

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского**

**Национальный исследовательский университет**

**Учебно-научный и инновационный комплекс  
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"**

Маркин А.В.

# **ТЕРМОДИНАМИКА ФУЛЛЕРЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР**

Электронное учебное пособие

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия

Учебные дисциплины: «Физическая химия», «Термодинамика наноструктур», «Избранные главы термодинамики»

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 «Химия», специальности 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники»

Нижний Новгород  
2010

ТЕРМОДИНАМИКА ФУЛЛЕРЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР. Маркин А.В. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 57 с.

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия.

В настоящем учебном пособии представлен обзор термодинамических свойств фуллерита  $C_{60}$  и полимерных наноструктур, образующихся при его термобарической обработке. Полимерные наноструктуры с сохранением молекулярного каркаса  $C_{60}$  и аморфные разупорядоченные наноструктуры, сформированные из осколков  $C_{60}$ , представляют собой перспективные сверхтвердые материалы. Описаны характеристики изученных к настоящему времени образцов и методов исследования их стандартных термодинамических свойств.

Электронное учебное пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники», изучающих курсы «Физическая химия», «Термодинамика наноструктур», «Избранные главы термодинамики».

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Термодинамические свойства фуллерита $C_{60}$ .....	6
Термодинамика метастабильных фаз фуллерена $C_{60}$ .....	14
Диаграмма физических состояний фуллерита $C_{60}$ .....	14
Основные характеристики изученных образцов и калориметрических методов, использованных для их изучения	19
Кристаллические полимерные состояния углеродной системы на основе фуллерена $C_{60}$ , полученные его обработкой давлениями гигапаскального диапазона при различных температурах .....	25
Сравнительный анализ термодинамических свойств различных кристаллических полимерных (димерных) фаз фуллерена $C_{60}$ .....	44
Литература.....	51

## ВВЕДЕНИЕ

Открытие фуллеренов – молекулярных форм углерода, признано одним из наиболее важных и волнующих научных событий XX столетия [1, 2]. Бурное развитие физики и химии фуллеренов и последовавший лавинообразный рост числа посвященных им публикаций стали возможным только после разработки Кречмером, Лэмом и др. [3] эффективной технологии их синтеза, методик разделения и очистки [4, 5]. К настоящему времени различным аспектам изучения фуллеренов, главным образом  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , их функциональных производных и наноструктурных фаз посвящено более 40000 публикаций, в частности, описано ~ 3000 производных фуллерена [6, 7]. Укажем, например, на некоторые обзорные работы [8–23]. Значение фуллеренов не ограничивается только их собственным вкладом в науку. Открытие фуллеренов инициировало самоидентификацию перспективного направления – наноструктуры и нанотехнологии [24–26]. Так уже сейчас отработано немало технологий получения фуллеренов, функциональных производных и материалов на их основе в полупромышленных масштабах.

Среди большого количества уникальных свойств фуллерена  $C_{60}$  выделяют его необычайно высокую устойчивость к механическим и химическим воздействиям. С 1991 г. и по сей день проводятся активные исследования превращений под высоким давлением фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  – молекулярных кристаллов фуллерена; за этот период опубликовано более 500 научных работ, например [27-33]. Сейчас вполне очевидно, что на базе молекулярных форм углерода – фуллеренов возможно конструирование новых типов углеродных материалов, обладающих потенциально ценными свойствами. Эффективным инструментом для такого конструирования оказалось давление. Установлено, что в условиях термобарической обработки фуллерита  $C_{60}$  образуются многочисленные углеродные кристаллические полимолекулярные и аморфные атомные фазы [31], термодинамически метастабильные, но кинетически устойчивые при обычных условиях. Отметим, что перечисленные фазы высокого давления обладают широким спектром совершенно уникальных свойств: сверхтвердостью [32-35], сверхпроводимостью [36-39], рекордной трещиностойкостью [32], ферромагнетизмом [40-44], пластичностью и многими другими [17, 34]. Часть из этих фаз уже нашла практическое применение, например, ультратвердый фуллерит (*удостоен медали Всемирной выставки изобретений "Эврика-96" в Брюсселе*) используется в сканирующем микропрофилометре [34].

Изучение термодинамических свойств, а также получение качественных и аналитических закономерностей их изменений от физических условий, структуры и состава фуллеренов и их функциональных производных несомненно представляет собой весьма актуальную задачу. Термодинамические аспекты в построении разного рода фазовых и физических диаграмм состояния фуллеритов  $C_{60}$  в полной мере осознаны, а стандартные термодинамические данные но-

вых перспективных фуллереновых материалов необходимы для решения разного рода теплофизических и технологических задач.

К настоящему времени исследования фуллеренов, конденсированных фаз – фуллеритов, кристаллических и аморфных полимерных структур на основе  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , различных типов фуллеренсодержащих полимеров и функциональных производных фуллеренов проводятся во всех важнейших научных центрах мира. В 1993 г. был основан и по сей день выпускается специализированный научный журнал "Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures", в число издателей которого вошли будущие нобелевские лауреаты. Во многих журналах, например, "Carbon" и "Физика твердого тела" создан раздел "Фуллерены и атомные кластеры". В 1994 г. в Германии вышла широко цитируемая монография Хирша [9] по химии фуллеренов (в 1995 г. переиздана в США). Ежегодно на Международных научных конференциях и симпозиумах фуллереновой тематике отводятся специальные секции. Отметим, что только в РФ, начиная с 1993 г. и по настоящее время, раз в два года проводится Международная конференция "Фуллерены и атомные кластеры" (IWFAC).

Отдельно хотелось бы отметить, что уже сейчас отработано немало технологий, позволяющих получать фуллерены и отдельные представители важнейших классов их функциональных производных в макроскопических количествах. Среди крупнейших фирм по производству фуллереновых материалов следует выделить Term USA, Mitsubishi Chemical Corporation, Mitsubishi Corporation, Nanotech Partners и Frontier Carbon Corporation (FCC). Только FCC ежегодно в коммерческих целях синтезирует более 100 производных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

В Российской Федерации соответствующие исследования проводятся в рамках Российской государственной научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред" по направлению "Фуллерены и атомные кластеры". Работы по фуллеренам, их функциональным производным и наноструктурам на их основе активно поддерживаются Министерством образования науки РФ, Российской академией наук.

Физико-химические, в частности, термодинамические свойства фуллеренов, их производных и нанокompозитных полимерных материалов активно изучаются в Московском и Нижегородском государственных университетах, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (С.-Петербург), Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (Н. Новгород), Центре молекулярной термодинамики в Осаке (Япония), Лаборатории термического анализа полимеров университета в Ноксвилле (США), Центре нанонауки и нанотехнологий университета Суссекс (Великобритания), Институте Макс-Планка и Магдебургском университете (Германия), в Сорбонне (Франция), в Университете Умеа (Швеция) и некоторых других научных центрах.

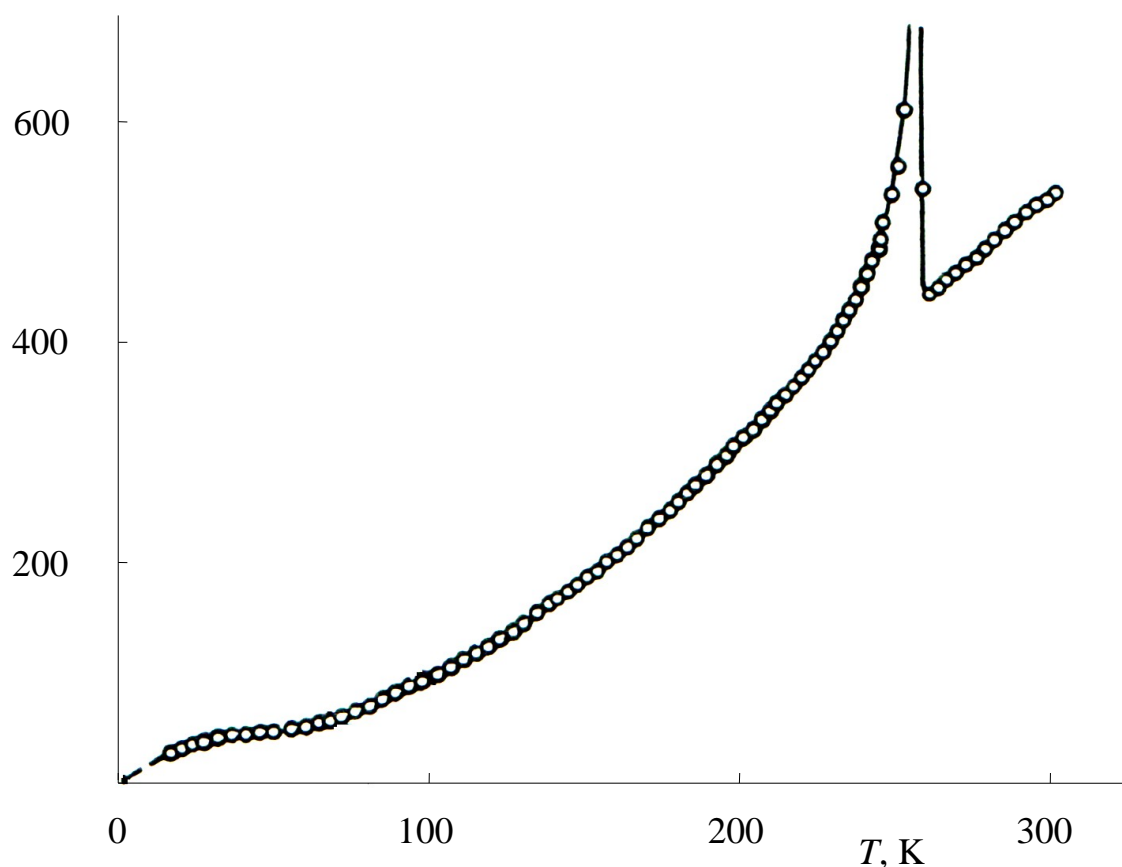
## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТА C<sub>60</sub>

Основные сведения об измерениях температурных зависимостей теплоемкости  $C_p^o$  фуллерита C<sub>60</sub> опубликованы к настоящему времени в 16 работах. Температурные интервалы измерений  $C_p^o$  C<sub>60</sub> находятся в области от 1.4 К [45] до 560 К [46]. Непосредственные калориметрические измерения  $C_p^o$  проведены для фуллерита C<sub>60</sub> в 14 работах. Заметим, что объективно наиболее точные данные о  $C_p^o$  получают при измерениях в адиабатических вакуумных калориметрах (АВК) (современная погрешность измерений обычно не превышает  $\pm 0.2$ – $0.3\%$ ); результаты с существенно большими погрешностями, обычно от  $\pm 1$  до  $\pm 2.5\%$  и более, получают при измерениях в ДСК. Исключительно важное значение имеет чистота исследуемых образцов.

Остановимся на некоторых результатах интерпретации полученной зависимости теплоемкости от температуры. Матсуо и Суга [47], изучившие теплоемкость фуллерита C<sub>60</sub> в области 13–300 К (рис. 1), выявили превращение при температуре  $257.6 \pm 0.3$  К, которое они квалифицировали как фазовый переход первого рода. Они объяснили его появление превращением одной кристаллической модификации, обозначенной ими как кП, в другую, обозначенную кІ. Еще один переход наблюдали в температурном интервале 80–89 К, который отнесли к переходам типа "порядок  $\rightleftharpoons$  беспорядок", к так называемым переходам G–типа ("стеклоподобным"). Они объяснили его появление остаточным ориентационным беспорядком, связанным с "замораживанием" при охлаждении движений молекул C<sub>60</sub> в кристаллической решетке фуллерита [48] и обусловившим его термодинамическую метастабильность. Изучив калориметрически по тепловыделению (температурному дрейфу калориметра с веществом) температурную зависимость времени релаксации фуллерена из термодинамически метастабильного в стабильное состояние, авторы [47] вычислили кинетические параметры процесса кП'  $\rightleftharpoons$  кП, описывающегося уравнением Аррениуса, энергию активации  $E = 22.2$  кДж/моль.

Бирман и сотрудники [45] выполнили измерения температурной зависимости теплоемкости фуллерена C<sub>60</sub> в интервале температуры 1.4–20 К с целью выявления характера зависимости  $C_p^o$  от  $T$  в этой области температуры. Полученные экспериментальные результаты  $C_p^o$  от  $T$  хорошо описывались уравнением, включающим слагаемые функций теплоемкости Дебая, Эйнштейна и некоторую постоянную. С параметрами  $\theta_D = 74$  К,  $n_{E1} = 0.60$ ,  $\theta_{E1} = 28$  К,  $n_{E2} = 0.57$ ,  $\theta_{E2} = 48$  К и  $\gamma = 47$  мДж/(К<sup>2</sup>·моль) уравнение воспроизводит экспериментальные значения теплоемкости, как отмечают авторы [45], с хорошей точностью, однако численных значений теплоемкости не приводят. В изученном интервале температуры удельная теплоемкость фуллерита C<sub>60</sub> примерно на порядок выше удельной теплоемкости графита. Один из самых важных выводов, которые, вероятно, можно сделать из результатов этого исследования, состоит в том, что

$C_p^o$ , Дж/(К·моль)



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости фуллерита  $C_{60}$  [47]

по данным авторов [45] в области температуры 1.4–20 К  $C_p^o$  кристаллического фуллерита  $C_{60}$  не подчиняется закону  $T^3$ –Дебая. Выяснение причин этой особенности поведения  $C_p^o$  фуллерита  $C_{60}$  является безусловно важной задачей для теории теплоемкости.

Авторы [49] выполнили исследования температурной зависимости теплоемкости фуллерена  $C_{60}$  в интервале 4–300 К. Теплоемкость измеряли при медленном охлаждении системы ( $8.3 \cdot 10^{-5}$  К/с) в интервале от 300 К до 50 К и при нагревании от 4 до 300 К. Оказалось, что в области температуры 150–300 К значения теплоемкости, измеренные при нагревании и охлаждении образца, сильно различаются. На кривой  $C_p^o = f(T)$ , полученной при охлаждении проявляются два эндотермических пика: при 255 К и 165 К, а при нагревании – только один при 255 К. Ниже  $T < 165$  К при обоих режимах измерений теплоемкости совпадают. Значения  $C_p^o$ , полученные при нагревании фуллерита  $C_{60}$ , для области 165–300 К примерно в два раза больше значений теплоемкости, полученных при измерениях в процессе охлаждения. Объясняя причины выявленных ими различий температурных зависимостей теплоемкостей при охлаждении и нагревании, авторы [49] высказали следующие соображения: при посте-

пенном понижении температуры от 300 К происходит также постепенное замораживание свободного вращения молекул  $C_{60}$  в кристаллической решетке фуллерита, однако в несколько этапов. На первом этапе происходит замораживание вращения молекул  $C_{60}$  вокруг двух осей вращения, которое заканчивается при 255 К. После этого происходит постепенное замораживание вращения молекул вокруг третьей оси, которое полностью завершается при  $T$  около 165 К. При последующем нагревании  $C_{60}$  до 165 К и выше для преодоления сравнительно высокого энергетического барьера вращения молекул  $C_{60}$  в кристаллической решетке необходим их нагрев до относительно высокой температуры, при которой происходит "запуск" вращения их сразу вокруг трех осей вращения. Это происходит при  $T$ , близкой к 255 К, что удовлетворительно согласуется с данными ЯМР, которые показывают, что энергия активации молекулярного вращения  $C_{60}$  в три раза больше при температурах ниже 255 К, по сравнению с энергией активации свободного вращения при  $T > 255$  К. При измерениях  $C_p^o$  авторы [49], так же как и авторы [47], заметили проявление на зависимости  $C_p^o = f(T)$  стеклоподобного перехода  $G$ -типа при  $T \approx 70$  К, но отметили его просто как "change in slope", без четкой квалификации.

Егоров и соавторы [50] в результате измерений  $C_p^o$  фуллерита  $C_{60}$  в области 220–400 К в ДСК при скоростях нагревания и охлаждения исследуемого образца от  $5 \cdot 10^{-3}$  до 0.17 К/с обнаружили, что в интервале 250–260 К при нагревании имеет место эндотермический, а при охлаждении – экзотермический эффекты, причем на зависимости  $C_p^o = f(T)$ , полученной при нагревании образца, проявляются устойчивые экстремумы при температурах 253, 258 и 260 К. Авторы объяснили факт существования экстремумов тем, что в кристаллах  $C_{60}$  существуют три неэквивалентных положения молекул в кристаллической решетке и наблюдаемый трехстадийный эндотермический процесс при нагреве связан с соответствующим поэтапным размораживанием вращательного движения молекул фуллерена  $C_{60}$ . Узкий температурный интервал ( $\sim 10$  К), в котором происходит этот процесс, по мнению авторов, указывает на небольшие различия в энергетических барьерах, разделяющих состояния молекул с различной ориентацией молекул  $C_{60}$  друг относительно друга, определяющих их энергетическое состояние. Сильное различие в интенсивности пиков указывает на различную заселенность трех указанных состояний.

Вундерлих и сотрудники [46] изучили теплоемкость фуллерита  $C_{60}$  99.5%-ной чистоты в ДСК при скорости нагрева калориметра с веществом 0.17 К/с в области 120–560 К и, в отличие от других уже упоминавшихся авторов, привели сглаженные значения  $C_p^o$ . При 256 К ими выявлено превращение в кристаллическом  $C_{60}$ , которое квалифицировано, судя по величине энтропии перехода и данным рентгеноструктурного и ЯМР анализов, как переход "порядок  $\rightleftharpoons$  беспорядок" из кристалла с упорядоченной структурой молекул  $C_{60}$  в пластический кристалл с ориентационно разупорядоченным положением молекул. Получен-

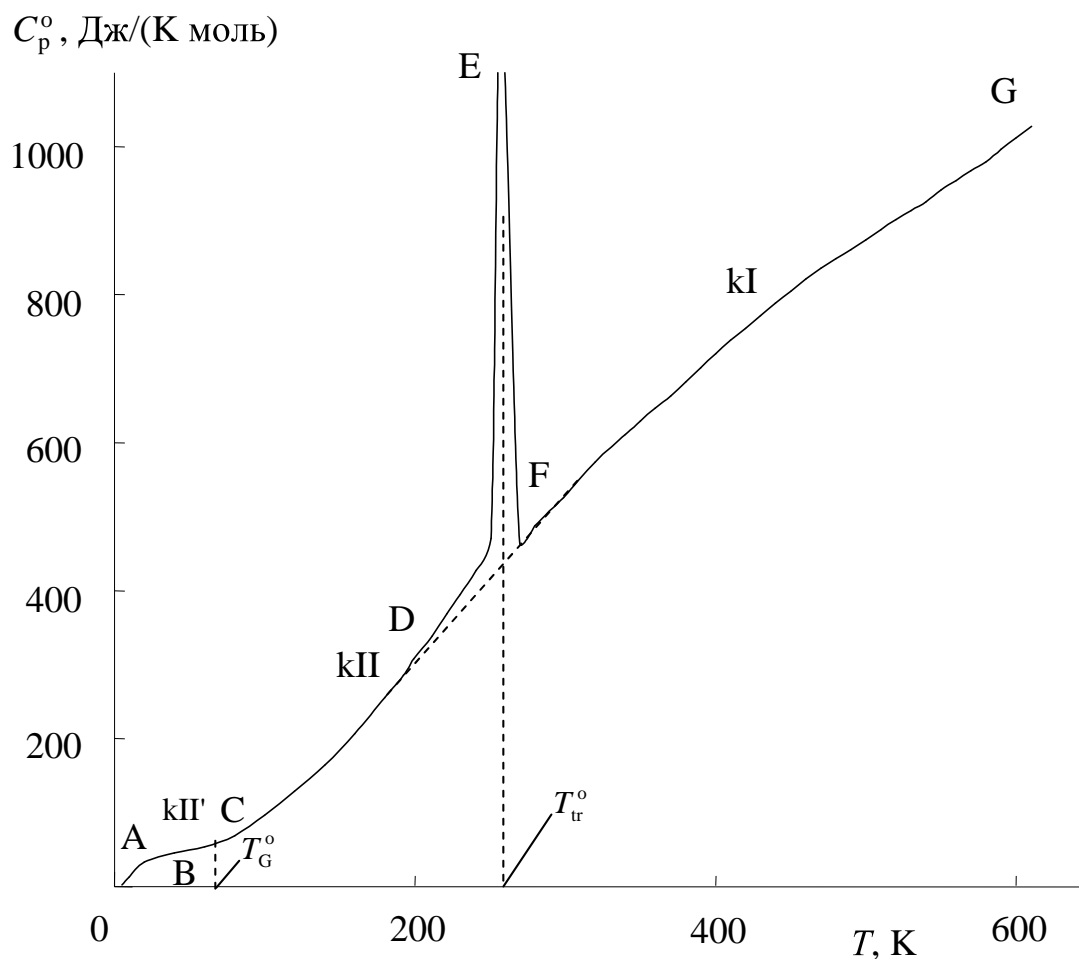


ные данные о  $C_p^\circ = f(T)$  авторы [46] использовали для расчета термодинамических функций: энтальпии, энтропии и функции Гиббса.

