

P18-2009-152

Л. И. Кравец, Н. А. Палистрант\*

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ

Направлено в «Журнал прикладной химии»

---

\*Институт прикладной физики Академии наук Молдавии, Кишинев

Кравец Л. И., Палистрант Н. А.  
Получение полимерных наноструктурных материалов

P18-2009-152

Разработана методика темплейтного синтеза полимерных наноструктурных материалов (нанопроволок, нанотрубок, наномембран с селективным слоем) на основе сополимера из стирола и бутилметакрилата. Подобные полимерные композиции могут быть использованы как матрица в нелинейной оптике при создании электронных и оптических наноустройств. В качестве шаблона были использованы трековые мембранные из полиэтилентерефталата с эффективным диаметром пор 0,15–0,55 мкм. Изучены закономерности образования данных материалов, и исследованы их структурные свойства. Для получения полимерных наноматериалов был использован метод пропитки. Показано, что варьирование параметров процесса осаждения сополимеров на поверхности трековых мембранных дает возможность получать большой ассортимент композитных наномембран с селективным слоем, а также нанопроволок и нанотрубок с широким спектром характеристик.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2009

Kravets L. I., Palistrant N. A.  
Preparation of Polymeric Nanostructural Materials

P18-2009-152

A procedure of template synthesis of nanostructural materials (nanowires, nanotubules as well as nanomembranes with a selective layer) on the basis of copolymer from styrene and butylmethacrylate has been developed. Similar polymeric compositions can be used as matrices in nonlinear optics to create electronic and optical nanodevices. As a template the poly(ethylene terephthalate) track membranes with an effective pore diameter of 0.15–0.55  $\mu\text{m}$  were used. The laws of formation of these materials and their structural properties were investigated. To produce the polymer nanomaterials, a method of impregnation was used. It is shown that varying the parameters of the process of deposition of copolymers on the track membranes surface provides a way for producing a big assortment of composite nanomembranes with a selective layer as well as nanowires and nanotubules with a wide spectrum of characteristics.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2009

## **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время существенно возрос интерес к проблеме получения наноструктурных материалов с использованием в качестве шаблонов пористых материалов [1, 2]. Суть метода состоит в заполнении пор шаблона желаемым материалом различными физико-химическими методами. В качестве шаблонов чаще всего применяют алюминиевые мембранны, получаемые анодированием алюминиевой фольги в кислых средах [3], или трековые мембранны (ТМ), которые получают облучением ускоренными на циклотроне тяжелыми ионами полимерных пленок с последующим химическим травлением области латентных треков, образовавшихся при облучении [4, 5]. Оба типа мембран имеют цилиндрические поры с узким распределением по диаметру, что предоставляет возможность для синтеза нанопроволок и нанотрубок из различных по своей природе материалов: металлов [6, 7], углерода [8, 9], полупроводников [10, 11], полимеров [12, 13] и пр. Данные исследования имеют большое практическое и научное значение, так как позволяют получать широкий диапазон наноматериалов, которые находят применение во многих областях современной науки и технологий —nanoэлектронике, хемотронике, фотонике, биотехнологии и пр. Для выделения нанопроволок и нанотрубок пористую матрицу растворяют в подходящем растворителе, после чего их собирают на подложке после фильтрации. В том случае, если синтезированные нанотрубки оставляют в порах, получают так называемые «ion-gated» мембранны, свойства которых можно контролировать под воздействием внешних факторов (рН, электрического тока, ионной силы раствора и др.) [14, 15].

Для получения наноструктурных материалов с использованием в качестве шаблонов пористых мембранны чаще всего применяют метод электролитического осаждения. Он обычно используется для синтеза нанопроволок и нанотрубок из металлов. Другой способ заключается в химической или электрохимической полимеризации органических мономеров. Данный метод является более перспективным, поскольку позволяет использовать достаточно широкий круг органических мономеров для получения наноматериалов, которые зачастую обладают уникальными свойствами. Наряду с традиционными методами получения наноматериалов шаблонным методом в последнее время все чаще используется метод полимеризации паров мономеров в плазме [16, 17].

