

Калориметрическое изучение димерного состояния фуллерена C_{60}

© А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, А.Г. Ляпин*, М.В. Кондрин*

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

* Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,

142190 Троицк, Московская обл., Россия

E-mail: markin@calorimetry-center.ru

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2005 г.

В окончательной редакции 13 сентября 2005 г.)

Методами прецизионной дифференциальной сканирующей калориметрии проведено изучение температурной зависимости изобарной теплоемкости $C_p^0 = f(T)$ димерного состояния C_{60} в области 300–575 К и термодинамических характеристик процесса ее деполимеризации при стандартном давлении. Установлена кинетически затрудненная природа процесса термической деполимеризации; образующиеся в результате продукты были идентифицированы как частично кристаллическая (степень кристалличности $\alpha = 67 \text{ mol.}\%$) мономерная fcc фаза C_{60} . На основании результатов настоящей работы и выполненных нами ранее измерений низкотемпературной теплоемкости рассчитаны стандартные термодинамические функции кристаллического $(C_{60})_2$: теплоемкость $C_p^0(T)$, энтальпия $H^0(T) - H^0(0)$, энтропия $S^0(T)$ и функция Гиббса $G^0(T) - H^0(0)$ для области от $T \rightarrow 0 \text{ К}$ до 394 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32363 и 04-02-16308), Федерального агентства по науке и инновациям РФ, Конкурсного центра фундаментального естествознания С.-Петербургского государственного университета (проект А03-2.11-501).

PACS: 61.48.+c, 81.05.Tr, M65.80.+n

С термодинамической точки зрения получение фуллерита C_{60} — кристаллической фазы фуллерена C_{60} [1,2] — означает обнаружение нового метастабильного состояния в углеродной системе. Термодинамика позволяет использовать фуллерит C_{60} в качестве исходного вещества и с большой вероятностью рассчитывать на получение новых углеродных материалов. Соответствующие им значения функции Гиббса образования из C_{60} [3–5] располагаются в нереализованном ранее интервале значений и занимают некоторое промежуточное место по сравнению с функцией Гиббса графита и алмаза [6].

Принципиальная возможность получения новых форм углерода в результате индуцируемых давлением и температурами превращений фуллеренов является предметом систематических исследований поведения фуллерита C_{60} и образующихся в этих условиях состояний [2,3,5,7–10]. Так, по реакции [2+2]-циклоприсоединения между двумя соседними фуллереновыми молекулами [11] возможно образование ковалентных связей и как следствие разнообразных полимерных фаз C_{60} . Среди них в зависимости от p – T -условий выделяют кристаллы димеров $(C_{60})_2$, одномерную орторомбическую (O) фазу C_{60} , а также два типа двумерных кристаллов — тетрагональную (T) и ромбоэдрическую (R) фазы C_{60} [4].

Ранее нами были опубликованы [12] стандартные термодинамические и dilatометрические свойства димерной фазы C_{60} , полученной сжатием фуллерита до давления 8 GPa при 290 К. В [5,13,14] сообщались результаты калориметрических исследований различных димерных состояний фуллерена C_{60} . Однако термодина-

мические характеристики наблюдаемого для них процесса деполимеризации довольно сильно различаются, что послужило основанием получения качественно разных выводов об их термодинамической стабильности.

Цель настоящей работы включала калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости, температур и энтальпий возможных превращений димерного состояния фуллерена C_{60} в области 300–575 К; выявление и физико-химическую интерпретацию процесса деполимеризации димерной фазы $(C_{60})_2$ и калориметрическое исследование продуктов термической деполимеризации; по данным о теплоемкости димера $(C_{60})_2$, полученных в наших предыдущих исследованиях [12], и настоящей работы вычисление его стандартных термодинамических функций (теплоемкость $C_p^0(T)$, энтальпию $H^0(T) - H^0(0)$, энтропию $S^0(T)$ и функцию Гиббса $G^0(T) - H^0(0)$), для области от $T \rightarrow 0 \text{ К}$ до 394 К.