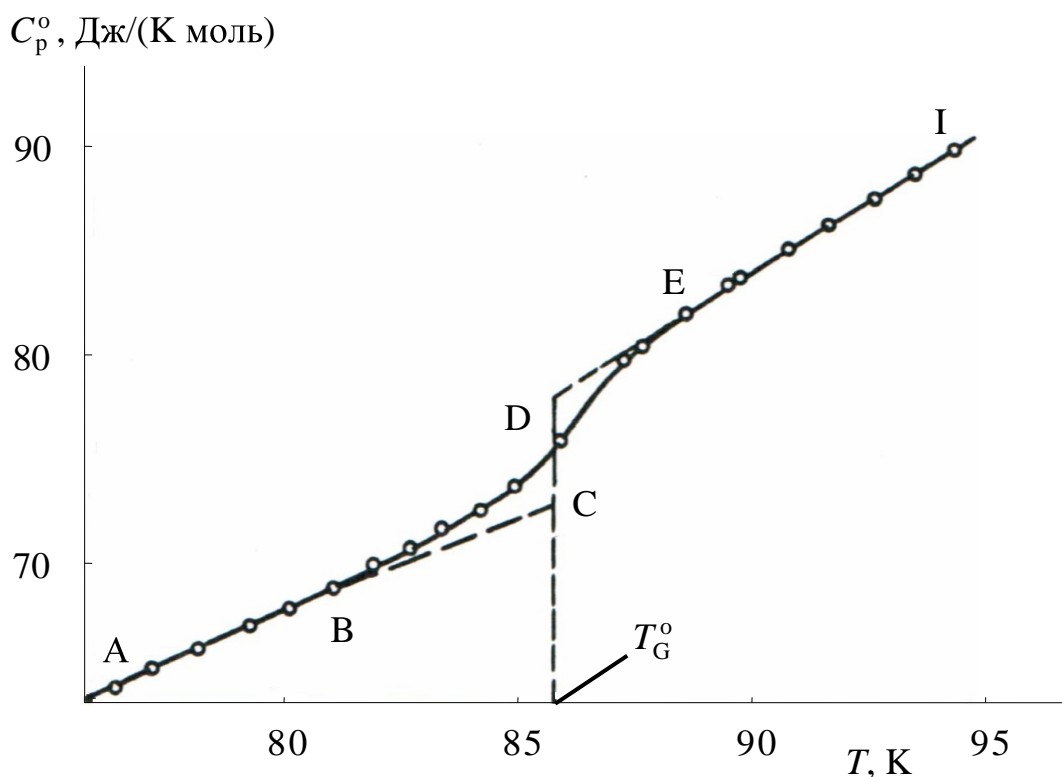
Авторы работ [51, 52] провели измерения теплоемкости фуллерита  $C_{60}$ , как и авторы ряда работ, с целью выявления физических превращений в этом веществе и измерения их термодинамических характеристик. В работе [52] на зависимости  $C_p^\circ = f(T)$  проявились два превращения: одно при температуре 250 К, другое при 310 К; в работе [52] – при 100 К и 261.5 К. В последнем случае [52] речь идет, по-видимому, об уже упоминавшемся переходе  $G$ -типа и переходе "порядок  $\rightleftharpoons$  беспорядок" при более высокой температуре. В [51] переход при 250 К, вероятно, тот же, что и в [46] при 261.5 К. Различие температур переходов в [51] и [52] обусловлено, по-видимому, различием использовавшихся для изучения  $C_p^\circ$  методов.

Проведенные авторами [53] исследования показали (рис. 2), что в изученной области температуры фуллерит  $C_{60}$  существовал в трех физических состояниях: в стеклоподобном кристаллическом состоянии  $k\Pi'$ , кристаллическом  $k\Pi$  и в качестве пластических кристаллов  $kI$ . На кривой теплоемкости хорошо проявляются взаимопревращения кристаллов  $k\Pi' \rightleftharpoons k\Pi$  и  $k\Pi \rightleftharpoons kI$  (рис. 2 и 3). К настоящему времени природа этих превращений вполне ясна. Согласно литературным данным [14, 54, 55] кристаллы  $kI$  имеют гранецентрированную кубическую решетку (гцк), в узлах которой сферические молекулы фуллерена  $C_{60}$  совершают практически свободное вращение, то есть имеет место ориентационный молекулярный беспорядок, характерный для пластических кристаллов [48]. При охлаждении кристаллов  $kI$  до  $T < T_{cr}^\circ$  происходит перестройка гцк в простую кубическую решетку (пк) и одновременно ориентационное упорядочение молекул  $C_{60}$  – переход к заторможенному вращению молекул – в узлах пак.

Кроме того выявлено, что в кристаллах  $k\Pi$  молекулы фуллерена находятся в двух энергетически неэквивалентных ориентационных состояниях. Заселенность состояний зависит от температуры. В интервале от 5 до 90 К доля молекул энергетически более предпочтительной ориентации составляет 0.833, при повышении температуры от 90 до 260 К она уменьшается до 0.630, а после превращения  $k\Pi \rightleftharpoons kI$  доли обоих состояний становятся равными. Постоянство долей ориентаций при  $T < 90$  К (83% –  $\Pi$  и 17% –  $I$ ) обусловлено их замораживанием в процессе стеклоподобного превращения – перехода  $G$ -типа (рис. 3). Превращение кристаллов  $k\Pi' \rightleftharpoons k\Pi$  происходит в интервале 81.0–88.5 К, ему соответствует участок ВЕ на кривой зависимости  $C_p^\circ = f(T)$ ; температура превращения  $T_G^\circ = 86$  К, увеличение теплоемкости при температуре перехода  $\Delta C_p^\circ(T_G^\circ) = 4.5$  Дж/(К·моль).



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости фуллерита  $C_{60}$  [53]: ABC – стеклоподобные кристаллы  $k_{II}'$ , CD – кристаллы  $k_{II}$ , FG – кристаллы  $k_I$ , DEF – кажущаяся теплоемкость в интервале перехода  $k_{II} \rightleftharpoons k_I$ ,  $T_G^\circ$  – температура стеклоподобного превращения,  $T_{tr}^\circ$  – температура перехода кристаллов  $k_{II} \rightleftharpoons k_I$



**Рис. 3** Температурная зависимость теплоемкости фуллерита  $C_{60}$  в интервале стеклоподобного превращения [53]: ABC – теплоемкость кристаллов кI', DEI – теплоемкость кристаллов кII, CD – увеличение теплоемкости при переходе кI' в кII при температуре  $T_G^\circ$ , BE – теплоемкость в интервале перехода кI'  $\rightleftharpoons$  кII

Сравнительно быстрый рост теплоемкости на участке кривой CD (рис. 2) связан, по-видимому, с вкладом в  $C_p^\circ$  энергии перехода молекул из ориентационного состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией.

Превращение кII  $\rightleftharpoons$  кI происходит в интервале 185–275 К, температура перехода 260.7 К, энтальпия перехода  $\Delta H_{tr}^\circ = 7.46 \pm 0.15$  кДж/моль, энтропия перехода  $\Delta S_{tr}^\circ = 28.6 \pm 0.6$  Дж/(К·моль). Термодинамические характеристики этого перехода были опубликованы и в других работах [46, 47, 49, 50, 52, 56] (табл. 1). Природа фазового перехода достаточно полно интерпретирована в работах [46, 47, 56]. Отметим лишь, что в принципе его можно рассматривать как совокупность двух превращений: перехода второго рода типа "порядок  $\rightleftharpoons$  беспорядок" и фазового перехода первого рода. Первому соответствует разупорядочение молекул в кристаллической решетке, а второму – перестройка ПК в ГЦК в процессе кII  $\rightleftharpoons$  кI.

Таблица 1

Стандартные термодинамические характеристики фазового перехода  $k\Pi \rightleftharpoons kI$  в фуллерите  $C_{60}$

№ п/п	Температурный интервал перехода, К	$T_{tr}^{\circ}$ , К	$\Delta H_{tr}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta S_{tr}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	Метод определения	Ссылки
1	–	257.6±0.3	7.54	30.0	АВК	[47]
2	180–260	250, 255	6.7	28	АВК	[56]
3	165–270	255	~7	–	ТВР	[49]
4	250–260	253, 258, 260	6	24	ТВР	[50]
5	230–255	249	4.8	–	ДСК	[54]
6	–	261.5	–	–	АВК	[51]
7	–	257.1	2.71	10	ДСК	[55]
8	217–258	–	2.65–7.11	12–27	ДСК	[57]
9	190–280	256	6.99	27.3	ДСК	[46]
10	251–260	250	6.0	23	ДСК	[52]
11	185–275	260.7	7.46	28.6	АВК	[53]

Значения  $T_{tr}^{\circ}$  изменяются от 232 К [56] до 261.5 К [51]. Причина столь значительных различий состоит, по-видимому, в том, что  $T_{tr}^{\circ}$  определялись при различных скоростях нагрева образцов. Кроме того, причиной разброса значений  $T_{tr}^{\circ}$  может быть различное содержание примесей в исследованных образцах. Наиболее точными значениями температуры и энтальпии перехода  $k\Pi \rightleftharpoons kI$  следовало бы считать полученные Б.В. Лебедевым и др. [53].

Природа перехода  $k\Pi \rightleftharpoons kI$  наиболее подробно описана в работах [46, 47, 49]. Существо ее сводится к тому, что при нагревании  $C_{60}$  от  $T < T_{tr}^{\circ}$  до  $T > T_{tr}^{\circ}$  перестраивается кристаллическая решетка из кубической в гранцентрированную, а молекулы  $C_{60}$  в узлах переходят от заторможенного вращения в  $k\Pi$  к свободному вращению в  $kI$ , такому, как в пластических кристаллах.

В работах [58, 59] рассчитаны стандартные термодинамические функции фуллерита  $C_{60}$  в идеальном газообразном состоянии для области 0–1000 К. Коробов и Сидоров [8], используя литературные данные рассчитали термодинамические функции фуллерита  $C_{60}$  в твердом и газообразном состояниях для области 0–1000 К. При этом предполагалось, что нулевая (остаточная) энтропия фуллерита  $C_{60}$  равна нулю. Вундерлих и сотрудники [46] произвели расчет термодинамических функций фуллерита  $C_{60}$  для области 0–400 К, но результаты расчетов представили лишь графически, не приводя никаких численных значений. Авторами [53] рассчитаны термодинамические функции  $C_{60}$  для области

Таблица 2

Термодинамические функции фуллерита  $C_{60}$ ,  $M = 720.66$  г/моль

$T, K$	$C_p^{\circ*}$ , Дж/(К·моль)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ , кДж/моль	$S^{\circ}(T)$ , Дж/(К·моль)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$ , кДж/моль
Кристаллы кI'				
0	0	0	4.9	0
5	2.368	0.00296	5.7	0.02554
10	13.78	0.04061	10.4	0.06339
50	49.71	1.585	65.3	1.680
80	68.70	3.309	92.0	4.051
86.0	76.62	3.743	97.2	4.616
Кристаллы кII				
86.0	76.62	3.743	97.2	4.616
100	96.60	4.970	110.4	6.070
150	185.5	11.87	165.1	12.90
250	(422.9)	42.18	314.8	36.52
260.7	(449.4)	46.89	333.2	39.96
Кристаллы кI				
260.7	(449.4)	54.35	361.8	39.96
298.15	524.8	72.44	426.5	54.72
300	528.8	73.42	429.7	55.49
340	615.9	96.35	501.7	74.23

\* В скобках приведены значения  $C_p^{\circ}$ , полученные путем интерполяции зависимости  $C_p^{\circ}$  от  $T$  в интервале 185–275 К

0–340 К (табл. 2). Экстраполяцию теплоемкости к 0 К выполняли по функции теплоемкости Дебая с  $n = 6$  и  $\theta_D = 58.78$  К.

## ТЕРМОДИНАМИКА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

### Диаграмма физических состояний фуллерита C<sub>60</sub>

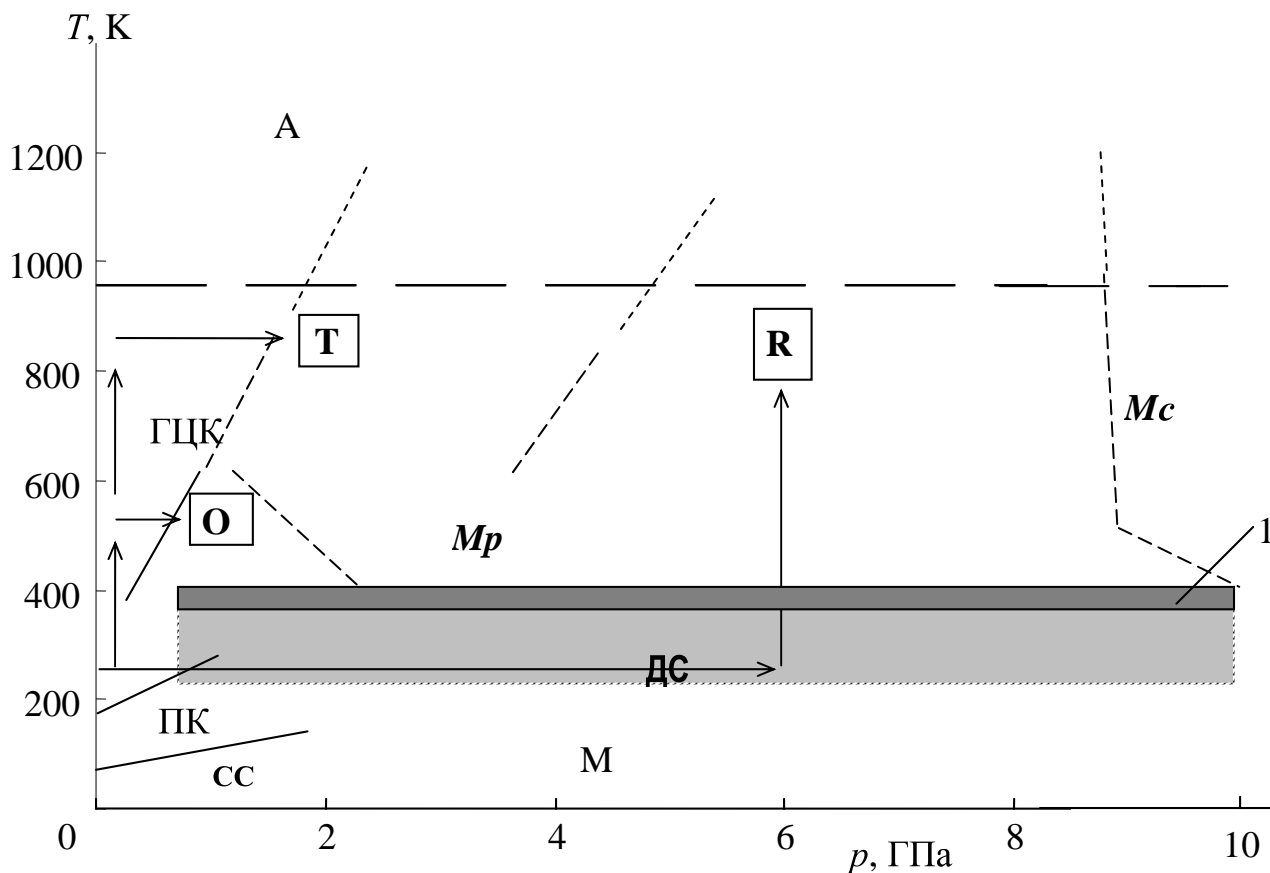
В этом разделе пособия представлено краткое описание обобщенной  $p$ – $T$  диаграммы физических состояний фуллерита C<sub>60</sub>. Следует сразу оговориться, что приведенная ниже диаграмма (рис. 4) не является классической и однозначной диаграммой состояния, относящейся к термодинамически равновесному существованию фаз. Здесь мы ограничились всего лишь наиболее важными основополагающими моментами при рассмотрении отдельно выделенных областей на диаграмме, не вдаваясь в подробности получения и обсуждения структурных характеристик фаз C<sub>60</sub>. Имеющиеся в литературе многочисленные диаграммы неоднократно подвергались подробному рассмотрению и критическому анализу, например в работах [18, 27]. В этой связи мы опускаем из рассмотрения эволюцию появления и построения различных фазовых и физических диаграмм фуллерита C<sub>60</sub>.

С термодинамической точки зрения получение фуллерита C<sub>60</sub> – кристаллической фазы фуллерена C<sub>60</sub> [17] означает обнаружение новых метастабильных состояний в углеродной системе. Согласно энергетической диаграмме состояний углерода, приведенной в работах [18, 60], функция Гиббса фуллеренов значительно расширяет энергетический диапазон, отвечающий области существования твердых аллотропных модификаций углерода. Таким образом, термодинамика позволяет использовать фуллерит C<sub>60</sub> в качестве исходного вещества и с большой вероятностью рассчитывать на получение целого семейства новых углеродных материалов (соответствующие им функции Гиббса располагаются в нереализованном ранее интервале значений). Эти вещества теоретически могут образоваться в качестве промежуточных состояний в процессах неравновесного перехода системы от крайне термодинамически метастабильного первоначального состояния – фуллерита C<sub>60</sub> к графиту и алмазу. Поскольку фуллерит C<sub>60</sub> менее плотная модификация углерода по сравнению с графитом и алмазом [17, 61], то важным фактором, инициирующим формирование этих углеродных состояний, прежде всего, является давление. Принципиальная возможность получения новых форм углерода в индуцируемых давлением процессах превращения фуллеренов стала мощным стимулом исследований состояний фуллеренов при высоких давлениях и температурах, подробный обзор которых можно найти в работах [18, 27, 32].

На рис 4. приведена  $p$ – $T$  диаграмма, полученная авторами [18], она иллюстрирует многообразие форм углерода, образующихся в результате обработки фуллерита C<sub>60</sub> при давлениях до 10 ГПа, температурах до 1800 К в условиях квазигидростатического сжатия\*.

---

\*Время обработки не превышает 50000 с.



**Рис. 4.**  $p$ – $T$  диаграмма состояния атомных (А), молекулярных (М) и различных полимолекулярных (ДС, Мр, Мс) углеродных систем, образующихся в результате обработки фуллерита  $C_{60}$  в условиях квазигидростатического сжатия. ДС – димерные состояния  $C_{60}$ ; Мс – полимолекулярные трехмерные 3D структуры; 1 – переходная область (фазовая граница) между М и Мр областями диаграммы; О – орторомбическая фаза на основе 1D  $C_{60}$ , Т и R – тетрагональная и ромбоэдрическая фазы на основе двух типов 2D  $C_{60}$ ; гцк, ПК, СС – гранецентрированная кубическая, простая кубическая фазы и стеклообразное состояние фуллерита  $C_{60}$ ; пунктирные и сплошные линии – границы раздела областей существования перечисленных фаз [18].

На этой диаграмме представляется возможным выделить, как минимум, четыре типа углеродных состояний:

– Молекулярные фазы на основе мономерных молекул  $C_{60}$ : гранецентрированная кубическая (гцк) и простая кубическая (пк) [62–64], формирующие область М диаграммы.

– Полимолекулярные состояния системы ( $Mp$ ), представляющие упаковки полифуллеренов  $C_{60}$ , образующихся по механизму [2+2] циклоприсоединения [65] соседних молекул  $C_{60}$ . Они включают кристаллические фазы – орторомбическую (О) на основе линейных 1D  $C_{60}$ , тетрагональную (Т) и ромбоэдрическую (R) на основе двух типов плоских 2D  $C_{60}$ , а также димерные состояния (ДС), содержащие  $(C_{60})_2$  в качестве основного вещества [18, 27, 30].

– Семейство полимолекулярных трехмерных 3D структур ( $Mc$ ), в которых молекулярный кластер  $C_{60}$  также может быть выделен в качестве структурообразующего элемента твердого тела, хотя характер связи между  $C_{60}$  отличается от наблюдаемого в 1D и 2D полимерах [33, 35, 66, 67].

– Разупорядоченные атомные аморфные углеродные состояния (А), существующие при температурах выше предела термической стабильности молекулярного кластера  $C_{60}$  и содержащие атомы углерода как в  $sp^2$ , так и в  $sp^3$  валентных состояниях [32, 33, 68]. Аморфные модификации углерода при нагревании под давлением переходят в смесь фаз – алмаза и графита.

При быстром уменьшении  $T$  и  $p$  до обычных значений (закалка) перечисленные углеродные фазы становятся термодинамически метастабильными, но сохраняются без каких-либо видимых изменений при атмосферном давлении и комнатной температуре. В этом состоянии они могут быть изучены как обычные соединения.

Образование ковалентных связей по [2+2] механизму циклоприсоединения между двумя соседними фуллереновыми молекулами становится возможным при их достаточном сближении [28, 29, 31, 69], расстояние между ними не может быть меньше 0.14–0.15 нм.