Использование плазмы для получения наноматериалов позволяет сократить время проведения процесса синтеза наноматериалов и использовать для синтеза более широкий круг органических соединений, для которых полимеризация обычными способами исключена.

В работах [18, 19] нами была разработана методика получения полимерных наноструктурных материалов с применением в качестве шаблона трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с диаметром пор от 1,0 до 3,0 мкм. Цель настоящей работы состояла в разработке методов создания полимерных наноструктурных материалов с применением в качестве шаблона ПЭТФ ТМ с диаметром пор менее 1,0 мкм, в изучении закономерностей образования данных материалов, а также в исследовании их структуры и свойств.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали трековые мембранны с эффективным диаметром пор 0,15, 0,30 и 0,55 мкм (плотность пор  $3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ ), которые производили облучением ПЭТФ-пленок толщиной 12,0 мкм («Hostaphan RE5», «Kalle») ускоренными на циклотроне У-400 ионами криптона с энергией  $\sim 3 \text{ МэВ/нуклон}$  и последующей физико-химической обработкой по стандартной методике [5]. Для формирования наноструктурных материалов использовали растворы сополимера из стирола и бутилметакрилата, который предварительно получали путем радикальной сополимеризации мономеров в соотношении 60 : 40 мол. %. В качестве растворителя применяли толуол. Концентрацию раствора варировали от 0,3 до 10 %. Растворы сополимера на поверхность мембран наносили методом пропитки с помощью установки менискового типа, используя технику, подробно описанную в работе [18]. После этого образцы подвергали высушиванию в обеспыленной камере.

Характеристики исходных мембран и мембранны с осажденным слоем сополимера определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик. Количество сополимера, осажденного в порах и на поверхности мембран, определяли гравиметрически по привесу массы образца. Изменение толщины мембран регистрировали с помощью электронного измерителя толщины «Tesa Unit» (Австрия); точность измерений составляла  $\pm 0,1 \text{ мкм}$ . Газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при перепаде давления  $10^4 \text{ Па}$ . Расход газа определяли с помощью поплавкового расходомера. На основании полученных значений, используя формулу Хагена–Пузейля [20], рассчитывали эффективный диаметр пор (погрешность 3 %). Изменение поверхностных свойств мембран производили путем измерения краевого угла смачивания, который определяли методом «сидящей» капли с помощью горизонтального микроскопа, снабженного гониоме-

тром, по методике [11]. Для измерений использовали воду (бидистиллят); точность измерений составляла  $\pm 1^\circ$ . Исследование микроструктуры образцов, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 (JEOL) с разрешением 10 нм. Перед просмотром на образцы напыляли в вакууме тонкий слой золота.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование процесса формирования наноматериалов методом пропитки с использованием трековых мембран в качестве шаблона показало, что для всех мембран исследуемого типа с увеличением концентрации сopolимера в растворителе наблюдается постепенный прирост массы образцов. При этом происходит увеличение толщины мембран и уменьшение их эффективного диаметра пор. Это означает, что осаждение сopolимера происходит как на поверхности мембран, так и на стенках их пор. Рассмотрение кинетики изменения массы мембран, их толщины и эффективного диаметра пор в зависимости от увеличения концентрации сopolимера в растворителе (рис. 1) показывает, что для всех типов мембран относительный прирост массы образцов при выборе идентичной концентрации раствора имеет практически одинаковую величину (рис. 1, *a*). В то же время изменение толщины мембран и их эффективного диаметра пор имеет различие. Так, с уменьшением диаметра пор исходной мембранны изменение толщины (рис. 1, *b*) и эффективного диаметра пор (рис. 1, *c*) при нанесении растворов равной концентрации более существенно. Данный факт может быть объяснен тем, что нанесение раствора даже с незначительной концентрацией на поверхность мембранны с малым диаметром пор вызывает быстрое закупоривание пор, после чего осаждение сopolимера происходит на поверхности мембранны.

