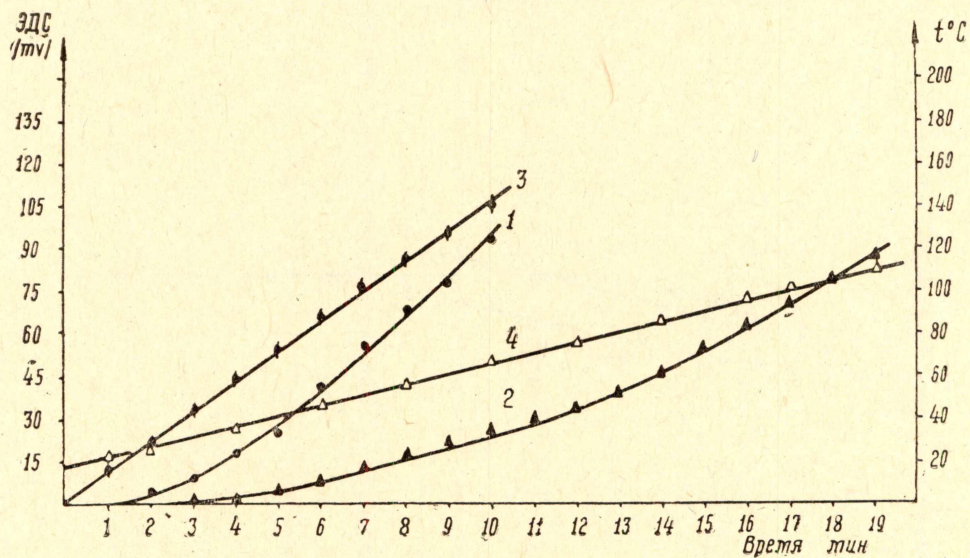


Рис. 6. Термоэлектродвижущая сила в NH_4ClO_4 , облученном γ -лучами Co^{60} (кривая 2, доза $0,25 \cdot 10^{20}$ эв/г), и в необлученном NH_4Cl (кривая 1). Скорости нагрева холодного электрода для необлученного и облученного NH_4ClO_4 равны 15 и 6 град/мин, (соответственно кривые 3 и 4)

сти NH_4ClO_4 . На возможных причинах такого различия мы остановимся ниже.

При облучении твердых соединений γ -лучами Co^{60} , рентгеновскими лучами и протонами с энергией 4,5 Мэв радиация вызывает в основном лишь возбуждение электронов, связанных с ионами — элементами кристаллической решетки, идущее вплоть до образования свободных электронов. При этом образуются различные дефекты структуры. Смещения атомов исходного вещества при действии указанных выше видов радиации относительно маловероятны. На этом основании можно предполагать, что зависимость электропроводности исследуемого объекта от дозы при облучении различными видами ионизирующей радиации должна иметь качественно подобный вид. Как видно из рис. 2, 3, 4, форма кривых $I_{\text{гс}}$ — доза для перхлората аммония, облученного протонами и γ -лучами Co^{60} , одинакова. При облучении твердых тел нейтральными частицами (нейтронами) происходит взаимодействие нейтронов с ядрами атома, так как нейтроны не взаимодействуют с электронами и на них не оказывают влияние кулоновские силы ядра. Поэтому можно ожидать более значительных количественных и качественных изменений электропроводности NH_4ClO_4 после облучения его нейтронами.

При действии излучения на исследуемый объект могут происходить в основном два вида процессов:

1 — генерация носителей тока в образце и как следствие этого — увеличение электропроводности;

2 — образование свободных электронов и дырок, локализация их на микродефектах или в пустых узлах решетки и уменьшение электропроводности при этом.

Знак эффекта изменения электропроводности после облучения и величина изменения определяются преобладанием одного процесса над другим. Заранее же предсказать, в какую сторону изменится величина электропроводности после облучения, не зная механизма электропроводности, не представляется возможным.

Падение проводимости в наших экспериментах в области малых поглощенных доз протонного и γ -излучения Co^{60} можно предположительно объяснить с учетом представлений Зейтца [14], предложенных для щелочных галогенидов, если принять, следуя Фримену и Циркинду [5], что проводимость в NH_4ClO_4 осуществляется, вероятнее, посредством катионных вакансий. Электропроводность, по Зейтцу, должна падать при облучении кристаллов за счет локализации дырок (в нашем случае — радикалов, имеющих эффективный положительный заряд), которыми могут быть образования ClO_2° , ClO_3° и др. на одиночных носителях — вакансиях положительного иона.

Наблюдаемая нами значительная поляризация — спадание тока со временем после приложения постоянного напряжения для образцов, облученных протонами и γ -лучами Co^{60} в области доз $0,25 \div 2 \cdot 10^{20}$ эв/г, дает основание для допущения об образовании комплексов, которые ориентируясь в поле, уменьшают первоначальное значение тока и могут представлять собой пару вакансия — дырка (радикал).

При увеличении температуры электропроводность в этом интервале доз должна значительно понижаться, что показано для NH_4ClO_4 , облученном γ -лучами Co^{60} , на рис. 3 и 4, вследствие увеличения вероятности взаимодействия дырок и вакансий [13].

С целью выяснения механизма проводимости необлученного NH_4ClO_4 Фримен и Циркинд [5] исследовали электропроводность перхлората аммония в атмосфере аргона и кислорода.

Значительное влияние кислорода и аргона на величину электропроводности NH_4ClO_4 в их опытах приводит к мысли, что образующиеся в процессе облучения NH_4ClO_4 продукты радиолиза, среди которых есть весьма эффективные окислители, также будут влиять на послерадиационное изменение электропроводности.

Данные по изменению электропроводности NH_4ClO_4 , облученного протонами и γ -лучами Co^{60} , мы сопоставили с результатами по анализу продуктов радиолиза перхлората аммония, полученными в нашей лаборатории [18].