Рассмотрим кратко характерную последовательность переходов гцк фуллерита  $C_{60}$  при давлениях гигапаскального диапазона и повышенных температурах. При относительно невысоких давлениях (до 8 ГПа) могут образовываться полимолекулярные ( $Mp$ , ДС) углеродные состояния. При этом, в зависимости от  $p$ – $T$  условий, исходные кристаллы  $C_{60}$  превращаются в кристаллы димерных  $(C_{60})_2$ , О, Т, R фаз  $C_{60}$  (рис. 4). Все перечисленные структуры обладают повышенной плотностью по сравнению с плотностью гцк фуллерита  $C_{60}$ . При давлениях  $p > 9$  ГПа образуются еще более плотные кристаллические фазы, представляющие собой трехмерно-полимерные 3D молекулы  $C_{60}$  (рис. 4,  $Mc$ ). Отметим, что для 3D фаз  $C_{60}$  расстояния между фуллереновыми молекулами становятся сравнимы с расстояниями между соседними атомами углерода внутри молекулы. Дальнейшее увеличение  $p$  и  $T$  приводит к глубокой деформации или разрушению молекул  $C_{60}$  и образованию разупорядоченных аморфных "графит-

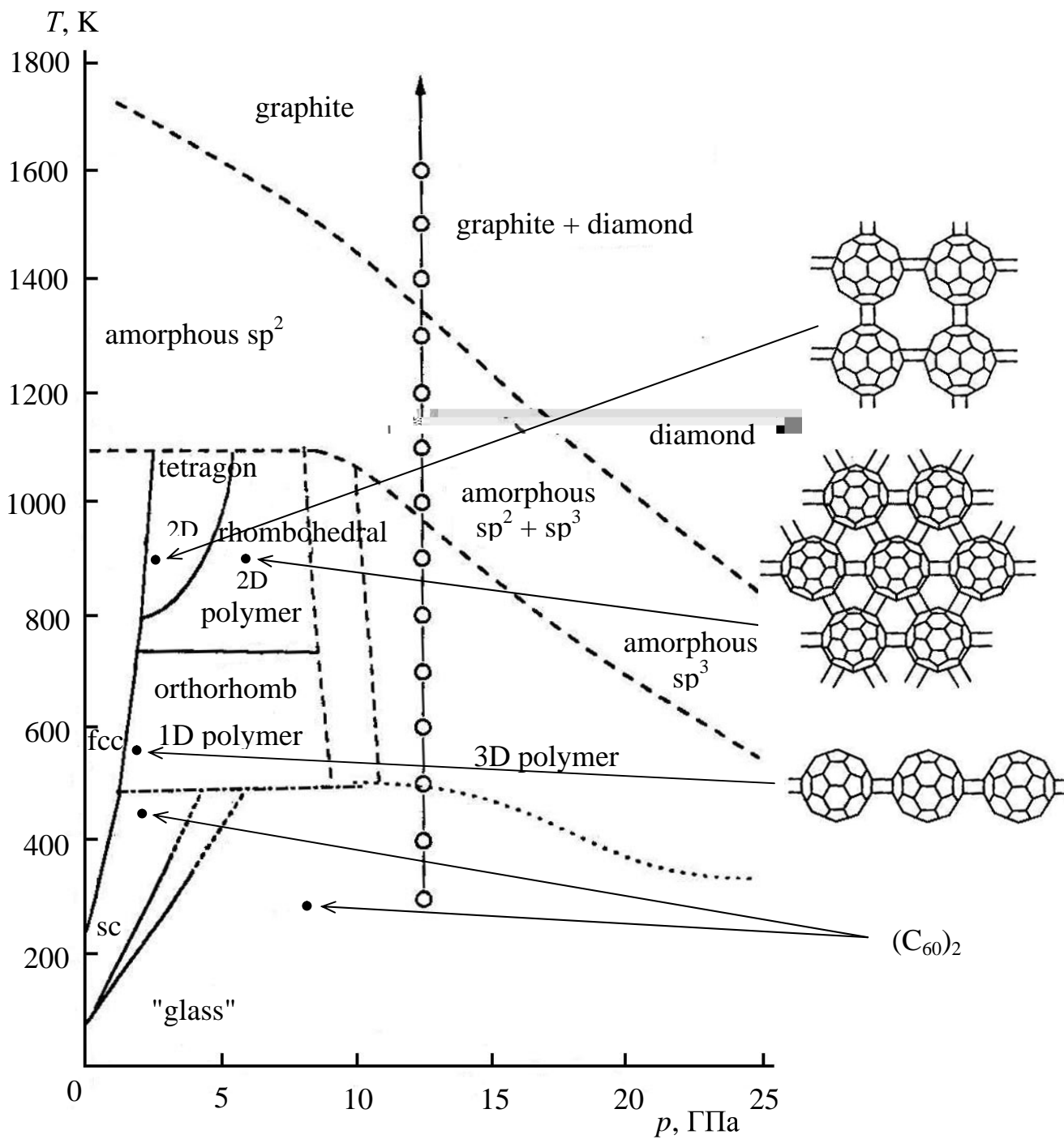


топодобных" и "алмазоподобных" наноструктур (А). Соотношение  $C(sp^2)$  и  $C(sp^3)$  атомов изменяется в зависимости от  $p$ ,  $T$ -условий вплоть до 100 %-ного.

Комплексные исследования превращений фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах и построение возможных диаграмм состояния проводились также Башкиным и др. [29, 70], Бражкиным и др. [32] (рис. 5).

Диаграмма, построенная авторами [21] (рис. 5) по экспериментально полученным данным, а также с использованием соответствующих характеристик, определенных ранее Башкиным и сотрудниками [29, 70], является качественной иллюстрацией превращений гцк фуллерита  $C_{60}$  при различных  $p$  и  $T$  и областей существования образующихся фаз. Следует заметить, что это одна из первых опубликованных графических моделей, описывающих возможные переходы  $C_{60}$  при сверхвысоких давлениях и температурах. Конечно же, модель авторов [32] не является классической и однозначной в интерпретациях, подтверждением этому служит, прежде всего, построенная несколько позже Давыдовым и др. [18]  $p$ - $T$  диаграмма (рис. 4) и предложенные модели формирования кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$ .

В результате многочисленных исследований, связанных с определением оптимальных условий синтеза индивидуальных полимерных фаз  $C_{60}$  Давыдов и соавторы [18] установили, что при получении этих фаз важную роль играет не только выбор значений давления и температуры синтеза, но и выбор маршрута и времени достижения заданных  $p$ - $T$  параметров. Маршруты достижения  $p$ - $T$  параметров синтеза качественных образцов О, Т и R фаз  $C_{60}$ , найденные авторами [18], обозначены стрелками на рис. 4. С термодинамической точки зрения выбор  $p$ - $T$  маршрута означает выбор фазы-предшественника, непосредственное превращение которой будет приводить к формированию той или иной кристаллической фазы. В качестве примера авторы работ [18] отмечают, что хотя димеризация  $C_{60}$  имеет место уже при комнатной температуре и при  $p > 1.0$  ГПа, не удастся получить однофазные образцы  $(C_{60})_2$ . Анализ изобарических сечений  $p$ - $T$  диаграммы показал [71], что повышение  $T$  или времени обработки исходного фуллерита  $C_{60}$  сначала ведет к увеличению содержания димеров, однако с определенного момента их концентрация уменьшается из-за образования более сложных полимерных молекул, являющихся промежуточными на пути формирования О, Т, R фаз на основе  $C_{60}$ .



**Рис. 5.** Диаграмма физических состояний наноструктур, образующихся в результате  $p$ - $T$  обработки фуллерита  $C_{60}$  [32].

## Основные характеристики изученных образцов и калориметрических методов, использованных для их изучения

Основные сведения о калориметрических исследованиях метастабильных полимерных (димерных) фаз фуллерена  $C_{60}$ , опубликованные к настоящему времени, приведены в табл. 3. В ней также приведены физические условия обработки (давление, температура и время выдержки) исходного гцк фуллерита  $C_{60}$  и некоторые данные, характеризующие состав и структуру образующихся полимерных систем. Главным образом в представленной таблице для изученных объектов обобщены данные об изобарной теплоемкости  $C_p^o$ , измеренной методами высокоточной адиабатической вакуумной калориметрии (АВК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); о термодинамических характеристиках процесса деполимеризации, определенных экспериментально с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) и ДСК. В ряде случаев [72, 73] указывали также на измерения линейного коэффициента термического расширения ( $\alpha$ ), выполненные в современных дилатометрах. Наиболее активно изучались орторомбическая (О), тетрагональная (Т) и ромбоэдрическая (R) полимерные фазы  $C_{60}$ , однако, в ряде случаев, значительной трудностью в проведении калориметрических исследований стало получение качественных образцов О, Т и R фаз. Как видно из табл. 3, зачастую [72, 74–76] изучались не индивидуальные фазы, а образцы неких смесей полимерных фаз  $C_{60}$  неопределенного фракционного состава. Чистота исследуемых образцов имеет исключительно важное значение. Однако для некоторых изученных образцов полимеров на основе  $C_{60}$  она не приведена, нередко не определен количественный и качественный состав примесей. Этим, по-видимому, обусловлено то обстоятельство, что в подавляющем большинстве работ приведены лишь качественные иллюстрации зависимостей  $C_p^o = f(T)$ ,  $\alpha = f(T)$ , либо термограммы и отсутствуют численные значения соответствующих характеристик и функций. Объективно, совсем в немногих работах изучались образцы индивидуальных фаз  $C_{60}$  удовлетворительной степени чистоты, образцы Т фаз во всех случаях содержали заметное количество R фазы  $C_{60}$ . Важно также заметить, что ранние термодинамические исследования проводились в основном с использованием дифференциальных сканирующих калориметров\*, которые дают лишь качественную картину температурной зависимости теплоемкости, в некоторых случаях [71, 74] она не приводилась вовсе. Заметим, что объективно наиболее точные данные о  $C_p^o$  получают при измерениях в АВК (современная погрешность измерений обычно не превышает  $\pm 0.2$ – $0.3$  %); результаты с существенно большими погрешностями, в лучшем случае  $\pm (1.5$ – $2.5$  %), получают при измерениях в ДСК. Используемый Инаба и сотрудниками Микрокалориметрического Центра (Осака) АВК отвечает самым высоким требованиям к качеству измерений, но изученные ими образцы не были охарактеризованы с точки зрения фракционного

\*Использовались дифференциальные сканирующие калориметры фирм Perkin Elmer и Mettler Toledo

состава, поэтому полученные данные могут рассматриваться скорее как оценочные, нежели прецизионные. Вполне осознавая это, авторы [77] приводят в своих работах лишь графические иллюстрации изменения термодинамических свойств в широком интервале температур. В работе [71] проведено комплексное калориметрическое изучение процесса деполимеризации хорошо охарактеризованных образцов полимерных фаз  $C_{60}$  с использованием ДСК. Однако точность использованной методики измерения и определения соответствующих величин в работе не указывается. В большинстве случаев калориметрические методы изучения были использованы лишь для получения качественной информации о поведении новых полимерных систем на основе фуллерена  $C_{60}$  в широком интервале температур и оценки их относительной термодинамической стабильности.

Таблица 3

Основные характеристики опубликованных данных о калориметрическом изучении  
полимерных фаз фуллерена C<sub>60</sub> при стандартном давлении

Полимерные фазы фуллерена C <sub>60</sub>				Метод и температурный интервал изучения, К	δ, %	Форма представления полученных результатов	Ссылки
№	Характеристики изученных объектов						
	Название	Условия обработки исходного C <sub>60</sub> : p, ГПа; T, К; τ, с	Структура, содержание примесей				
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	C <sub>60</sub> /C <sub>70</sub>	1.3; 293; –	Данные о структуре не приводятся; обработанная p и T смесь 79 мас.% C <sub>60</sub> и 21 мас.% C <sub>70</sub>	ДСК 100–350	2–4	График C <sub>p</sub> <sup>o</sup> от T	[78]
2.	"New" полимер C <sub>60</sub>	2.7; 290; –	Данные о структуре не приводятся	ДСК 110–350; 350–610	–	График C <sub>p</sub> <sup>o</sup> от T; значения T <sub>depol</sub> <sup>o</sup> , ΔH <sub>depol</sub> <sup>o</sup>	[29]
3.	Полимерный C <sub>60</sub>	1.1; 565; 7200	Образец не охарактеризован. Описывается как преимущественно однономерный полимер C <sub>60</sub>	Дилатометрия 4–300; АВК 13–350; ДСК 230–650	–	Графики зависимостей α от T, C <sub>p</sub> <sup>o</sup> от T	[72]
4.	Димер	Получен из Et <sub>2</sub> C <sub>60</sub> при н.у.	Димерная фаза (гцк); образец содержит примеси, количество которых не указано	ДСК 320–600	–	График C <sub>p</sub> <sup>o</sup> от T не приведен; ДТА-кривая; значения T <sub>depol</sub> <sup>o</sup> , ΔH <sub>depol</sub> <sup>o</sup>	[74]
5.	Димер	не приведены	Образец не охарактеризован	Дилатометрия 10–500	–	Графики зависимостей α от T; E <sub>a</sub>	[73]

Таблица 3 – продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
6.	Димер	1.5; 423; 1000	Димерная фаза (гцк); содержание $(C_{60})_2$ 80 мол.%, остальные 20% фуллерит $C_{60}$	ДСК 180–670	–	График $C_p^\circ$ от $T$ не приведен; ДСК-кривые значения $T_{\text{depol}}^\circ$ , $\Delta H_{\text{depol}}^\circ$	[79]
7.	Димер	1.5; 423; 1000	Димерная фаза (гцк); содержание $(C_{60})_2$ 80 мол.%, остальные 20% фуллерит $C_{60}$	АВК 6–350, ДСК 300-600	–	График $C_p^\circ$ от $T$ ; таблица значений $C_p^\circ$ ; $D$ ; ТТФ; $\Delta S_f^\circ$ (298.15), $\Delta S_r^\circ$ (298.15), $T_{\text{depol}}^\circ$ , $\Delta H_{\text{depol}}^\circ$	[80]
8.	Димер	8; 290; 1000	Димерная фаза (гцк); содержание $(C_{60})_2$ 80 мол.%, остальные 20% фуллерит $C_{60}$	АВК 6–350, ДСК 300-600	–	График $C_p^\circ$ от $T$ ; таблица значений $C_p^\circ$ ; $D$ ; ТТФ; $\Delta S_f^\circ$ (298.15), $\Delta S_r^\circ$ (298.15), $T_{\text{depol}}^\circ$ , $\Delta H_{\text{depol}}^\circ$	[81]
9.	1D $C_{60}$	1; 573; –	Орторомбическая фаза $C_{60}$ ; фракционный состав не указан	ДСК 320–600	–	Зависимость $C_p^\circ$ от $T$ не приведена; ДТА-кривая; $T_{\text{depol}}^\circ$ , $\Delta H_{\text{depol}}^\circ$	[74]
10.	1D $C_{60}$	1.1; 500; 7200	Основная фаза орторомбическая; в качестве примесей содержала димеры и олигомеры $C_{60}$ , их количество не приведено	АВК 4–350	~ 1	Графики зависимостей $C_p^\circ$ от $T$ , $C_p^\circ/T^3$ от $T$ , $\Delta S(T)$ от $T$ ; фазовая диаграмма $\Delta G = f(T)$	[77]
11.	1D $C_{60}$	1.1; 565; 7200	Образец не охарактеризован	Дилатометрия; 10–500	–	Графики зависимостей $\alpha$ от $T$ , $\gamma_{\text{Gruneisen}}$ от $T$ ; $E_a$	[73]
12.	1D $C_{60}$	5; 550; 1800	Преимущественно орторомбическая фаза $C_{60}$ ; на уровне следов присутствуют $(C_{60})_n$	АВК 5–340	0.5–0.2	График $C_p^\circ$ от $T$ ; таблица значений $C_p^\circ$ ; $D$ ; ТТФ; $\Delta S_f^\circ$ (298.15), $\Delta S_r^\circ$ (298.15)	[82]

ТТФ – таблица термодинамических функций

Таблица 3 – продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
13.	О фаза	1.2; 570; 20000	Орторомбическая фаза $C_{60}$ ; содержание основного вещества 95 мол.%	ДСК 180–670	–	Зависимость $C_p^\circ$ от $T$ не приведена; ДСК-кривые; значения $T_{\text{depol}}^\circ$ , $\Delta H_{\text{depol}}^\circ$	[79]
14.	О фаза	1.2; 570; 20000	Орторомбическая фаза $C_{60}$ ; содержание основного вещества 95 мол.%	АВК 6–350, ДСК 300-600	0.5–0.2	График $C_p^\circ$ от $T$ ; таблица значений $C_p^\circ$ ; $D$ ; ТТФ; $\Delta S_f^\circ$ (298.15), $\Delta S_r^\circ$ (298.15), $T_{\text{depol}}^\circ$ , $\Delta H_{\text{depol}}^\circ$	[83]
15.	2D $C_{60}$	2; 800; 21600	Смесь ромбоэдрической и тетрагональной фаз $C_{60}$ , фракционный состав не определен	Дилатометрия 4–500; АВК 10–320; ДСК 250–600	–	Графики зависимостей $\alpha$ от $T$ , $C_p^\circ$ от $T$ (10–320)	[76]
16.	2D $C_{60}$	2; 573; –	Преимущественно ромбоэдрическая фаза $C_{60}$ ; фракционный состав не указан	ДСК 320–600	–	Зависимость $C_p^\circ$ от $T$ не приведена; ДТА-кривая; значения $T_{\text{depol}}^\circ$ , $\Delta H_{\text{depol}}^\circ$	[74]
17.	2D $C_{60}$	2; 830; 18000	Образец не охарактеризован	Дилатометрия 10–500	–	Графики зависимостей $\alpha$ от $T$ , $\gamma_{\text{Gruneisen}}$ от $T$ ; $E_a$	[73]
18.	2D $C_{60}$	2; 830; 21600	Смесь ромбоэдрической и тетрагональной фаз $C_{60}$ (последняя – основная по массе). В качестве примесей О фаза $C_{60}$ . Фракционный состав не определен	АВК 4–350	$\sim 1$	Графики зависимостей $C_p^\circ$ от $T$ , $C_p^\circ/T^3$ от $T$ , $\Delta S(T)$ от $T$ ; фазовая диаграмма $\Delta G = f(T)$	[77]
19.	2D $C_{60}$	8; 920; –	Ромбоэдрическая фаза $C_{60}$ ; содержание основного вещества не указано	АВК 5–320	0.5–0.2	График $C_p^\circ$ от $T$ ; $D$ ; ТТФ <sup>**</sup> ; $\Delta S_f^\circ$ (298.15), $\Delta S_r^\circ$ (298.15)	[84]

Таблица 3 – продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
20.	Т фаза C <sub>60</sub>	3.5; 960; 600	Основное вещество – Т фаза C <sub>60</sub> (70 мол.%), остальная часть ромбоэдрическая фаза C <sub>60</sub>	АВК 5–340	0.5–0.2	График C <sub>p</sub> <sup>o</sup> от Т; таблица значений C <sub>p</sub> <sup>o</sup> ; D; ТТФ <sup>**</sup> ; $\Delta S_f^o$ (298.15), $\Delta S_r^o$ (298.15)	[82]
21.	Т фаза	2.2; 873; 2000	Тетрагональная фаза C <sub>60</sub> ; содержание основного вещества 85 мол.%	ДСК 180–670	–	Зависимость C <sub>p</sub> <sup>o</sup> от Т не приведена; ДСК-кривые	[79]
22.	Т фаза	2.2; 873; 2000	Тетрагональная фаза C <sub>60</sub> ; содержание основного вещества 85 мол.%	АВК 6–350, ДСК 300-600	0.5–0.2	График C <sub>p</sub> <sup>o</sup> от Т; таблица значений C <sub>p</sub> <sup>o</sup> ; D; ТТФ; $\Delta S_f^o$ (298.15), $\Delta S_r^o$ (298.15), T <sub>depol</sub> <sup>o</sup> , $\Delta H_{depol}^o$	[83, 85]
23.	Р фаза	6; 873; 2000	Ромбоэдрическая фаза C <sub>60</sub> ; содержание основного вещества 95 мол.%	ДСК 180–670	–	Зависимость C <sub>p</sub> <sup>o</sup> от Т не приведена; ДСК-кривые, T <sub>depol</sub> <sup>o</sup> , $\Delta H_{depol}^o$	[79]
24.	Р фаза	6; 873; 2000	Ромбоэдрическая фаза C <sub>60</sub> ; содержание основного вещества 95 мол.%	АВК 6–350, ДСК 300-600	0.5–0.2	График C <sub>p</sub> <sup>o</sup> от Т; таблица значений C <sub>p</sub> <sup>o</sup> ; D; ТТФ; $\Delta S_f^o$ (298.15), $\Delta S_r^o$ (298.15), T <sub>depol</sub> <sup>o</sup> , $\Delta H_{depol}^o$	[81, 83]
25.	"Hard fullerite"	8; 1600; 60	Образец не охарактеризован	Дилатометрия 10–500	–	Графики зависимостей $\alpha$ от Т	[73]
26.	"Графитоподобный" полимер	8; 1270; –	Слоистая структура из фрагментов разрушившихся молекул C <sub>60</sub>	АВК 5–320	0.5–0.2	График C <sub>p</sub> <sup>o</sup> от Т; D; ТТФ <sup>**</sup> ; $\Delta S_f^o$ (298.15), $\Delta S_r^o$ (298.15)	[84]
27.	Графитоподобная	8; 1373; –	Слоистая структура из фрагментов разрушившихся молекул C <sub>60</sub>	АВК ДСК	0.5–0.2	График C <sub>p</sub> <sup>o</sup> от Т; D; ТТФ	[86]