При использовании в качестве шаблона трековых мембран с более крупными порами (от 1,0 до 3,0 мкм) мы наблюдали, что осаждение сopolимера в порах превалирует над его образованием на поверхности [18, 19]. Проведение расчетов по определению количества массы полимера, осажденного на поверхности и в порах исследуемых мембран, показывает следующее. Если площадь всех пор на образце мембранны в 1 см<sup>2</sup> выразить формулой

$$S_p = \frac{\pi d_p^2 n}{4}, \quad (1)$$

где  $d_p$  — диаметр одной поры,  $n$  — плотность пор (число пор на площади образца равной 1 см<sup>2</sup>), то поверхностная площадь матрицы мембранны на образце 1 см<sup>2</sup> выразится формулой

$$S_m = 1 - S_p. \quad (2)$$

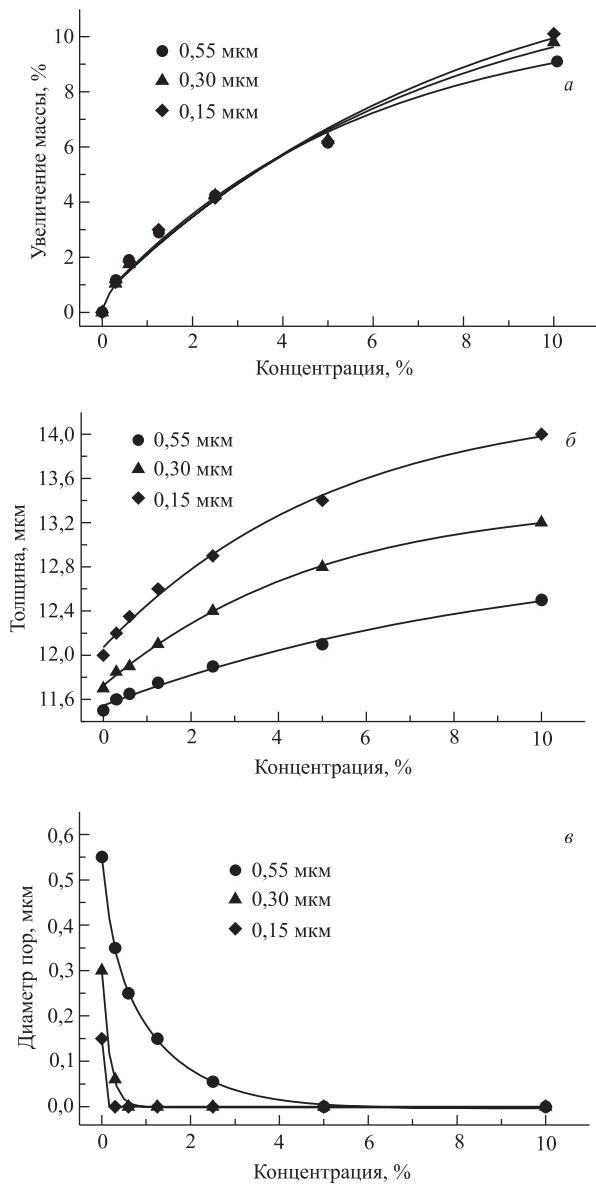


Рис. 1. Относительное увеличение массы (а), изменение толщины (б) и эффективного диаметра пор (в) ПЭТФ трековых мембранны при нанесении растворов сополимера различной концентрации

Тогда объем сополимера на поверхности мембранны будет равен

$$V_m = S_m \Delta L, \quad (3)$$

где  $\Delta L$  — толщина слоя сополимера. Масса этого слоя будет равна

$$m_s = \rho V_s, \quad (4)$$

где  $\rho$  — плотность сополимера. Т. е. масса слоя сополимера на поверхности мембранны равна

$$m_s = (1 - S_p) \Delta L \rho = \left(1 - \frac{\pi d_p^2 n}{4}\right) \Delta L \rho = \frac{(4 - \pi d_p^2 n) \Delta L \rho}{4}. \quad (5)$$