1. Экспериментальная часть

1.1. Характеристики исследуемого образца. В качестве исходного материала для синтеза исследуемого образца использованы мелкокристаллический фуллерит C_{60} , приготовленный в Институте металлоорганической химии РАН (Нижний Новгород). По данным HPLC-анализа (метод высокоэффективной жидкостной хроматографии), содержание примесей в нем не превышало от 0.2 wt.%. Обработку исходного C_{60} давлением 8 GPa при температуре 290 К проводили в камере высокого давления типа „тороид“ [15] с использованием медного контейнера, причем под давлением образец вы-

держивали около минуты. Согласно фазовой диаграмме C_{60} [3], температура и давление синтеза соответствовали области существования димерной фазы фуллерена C_{60} . Структуру полученного образца исследовали с помощью рентгеновской дифракции ($CuK\alpha$ -излучение) как на дифрактометре, так и фотографическим методом порошка. Соответствующие данные и их интерпретация приведены в работах [12,16], здесь лишь отметим, что образец представлял смесь димерной и мономерной фаз и не содержал заметного количества полимерных фаз C_{60} (см. [12]).

По данным высокоточных калориметрических измерений [12], был определен состав изученного образца: в нем найдено 10 mol.% исходного фуллерита C_{60} , не превратившегося в $(C_{60})_2$ в процессе его p - T -обработки. По данным дилатометрии [12,16], доля мономерной фазы была несколько ниже 3–4%, но, как и в [12], на основе калориметрических измерений было принято, что исследуемый образец содержал 90 mol.% $(C_{60})_2$ и 10 mol.% исходного C_{60} . В дальнейшем он будет обозначаться как DS . Полагали, что свойства DS являются аддитивными относительно составляющих его компонентов.

1.2. Аппаратура и методика экспериментальных измерений. Для изучения $C_p^0 = f(T)$, температур и энтальпий превращений образца DS в области 300–575 К использовался прецизионный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста — дифференциальный сканирующий калориметр (АДКТТМ) [17,18]. Надежность работы калориметра проверялась измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой частоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. В результате установлено, что аппаратура позволяет проводить измерения C_p^0 веществ с погрешностью $\pm 1.5\%$ во всем интервале температур, температур и энтальпий превращений с погрешностями не более ± 0.5 К и $\pm 1\%$ соответственно.

Для изучения теплоемкости продукта термической деполимеризации DS в области 150–300 К применялась полностью автоматизированная теплофизическая установка БКТ-3 — адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика измерений C_p^0 описаны в работе [19]. Здесь лишь отметим, что аппаратура и методика измерений позволяли получать в указанной области температур данные о C_p^0 с точностью в пределах $\pm 0.2\%$, температур и энтальпий фазовых превращений ± 0.01 К и $\pm 0.5\%$ соответственно.

Масса исследуемого материала, загруженного в калориметрическую ампулу, составляла $0.5035 \cdot 10^{-3}$ kg. Измерения C_p^0 в АДКТТМ проводились в режиме непрерывного нагрева при средней скорости нагрева 0.0133 К \cdot с $^{-1}$. Теплоемкость исследуемого образца во всем интервале температур составляла от 25 до 50% суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p^0 проводилось с помощью компьютерных программ в виде

степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы их среднеквадратичное отклонение от усредненной кривой $C_p^0 = f(T)$ не превышало погрешности измеренной теплоемкости.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Теплоемкость, термодинамические характеристики фазовых и химических переходов. Экспериментальные значения C_p^0 и усредняющая кривая $C_p^0 = f(T)$ представлены на рис. 1 (кривая 1), там же для сравнения приведена температурная зависимость теплоемкости исходного фуллерита C_{60} [20,21] (кривая 2). Точки C_p^0 в области 310–575 К соответствуют каждому третьему измеренному значению теплоемкости, данные о C_p^0 в интервале 6–340 К взяты из работы [12].