## Кристаллические полимерные состояния углеродной системы на основе фуллерена $C_{60}$ , полученные его обработкой давлениями гигапаскального диапазона при различных температурах

*Смесь фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , обработанная давлением 1.3 ГПа при  $T = 293$  К*

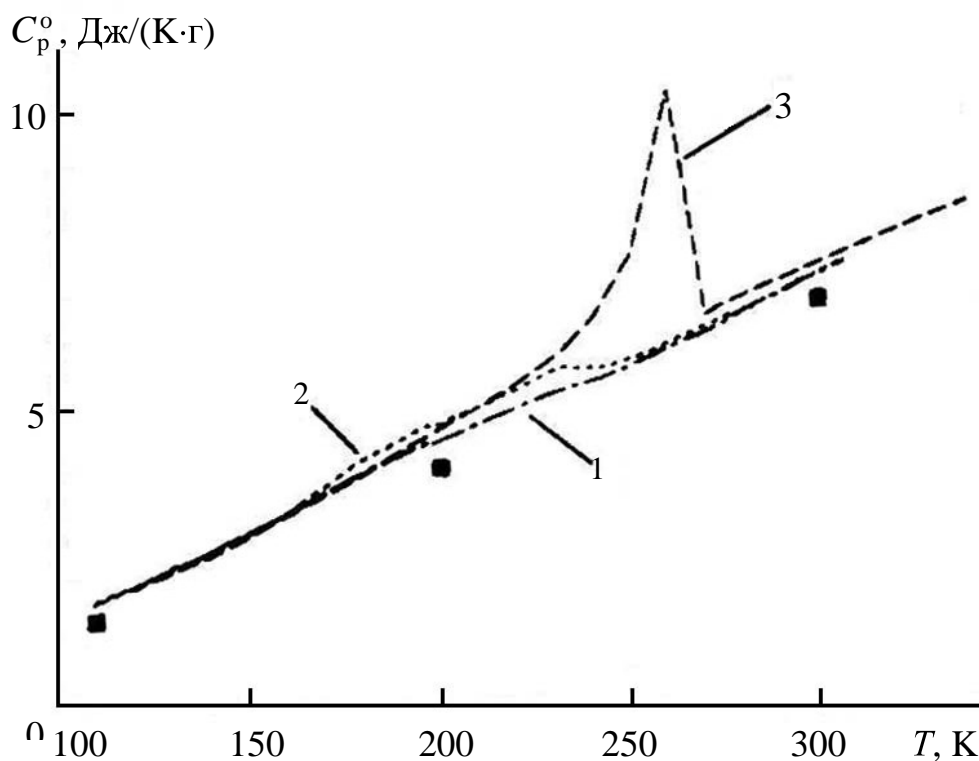
Теплоемкость образца, синтезированного в результате обработки смеси из 79 мас.% фуллерита  $C_{60}$  и 21 мас.% фуллерита  $C_{70}$  давлением 1.3 ГПа при  $T = 293$  К, была изучена авторами [78] методами дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 110–310 К (рис. 6, кривая 1). Экспериментальную погрешность измерения  $C_p^o$  авторы [78] оценили приблизительно  $\pm 3$  % при  $T < 200$  К и около  $\pm 2$  % при  $T > 200$  К. Они изучили также  $C_p^o = f(T)$  исходной смеси фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , не обработанной давлением (рис. 6, кривая 2), с погрешностью  $\pm 8$  % при  $T < 200$  К и  $\pm 4$  % при  $T > 200$  К. В результате оказалось, что теплоемкости обоих изученных образцов совпадают в пределах погрешностей их определения при  $T < 180$  К и  $T > 280$  К (рис. 6). Для исходной смеси фуллеритов  $C_{60}$  (рис. 6, кривая 3) и  $C_{70}$  в области 180–280 К на кривой  $C_p^o = f(T)$  (рис. 6) имеют место известные [54, 87] полиморфные ориентационные превращения. Авторы считают, что в этой смеси отсутствуют какие-либо взаимодействия, тогда  $C_{60}$  и  $C_{70}$  вносят аддитивный вклад в энтальпию фазового перехода, а несколько меньшая интенсивность его проявления обусловлена некоторыми дефектами в кристаллических структурах  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Отсутствие физических превращений в образце, полученном  $p$ – $T$  обработкой смеси фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , авторы [78] объяснили увеличением жесткости системы, возникшей в процессе термобарической обработки образца, из-за сближения молекул  $C_{60}$  и увеличения межмолекулярного взаимодействия, и исчезновением вследствие этого свободного вращения молекул  $C_{60}$  в узлах кристаллической решетки.

Данные о теплоемкости, полученные авторами [78], были, прежде всего, использованы для расчета параметра Грюнайзена изученных в работе фаз.

Рассчитанные значения позволяют сделать некоторые заключения о вращательных степенях свободы.

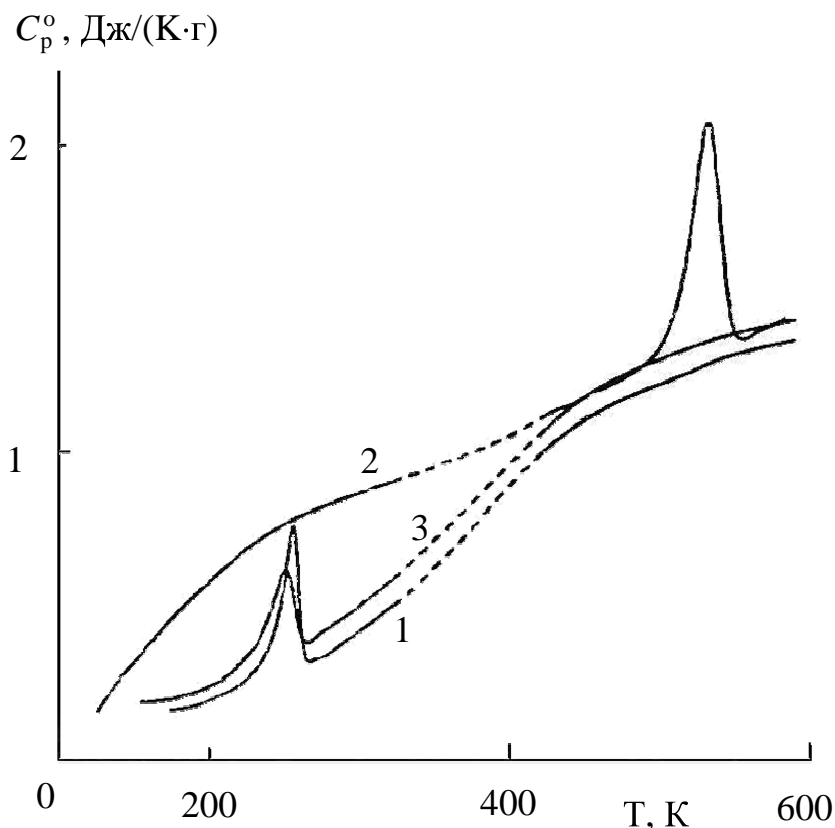
### *Полимерные состояния $C_{60}$*

Как уже упоминалось ранее, Башкин и др. [29, 70] одними из первых исследовали физические и фазовые превращения фуллерита  $C_{60}$  в условиях высоких давлений при повышенных температурах. В результате проведенных работ была построена примерная диаграмма состояния  $C_{60}$  [29]. В качестве наиболее важного было отмечено то обстоятельство, что при определенных  $p$ – $T$  возможно существование новой фазы ("new"), которая способна также при нормальных условиях существовать сколь угодно долго. Таким образом, на  $p$ – $T$  диаграмме появилась граница равновесного перехода гцк фуллерита  $C_{60}$  в так называемую "new" полимерную фазу  $C_{60}$ . фуллерита  $C_{60}$ , "new" фазы  $C_{60}$  и гцк фазы  $C_{60}$ , образующейся в результате термической обработки последней (рис. 7).



**Рис. 6.** Температурная зависимость теплоемкости обработанной давлением смеси  $C_{60}/C_{70}$  (кривая 1), смеси  $C_{60}/C_{70}$  (кривая 2), фуллерита  $C_{60}$  [88] (кривая 3), фуллерита  $C_{60}$  [89] (квадраты).

На рис. 7 приведены удельные теплоемкости образцов этих трех фаз в области 110–610 К; данные о  $C_p^0$  получены при средней скорости нагрева калориметра с веществом 10 К/мин. На кривой зависимости  $C_p^0 = f(T)$  исходного фуллерита  $C_{60}$  проявляется известное ориентационное превращение, термодинамические характеристики которого находятся в хорошем соответствии с данными работ [54, 87]. В остальном, зависимость  $C_p^0$  от  $T$  для  $C_{60}$  не имеет каких-либо особенностей: теплоемкость плавно возрастает с увеличением температуры. На кривой зависимости теплоемкости "new" полимерной фазы  $C_{60}$  ориентационное превращение отсутствует, а  $C_p^0$  в области температур ниже комнатной много больше  $C_p^0$  исходного  $C_{60}$ . Эту разницу авторы [29, 70] связывают с уменьшением вращательных степеней свободы вследствие большей плотности упаковки. В интервале 500–550 К с заметным эндотермическим эффектом (рис. 7) происходит процесс деполимеризации. После охлаждения калориметра проводился повторный цикл измерений  $C_p^0$ . В результате эндо-эффект отсутствовал, а в интервале 190–270 К имело место проявление ориентационного фазового



**Рис. 7.** Теплоемкость фуллерита  $C_{60}$  (кривая 1), "new" фазы  $C_{60}$  (кривая 2), "возвращенной" гцк фазы  $C_{60}$  (кривая 3)

перехода, как и у  $C_{60}$ . Для называемой авторами [29, 70] условно "возвращенной" гцк фазы  $C_{60}$   $\Delta H_{tr}^{\circ} = 4.9 \pm 0.2$  Дж/г, а температура, соответствующая максимуму теплоемкости в интервале перехода  $T_{max}^{\circ} = 244.4$  К. В этой работе приводятся численные значения энтальпии деполимеризации  $\Delta H_{depol}^{\circ} = 23$  Дж/г, она определена графически по кривой  $C_p^{\circ} = f(T)$  (рис. 7), а также температура, соответствующая максимуму эндо-превращения  $T_{tr}^{\circ} = 510$  К. Превращение полимерной фазы  $C_{60}$  в мономерную гцк фазу  $C_{60}$  наблюдали также в аппарате высокого давления в результате очень медленного охлаждения ( $\sim 1.5$  часа) системы от 700 К до 290 К и последовательного снижения давления от 20 кбар до атмосферного. Полученные в работе данные позволили ее авторам заключить, что "new" полимерная фаза  $C_{60}$  при нормальных условиях является кинетически стабильной, а термодинамически метастабильной. В работе приводятся два значения энтальпии деполимеризации 19.6 и 26 Дж/г в достаточно широком интервале температур (470–550 К).

Следует отдельно отметить, что при изучении термодинамики веществ и процессов с их участием исключительно важное значение имеет чистота и состав исследуемых объектов. В работах [29, 70] проведено калориметрическое исследование изобарной теплоемкости в широком интервале температур для

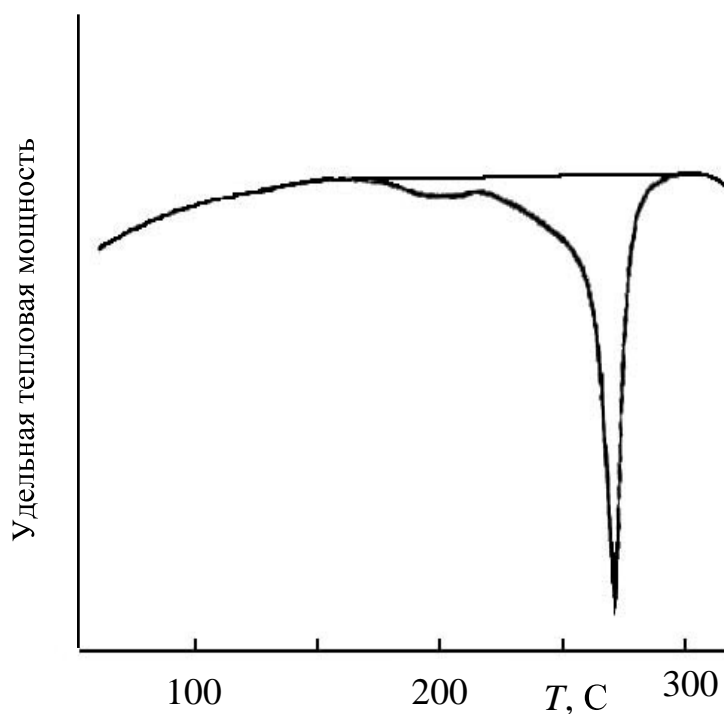
трех образцов (см. выше). Однако, из них лишь исходный фуллерит  $C_{60}$  достаточно полно охарактеризован (его чистота составляет 99.98 мас.%); что касается "new" полимерной фазы  $C_{60}$  и образующейся из нее гцк фазы  $C_{60}$ , то авторы практически не приводят для них характеристики состава и структуры. В этом случае данные о зависимости  $C_p^\circ$  от  $T$  представляют собой качественную иллюстрацию свойств, а термодинамические характеристики процесса деполимеризации являются оценочными величинами. С другой стороны, нельзя не отметить и тот факт, что выделение новой области и границ, определяющих существование "new" полимерной фазы  $p$ - $T$  диаграмме  $C_{60}$ , а также изучение природы процесса ее деполимеризации, являются в совокупности неким началом на пути получения и изучения физико-химических свойств индивидуальных кристаллических полимерных фаз.

#### *Кристаллические димерные состояния фуллерена $C_{60}$*

В работе авторов [74] впервые приводятся некоторые сведения и результаты экспериментального калориметрического изучения образца димера фуллерена –  $(C_{60})_2$ . Исследуемый в работе образец был синтезирован по реакции [2+2] циклоприсоединения, а в качестве исходного агента был выбран  $Et_2C_{60}$ , где  $Et$  – бис(этилендитио)тетратиофульвален. Методика синтеза и некоторые характеристики димера  $C_{60}$  приводятся в работах [63, 64], в которых также указывается, что синтезируемый димер идентичен, тому, что образуется в результате инициируемой  $p$ - $T$  димеризации  $C_{60}$ . Однако, известно [49, 65], что образующиеся в результате термобарической обработки фуллерита  $C_{60}$  димерные фазы  $C_{60}$  представляют собой некие механические смеси  $(C_{60})_2$  и  $C_{60}$ , а также нередко содержат короткие цепи полимеров более высокого порядка  $(C_{60})_n$ . Это обстоятельство приводит к значительным трудностям в изучении индивидуальных физико-химических свойств димеров  $C_{60}$ .

Основной задачей работы Иваса и соавторов являлось определение энергии стабилизации ( $E$ ) кристаллического димера  $C_{60}$  по данным измерений в динамическом сканирующем калориметре (авторы использовали калориметр типа DSC Mettler-Toledo TA800). Авторы получили термограмму (рис. 8) при средней скорости сканирования 10 К/мин. ДСК кривые были получены для трех образцов димерной фазы  $C_{60}$ , причем в одном случае – при средней скорости нагрева калориметра с веществом 5 К/мин.

Видно, что на термограмме проявляется эндотермический пик, обусловленный деполимеризацией кристаллов  $(C_{60})_2$ . После завершения серии сканирования исследуемый образец охлаждали до температуры начала опыта, затем проводили повторные измерения – в результате эндотермический эффект отсутствовал. По данным ИК исследований и рентгеновской дифракции, полученными авторами [74], установили, что продукты дедимеризации представляют собой мономерную фазу  $C_{60}$ .



**Рис. 8.** Термограмма димера  $C_{60}$ , полученная при  $V = 10$  К/мин [74].

Сведения и конкретные данные о качестве фазы  $C_{60}$ , образующейся в результате термической деполимеризации, в работе [74] не приведены. Энтальпию указанного превращения оценивали численным интегрированием по экспериментально полученной кривой (рис. 8). Температура максимума эндо-пика в работе не приведена, однако было замечено, что при измерениях со скоростью  $V = 5$  К/мин  $T_{\max}$  уменьшалась на  $10^\circ\text{C}$ , а различия в численных значениях энтальпий процесса, полученных при различных скоростях нагрева, составляла 20 %. Ванг и соавторы [93] сообщали, что дедимеризация образца димера  $C_{60}$ , синтезированного в условиях термобарической обработки фуллерита  $C_{60}$ , наступает гораздо раньше ( $T_{\max} = 162^\circ\text{C}$ ) при средней скорости нагрева  $V = 1$  К/мин. Подобные различия авторы [74] объяснили тем, что процесс деполимеризации контролируется кинетическими, а не термодинамическими параметрами. Тем не менее, экспериментально полученное в работе [74] значение энтальпии деполимеризации ( $\Delta H_{\text{depol}}^\circ$ ) рассматривалось с противоположным знаком как энергия стабилизации димера относительно гцк  $C_{60}$ , т.е.  $\Delta H_{\text{depol}}^\circ = -E$ . В результате для димера было оценено  $E = 0.6$  эВ/ $C_{60} = 0.011$  эВ/ат-С ( $-80$  Дж/г). Если сравнивать с энергией стабилизации графита относительно алмаза  $E = 0.02$  эВ/ат-С [94], то следует, по-видимому считать, что энергетически образование димера из  $C_{60}$  более выгодно, чем образование термодинамически стабильной фазы углерода – графита из алмаза. Следует, вероятно, отдельно отметить, что определенное по экспериментальным данным численное значение  $E$  значительно отличается от аналогичной величины, полученной в работах [95, 96] с помощью модельных расчетов. Эти различия авторы [74] объясняли тем, что в

расчетах не учитывались параметры межцепных взаимодействий, а также возможные деформации фуллереновых фрагментов в структуре димера. В результате на энергетической диаграмме состояния  $C_{60}$  [74] была нанесена некая точка, соответствующая кристаллическому димеру –  $(C_{60})_2$  и сделано заключение о его стабильности относительно исходного фуллерита  $C_{60}$ . Достоверность полученных в работе результатов, а также их физико-химическая интерпретация, на первый взгляд, казалось бы не вызывала сомнений. Однако, учитывая то обстоятельство, что исследуемый образец практически не охарактеризован на содержание основной фазы (димера) и присутствие возможных примесей (указано нами выше), а часть выводов и комментариев, таким образом, относится всего лишь к димерной системе неопределенного фракционного состава, то они, по-видимому, нуждаются в уточнении и некоторых корректировках. Прежде всего, это относится к большому для  $(C_{60})_2$  численному значению энтальпии процесса дедимеризации  $\Delta H_{\text{depol}}^{\circ} = 57.7$  кДж/моль.