Масса же сополимера, осажденного в порах, равна

$$m_p = \rho V_p = \rho \left( \frac{\pi d_o^2 L_o n}{4} - \frac{\pi d_p^2 L_o n}{4} \right) = \frac{\rho \pi L_o n}{4} (d_o^2 - d_p^2), \quad (6)$$

где  $d_o$  — диаметр пор исходной мембранны,  $L_o$  — толщина исходной мембранны. Отношение массы сополимера, осажденного в порах, к массе сополимера, осажденного на поверхности мембранны, выразится следующей формулой:

$$\frac{m_p}{m_s} = \frac{\rho \pi L_o n (d_o^2 - d_p^2)}{(4 - \pi d_p^2 n) \Delta L \rho} = \frac{\pi L_o n (d_o^2 - d_p^2)}{(4 - \pi d_p^2 n) \Delta L}. \quad (7)$$

Данные по расчету отношений  $m_p/m_s$  и  $m_s/m_p$  согласно окончательной формуле (7) для исследованных типов мембран представлены на рис. 2. Следует заметить, что расчеты проведены в предположении, что во всех экспериментах осажденный в порах сополимер равномерно распределен по стенкам пор.

Из представленных данных следует, что для мембранны с диаметром пор 0,55 мкм осаждение сополимера в порах превалирует над его образованием на поверхности мембранны. Причем отношение  $m_p/m_s$  при увеличении концентрации сополимера в растворителе плавно уменьшается (рис. 2, а), и при концентрации, равной 10 %, осаждение сополимера на поверхности мембранны становится преобладающим над образованием его в порах ( $m_p/m_s < 1$ ). Для мембранны с диаметром пор 0,30 мкм осаждение сополимера на поверхности мембранны в основном преобладает над образованием его в порах. Лишь при выборе незначительной концентрации раствора (в диапазоне от 0,3 до 0,6 %) осаждение сополимера в порах превалирует над его образованием на поверхности. Для мембранны же с диаметром пор 0,15 мкм во всем исследованном

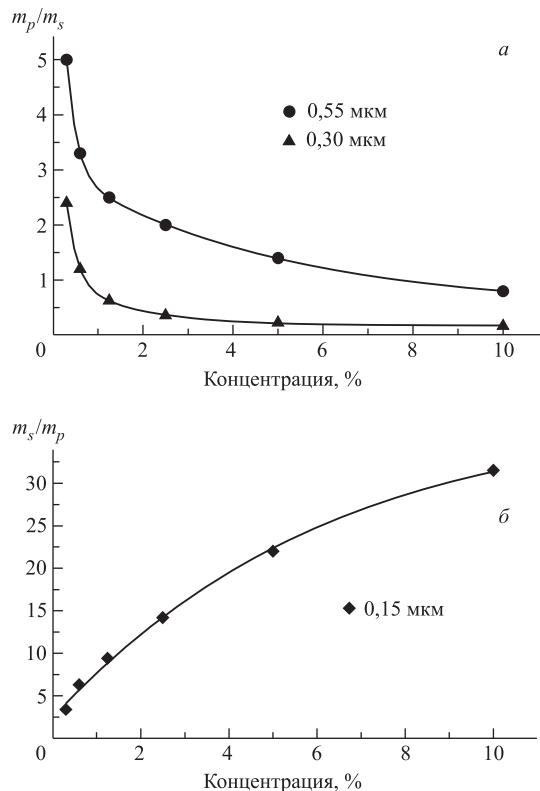


Рис. 2. Изменение отношения  $m_p/m_s$  для мембран с диаметром пор 0,55 и 0,30 мкм (а) и отношения  $m_s/m_p$  для мембранны с диаметром пор 0,15 мкм (б) при повышении концентрации сополимера в растворителе

диапазоне концентраций раствора наблюдается преобладание осаждения сополимера на поверхности над образованием его в порах, причем при увеличении концентрации сополимера в растворителе происходит плавное повышение отношения  $m_s/m_p$  (рис. 2, б). Исследование процесса формирования наноматериалов при использовании в качестве шаблона трековых мембран с диаметром пор менее 1,0 мкм, таким образом, показывает некоторые его отличия от процесса формирования наноматериалов при использовании в качестве шаблона трековых мембран с более крупным диаметром пор.