Полученные результаты свидетельствовали о том, что на кривой зависимости $C_p^0 = f(T)$ образца DS (рис. 1) имеют место области аномального изменения теплоемкости с ростом температуры. В области 185–280 К (участок BCD на рис. 1) проявляется физическое превращение, обусловленное наличием в изученном образце DS 10 mol.% исходного фуллерита C_{60} . Подробное рассмотрение характеристик этого перехода, а так же оценка содержания фуллерита C_{60} в образце DS по калориметрическим и дилатометрическим данным подробно описаны нами ранее [12]. Указанное фазовое превращение является обратимым, его природа рассмотрена в работах [22,23]. Здесь отметим, что по термодинамической классификации его трудно отнести к конкретной группе [24]. Обычно это превращение рассматривают как совокупность перехода второго рода типа „порядок \rightarrow беспорядок“ и фазового перехода первого рода. Термодинамические характеристики указанного превращения следующие: температура превращения $T_{tr}^0 = 261.2$ К, если ее принять соответствующей макси-

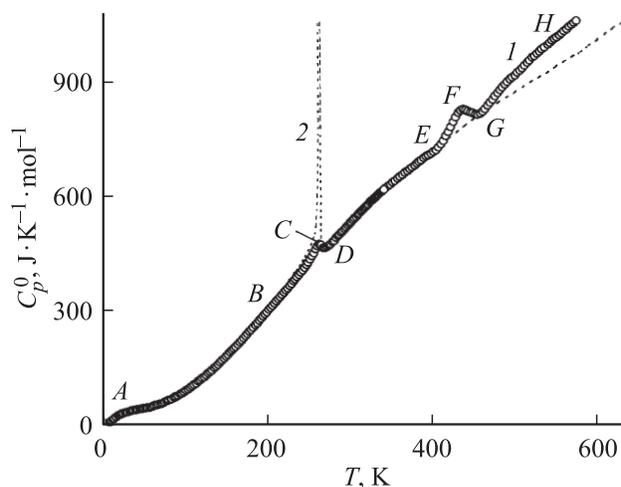


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости исследуемого образца DS (1) и исходного фуллерита C_{60} [20,21] (2).

мальному значению кажущейся теплоемкости в интервале перехода 185–280 К ($C_{p,\max}^0 = 474.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), энтальпия перехода $\Delta H_{\text{tr}}^0 = 0.77 \pm 0.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ определена графически как площадь, ограниченная кривой *BCDB* (рис. 1). Используя данные о теплоемкости изученного образца *DS* — аддитивной смеси 90 mol.% (C_{60})₂ и 10 mol.% C₆₀ исходного фуллерита C₆₀ [20,21], а также количественный состав смеси, мы рассчитали величину C_p^0 димера (C_{60})₂ вплоть до температуры следующего превращения ($T \sim 394 \text{ K}$), исходя из аддитивной схемы

$$C_p^0\{(C_{60})_2\} = \{C_p^0(DS) - 0.1C_p^0(C_{60})\}/0.9. \quad (1)$$

Температурная зависимость C_p^0 кристаллического димера (C_{60})₂, вычисленная по уравнению (1), приведена на рис. 2. Теплоемкость димера меньше C_p^0 фуллерита C₆₀ в интервале температур от $T \rightarrow 0 \text{ K}$ до 120 К; максимум различий (32%) наблюдается при 25 К. Далее (от 120 до 250 К) значения C_p^0 обоих соединений различаются не более, чем на 2% (она также выше у фуллерита C₆₀), в области 250–394 К различия C_p^0 димера и фуллерита C₆₀ лежат в пределах погрешности определения этой величины. Кроме значительных численных различий низкотемпературной теплоемкости ($T < 120 \text{ K}$) сравниваемых объектов у них отличается и характер изменения C_p^0 с ростом T , что обусловлено, как уже отмечалось ранее [12], различием гетеродинамичности их структур. Какие-либо физические превращения на зависимости $C_p^0(T)$ у (C_{60})₂ отсутствуют. Ясно, что это обстоятельство связано с физико-химическими изменениями, произошедшими в результате p – T -обработки фуллерита C₆₀. К этим изменениям следует отнести прежде всего ковалентное связывание фуллереновых молекул при димеризации, которое приводит к снижению вращательных степеней свободы по сравнению с исходным C₆₀.