В работе авторов [73] сообщались результаты детального исследования температурной зависимости линейного коэффициента термического расширения  $\alpha$  и кинетики деполимеризации образца димера фуллерена  $C_{60}$ . Используемый в работе образец не охарактеризован, кроме того, не приведены условия его синтеза, авторы лишь указывали, что он был получен аналогично тому, как в работе [93]. Данные о зависимости  $\alpha$  от  $T$  для области 4–500 К получали с использованием современного дилатометра при средних скоростях нагрева и охлаждения 0.2–20 мК/с. Нагел, Паслер и соавторы привели качественные иллюстрации изменения  $\alpha$  с ростом температуры, полученные при различных скоростях нагрева; численные значения в работе не указаны. Было обнаружено, что при первом прогреве на кривой  $\alpha = f(T)$  отсутствовал ориентационный фазовый переход первого рода, имеющий место для исходного фуллерита  $C_{60}$ . Первые измерения осуществлялись при средней скорости нагрева 1.5 мК/с, при этом на зависимости  $\alpha = f(T)$  наблюдались две хорошо выраженные, особенно первая, аномалии, проявляющиеся в виде неравновесных эндотермических переходов с  $T_{\text{max}, 1} = 315$  К и  $T_{\text{max}, 2} = 415$  К; интервалы превращений в работе [73] не приведены. Первый переход был обусловлен испарением растворителя, от которого не был очищен исследуемый образец димера. Второе превращение авторы объяснили разрывом ковалентных связей между соседними молекулами фуллерена  $C_{60}$  в димере, т.е. его деполимеризацией. При повторном измерении  $\alpha$  первая аномалия полностью отсутствовала, а интенсивность второго эндо-пика в несколько раз уменьшилась, однако появился экзотермический переход при  $T \sim 220$  К. В результате проведения последовательных циклов измерений вторая аномалия полностью исчезла, а переход при  $T \sim 220$  К каждый раз наблюдался с большей интенсивностью. Было также отмечено, что  $T_{\text{max}}$  имеющего места эндотермического процесса деполимеризации зависела от скорости сканирования. В работе [93] методами дифференциальной сканирующей калориметрии для димера получали некоторые данные о его деполимеризации при средней скорости нагрева 17 мК/с. Так, температура, соответствующая максимуму эндо-пика,

составила  $T_{\max} = 435$  К. Видно, что это существенно выше той, что была получена авторами [73] при 1.5 мК/с; Нагел и др. объяснили это неодинаковыми методическими особенностями проведения эксперимента. А именно, температуры  $T_{\max}$ , определенные при различных скоростях сканирования, не были приведены к нулевой скорости, как это обычно делают при проведении ДСК–исследований. Заметим, что такие внушительные различия в численных значениях  $T_{\max}$  скорее обусловлены различной природой изученных в двух работах образцов димеров, а также кинетическими факторами протекания процесса деполимеризации. Проведенные в работе [73] исследования позволили ее авторам рассчитать энергию активации ( $E_a$ ) для интервала 400–500 К, численное значение ее оценили как  $E_a = 1.75$  эВ. Авторы отмечали, что это значение достаточно хорошо согласуется с рассчитанной величиной [97].

Несколько позже Коробов М.В. и соавторы [79, 98] провели тщательное и достаточно подробное изучение процесса деполимеризации димерной фазы  $C_{60}$ . Для исследований использовали хорошо охарактеризованный образец, в работе приведены не только условия его синтеза, но и соответствующие спектральные характеристики. По спектральным данным установили, что образец димерного состояния содержал ~ 80 мол.%  $(C_{60})_2$ , а остальные ~20 мол.% приходились на исходный фуллерит  $C_{60}$  (табл. 4). Данные о термодинамических характеристиках процесса деполимеризации получали с использованием дифференциального сканирующего калориметра ДСК–30 Меттлер Толедо при средних скоростях нагрева калориметра с веществом 10–20 К/мин; точность определения величин авторы, к сожалению, не указывали. В работе приводились не только ДСК–кривые для области 180–670 К при различных скоростях сканирования, но и численные значения интервала перехода, температуры максимума эндотермического пика, энтальпий деполимеризации (табл. 4).

Таблица 4

Результаты ДСК–измерений для димерной фазы  $C_{60}$  ( $M = 720.66$  г/моль)

Скорость нагрева, К/мин	$T_{\max}$ , К	$T_i^*$ , К	$\Delta H_{\text{depol}}^\circ$ , кДж/моль
10	458	442	4.0
10	461	449	10.3
20	467	443	7.0

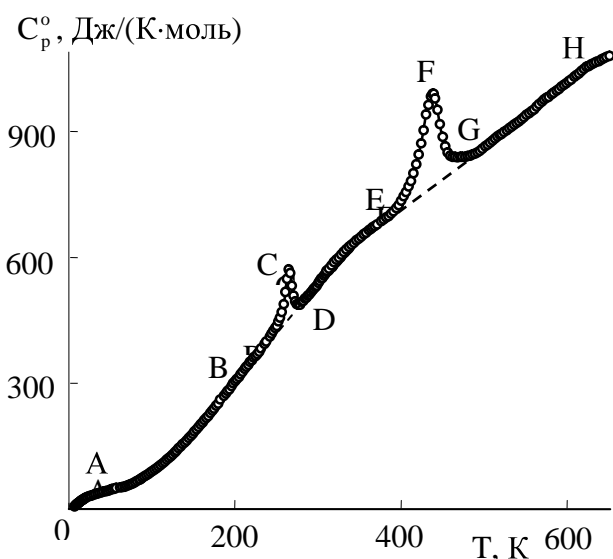
\*  $T_i$  – здесь и далее температура начала процесса деполимеризации.

Методика проведения калориметрического эксперимента была аналогична той, что в работе [74]. Следует, однако, отдельно отметить, что Коробов М.В. и др. [79] уделили особое внимание не только калориметрическому изучению димерной фазы  $C_{60}$ , но и изучению образующихся продуктов деполимеризации. Этот подход позволил однозначно определить не только начальное состояние исследуемой системы, но и конечное, после протекания процесса деполимеризации, что, в свою очередь, просто необходимо для точной и корректной интерпретации энтальпии превращения. Из данных табл. 4 видно, что при одинако-

вых условиях измерения авторы [79] получили значительно различающиеся значения  $\Delta H_{\text{depol}}^{\circ}$ . Наблюдаемые различия, по-видимому, обусловлены различным фракционным составом образцов димерных состояний  $C_{60}$ . ДСК-кривая схожа с той, что приведена на рис. 8 (определена ранее авторами [74]). Однако, в качестве наиболее важной особенности следует отметить отсутствие эндотермического пика около 540 К, о чем указывали предварительно авторы [77]. Напомним также, что авторы [74] сообщали о эндотермическом пике на ДСК-кривой для димера при  $T = 470$  К. В соответствии с данными настоящей работы (табл. 4)  $T_{\text{max}}$  несколько ниже 470 К, а энтальпия процесса  $\Delta H_{\text{depol}}^{\circ} = 4$  кДж/моль значительно меньше той, что приведена в [74]. Возможно, это обусловлено неодинаковым фракционным составом двух образцов, использованных в работах [79, 74], а также некоторыми напряжениями в кристаллических структурах.

По экспериментально определенному значению  $\Delta H_{\text{depol}}^{\circ}$  для димера  $(C_{60})_2$ , а затем для О и R фаз  $C_{60}$  авторы [79] установили, что  $p = 1$  атм и  $T = 298.15$  К димер стабильнее, чем орторомбическая и ромбоэдрическая фазы  $C_{60}$ .

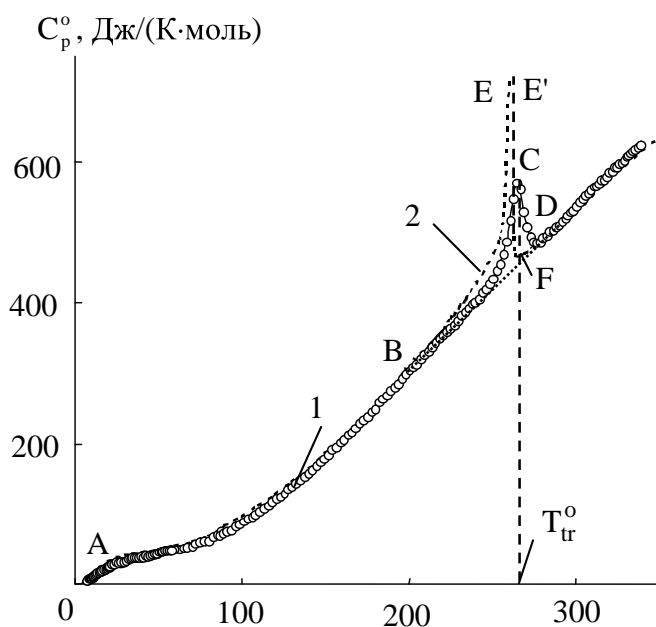
Температурная зависимость теплоемкости образца димерного состояния  $C_{60}$  (DS), содержащего смесь димера  $(C_{60})_2$  и фуллерита  $C_{60}$ , изучена в области от 6 К до 650 К авторами работ [80, 81]. Теплоемкость образца DS представлена на рис. 9.



**Рис. 9.** Температурная зависимость теплоемкости образца DS – смеси 80 мол.% димера  $(C_{60})_2$  и 20 мол.% фуллерита  $C_{60}$ ; ABCDE и GH – до и после деполимеризации соответственно.

На кривой зависимости  $C_p^{\circ} = f(T)$  имеют место области аномального изменения теплоемкости с ростом температуры. Так, в интервале 185–280 К проявляется физическое превращение, как и у исходного фуллерита  $C_{60}$  (участок BCD на рис. 9). Отдельно, на рис. 10 приведены полученные в адиабатическом вакуумном калориметре теплоемкости для образца DS и фуллерита  $C_{60}$ . Судя по соотношению площадей под кривыми кажущихся теплоемкостей BCDV и





**Рис. 10.** Температурная зависимость теплоемкости, полученная в адиабатическом вакуумном калориметре: 1 – образца DS – смеси 80 мол.%  $(C_{60})_2$  и 20 мол.%  $C_{60}$ , 2 – исходного фуллерита  $C_{60}$ .

ВВЕ'FB в интервале превращений, энтальпия перехода в исследуемом образце в несколько раз меньше, чем у исходного  $C_{60}$ .

Известно [14, 53], что превращение у фуллерита  $C_{60}$  связано с фазовым переходом ориентационно-упорядоченной простой кубической (пк) фазы  $C_{60}$  в ориентационно-неупорядоченную гцк фазу, в которой молекулы  $C_{60}$  совершают практически свободное вращение. Указанное фазовое превращение является обратимым; термодинамические характеристики его для DS и фуллерита  $C_{60}$  приведены в табл. 5.

Таблица 5

Термодинамические характеристики фазового перехода в димерном состоянии DS и фуллерите  $C_{60}$

Вещество	Интервал перехода, К	$T_{tr}^{\circ}$ , К	$C_p^{\circ},_{max}$ Дж/(К·моль)	$\Delta_{tr}H^{\circ}$ , кДж/моль
Фуллерит $C_{60}$	185–275	260.7	34747	$7.46 \pm 0.15$
DS	185–280	264.7	571.2	$1.56 \pm 0.05$

Представлялось естественным предположить, что превращение в образце DS обусловлено наличием исходного фуллерита  $C_{60}$ . Исходя из изложенного, было оценено количество остаточного фуллерита  $C_{60}$  в исследуемом образце DS по формуле:

$$n(C_{60}, \text{ мол. \%}) = \frac{\Delta_{tr}H^{\circ}(\text{DS})}{\Delta_{tr}H^{\circ}(C_{60})} \cdot 100. \quad (1)$$

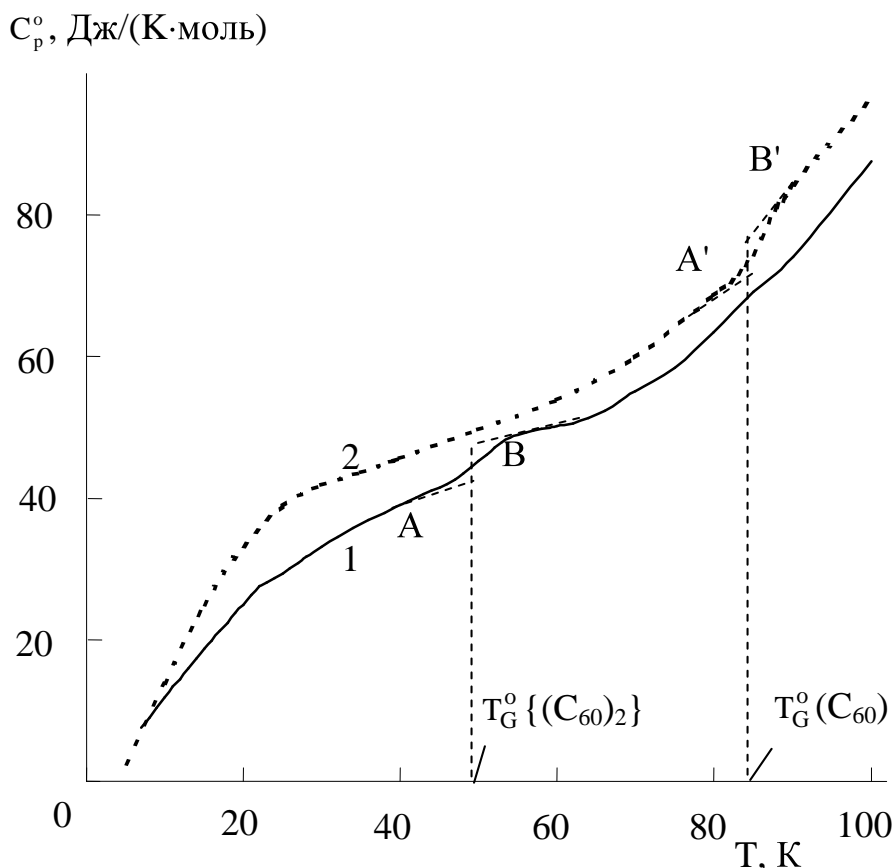
В результате получили: содержание  $C_{60}$  в образце DS 20 мол.%, а димера  $(C_{60})_2$  – соответственно 80 мол.%, что хорошо совпадает со значением, найденным по спектральным данным.

Используя экспериментальные значения  $C_p^\circ(T)$  DS и фуллерита  $C_{60}$ , а также количественный состав, вычислили теплоемкость димера  $(C_{60})_2$  по формуле:

$$C_p^\circ \{(C_{60})_2\} = \frac{C_p^\circ(DS) - 0.21C_p^\circ(C_{60})}{0.79}. \quad (2)$$

Рассчитанная по уравнению (2) теплоемкость кристаллического димера  $(C_{60})_2$  плавно увеличивается с ростом температуры в области от  $T \rightarrow 0$  К до 380 К.

Обращает на себя внимание, что стеклоподобный переход G–типа, наблюдавшийся у исходного  $C_{60}$  в интервале 81.0–88.5 К с  $T_G^\circ = 86.0$  К, на зависимости  $C_p^\circ$  от  $T$  образца DS в указанном интервале не проявился (рис. 11) – по-видимому, из-за того, что количество  $C_{60}$  в смеси с  $(C_{60})_2$  недостаточно для его четкого проявления. Однако G–переход хорошо проявился в интервале 46–56 К



**Рис. 11.** Теплоемкость: 1 – димера  $(C_{60})_2$  (в расчете на моль  $C_{60}$ ) и 2 – фуллерита  $C_{60}$  с проявлениями стеклоподобного перехода; АВ и А'В' – температурные зависимости теплоемкости в области G–перехода,  $T_G^\circ \{(C_{60})_2\}$  и  $T_G^\circ(C_{60})$  – температуры G–перехода димера и фуллерита  $C_{60}$ .

с  $T_G^{\circ} = 50.0$  К. Он, по-видимому, также связан с размораживанием заторможенных движений молекул  $(C_{60})_2$  в кристаллической решетке подобно тому, как это имеет место у  $C_{60}$ . Термодинамические характеристики рассматриваемых переходов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Термодинамические характеристики стеклоподобного превращения G-типа в димере  $(C_{60})_2$  и фуллерите  $C_{60}$

Вещество	Температурный интервал перехода, К	$T_G^{\circ}$ , К	$\Delta C_p^{\circ}(T_G^{\circ})^*$	$S_{\text{conf}}^{\circ}^*$	$S^{\circ}(0)^*$
			Дж/(К·моль)		
$(C_{60})_2$	46–56	50.0±0.5	3.2±0.5	0.80±0.20	(3.5)
$C_{60}$	81.0–88.5	86.0±0.5	4.5±0.5	1.2±0.4	(4.5)

\*В расчете на моль  $C_{60}$ .

Конфигурационная энтропия  $S_{\text{conf}}^{\circ}$ , рассчитанная по формуле (3):

$$S_{\text{conf}}^{\circ} = \Delta C_p^{\circ}(T_G^{\circ}) \ln 1.29, \quad (3)$$

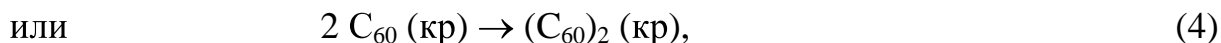
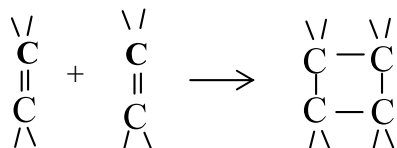
является частью остаточной (нулевой) энтропии  $S^{\circ}(0)$   $(C_{60})_2$  при 0 К. Последняя выражается суммой двух слагаемых:  $S_{\text{conf}}^{\circ}$ , связанной с замораживанием структуры димера фуллерена при G-переходе, и энтропии смешения  $\Delta_{\text{mix}} S^{\circ}$  ориентационных положений молекул с неизменностью их соотношения при  $T < T_G^{\circ}$ . При расчете энтропии смешения принимали, что мольные доли энергетически неэквивалентных ориентаций молекул  $(C_{60})_2$  такие же, как у фуллерита  $C_{60}$ . Этот расчет является весьма оценочным, а  $S^{\circ}(0)$  димера составляет менее 1 % от значения  $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$  при 298.15 К и, в принципе, полученное таким образом численное значение нулевой энтропии  $S^{\circ}(0)$  не внесет заметной погрешности при оценке энтропии реакции димеризации  $C_{60}$  и стандартной энтропии образования димера из графита при 298.15 К.

В интервале 385–490 К (рис. 9, участок EFG) проявлялось эндотермическое превращение, обусловленное деполимеризацией кристаллического  $(C_{60})_2$ , энтальпия указанного превращения  $\Delta H_{\text{depol}}^{\circ} = 9$  кДж/моль. В результате проведенных нами калориметрических исследований процесса установили, что продукты деполимеризации представляют собой частично кристаллическую мономерную фазу фуллерита  $C_{60}$ . По окончании измерений в области 300–650 К образец DS охлаждали до 320 К и проводили повторный цикл измерения  $C_p^{\circ}$  до температуры 520 К, при этом эндотермический эффект отсутствовал, а значения теплоемкости образующейся твердой фазы и фуллерита  $C_{60}$  совпадали в пределах погрешности определения  $C_p^{\circ}$ .

Затем продукт деполимеризации изучали в адиабатическом вакуумном калориметре. Выявили, что на зависимости  $C_p^{\circ} = f(T)$  в интервале 186–279 К име-

ет место ориентационный фазовый переход ( $\Delta_{tr}H^{\circ} = 6.75 \pm 0.05$  кДж/моль), но с гораздо большей интенсивностью, чем в исходном образце DS. Используя значения энтальпий фазового перехода для исходного фуллерита  $C_{60}$  и продукта термической деполимеризации DS, оценили в нем количество 70 мол.% гцк фазы  $C_{60}$ ; эту величину трактовали как степень кристалличности мономерной фазы  $C_{60}$ , образующейся в результате дедимеризации; таким образом, остальные 30 мол.% – аморфный  $C_{60}$ . ИК- и Раман-спектры образцов, полученных в результате дедимеризации DS, однозначно свидетельствовали, что они представляют собой мономерную фазу  $C_{60}$ .

Реакция димеризации фуллерита  $C_{60}$ , так же как его полимеризация, происходит по механизму [2+2] циклоприсоединения между двумя параллельно ориентированными  $C=C$  – связями соседних молекул фуллерита; реакции протекают по схеме, приведенной в работах [62, 65] с образованием четырехчленного цикла:



где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: (кр) – кристаллический. В соответствии с уравнением (4) энтропия реакции  $\Delta S_r^{\circ}(298.15) = -47.1$  Дж/(К·моль). Как и следовало ожидать, энтропия в процессе (4) уменьшается, как практически в любых реакциях ассоциации. При расчете  $\Delta S_r^{\circ}$  димера нулевую энтропию  $S^{\circ}(0)$  его не учитывали.

Стандартные энтальпию и энтропию образования кристаллического димера  $(C_{60})_2$  из графита при 298.15 К составляют, согласно [80],  $\Delta H_f^{\circ}\{298.15, (C_{60})_2, \text{кр}\} = 2346 \pm 15$  кДж/моль и  $\Delta S_f^{\circ}\{298.15, (C_{60})_2, \text{кр}\} = 35.0 \pm 0.1$  Дж/(К·моль). Относительно небольшое изменение энтропии в рассмотренном процессе связано, конечно, с тем, что как исходный углерод в форме графита, так и конечный продукт – димер фуллерена  $C_{60}$  – представляют собой жесткие высокоупорядоченные системы.