Более детальное исследование процесса формирования наноматериалов с использованием в качестве шаблона трековых мембран с диаметром пор 0,30 и 0,55 мкм показывает, что при нанесении раствора сополимера с незначительной концентрацией (от 0,3 до 0,6 %) их диаметр пор на поверхности,

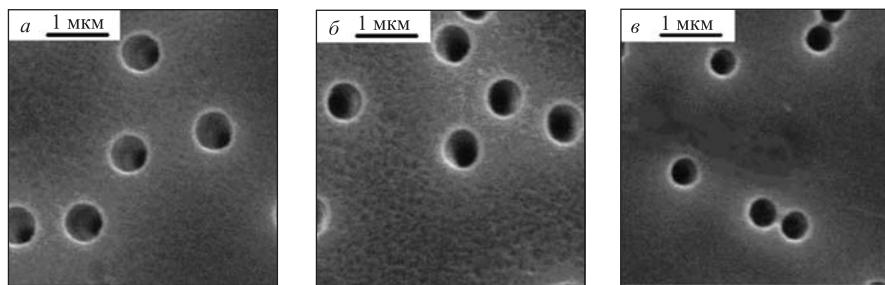


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0,55 мкм (а) и после нанесения сополимера с концентрацией 0,6 (б) и 5 % (в)

определяемый с помощью электронной микроскопии, практически не отличается от диаметра пор на поверхности исходной мембранны (рис. 3, б). Кроме того, исследование сколов с образцов данных мембран указывает на то, что осаждение сополимера по поверхности пор происходит равномерно. Т. е. в случае использования незначительных концентраций сополимера в растворе происходит формирование симметричных («nanotubule») мембран: образующиеся композитные мембранны имеют цилиндрические поры, сечение которых не изменяется вдоль всего канала. Номинальный диаметр пор данных мембран в этом случае определяется величиной диаметра их пор на поверхности. Следует отметить, что при использовании в качестве шаблона ПЭТФ ТМ с более крупными порами мы также наблюдали образование «nanotubule» мембран. Так, для ПЭТФ ТМ с диаметром пор 1,0 мкм образование «nanotubule» мембран происходило при использовании концентрации раствора в диапазоне от 0,5 до 1,0 %, а для ПЭТФ ТМ с диаметром пор 3,0 мкм — в диапазоне от 2,0 до 5,0 % [18, 19]. Это означает, что выбор концентрации сополимера в растворителе при формировании мембран подобного типа существенно зависит от диаметра пор исходной мембранны.

Исследование поверхностных свойств «nanotubule» мембран показывает, что осаждение сополимера на мембранный поверхности из смеси мономеров, выбранных для исследований, приводит к ее гидрофобизации — краевой угол смачивания ( $\Theta$ ) повышается. Так, если для исходных ПЭТФ трековых мембран  $\Theta = 65^\circ$ , то для всех модифицированных мембран значения  $\Theta$ , независимо от концентрации сополимера в растворителе, составляют  $80^\circ$ . Однаковое значение  $\Theta$  для всех модифицированных мембран позволяет заключить, что осаждаемый сополимер даже при низких концентрациях в растворителе полностью покрывает поверхность мембран. Конкретное значение величины краевого угла смачивания в данном случае определяется свойствами сополимера. Растворение матрицы исходной мембранны в водном растворе щелочи с