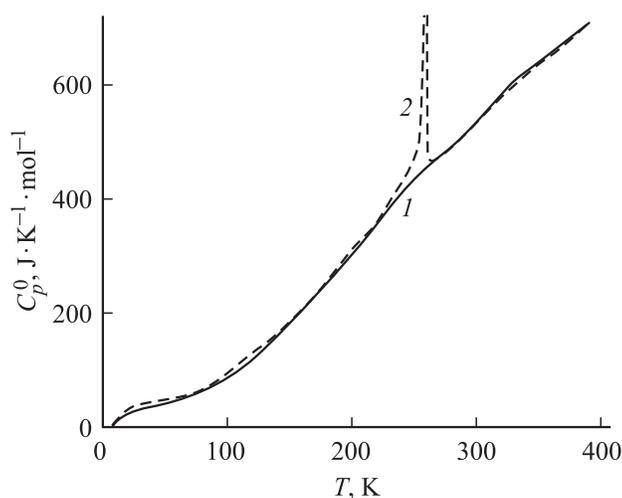


Рис. 2. Температурная зависимость рассчитанной теплоемкости кристаллического димера (C_{60})₂ (1) и фуллерита C₆₀ [20,21] (2).

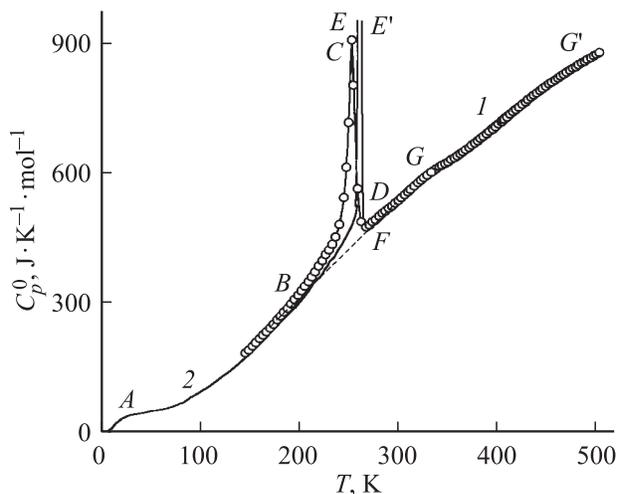


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости продукта дедимеризации образца *DS* (1) и фуллерита C₆₀ [20,21] (2).

При повышении температуры до $T > 394 \text{ K}$ на кривой зависимости $C_p^0 = f(T)$ для изученного образца *DS* наблюдаются области аномального изменения теплоемкости (кривая 1 на рис. 1). Так, в интервале 394–450 К проявляется эндотермическое превращение, выражающееся в положительном отклонении от нормального (интерполяционного) хода кривой (участок *EFG*). Видно, что в области 450–575 К теплоемкость образца *DS* заметно нарастает с увеличением температуры и становится больше C_p^0 фуллерита C₆₀ на 15–20%. Такие различия теплоемкостей фуллерита C₆₀ и кристаллических полимерных фаз на его основе не характерны для указанного интервала температур. По достижении температуры $\sim 575 \text{ K}$ образец *DS* охлаждали в условиях калориметрической аппаратуры до $T = 310 \text{ K}$ и проводили повторный цикл измерений C_p^0 до температуры $\sim 505 \text{ K}$. При этом эндотермическое превращение на кривой зависимости $C_p^0 = f(T)$ полностью отсутствовало (кривая 1 на рис. 3), а численные значения теплоемкости в области температур $T > 450 \text{ K}$ отличались от C_p^0 фуллерита C₆₀ [21] в пределах экспериментальной погрешности определения этой величины. Ясно, что эндотермическое превращение и характер зависимости теплоемкости в интервале $T > 450 \text{ K}$ в первой серии ее измерений в динамическом калориметре обусловлены процессом деполимеризации димерной фазы. В этом случае в области 394–575 К теплоемкость является кажущейся.