### *Орторомбическая фаза на основе линейных 1D $C_{60}$*

Лебедев Б.В. и сотрудники [82] провели сравнительное изучение теплоемкости  $C_p^{\circ}$  образца O фазы  $C_{60}$  и исходного фуллерита  $C_{60}$  в интервале 4.5–340 К. Установили, что  $C_p^{\circ}$  исследуемого образца плавно увеличивается

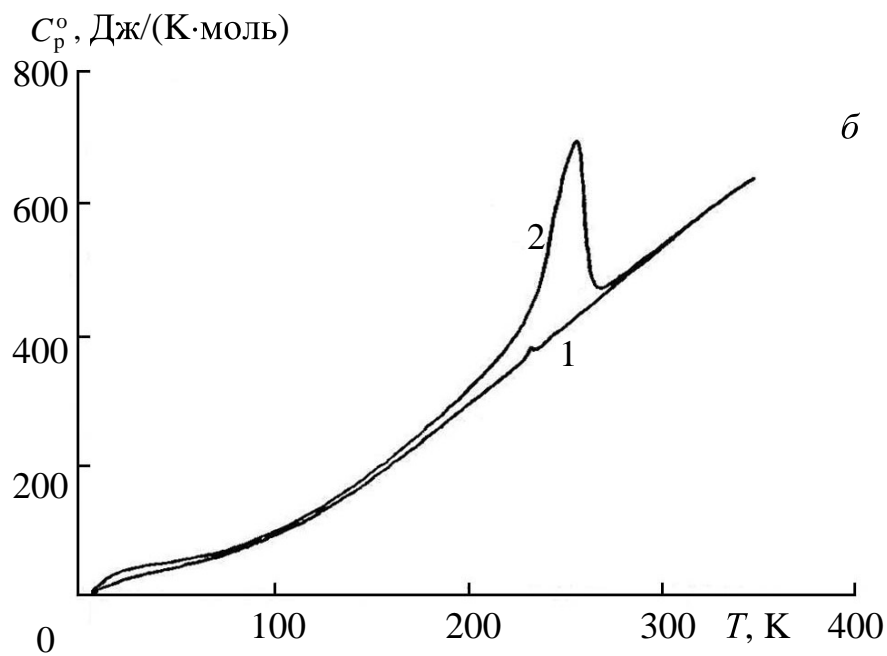
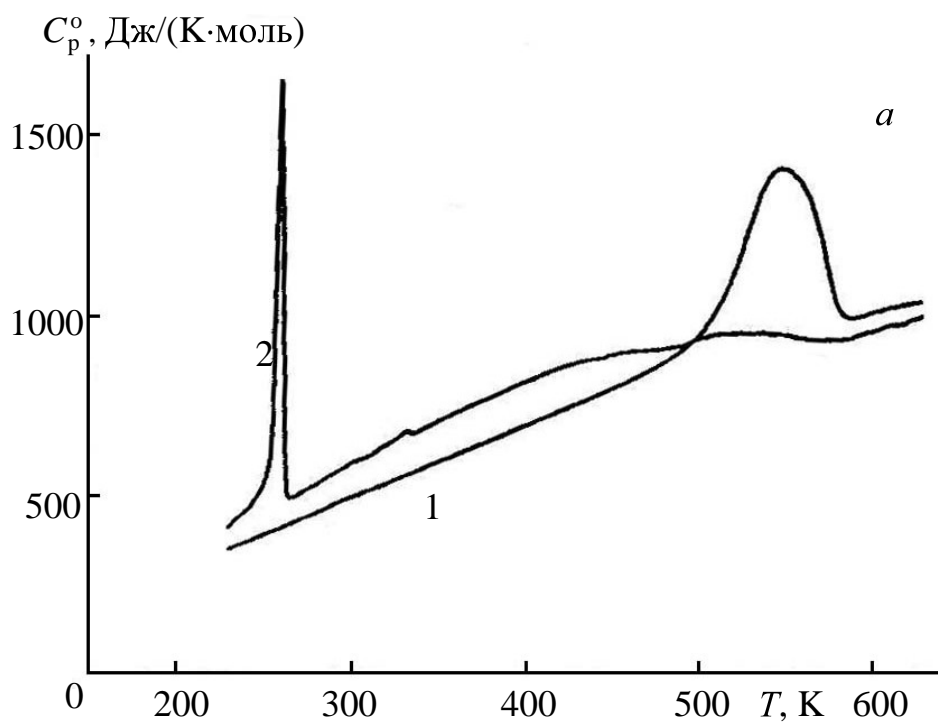
с ростом температуры в изученной области. На кривой  $C_p^o = f(T)$  отсутствуют известные для исходного фуллерита  $C_{60}$  переход G-типа и ориентационное превращение [53]. Это было объяснено физико-химическими превращениями, произошедшими в результате  $p$ - $T$  обработки исходного фуллерита  $C_{60}$ . В работе [82], кроме того, привели экспериментальные значения  $C_p^o$  для всей изученной области, а также не только качественное сравнение поведения  $C_p^o$  от  $T$  фуллерита  $C_{60}$  и полимерной O фазы  $C_{60}$ , но и их численные различия. Определили, что теплоемкость фуллерита  $C_{60}$  всюду больше, чем у O фазы  $C_{60}$ . Так, по данным [82] наибольшие различия имели место при  $T < 100$  К (~40 % при  $T = 25$  К), в области же 260–340 К различия  $C_p^o$  не превышали 1.5–2 %, что, вероятно, находится практически в пределах экспериментальной погрешности определения величины, учитывая невыгодный (слишком маленький) вклад  $C_p^o$  O фазы в суммарную теплоемкость калориметрической ампулы с веществом. Значительные численные различия теплоемкости, а также, характера ее изменения с ростом температуры при  $T < 100$  К объяснили гетеродинамичностью структур. Для исследуемого образца O фазы  $C_{60}$  получили значение фрактальной размерности  $D = 1$  и характеристической температуры  $\theta_{\max} = 267$  К.

Инаба и соавторы [77] сообщали результаты измерений теплоемкости образца O фазы  $C_{60}$  в области 4–350 К. В работе [77] достаточно подробно изложили описание используемого АВК, методики проведения калориметрического эксперимента и обработки полученных результатов. Теплоемкость исследуемого авторами [77] образца составляла от ~ 24 % при 10 К до ~ 5 % при 350 К от суммарной теплоемкости ампулы с веществом. Учитывая это соотношение, погрешность определения  $C_p^o$  в [77] оценивали не лучше чем  $\pm 1$  %. В работе приведены условия синтеза (табл. 1) образца O фазы  $C_{60}$ . Следует, однако, отметить и то, что в образце в качестве примесей присутствовали димеры и олигомеры  $C_{60}$ , содержание которых авторы [77] не оценивали, указывали лишь на то, что основная твердая фаза была орторомбической структуры. Температурная зависимость теплоемкости аналогична той, что описана в работе [82], за исключением небольшой аномалии при  $T = 231$  К, которую объясняли возможным присутствием в образце исходного фуллерита  $C_{60}$ . Данные о низкотемпературной зависимости теплоемкости ( $T < 100$  К) в [77] приводили в виде отдельного графика и использовали для оценки вращательных и атомных вкладов в изохорную теплоемкость, а также для расчета характеристических температур Дебая ( $\theta_D$ ) и Эйнштейна ( $\theta_E$ ). В работе указывали численные значения  $\theta_D$  и  $\theta_E$ , рассчитанные по специальным программам. В результате сделали заключение о более жесткой структуре полимерной O фазы  $C_{60}$  относительно исходного  $C_{60}$ .

Первые результаты калориметрического изучения теплоемкости линейной 1D полимерной фазы  $C_{60}$  в широком интервале температур сообщались авторами работ [72, 99] (табл. 1). Теплоемкость измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре в области 13–350 К и в динамическом калориметре в области

230–650 К (рис. 12 а и б). Однако, выбранный в качестве объекта исследований образец Сундквист Б. И др. [72, 99] называли как преимущественно одномерно 1D полимерный  $C_{60}$  орторомбической структуры. Несмотря на комплексный подход в изучении физико-химических свойств ( $C_p^o$ ,  $\alpha$ , Раман- и ЯМР-спектро-скопия), четкие и однозначные характеристики фракционного состава и структуры образца линейного полимера  $C_{60}$  в работе не приводились. Возможно по этим причинам авторы [72, 99] сообщали лишь качественные графические иллюстрации температурных зависимостей изобарной теплоемкости и коэффициента термического расширения  $\alpha$ . Численные значения  $C_p^o$  в работе не приводились. На зависимостях  $C_p^o = f(T)$ , полученных в ДСК и АВК (рис. 12 а и б), для 1D полимерного  $C_{60}$  не проявилось известное физическое превращение  $kII \rightarrow kI$  при 260 К, характерное для обычного фуллерита. Эндотермический переход, связанный с деполимеризацией, исследуемый образец претерпевал в интервале 500–600 К. Проведенные в работе [72] повторные измерения  $C_p^o$  позволили ее авторам заключить, что деполимеризация протекает до исходного фуллерита  $C_{60}$  – при 260 К проявился переход  $kII \rightarrow kI$  (кривые 2 на рис. 12 а и б). Сундквист Б. и сотрудники показали также, что результаты измерений  $C_p^o$  изученного 1D полимера  $C_{60}$  хорошо описываются суммой функций теплоемкости Дебая и Эйнштейна. По экспериментальным данным о теплоемкости они рассчитали характеристическую температуру Дебая  $\theta_D = 54$  К (для фуллерита  $C_{60}$   $\theta_D = 41$  К). Заметные различия  $\theta_D$ , по мнению авторов, указывают на более сильные взаимодействия молекул  $C_{60}$  в решетке O полимерной фазы  $C_{60}$  по сравнению с исходным фуллеритом  $C_{60}$ .

Иваса и др. [74] экспериментально изучили энергетику процесса деполимеризации образца орторомбической фазы  $C_{60}$  методами ДСК. Принципиально подход в исследовании не отличался от того, что обсуждался нами ранее при рассмотрении димерных состояний  $C_{60}$ . Условия синтеза образца приведены в табл. 1, они выбраны авторами согласно данным работ [77, 78]. Авторы идентифицировали изученный образец как преимущественно O фазу  $C_{60}$ , приводили ИК-спектр, однако содержание основного вещества не указывали, а присутствие примесных фаз тем не менее не исключали. На полученной Иваса и соавторами [74] термограмме отчетливо проявлялось эндотермическое превращение, обусловленное процессом деполимеризации образца O фазы  $C_{60}$ . Определенную графически энтальпию превращения использовали для оценки относительной энергии стабилизации ( $\Delta H_{\text{depol}}^o = -E$ ) орторомбической фазы фуллерена  $C_{60}$ . Рассчитанное значение нанесли на диаграмму состояния в координатах  $E$  (эВ/ $C_{60}$ ) – число двойных связей на молекулу  $C_{60}$  в составе полимера. Отдельно точное численное значение  $\Delta H_{\text{depol}}^o$  в работе [74] не приводилось. Используя



**Рис. 12.** Температурная зависимость теплоемкости 1 D полимерного  $C_{60}$  [72], измеренная методами ДСК (а) и АКК (б); 1 – первое измерение, 2 – повторное измерение.

полученную в работе величину  $\Delta H_{\text{depol}}^{\circ}$  авторы [74] сделали заключение о стабильности О фазы  $C_{60}$  относительно исходного гцк фуллерита  $C_{60}$  при  $p = 0.1$  МПа. Заметим, что строгий вывод о термодинамической стабильности устанавливается по величинам функции Гиббса, которая, как известно, кроме энтальпийного слагаемого включает и энтропийную составляющую, последняя может принимать немалые значения. Таким образом, вывод о устойчивости О фазы  $C_{60}$  по  $\Delta H_{\text{depol}}^{\circ}$  следовало бы считать оценочным.

На качественно отличном уровне Коробов М.В. и др. [79] провели калориметрическое изучение процесса деполимеризации орторомбической фазы фуллерена  $C_{60}$ . Прежде всего, это касается определенных в работе четких характеристик состава и структуры исходного образца О фазы  $C_{60}$  (табл. 1) и образующейся в результате деполимеризации мономерной гцк фазы фуллерита  $C_{60}$ . ДСК кривые (приводились в работе) получали при разных скоростях нагрева калориметра с веществом, а в одном случае образец отжигали в течение 2 часов при  $T$  несколько ниже температуры деполимеризации. Термодинамические характеристики процесса приведены в табл. 7. Прежде всего, данные табл. 7 наглядно отображают некую зависимость энтальпии превращения  $\Delta H_{\text{depol}}^{\circ}$  от условий проведения эксперимента. Как видно, разрушение полимерной фазы наступает и при  $T \sim 488$  К (почти 40 % образца деполимеризовалось).

Таблица 7

Результаты ДСК–измерений для орторомбической фазы  $C_{60}$  ( $M = 720.66$  г/моль)

Предварительная термическая обработка	Скорость нагрева, К/мин	$T_{\text{max}}$ , К	$T_i$ , К	$\Delta H_{\text{depol}}$ , кДж/моль
–	10	553	516	22.9
–	10	555	514	20.6
–	15	562	523	19.7
–	10	555	524	17.2
488 К, 2 часа	10	557	532	10.8

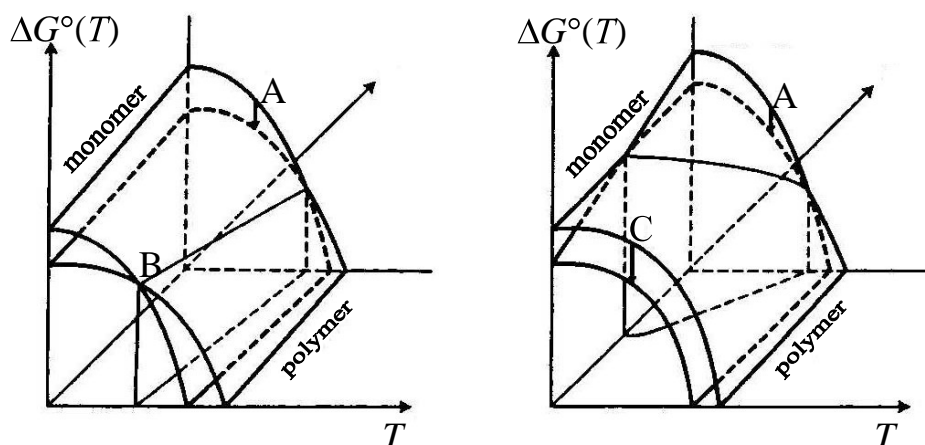
Отметим, что результаты первой серии измерений (табл. 7,  $\Delta H_{\text{depol}} = 22.9$  кДж/моль) достаточно хорошо согласуются с данными работы [74]. Наблюдаемые отличия в значениях  $\Delta H_{\text{depol}}$ , полученных в одинаковых условиях, обусловлены, вероятно, неодинаковым составом изученных образцов О фазы  $C_{60}$ . Хотя нельзя исключить и влияние их структурных особенностей.

Нагел П. и соавторы [73] провели детальное изучение температурной зависимости линейного коэффициента термического расширения образца преимущественно О фазы  $C_{60}$  в широкой области температур, 10–500 К. Экспериментальную часть работы выполнили с использованием современных высокоточных дилатометров при средних скоростях нагрева 0.2–20 мК/с. Однако, для



изученных в работе образцов указали лишь условия их синтеза (табл. 1), они выбрались согласно  $p$ – $T$  диаграмме Башкина и др. [29] с целью получения орторомбической полимерной фазы фуллерена  $C_{60}$ . Фракционный состав образующейся полимерной фазы и соответствующие структурные характеристики авторами работы не определялись. Таким образом, нельзя однозначно утверждать об индивидуальности синтезируемой ими полимерной фазы  $C_{60}$  и исключить наличие примесей. Выбранная авторами [73] методика проведения эксперимента (подробно описывается в работе) позволила им определить кинетические характеристики процесса деполимеризации О фазы  $C_{60}$ . В качестве недостатка следует выделить то, что в работе приводились только качественные иллюстрации зависимостей  $\alpha = f(T)$ , полученные при различных скоростях нагрева, численные же значения  $\alpha(T)$  авторы не указали. В результате проведенных исследований заключили, что деполимеризация О фазы  $C_{60}$  происходит в интервале 400–500 К, а энергия активации этого процесса  $E_a = 1.9$  эВ, она достаточно хорошо согласуется с рассчитанной ранее [73] величиной. Отдельно следует, по-видимому, подчеркнуть и то, что авторы [73] установили, что деполимеризация проходит до полного образования мономерной фазы фуллерена  $C_{60}$ .

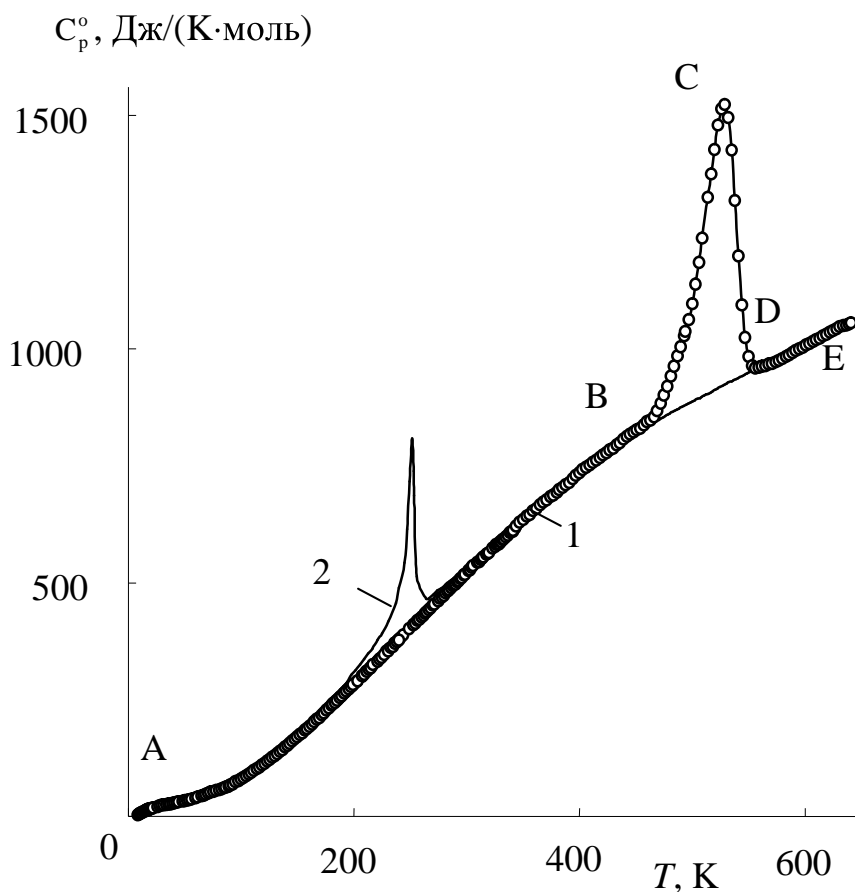
Инаба А. В и соавторы [77] после изучения температурной зависимости теплоемкости в области 4–350 К (описано выше) выгрузили образец О фазы  $C_{60}$  из АВК и затем прогрели его до  $T \sim 600$  К. Последующие калориметрические измерения прогретого образца в области 4–350 К указали на то, что он практически полностью представлял собой гцк фазу фуллерита  $C_{60}$ . Это заключение авторы [77] сделали из сравнения численных значений температуры, энтальпии и энтропии фазового перехода для фуллерита  $C_{60}$  и образующейся после термической обработки твердой фазы  $C_{60}$ ; их значения оказались практически близки, они приводились в работе. Незначительные различия объясняли неодинаковым количеством примесей и возможными дефектами в обеих фазах. Использованный авторами [77] калориметрический метод изучения образца О фазы  $C_{60}$  не позволил экспериментально определить термодинамические характеристики имеющей место деполимеризации. Однако, они [77] использовали данные о низкотемпературной теплоемкости, полученные в работе, и температуру эндотермического перехода  $T \sim 550$  К, определенную ранее [72], и рассчитали энтальпию процесса деполимеризации  $\Delta H_{\text{depol}}^{\circ} = 37$  кДж/моль. Эта величина, конечно же, является оценочной; ее определяли в предположении термодинамически равновесного превращения полимерной фазы  $C_{60}$  в мономерную фазу  $C_{60}$ . Инаба и др. [77] рассмотрели так же относительную термодинамическую стабильность полимерной фазы  $C_{60}$  при нулевом давлении. Возможность существования полимерной орторомбической фазы  $C_{60}$  при нулевом давлении в стабильном состоянии обсуждали и объяснили с точки зрения приведенных в работе [77] и на рис. 13 двух возможных качественных фазовых диаграмм.



**Рис. 13.** Две возможные фазовые диаграммы [77] для мономерной и полимерной фаз фуллерена  $C_{60}$ .

Известно, что значительной трудностью в проведении такого рода исследований стало получение качественных образцов О фазы  $C_{60}$ . Из анализа опубликованных в литературе работ ясно также и то, что исследовавшиеся ранее в качестве индивидуальной О фазы  $C_{60}$  образцы зачастую представляли собой некие смеси полимерных фаз  $C_{60}$ . Этот недостаток присущ и некоторым выполненным ранее работам по определению термодинамических свойств О фазы на основе линейных 1D  $C_{60}$ . Следует также заметить, что выполненные ранее термодинамические исследования проводились в основном с использованием дифференциальных сканирующих калориметров, которые дают лишь качественную картину температурной зависимости теплоемкости. С целью изменения существующей ситуации авторами работ [81, 83] выполнено калориметрическое изучение термодинамических свойств образца орторомбической фазы  $C_{60}$ , наивысшей достигнутой к настоящему времени степени чистоты, с использованием прецизионной калориметрической аппаратуры. В адиабатическом вакуумном и динамическом калориметрах изучена температурная зависимость теплоемкости  $C_p^o = f(T)$  в области 7–640.5 К. Выполнен сравнительный анализ  $C_p^o$  О фазы  $C_{60}$  и фуллерита  $C_{60}$ , определены фрактальные размерности  $D$  для  $T < 50$  К. Изучено эндотермическое превращение, обусловленное деполимеризацией О полимерной фазы  $C_{60}$ ; проанализированы его термодинамические характеристики; установлено, что деполимеризация протекает полностью. По экспериментальным данным вычислены термодинамические функции:  $C_p^o(T)$ ,  $H^o(T) - H^o(0)$ ,  $S^o(T) - S^o(0)$  и  $G^o(T) - H^o(0)$  для области от  $T \rightarrow 0$  К до 460 К. Рассчитаны стандартные энтропия и энтальпия образования О фазы  $C_{60}$  из графита при 298.15 К и стандартная энтропия превращения гцк  $C_{60}$  в О фазу  $C_{60}$  при тех же условиях.