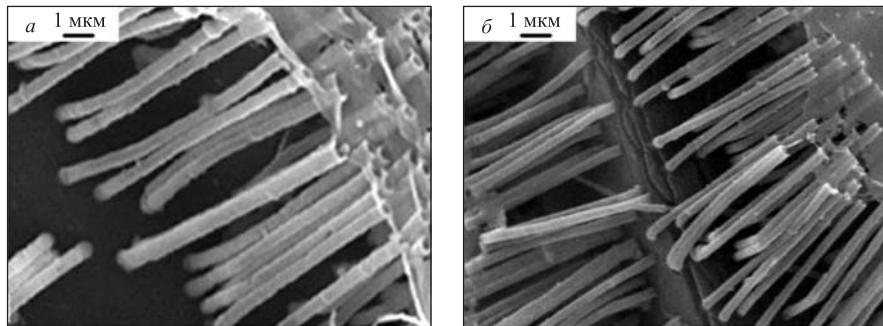


Рис. 4. Электронные микрофотографии нанотрубочек, полученных с применением в качестве шаблона ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0,55 (а) и 0,30 мкм (б) при использовании раствора сополимера с концентрацией 0,6 %

концентрацией 20 % в случае образования мембран подобного типа приводит к образованиюnanoструктурных объектов — нанотрубочек (рис. 4).

При увеличении концентрации сополимера в растворителе происходит существенное уменьшение эффективного диаметра. При этом диаметр пор на поверхности мембран в ряде случаев уменьшается незначительно (рис. 3, в). Это означает, что поры таких мембран закупориваются на некоторой глубине от поверхности. Электронно-микроскопические исследования сколов с мембран подтверждают данный вывод. Как видно из микрофотографий, представленных на рис. 5, в порах мембран после завершения процесса синтеза на-

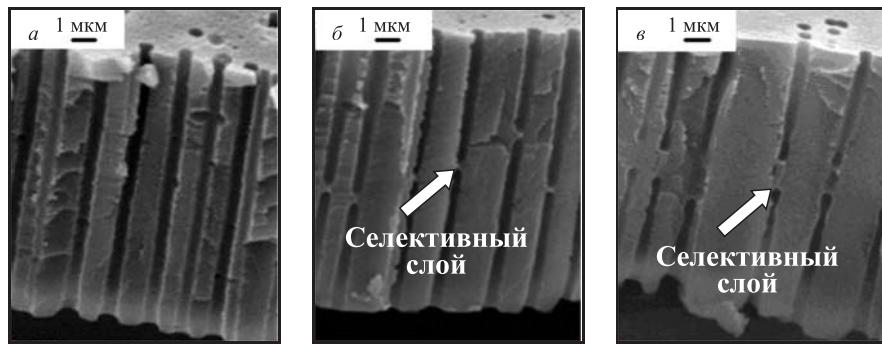


Рис. 5. Электронные микрофотографии сколов исходной ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0,55 мкм (а) и композитных мембран с различной толщиной селективного слоя при использовании раствора сополимера с концентрацией 1,25 (б) и 2,5 % (в)

номатериалов происходит формирование слоя сополимера. Т. е. в этом случае образуются наномембранные с селективным слоем. Концентрация сополимера в растворителе, как показывают проведенные исследования, существенно влияет на толщину данного слоя. При увеличении концентрации толщина селективного слоя возрастает (рис. 5). Структура мембран подобного типа изменяется: поры приобретают асимметричную форму. Номинальный диаметр пор таких мембран определяется величиной диаметра пор селективного слоя.

При выборе более значительной концентрации сополимера в растворителе наблюдается полное закупоривание пор. Так, при нанесении раствора с концентрацией сополимера более 5 % на поверхность ТМ с диаметром пор 0,55 мкм ее эффективный диаметр пор уменьшается до нуля (рис. 1, в). Исследование скола с данной мембраны показывает, однако, что и в этом случае происходит образование наномембранных с селективным слоем, т. е. полное закупоривание пор происходит лишь в части каналов пор.