Значение энтальпии эндотермического перехода $\Delta H_{\text{tr}}^0 = 1.26 \pm 0.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, определенное численным интегрированием участка *EFG* кривой $C_p^0 = f(T)$ (рис. 1), является оценочной величиной, поскольку деполимеризация изученного образца происходит не только в интервале эндотермического превращения, но и при более высоких температурах. Процесс протекает в широкой температурной области и кинетически затруднен

Термодинамические функции кристаллического димера $(C_{60})_2$ в расчете на моль C_{60} ($M = 720.66 \text{ г} \cdot \text{mol}^{-1}$), $p = 0.1 \text{ МПа}$

$T, \text{ К}$	$C_p^0(T),$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$H^0(T) - H^0(0),$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^0(T),$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-[G^0(T) - H^0(0)],$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5	3.12	0.0041	1.10	0.00139
10	12.0	0.0420	5.99	0.0179
20	25.10	0.2315	18.59	0.1404
50	42.24	1.291	49.83	1.201
100	87.40	4.342	90.34	4.692
150	180.6	10.85	141.8	10.43
200	302.9	22.87	210.1	19.16
298.15	528.3	64.49	376.5	47.77
300	532.8	65.47	379.8	48.47
320	578.4	76.58	415.6	56.42
340	628.5	88.62	452.1	65.10
350	636.6	94.91	470.7	69.85
360	654	101	489	74.6
370	671	108	507	79.6
380	687	115	525	84.8
390	704	122	543	90.1
394	710	125	550	92.3

в отличие от того, что наблюдалось ранее [4,14] при изучении димерных систем фуллерена C_{60} . Достаточно медленный ход процесса деполимеризации димерного состояния C_{60} в условиях нашего эксперимента может быть вполне обусловлен дополнительной деформацией молекул C_{60} в узлах кристаллической решетки, связанной, например, с дефектами упаковки димерной структуры и соответствующими дополнительными напряжениями. Нельзя исключить и возможное влияние небольших примесей тримеров и других полимеризованных кластеров $(C_{60})_n$, где $n > 2$, задача обнаружения которых в небольших количествах, так же как и установление их полного отсутствия, чрезвычайно сложна.

Образующийся в результате термической деполимеризации димерной фазы продукт был выгружен из калориметрической ампулы динамического калориметра и изучен затем в адиабатическом вакуумном калориметре (рис. 3). Спектральные исследования образца, полученного в результате деполимеризации DS , указывают на то, что он представлял собой мономерную фазу C_{60} . Наши эксперименты подтвердили, что продукты деполимеризации являлись преимущественно мономерной гранцентрированной кубической фазой (fcc) C_{60} (обозначим ее как C'_{60}). Как видно из температурной зависимости $C_p^0 = f(T)$ (рис. 3), ориентационный фазовый переход [20,23], но с гораздо большей интенсивностью, чем в образце DS , наблюдается для C'_{60} в интервале 186–273 К. Термодинамические характеристики перехода следующие: температура превращения $T_{tr}^0 = 252.79 \text{ К}$, энтальпия перехода $\Delta H_{tr}^0 = 5.80 \pm 0.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; они определены так же, как описано выше. Рассчитанные численные значения термодинамических характеристик перехода у образца C'_{60} несколько ниже, чем у исходного фуллерита C_{60} [20]. Данный факт, по-видимому,

обусловлен тем, что мономерная фаза C_{60} , получаемая в результате деполимеризации димера $(C_{60})_2$, является более дефектной, чем исходная fcc фаза C_{60} .