Авторами зависимостях [81, 83] установлено, что на зависимостях  $C_p^o$  от  $T$  полимерных орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической наноструктур  $C_{60}$  отсутствуют ориентационный фазовый переход и стеклоподобное превращение G-типа, проявляющиеся у исходного, необработанного  $p$  и  $T$  фуллера  $C_{60}$  в интервале температур 185–275 К и 81.0–88.5 К. Ясно, что отсутствие их у изученных О, Т и R наноструктур  $C_{60}$  обусловлено структурными и физико-химическими изменениями, произошедшими в результате инициируемой  $p$  и  $T$  полимеризации фуллерена  $C_{60}$ . Деполимеризация их происходит в области температур (460–490)–550 К и проявляется в виде выраженного эндотермического эффекта на кривой температурной зависимости теплоемкости. На рис. 14 в качестве примера приведена зависимость  $C_p^o$  от  $T$  полимерной О наноструктуры  $C_{60}$  и продукта ее деполимеризации.



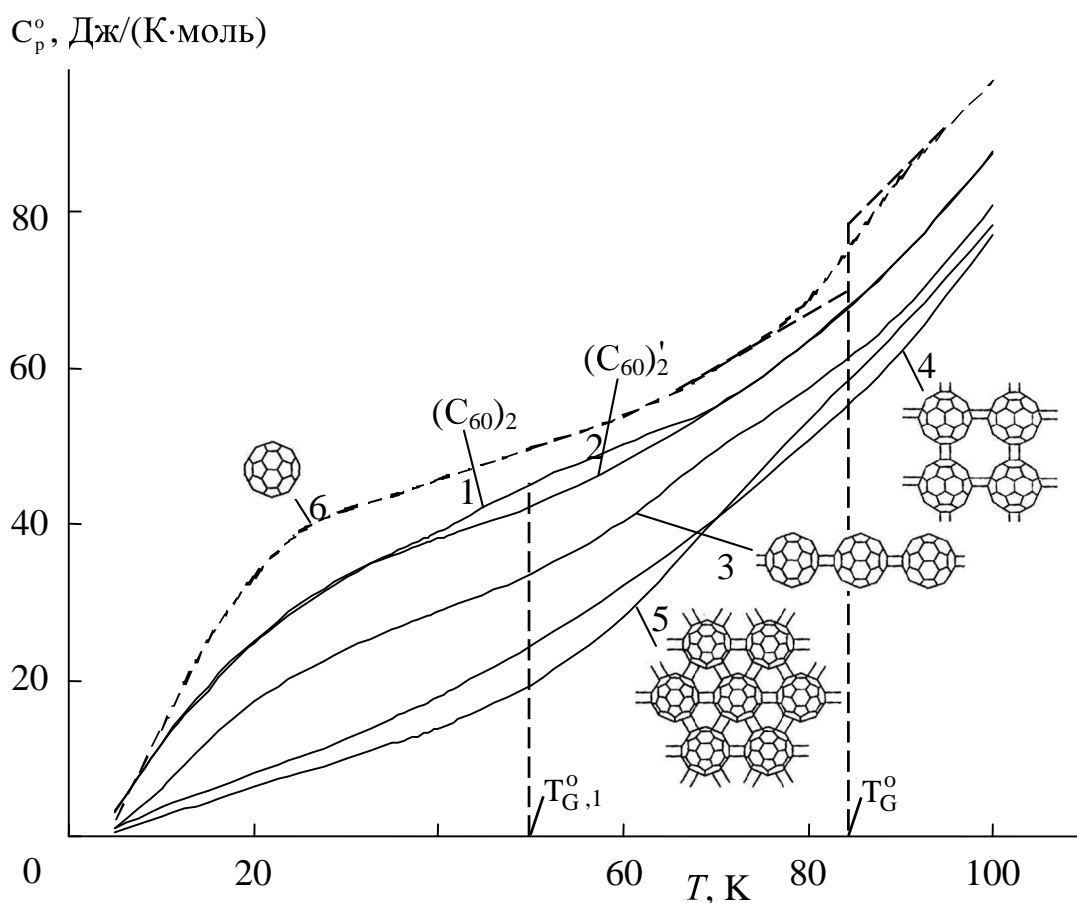
**Рис. 14.** Температурная зависимость теплоемкости полимерной орторомбической наноструктуры  $C_{60}$ ; 1 – первый цикл измерений, 2 – повторный цикл измерений, АВ и DE – до и после деполимеризации соответственно, BCD – кажущаяся теплоемкость в интервале деполимеризации.

## Сравнительный анализ термодинамических свойств различных кристаллических полимерных (димерных) фаз фуллерена $C_{60}$

Фуллерит  $C_{60}$  и образующиеся в результате его  $p$ – $T$  обработки кристаллические полимерные фазы  $C_{60}$ , как вещества совершенно уникальной молекулярной структуры, представляют несомненный интерес не только для исследования их индивидуальных термодинамических свойств, но и для получения общих закономерностей их изменений от физических условий (давление, температура), состава и структуры. В этой связи в этом разделе представлено некое сопоставление стандартных термодинамических характеристик фуллерита  $C_{60}$ , кристаллических димера  $(C_{60})_2$ , орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз  $C_{60}$ . Для удобства сравнения теплоемкость и все рассчитанные по экспериментальным данным термодинамические функции приведены на моль  $C_{60}$  ( $M = 720.66$  г/моль).

Известные для фуллерита  $C_{60}$  ориентационное фазовое превращение [53] и стеклоподобный переход G–типа на зависимостях  $C_p^o = f(T)$  O, T, R фаз  $C_{60}$  не проявляются. Это, обусловлено физико-химическими изменениями, произошедшими в результате термобарической обработки гцк  $C_{60}$ . В рамках простой модели, в результате полимеризации  $C_{60}$  происходит разрушение молекулярного каркаса фуллерита, образование ковалентных связей между соседними молекулами  $C_{60}$  по механизму [2+2] циклоприсоединения и, наконец, формирование новой фазы на основе полифуллеренов  $C_{60}$ . Так, установлено, что в зависимости от приложенных значений  $p$  и  $T$  на исходный  $C_{60}$  возможны его последовательные превращения и, как следствие, образование линейных, плоских и пространственных полимеров различных кристаллических структур. Для изученных димерных состояний  $C_{60}$  на кривых  $C_p^o = f(T)$  проявлялся с разной интенсивностью ориентационный фазовый переход в области 180–275 К. Сделанные в работе заключения о его присутствии из-за содержания исходного гцк фуллерита  $C_{60}$  в исследуемых образцах, а также термодинамический анализ фракционного состава димерных состояний  $C_{60}$  хорошо согласуется с характеристиками, определенными спектральными методами. Таким образом, была рассчитана  $C_p^o(T)$  100% кристаллических димеров  $(C_{60})_2$  в широком интервале температур.

При  $T < 70$  К  $C_p^o$  исследуемых димеров  $(C_{60})_2$ , O, T, R полимерных фаз  $C_{60}$  сильно различаются (рис. 15):  $C_p^o$  (O фазы  $C_{60}$ ) больше, чем у T и R фаз  $C_{60}$  на 30–50 % и 17–60 % соответственно, а  $C_p^o$  (T фазы  $C_{60}$ ), в свою очередь, больше  $C_p^o$  (R фазы) на 20–35 %. В интервале температур 70–100 К различия теплоемкостей сравниваемых объектов составляют около 10–15 %. При  $T > 100$  К и до температуры начала деполимеризации  $C_p^o$  изученных образцов отличаются не более, чем на 2–4 %, что, вероятно, находится в пределах погрешностей определения  $C_p^o(T)$ , учитывая неблагоприятное соотношение между теплоемкостью



**Рис. 15.** Теплоемкость в области низких температур кристаллических димеров  $(C_{60})_2$  (1),  $(C_{60})'_2$  (2); полимерных фаз  $C_{60}$ : О (3), Т (4), R (5) и исходного фуллерита  $C_{60}$

исследуемых образцов и суммарной теплоемкостью ампулы с соответствующим веществом. Теплоемкость исходного фуллерита  $C_{60}$  [53] всюду больше, чем у соответствующих кристаллических полимерных (димерных) фаз  $C_{60}$ . Так, например, при  $T = 30$  К  $C_p^o$   $C_{60}$  выше теплоемкости  $(C_{60})_2$ , О, Т и R фаз на 21 %, 43 %, 54 % и 76 % соответственно. Очевидной причиной наблюдаемых различий является снижение вклада числа вращательных степеней свободы в теплоемкость полимеров, поскольку молекулы  $C_{60}$ , совершающие практически свободное вращение в мономерной гцк фазе исходного фуллерита в случае полимерных фаз, оказываются связанными друг с другом жесткими ковалентными связями (от одной связи на молекулу  $C_{60}$  в димере  $(C_{60})_2$  до 6 – в R фазе  $C_{60}$ ). Жесткость молекулярного каркаса полимеров (димеров)  $C_{60}$  отражается на значениях характеристических температур Дебая. Поскольку при  $T < 20$  К для всех изученных объектов  $C_p^o$  с приемлемой погрешностью ( $\delta \sim 1$  %) описывается

функцией теплоемкости твердых тел Дебая представляется возможным определить  $\theta_D$  (для удобства сравнения  $\theta_D$  приведена на число степеней свободы  $N = 3$ ).

Для полимерных фаз  $C_{60}$  имеет место:  $\theta_D(C_{60}) = 56.1$  К,  $\theta_D\{(C_{60})_2\} = 59.3$  К,  $\theta_D$  (О фаза  $C_{60}$ ) = 61.7 К,  $\theta_D$  (Т фаза  $C_{60}$ ) = 114.1 К,  $\theta_D$  (R фаза  $C_{60}$ ) = 136.5 К. Видно, что  $\theta_D$  закономерно возрастает с увеличением жесткости молекулярного каркаса:

$$\theta_D(C_{60}) < \theta_D\{(C_{60})_2\} < \theta_D(\text{О фаза } C_{60}) < \theta_D(\text{Т фаза } C_{60}) < \theta_D(\text{R фаза } C_{60})$$

Значительные различия численных значений низкотемпературной теплоемкости ( $T < 70$  К) сравниваемых объектов конечно же обусловлены их неодинаковой гетеродинамичностью. Рассчитанные значения фрактальной размерности  $D$  (табл. 8) – основного параметра мультифрактального обобщения теории теплоемкости твердых тел Дебая позволили подтвердить линейное строение димеров и О фазы  $C_{60}$ , плоскостное – Т и R фаз  $C_{60}$  и пространственное – исходного фуллерита  $C_{60}$ . Мультифрактальная обработка зависимости теплоемкости от температуры показала также, что в интервале 20–50 К  $C_p^o$  димеров и О фазы  $C_{60}$  описывается  $T^1$ -зависимостью, Т и R фаз  $C_{60}$  –  $T^2$ -зависимостью, гцк  $C_{60}$   $T^3$ -законом Дебая. Значения  $D$  закономерно изменяются согласно структуре сравниваемых объектов. По-видимому, эта тенденция сохраняется и при более высоких температурах, однако, для корректного расчета  $D$  в области  $T > 50$  К необходимо использовать соответствующие дополнительные параметры.

Таблица 8

Фрактальные размерности  $D$  и характеристические температуры  $\theta_{\max}$  кристаллических полимерных (димерной) фаз  $C_{60}$

Вещества	Интервал, К	$D$	$\theta_{\max}$ , К	$\delta$ , %
$C_{60}$ (гцк)	20–50	3.0	–	0.9
Димер $(C_{60})_2$	20–45	1.0	128.7	0.8
Димер $(C_{60})_2'$	20–50	1.0	120.4	1.0
О фаза $C_{60}$	25–50	1.0	159.5	1.0
Т фаза $C_{60}$	30–50	2.0	215.0	1.2
R фаза $C_{60}$	30–50	1.5	291.6	1.1

При очень низких и сверхнизких температурах из-за уменьшения объема тел при охлаждении возрастает межмолекулярное взаимодействие, которое достигает в них приблизительно тех же значений, что и внутримолекулярное.

Это приводит к тому, что тела любой гетеродинамической структуры (линейной, плоскостной, плоско-линейной и др.) становятся подобными телам пространственной структуры и поэтому, как уже отмечалось ранее, их теплоемкость в указанной области следует закону  $T^3$  – Дебая.

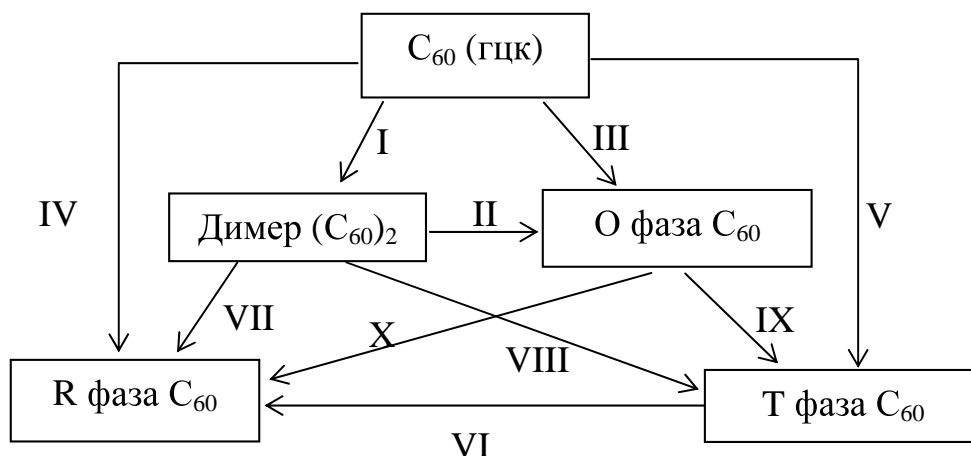
В табл. 9 представлены стандартные термодинамические функции изученных объектов при  $T = 298.15$  К. Видно, что различия численных значений  $C_p^\circ(T)$  практически невелики. Значения энтальпии нагревания  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , энтропии нагревания  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  хотя и незначительно, но все же убывают, а функция Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ , наоборот, возрастают при переходе от гцк  $C_{60}$  к ромбоэдрической фазе  $C_{60}$ . В случае T и R фаз тенденция изменения термодинамических функций не совсем закономерна, прежде всего, это обусловлено тем, что в работе изучались образцы не индивидуальной T фазы  $C_{60}$ , а смесей T и R фаз  $C_{60}$ . Наблюдаемые изменения термодинамических функций, конечно же, связаны с характером нарастания  $C_p^\circ$  с увеличением температуры.

Таблица 9

Термодинамические функции кристаллических полимерных (димерных) фаз фуллерена  $C_{60}$  при  $T = 298.15$  К и  $p = 0.1$  МПа;  $M = 720.66$  г/моль

Вещества	$C_p^\circ(T)$ , Дж/(К·моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$ , Дж/(К·моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ , кДж/моль
Димер $(C_{60})_2$	534.3	64.96	379.4	48.16
Димер $(C_{60})_2'$	528.3	64.49	376.5	47.77
O фаза $C_{60}$	517.5	60.50	339.4	40.70
T фаза $C_{60}$	527.3	58.78	316.2	35.49
R фаза $C_{60}$	517.6	59.10	311.8	33.86
$C_{60}$ (гцк)	524.8	72.44	426.5	54.72

На схеме, приведенной ниже представлен гипотетический цикл превращений гцк фуллерита  $C_{60}$  в соответствующие полимерные фазы  $C_{60}$  и взаимопревращений последних при  $T = 298.15$  К и  $p = 0.1$  МПа. Здесь же (табл. 10) указаны изменения стандартных энтропий процессов (I) – (X). Видно, что в результате последовательных процессов димеризации (I), одномерной (III) и двух типов двумерной (IV) и (V) полимеризации закономерно происходит убыль энтропии:



$$\Delta_{\text{pol}}S^{\circ}(\text{C}_{60} \rightarrow (\text{C}_{60})_2) > \Delta_{\text{pol}}S^{\circ}(\text{C}_{60} \rightarrow \text{О фаза } \text{C}_{60}) > \Delta_{\text{pol}}S^{\circ}(\text{C}_{60} \rightarrow \text{Т фаза } \text{C}_{60}) > \Delta_{\text{pol}}S^{\circ}(\text{C}_{60} \rightarrow \text{Р фаза } \text{C}_{60}).$$

Наблюдаемая тенденция обусловлена, прежде всего, потерей энтропии свободного вращения фуллереновых молекул; с другой стороны – возникновением

Таблица 10

Стандартные энтропии взаимопревращений полимерных фаз  $\text{C}_{60}$  при 298.15 К;  $M = 7520.66$  г/моль

Реакция	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$-\Delta S_r^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	50.0	37.1	87.1	114.7	110.3	4.4	64.7	60.3	23.2	27.6

более жесткого молекулярного каркаса, чем гцк фуллерит  $\text{C}_{60}$ . Практически в два раза энтропия в процессе (I) больше, чем в (VII), это обусловлено углублением полимеризации, поскольку при синтезе  $(\text{C}_{60})_2$  образуется одна ковалентная связь между двумя соседними молекулами  $\text{C}_{60}$ , а в случае R фазы  $\text{C}_{60}$  – 6 ковалентных связей. Ясно, что это приводит к упрочнению молекулярного каркаса полимеров  $\text{C}_{60}$ .

Изученные кристаллические полимерные фазы  $\text{C}_{60}$  с эндотермическим эффектом возвращаются в мономерное состояние  $\text{C}_{60}$ . Этот процесс проходит в достаточно широком интервале температур (описано раньше). Димеры  $(\text{C}_{60})_2$  претерпевают превращение в гцк фазу  $\text{C}_{60}$  практически в одной и той же области 380–490 К; деполимеризация кристаллических О, Т, R полимерных фаз  $\text{C}_{60}$  имеет место при более высоких температурах 450–(500–550) К. Конечно же, это обусловлено неодинаковой структурой сравниваемых объектов.



Условно энтальпия деполимеризации  $\Delta H_{\text{depol}}^{\circ}$  представляет собой энергетический эффект превращения 1 моля полимера в 1 моль мономера при определенных условиях и физических состояниях реагентов. Энтальпия полимеризации ( $\Delta H_{\text{pol}}^{\circ}$ ) соответственно равна энтальпии деполимеризации с противоположным знаком. В рамках простой модели, а именно образование внутримолекулярных углеродных С–С связей при полимеризации и их разрыв при деполимеризации, наибольший энергетический эффект должен был бы быть при деполимеризации R полимерной фазы C<sub>60</sub>. Однако, была получена совершенно иная зависимость энтальпии деполимеризации от числа рвущихся связей (табл. 11).

Таблица 11

Термодинамические характеристики деполимеризации кристаллических полимерных фаз C<sub>60</sub> при T = 298.15 К и p = 0.1 МПа; M = 720.6 г/моль

Вещество	$\Delta H_{\text{depol}}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta S_{\text{depol}}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	$\Delta G_{\text{depol}}^{\circ}$ , кДж/моль
(C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub>	9	47	5
O фаза C <sub>60</sub>	22	87	4
O' фаза C <sub>60</sub>	25	93	3
T' фаза C <sub>60</sub>	12	105	19
R фаза C <sub>60</sub>	10	115	24

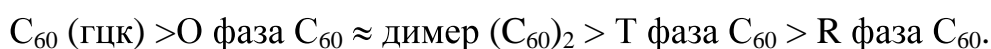
Объяснением этому служит тот факт, что численные значения энтальпий полимеризации зависят от многих факторов, а  $\Delta H_{\text{pol}}$  представляет собой сумму вкладов:

$$\Delta H_{\text{pol}}^{\circ}(T) = \Delta H_{\text{at}} + \Delta H_{\text{conj}} + \Delta H_{\text{s.s.}} + \Delta H_{\text{mol}} + \Delta[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)], \quad (5)$$

где  $\Delta H_{\text{at}}$  – разность средних энтальпий диссоциации рвущихся и образующихся при полимеризации связей;  $\Delta H_{\text{conj}}$  – разность энтальпий сопряжения атомных связей в мономере и полимере;  $\Delta H_{\text{s.s.}}$  – разность энтальпий стерических напряжений в мономере и полимере;  $\Delta H_{\text{mol}}$  – разность энтальпий межмолекулярного взаимодействия в мономере и полимере;  $\Delta[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$  – разность энтальпий нагревания полимера и мономера от 0 до T. В результате деполимеризации полимерных (димерной) фаз C<sub>60</sub> происходит не только разрыв углеродных связей между соседними молекулами C<sub>60</sub>, но и разрушение кристаллической структуры соответствующих фаз и образование кристаллов гцк фулле-

рита  $C_{60}$ . Разности средних энергий разрушения O и R фаз  $C_{60}$  и образования гцк фазы фуллерита  $C_{60}$ , конечно же, неодинаковы.