При облучении NH_4ClO_4 γ -лучами Co^{60} выходы продуктов радиолиза Cl^- , ClO_3^- , ClO_2^- и других значительно превышают выходы этих же продуктов перхлората аммония, облученного протонами. При этом с увеличением мощности дозы выход ClO_3^- -иона падает, а проводимость перхлората, как показано на рис. 2, возрастает.

Учитывая вышесказанное, становится возможным связать возрастание проводимости NH_4ClO_4 также и с накоплением в облученном перхлорате аммония продукта разложения — хлората — и объяснить этим несколько большую электропроводность NH_4ClO_4 , облученного протонами, по сравнению с электропроводностью NH_4ClO_4 , облученного γ -лучами Co^{60} .

Последующее увеличение электропроводности, на наш взгляд, является следствием диссоциации пары катионная вакансия — дырка под действием излучения при увеличении поглощенной дозы. Значительное уменьшение поляризации в этой области подтверждает разрушение комплексов катионная вакансия — дырка. Дырки при этом мигрируют на поверхность кристалла или в сильно нарушенные области, где, взаимодействуя друг с другом, дают газообразный продукт реакции. Этот процесс должен сопровождаться накоплением газообразных продуктов в объеме вещества и интенсивным газовыделением в системе при прогреве образца, растрескиванием кристаллов и наличием излома на кривой электропроводности, как это имеет место для твердых растворов при выпадении одной из компонент в отдельную фазу [12] после облучения системы ионизирующей радиацией. В наших экспериментах для этих доз облучения наблюдалось значительное уменьшение механической прочности таблеток, а при температурах 120°C — разрушение их.

На рис. 1 представлены типичные кривые, построенные для NH_4ClO_4 , облученного в области доз $1,2 \div 9,8 \times 10^{20}$ эв/г. Различие энергий активации электропроводности, вычисленной из наклона кривых до перегиба, равной $0,85$ эв, и после перегиба $1,1$ эв, соответствует различной концентрации носителей тока [15].

Максимумы диэлектрических потерь (рис. 6), наблюдающиеся на разных частотах, совпадают с максимумом электропроводности для образцов, облученных дозой $9,8 \cdot 10^{20}$ эв/г. Потери в этом случае, вероятно, обусловлены потерями за счет проводимости. Падение проводимости после максимума при поглощенной дозе $\approx 15 \cdot 10^{20}$ эв/г можно, вероятно, отнести за счет разрушения кристаллов и радиолитического выделения газов.

На основании проведенных нами измерений термоэлектродвижущей силы, показавших отрицательный знак носителей тока (рис. 6), и отсутствия фототока в облученном и необлученном перхлорате аммония можно предположить, что NH_4ClO_4 дефектен, по Шоттки, с преимущественно подвижными катионными вакансиями. Однако для окончательного выяснения природы носителей тока в NH_4ClO_4 необходимо провести эксперименты, в частности, с препаратами, допированными двухвалентными катионами, и сопоставить полученные при этом данные

с имеющимися в литературе результатами по термическому разложению NH_4ClO_4 , допированного такими же донорно-акцепторными примесями. Кроме того, выяснение состава и концентрации газообразных продуктов, выделяющихся при прогреве образцов в области температур, соответствующих излому на кривой температурной зависимости электропроводности, помогло бы, на наш взгляд, приблизить нас к решению вопроса о природе носителей тока в перхлорате аммония.

Выводы

1. Показана высокая чувствительность электропроводности NH_4ClO_4 к действию различных видов ионизирующей радиации при дозах $0,065 \div 9,8 \cdot 10^{20}$ эв/г.
2. Установлена зависимость электропроводности от мощности дозы.
3. Показано, что знак носителей тока в перхлорате аммония отрицательный.
4. Дискутируется характер разупорядоченности в NH_4ClO_4 .

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Силантьев. Твердые ракетные топлива. Воен. изд-во Мин-ва обороны СССР, М., 1964.
2. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ, 8, 1, 1966.
3. F. S. Freeman, D. A. Anderson, I. J. Campise. J. Phys. Chem., 64, 11, 1727, 1960.
4. I. C. Petriclani, S. E. Wibelay, W. H. Bauer, T. W. Searrer. J. Phys. Chem., 64, 1309, 1960.
5. F. S. Freeman. Zirkind, Nature, 199, 4900, 1281, 1963.
6. Ю. А. Захаров, А. А. Кабанов. ЖФХ, 38, 2882, 1964.
7. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, В. К. Журавлев, В. В. Болдырев. Кинетика и катализ, 6, 415, 1965.
8. S. B. Mohanty. I. Sci Res. Banar. Lindn. Univ., 12, № 2, 1961—1962.
9. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, Г. Т. Шечков. ЖФХ, 41, 1691, 1967.
10. М. И. Игнатьева. Кандидатская диссертация, Томск, 1964.
11. Межвузовский сборник трудов. Вып. 2. Действие излучений на материалы, Новосибирск, 1963.
12. А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. ИЛ, М., 1962.
13. К. К. Аглинцев. Дозиметрия ионизирующих излучений, М., Гостехиздат, 1957.
14. F. Seitz. Rev. Wod. Phys., 26, 7, 1954.
15. R. W. Dreyfus, A. S. Nowick. Phys. Rev., 126, 1367, 1962.
16. S. K. Deb. Trans. Farad. Soc., 59, № 486, 1415, 1963.
17. Б. И. Ворожцов. ПТЭ, № 1, 116, 1959.
18. В. А. Невоструев, Г. Н. Баженова, Ю. А. Захаров. Труды конференции молодых ученых г. Томска, 1966, изд. ТГУ, 1970 (в печати).