При дальнейшем увеличении концентрации сополимера в растворителе полное закупоривание пор происходит по всей длине каналов пор. Так, при нанесении 10 %-го раствора сополимера на поверхность трековых мембран с диаметром пор 0,30 и 0,55 мкм, как показывают электронно-микроскопические исследования, область пор полностью заполняется сополимером. Растворение матрицы мембранны в водном растворе щелочи с концентрацией 20 % в этом случае приводит к образованиюnanoструктурных объектов — нанопроволочек (рис. 6, а). Интересно отметить, что полученные нанообъекты достаточно пластичны и скорее напоминают нановолокна. При нанесении дополнительного слоя полимерных композиций на поверхность мембранны после заполнения пор нанопроволочки прочно закрепляются на подложке. Последу-

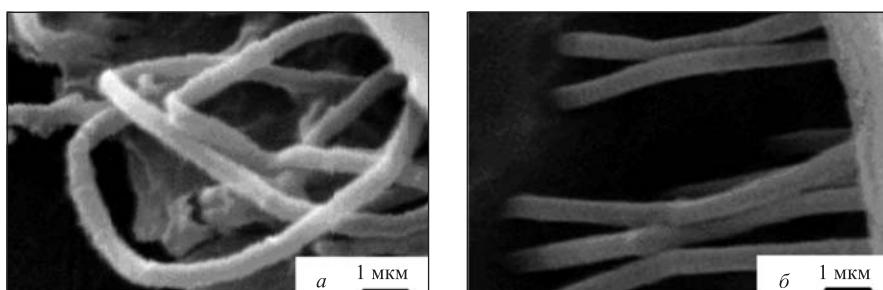


Рис. 6. Электронные микрофотографии нанопроволочек, полученных с применением в качестве шаблона трековых мембран с диаметром пор 0,55 мкм при использовании раствора сополимера с концентрацией 10 % (а); после нанесения дополнительного слоя сополимера на поверхность мембранны (б)

ющее растворение матрицы мембранны приводит к образованию наноструктур, напоминающих щетинки у щетки (рис. 6, б).

Детальное исследование процесса формирования наноматериалов с применением в качестве шаблона ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0,15 мкм показало, что даже при использовании раствора сополимера с концентрацией 0,3 % формирования «nanotubule» мембран не происходит. В этом случае образуются наномембранны с селективным слоем, который располагается в порах. При нанесении раствора с концентрацией сополимера 0,6 % селективный слой имеет прерывистый характер. При использовании же раствора с концентрацией более 0,6 % формирование селективного слоя происходит на поверхности трековой мембранны. Эффективный диаметр пор таких мембран при этом существенно уменьшается. При дальнейшем увеличении концентрации сополимера в растворителе с целью полного закупоривания порами применена методика продавливания раствора под давлением. Так, при нанесении раствора с концентраций сополимера 10 % на поверхность трековых мембран с диаметром пор 0,15 мкм под давлением, как показывают электронно-микроскопические исследования, область пор полностью заполняется сополимером. Растворение матрицы мембранны в водном растворе щеточки с концентрацией 20 % в этом случае приводит к образованию наноструктурных объектов — нанопроволочек, которые также обладают пластичными свойствами и напоминают нановолокна.

В настоящей работе мы рассмотрели лишь способ формирования нанопроволочек, нанотрубочек и композитных наномембранны на основе полимерных композиций, которые могут служить в качестве матрицы для получения наноструктур с нелинейно-оптическими свойствами. Для придания нелинейных свойств данным наноматериалам в их состав необходимо вводить органические соединения, содержащие функциональные группы с большой поляризумостью. Подобные соединения могут быть введены в виде мономеров на стадии получения сополимеров, используемых для синтеза наноматериалов, или добавлением в растворитель на стадии приготовления растворов полимерных композиций. Данные работы будут предприняты нами в дальнейших, более подробных исследованиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование процесса нанесения методом полива растворов сополимера, выбранного для исследований, с применением в качестве шаблона трековых мембранны из полиэтилентерефталата с диаметром пор менее 1,0 мкм, изготовленных согласно стандартной методике, таким образом, показывает, что в зависимости от концентрации сополимера в растворе возможно формирование как нанопроволочек, нанотрубочек, так и композитных наномембранны. Для