Строгие выводы об относительной термодинамической стабильности кристаллических полимерных фаз  $C_{60}$  и исходного фуллерита  $C_{60}$  при атмосферном давлении можно сделать по величине и знаку функции Гиббса полимеризации ( $\Delta G_{\text{pol}}^{\circ}$ ) (табл. 22), которая, как известно, представляет собой сумму энтальпийного ( $\Delta H_{\text{pol}}^{\circ}$ ) и энтропийного ( $T \cdot \Delta S_{\text{pol}}^{\circ}$ ) вкладов. Учитывая выше изложенное и, используя значения энтальпии деполимеризации и энтропии деполимеризации при 298.15 К (табл. 11) представлялось возможным построить ряд термодинамической стабильности изученных полимерных фаз на основе фуллерена  $C_{60}$  при температуре 298.15 К и стандартном давлении:



Таким образом, наиболее термодинамически устойчивым при температуре 298.15 К и стандартном давлении является исходный гцк фуллерит  $C_{60}$ , а наименее устойчивой – ромбоэдрическая фаза на основе 2D полифуллеренов  $C_{60}$ .

## Литература

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene // *Nature*. 1985. V. 318. № 6042. P. 162–163.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // *Усп. физ. наук*. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
3. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon // *Nature*. 1990. V. 347. P. 354–358.
4. Taylor R., Hare J.P., Abdul-Sada A.K., Kroto H.W. Isolation, separation and characterization of the fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>: the third form of carbon // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990. V.20. P. 1423–1424.
5. Lopatin M.A., Lopatina T.A., Karnatsevich V.L., Shupac E.V., Sedelnikova V.N. The investigation of stationary phases for the production of pure C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> by preparative chromatography method // *Abstr. of 5-th Biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic clusters"*. St. Petersburg. Russia. 2003. P. 68.
6. Kroto H.W. 2010, NanoSpace Odyssey // *Abstr. of 5-th Biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic clusters"*. St. Petersburg. Russia. 2003. P. 11.
7. Taylor R. 10 years of fullerene chemistry; What were the highlight? // *Abstr. of 5-th Biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic clusters"*. St. Petersburg. Russia. 2003. P. 18.
8. Фуллерены / Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. М.: Издательство «Экзамен», 2004. 688 с.
9. Fullerenes: Chemistry and Reactions / Hirsch A., Brettreich M. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2005. p. 383.
10. Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology / Kadish K.M., Ruoff R. Willey-Interscience. NY. USA, 2000.
11. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. // *Усп. химии*. 1999. Т. 68. № 11. С. 979–998.
12. Korobov M.V., Sidorov L.N. // *J. Chem. Thermodyn.* 1994. V. 26. P. 61–73.
13. Сидоров Л.Н., Болталига О.В. // *Усп. химии*. 2002. Т. 71. № 7. С. 611–640.
14. Лебедев Б.В. // *Журн. физ. химии*. 2001. Т. 75. № 5. С. 775–793.
15. Дикий В.В., Кабо Г.Я. // *Усп. химии*. 2000. Т. 69. С. 107–117.
16. Карпачева Г.П. // *Высокомолек. соед. С*. 2000. Т. 42. № 11. С. 1974–1999.
17. Бражкин В.В., Ляпин А.Г. // *Усп. физ. наук*. 1996. Т. 166. № 8. С. 893–897.
18. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Senyavin V.M., Seolin R., Szwarc H., Allouchi H., Agafonov V. // *Phys. Rev.* 2000. V. 61. № 18. P. 11936–11945.
19. Туманский Б.Л. // *Изв. акад. наук. Сер. химич.* 1996. С. 2396–2405.]
20. Станкевич И.В., Соколов В.И. // *Изв. акад. наук. Сер. химич.* 2004. № 9. С. 1749–1.
21. Конарев Д.В., Хасанов С.С., Любовская Р.Н. // *Изв. акад. наук. Сер. химич.* 2007. № 3. С. 361–381.
22. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // *Усп. химии*. 1999. Т. 68. № 3. С. 23.

23. Konarev D.V., Khasanov S.S., Saito G., Otsuka A., Lyubovskaya R.N. // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 7601–7609.
24. *Perspectives of Fullerene Nanotechnology* / Ed. Osawa E.. Norwell, MA: Kluwer Academic, 2002. 385 p.
25. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С., Аливисатоса П. М.: Мир, 2002. 291 с.
26. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / Суздаев И. П. М.: Синергетика: от прошлого к будущему, 2006. 592 с.
27. Sundqvist B. Fullerenes under high pressure // *Adv. Phys.* 1999. V. 48. № 1. P. 1–134.
28. Duclos S. J., Brister K., Haddon R., Kortan A., Thiel F. Effects of pressure and stress on C<sub>60</sub> fullerite // *Nature.* 1991. V. 351. P. 380–382.
29. Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F., Moravsky A.P., Ryabchenko O.G., Kobelev N.P., Soifer Ya.M., Ponyatovsky E.G. A new phase transition in the T-P diagram of C<sub>60</sub> fullerite // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1994. V. 6. P. 7491–7498.
30. Nunez-Requeiro M., Marques L., Hodeau J-L., Bethoux O., Perroux M. Polymerized fullerite structure // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. № 2. P. 278–281.
31. Iwasa Y., Arima T., Fleming R.M., Siegrist T., Zhou O., Haddon R.C., Rothberg L.J., Lyons K.B., Carter Jr. H.L., Hebard A.F., Tycko R., Dabbagh G., Krajewski J.J., Thomas G.A., Yagi T. New phases of C<sub>60</sub> synthesized at high pressure // *Science.* 1994. V. 264. P. 1570–1572.
32. Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Popova S.V., Voloshin R.N., Antonov Yu. V., Lyapin S.G., Kluev Yu., Naletov A.M., Melnik N.N. Metastable crystalline and amorphous phases obtained from fullerite C<sub>60</sub> by high-pressure-high-temperature treatment // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. № 18. P. 11465–11471.
33. Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A., Serebryanaya N.R., Popov M.Yu., Sundqvist B. High-pressure polymerized phases of C<sub>60</sub> // *Carbon.* 1998. V. 36. № 4. P. 319–343.
34. Бланк В.Д., Буга С.Г. Тверже алмаза. Наука и жизнь. 1995. № 10. С. 61–64.
35. Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В., Агафонов В.Н., Сеолин Р., Шварк Ш. Индуцируемая давлением поликонденсация фуллерена C<sub>60</sub> // Письма ЖЭТФ. 1996. Т. 63. № 10. С. 778–783.
36. Haddon R.C., Hebard A.F., Rocceinsky M.J., Murphy D.W., Duclos S.J., Lyons K.B., Miller B., Rosamilia J.M., Fleming R.M., Kortan A.R., Glarum S.H., Makhija A.V., Muller A.J., Eick R.H., Zahurak S.M., Tycko R., Dabbagh G., Thiel F.A. Conducting films of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> by alkali-metal doping // *Nature.* 1991. V. 350. P. 320–322.
37. Макарова Т.Л., Немчук Н.И., Вуль А.Я., Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В., Агафонов В., Сеолин Р., Швах Ш. Электропроводность полимеризованных состояний C<sub>60</sub> // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 23. С. 75–81.

38. Makarova T.L., Wagberg T., Sundqvist B., Xhu X.-M., Nyeanchi E.B., Gaevski M.E., Olsson E., Agafonov V., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. Conductivity of two-dimensional C<sub>60</sub> polymers // *Mol. Materials*. 2000. V. 13. P. 157–162.
39. Makarova T.L., Sundqvist B., Scharff P., Gaevski M.E., Olsson E., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. Electrical properties of two-dimensional fullerene matrices // *Carbon*. 2001. V. 39. № 14. P. 2203–2209.
40. Alleman P.-M., Khemani K.S. Organic molecular soft ferromagnetism in a fullerene C<sub>60</sub> // *Science*. 1991. V. 253. № 5017. P. 301–303.
41. Davydov V.A., Makarova T.L., Vul A.Y., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Scharff P. Properties of polymerized C<sub>60</sub> fullerenes near the point of metal-dielectric transition. *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*. Pennington, USA: The Electrochemical Society, 1997. № 4. P. 1157–1166.
42. Makarova T.L., Scharff P., Sundqvist B., Narimbetov B., Kobayashi H., Tokumoto M., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. Anisotropic metallic properties of highly-oriented rhombohedral C<sub>60</sub> polymer // *Synth. Met.* 2001. V. 121. № 1-3. P. 1099–1100.
43. Makarova T.L., Sundqvist B., Hohne R., Esquinazi P., Kopelevich Ya., Scharff P., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. Magnetic carbon // *Nature*. 2001. V. 413. P. 716–718.
44. Han K.H., Spemann D., Hohne R., Setzer A., Makarova T., Esquinazi P., Butz T. Observation of intrinsic magnetic domains in C<sub>60</sub> polymer // *Carbon*. 2003. V. 41. № 4. P. 785–795.
45. Beyermann W.P., Hundley M.F., Thomson J.D. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. № 13. P. 2046–2051.
46. Jin Y., Cheng J., Varma-Nair M., Liang G., Fu Y., Wunderlich B. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 12. P. 5150–5156.
47. Matsuo T., Suga H., David W.I.F., Ibberson R.M., Birner P., Zahab A., Fabre C., Passat A., Dworkin A. // *Solid State Commun.* 1992. V. 83. P. 711–719.
48. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Уэструм Э., Мак-Каллаф Дж. М.: Мир, 1967. 477 с.
49. Grivei E., Cassart M., Issi J.P. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. № 11. P. 8514–8517.
50. Егоров В.М., Шпейзман В.В., Кременская И.Н. // *Письма в ЖЭТФ*. 1993. Т. 19. Вып. 19. С. 49–54.
51. Davadhasan K.V., Natarajan D.V., Janaki J. // *Solid State Commun.* 1994. V. 92. № 9. P. 715–719.
52. Yang H., Zheng P., Chen Z. // *Solid State Commun.* 1994. V. 89. № 3. P. 735–741.
53. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А., Каверин Б.С., Карнацевич В.Л., Лопатин М.А. // *Изв. акад. наук. Сер. химич.* 1996. № 9. С. 2229–2233.
54. Heiney P.A., Fischer J.E., McGhie A.R., Romanow W.J., Denenstien A.M., McCauley Jr J.P., Smith III A.B. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 2911–2914.

55. Dworkin A., Szwarc H., Leach S., Hare J.P., Dennis T.J., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. // *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II.* 1991. V. 312. P. 979–982.
56. Atake T., Tanaka T., Kawaji H. // *J. Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 196. № 3, P. 321–325.
57. Dworkin A., Farbe C., Schutz D. // *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris.* 1991. V. 313. Ser. II. P. 1017–1022.
58. McKinnon J.T. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 8941–8945.
59. Piacente V., Gigli G., Scardala P. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 14052–14058.
60. Yakovlev E.N., Voronov O.A // *High Temp.-High Press.* 1994. V. 26. P. 639–646.
61. Давыдов В.А. Магнитоупорядоченное состояние углерода на основе полифуллеренов  $C_{60}$  // *Усп. физ. наук.* 2002. Т. 172. № 11. С. 1295–1299.
62. Heiney P.A., Fisher J.E., McChie A.R., Romanow W.J., Denenstien A.M., McCauley J.P. Jr., Smith A.B., Cox D.E. Orientational ordering transition in solid  $C_{60}$  // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. № 22. P. 2911–2914.
63. Fleming R.M., Hessen B., Siegrist T. In. *Fullerenes: synthesis, properties and chemistry of large carbon clusters.* ACS: Symposium Ser. 1991. V. 481. P. 25.
64. Sundqvist B., Andersson O., Lundin A., Soldatov A. Phase diagram structure and disorder in  $C_{60}$  below 300 K and 1 GPa // *Solid State Commun.* 1995. V. 93. № 2. P. 109–112.
65. Rao A.M., Zhou P., Wang K.A., Hager G.T., Holden J.M., Wang Y., Lee W.T., X.X.-Be, Eklund P.S., Cornett D.S., Duncan M.A., Amster I.J. Photoinduced polymerization of solid films // *Science.* 1993. V. 259. № 2. P. 955–957.
66. Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Popova S.V., Kluev Yu.V., Naletov A. M., Mechanical Properties of the 3D-polymerized,  $sp^2$ - $sp^3$  amorphous and diamond-plus-graphite nanocomposite carbon phases prepared from  $C_{60}$  under high pressure // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 84. № 1. P. 219–226.
67. Serebranaya N.R., Chernozatonckii L.A. Modelling and interpretation of experimental data on the 3D polymerized  $C_{60}$  fullerite // *Solid. state commun.* 2000. V. 114. № 10. P. 537–541.
68. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Волошин Р.Н., Попова С.В., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Bayliss S.C., Сапелкин А.В. Механизм формирования алмазного нанокompозита в процессе превращений фуллерита  $C_{60}$  при высоком давлении // *Письма в ЖЭТФ.* 1999. Т. 69. № 11–12. С. 822–827.
69. Yoo C.S., Nellis W.J. // *Science.* 1991. V. 254. P. 1489–1492.
70. Bashkin I.O., Gurov A.F., Rashchupkin V.I., Ponyatovsky E.G. High-Pressure study of phase transformations in  $C_{60}$  fullerite // *Mol. Mat.* 1996. V. 7. P. 271–276.
71. Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В., Сенявин В.М., Агафонов В.Н., Сеолин Р., Шварк Ш. Индуцируемая давлением димеризация фуллерена  $C_{60}$  // *Письма ЖЭТФ.* 1998. Т. 68. № 12. С. 885–890.

72. Sundqvist B., Andersson O., Edlund U., Fransson A., Inaba A., Jacobsson P., Johnels D., Launois P., Meingast C., Moret R, Moritz T., Persson P. A., Soldatov A, Wagberg T. Physical properties of pressure polymerized C<sub>60</sub>. *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*. Pennington, USA: The Electrochemical Society, 1996. № 3. P. 1014–1028.
73. Nagel P., Pasler V., Lebedkin S., Soldatov A., Meingast C., Sundqvist B., Persson P.-A., Tanaka T., Komatsu K., Inaba A. C<sub>60</sub> one and two-dimensional polymers, dimers, and hard fullerite: thermal expansion, anharmonicity, and kinetics of depolymerization // *Phys. Rev.* 1999. V. 60. № 24. P. 16920–16927.
74. Iwasa Y., Tanoue K., Mitani T., Yagi T. Energetics of polymerized fullerites // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. № 24. P. 16374–16377.
75. Dworkin A., Szwarc H., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Ceolin R. Thermal studies of C<sub>60</sub> transformed by temperature and pressure treatments // *Carbon.* 1997. V. 35. № 6. P. 745–747.
76. Sundqvist B., Fransson A., Inaba A., Meingast C., Nagel P., Pasler V., Renker B., Wagberg T. Physical properties of two-dimensionally polymerized C<sub>60</sub>. *Annual Report of Microcalorimetry Research Center Faculty of Science, Osaka University.* 1998. № 6. P. 705–716.
77. Inaba A., Matsuo T., Fransson A., Sundqvist B. Lattice vibrations and thermodynamic stability of polymerized C<sub>60</sub> deduced from heat capacities // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 24. P. 12226–12232.
78. Lundin A., Sundqvist B., Skoglund P., Fransson A., Pettersson S. Compressibility, specific heat capacity, and Gruneisen parameter for C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> // *Solid State Commun.* 1992. V. 84. № 9. P. 879–883.
79. Korobov M.V., Senyavin V.M., Stukalin E.B., Pronina O.P., Avramenko N.V., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Szwarc H. DSC and IR study of phase transformations of pressure-polymerized C<sub>60</sub>. *The Fullerenes for the new millenium. Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters*. Pennington, USA: The Electrochemical Society, 2001. № 11. P. 417–425.
80. Lebedev B.V., Markin A.V., Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina AV. Thermodynamics of crystalline fullerene C<sub>60</sub> dimer in the range from T → 0 K to 340 K at standard pressure // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 399. P. 99-108.
81. Markin A.V., Smirnova N.N., Lebedev B.V., Davydov V.A., Rakhmanina AV. Calorimetric study of crystalline dimer and polymerized phases of C<sub>60</sub> fullerene // *Thermochim. Acta.* 2004. V. 421. P. 73-80.
82. Lebedev B.V., Zhogova K.B., Smirnova N.N., Brazhkin V.V., Lyapin A.G. Thermodynamic properties of 1D and 2D polymerized fullerite C<sub>60</sub> between 0 and 340 K at standard pressure // *Thermochim. Acta.* 2000. V. 364. P. 23–33.
83. Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Лебедев Б. В., Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В. Термодинамические свойства кристаллических полимерных фаз C<sub>60</sub> в области температур от 0 до 340 К // *Изв. акад. наук. Сер. хим.* 2003. № 4. С. 821-826.

84. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Бланк В.Д., Баграмов Р.Х. Термодинамические свойства некоторых полимерных форм фуллерита  $C_{60}$  в области 0–320 К // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2000. № 2. С. 277–281.
85. Богачев А.Г., Коробов М.В., Сенявин В.М., Маркин А.В., Давыдов В.А., Рахманина А.В. Диаграмма состояния фуллерена  $C_{60}$  при высоких температурах и давлении // Журн. физической химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 693–696.
86. Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Боронина И.Е., Рученин В.А., Ляпин А.Г. Термодинамические свойства графитоподобных наноструктур, полученных термобарической обработкой фуллерита  $C_{60}$  // Изв. акад. наук. Сер. хим. 2008. № 9. С. 1940–1945.
87. David W.I.F., Ibberson R.M., Dennis T.J.S., Hare J.P., Prassides K // Europhys. Lett. 1992. V. 18. № 3. P. 219–227.
88. Jin Y., Cheng J., Varma-Nair M., Liang G., Fu Y., Wunderlich B. Thermodynamic characterization of  $C_{60}$  by differential scanning calorimetry // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 12. P. 5150–5156.
89. Atace T., Tanaka T., Kawaji H., Kikuchi K., Saito K., Suzuki S., Ikemoto I., Achiba Y. Heat capacity measurements and thermodynamic studies of the new compound  $C_{60}$  // Physica. C. 1991. V. 185–189. № 12. P. 427–428.
90. Izuoka A., Tachikawa T., Sugawara T., Suzuki Y., Konno M., Saito Y., Shinohara H. An X-ray crystallographic analysis of a (BEDT-TTF) $_2C_{60}$  charge-transfer complex // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. V. 19. P. 1472–1473.
91. Iwasa Y., Tanoue K., Mitani T., Izuoka A., Sugawara T., Yagi T. High yield selective synthesis of  $C_{60}$  dimers // Chem. Commun.. 1998. № 13. P. 1411–1412.
92. Dzyabchenko A.V., Agafonov V., Davydov V.A. A theoretical study of the pressure-induced dimerization of  $C_{60}$  // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 15. P. 2812–2820.
93. Wang G.W., Komatsu K., Murata Y., Shiro M. Synthesis and X-ray structure of dumb-bell-shaped  $C_{120}$  // Nature. 1997. V. 387. № 6633. P. 583–586.
94. Barrow G.M. Physical Chemistry. New York: McGraw-Hill, 1988. С. 102.
95. Nunez-Requeiro M. In Fullerene Polymers and Fullerene-Polymer Composites. New York: Springer, 1997. С. 58.
96. Patchkovskii S., Thiel W.  $C_{60}$  Dimers: a route to endohedral fullerene compounds ? // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 3. P. 556–563.
97. Xu C.H., Scuseria G.E. Theoretical prediction for a two-dimensionally rhombohedral phase of solid  $C_{60}$  // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 2. P. 274–277.
98. Bogachev A.G., Senyavin V.M., Korobov M.V. Polymerized phases in the phase diagram of  $C_{60}$ . Abstr. 5-th Biennial International workshop in Russia "Fullerenes and Atomic clusters". Russia. St. Petersburg. 2003. p. 162.
99. Persson P. A., Edlund U., Fransson A., Inaba A., Jacobsson P., Johnels D., Meingast C., Soldatov A, Sundqvist B. Physical properties of pressure polymerized  $C_{60}$ . Proc. XV AIRAPT and XXXIII EHPRG International Conference on High Pressure. Warsaw. 1995. P. 97–100.



# **ТЕРМОДИНАМИКА ФУЛЛЕРЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР**

**Алексей Владимирович Маркин**

*Электронное учебное пособие*

Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского».  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.