получения нанопроволочек и нанотрубочек область пор исходных мембран заполняли сополимером, после чего матрицу мембран растворяли, а синтезированные нанообъекты собирали на подложке после фильтрации. При этом в первом случае область пор полностью заполняли сополимером, а во втором случае сополимер осаждали только на стенках пор. С целью получения композитных наномембран полимерные композиции оставляли внутри пор. Варьирование параметров процесса осаждения сополимера на поверхности мембран, а также изменение их диаметра пор дают возможность получать большой ассортиментnanoструктурных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-90878) и Академии наук Молдавии (грант № 07R). Авторы благодарят О.Л. Ореловича и Н.Е. Лизунова за помощь в проведении работ на электронном микроскопе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Hulteen J., Martin C.R.* // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7, No. 6. P. 1075.
2. *Liu T., Burger Ch., Chu B.* // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28, No. 1. P. 5.
3. *Despic A., Parkhutic V.P.* // *Modern Aspect of Electrochemistry* / Ed. by Bockris J.O., White R.E., Conway B.E. N.Y.: Plenum Press, 1989. V. 20. P. 401.
4. *Ballew H. W.* *Basics of Filtration and Separation.* Nucleopore Co., Pleasanton, CA. 1978.
5. *Флеров Г.Н.* // *Вестник АН СССР.* 1984. № 4. С. 35.
6. *Schwanbeck H., Schmidt U.* // *Electrochem. Acta.* 2000. V. 45, No. 27. P. 4389.
7. *Wirtz M., Martin C.R.* // *Adv. Mater.* 2003. V. 15, No. 5. P. 455.
8. *Che G., Miller S.A., Fisher E.R., Martin C.R.* // *Anal. Chem.* 1999. V. 71, No. 15. P. 3187.
9. *Abatemarco T., Stickel J., Belfort J., Frank B.P., Ajayan P.M., Belfort G.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103, No. 18. P. 3534.
10. *Lakshmi B.B., Dorhout P.K., Martin C.R.* // *Chem. Mater.* 1997. V. 9, No. 3. P. 857.
11. *Enculescu I., Sima M., Ghiordeanescu V., Secu M.* // *Chalogenide Letters.* 2005. V. 2, No. 2. P. 9.
12. *Ferain E., Legras R.* // *Nucl. Instr. Meth. B.* 2003. V. 208. P. 115.
13. *Dauginet-De Pra L., Demoustier-Champagne S.* // *Thin Solid Films.* 2005. V. 479, No. 1–2. P. 321.

14. *Lee S. B., Martin C. R.* // Anal. Chem. 2001. V. 73, No. 4. P. 768.
15. *Martin C. R., Nishizawa M., Jirage M. K., Lee S. B.* // Adv. Mater. 2001. V. 13, No. 18. P. 1351.
16. *Kravets L., Dmitriev S., Gilman A., Drachev A., Dinescu G.* // J. Memb. Sci. 2005. V. 263, No. 1–2. P. 127.
17. *Кравец Л. И., Сатулгу Б., Динеску Г., Гильман А. Б., Лизунов Н. Е.* // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42, № 5. С. 438.
18. *Kravets L., Palistrant N., Bivol V., Robu S., Barba N., Orelovitch O.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2007. V. 264, No. 2. P. 311.
19. *Кравец Л. И., Палистрант Н. А., Бивол В. В., Робу С. В., Барба Н. А., Орелович О. Л.* // Нанотехника. 2008. № 1. С. 43.
20. *Мулдер М.* Введение в мембранные технологии / Пер. с англ. под ред. Ямпольского Ю. П., Дубяги В. П. М.: Мир, 1999. 513 с.

Получено 20 октября 2009 г.

Редактор *A. И. Петровская*

Подписано в печать 28.12.2009.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 0,94. Уч.-изд. л. 1,09. Тираж 260 экз. Заказ № 56850.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)  
[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)