Количество (n) ван-дер-ваальсовой fcc фазы C_{60} в образце C'_{60} можно легко оценить по уравнению

$$n(C'_{60}, \text{ mol. \%}) = \{\Delta H_{tr}^0(C'_{60}) - \Delta H_{tr}^0(DS)\} \cdot 100 / \Delta H_{tr}^0(C_{60}). \quad (2)$$

В результате получили $n = 67 \text{ mol. \%}$. Полученное по калориметрическим данным об энтальпиях фазовых превращений значение n можно рассматривать и как степень кристалличности α , значение которой зависит от многих факторов [25,26]. Существенное влияние на α может оказывать увеличение объемной доли межзеренных границ, связанное с изменением характерного размера кристаллитов C_{60} в результате последовательных димеризации и дедимеризации, а также, что существенно, скорость охлаждения твердой фазы после деполимеризации.

2.2. Стандартные термодинамические функции. По данным о температурной зависимости теплоемкости $C_p^0 = f(T)$ настоящей работы и полученным нами ранее [12] были рассчитаны стандартные термодинамические функции кристаллического димера $(C_{60})_2$ для области от $T \rightarrow 0 \text{ К}$ до 394 К (см. таблицу). Энтальпия $H^0(T) - H^0(0)$ и энтропия $S^0(T)$ определялись численным интегрированием по температуре кривых $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$ соответственно. Функция Гиббса $G^0(T) - H^0(0)$ вычислялась по значениям $H^0(T) - H^0(0)$ и $S^0(T)$ при соответствующих температурах. Использованная методика расчета функций описана, например в работе [27]. Оценить численное значение $S^0(0)$ димера $(C_{60})_2$ не представлялось возможным, однако, согласно

выводам работы [28], принимали, что для кристаллических тел $S^0(0) \rightarrow 0$. С другой стороны, определенное нами значение остаточной (нулевой) энтропии для димерной фазы, синтезированной при 1.5 GPa и 423 K и изученной ранее [29], не вносит заметного вклада в абсолютную энтропию кристалла. В последнем случае $S^0(0)$ рассчитывали по вкладам конфигурационной энтропии и энтропии смешения различных ориентаций.

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин. *УФН* **166**, 893 (1996).
- [3] V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.M. Senyavin, R. Seolin, H. Szwarc, H. Allouchi, V. Agafonov. *Phys. Rev. B* **61**, 11 936 (2000).
- [4] A.V. Markin, B.V. Lebedev, N.N. Smirnova, V.A. Davydov, A.V. Rakhmanina. *Thermochim. Acta* **42**, 1, 73 (2004).
- [5] Y. Iwasa, K. Tanoue, T. Mitani, T. Yagi. *Phys. Rev. B* **58**, 16 374 (1998).
- [6] B.V. Lebedev, L.Ya. Tsvetkova, K.B. Zhogova. *Thermochim. Acta* **299**, 127 (1997).
- [7] S.J. Duclos, K. Brister, R. Haddon, A. Kortan, F. Thiel. *Nature* **351**, 380 (1991).
- [8] M. Nunez-Requeiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethoux, M. Perroux. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
- [9] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, S.V. Popova, R.N. Voloshin, Yu.V. Antonov, S.G. Lyapin, Yu. Kluev, A.M. Naletov, N.N. Melnik. *Phys. Rev. B* **56**, 11 465 (1997).
- [10] S.G. Buga, V.D. Blank, N.R. Serebryanaya, G.A. Dibitsky. *J. Phys. Chem. Soc.* **63**, 331 (2002).
- [11] A.M. Rao, P. Zhou, K.A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.X. Be, P.S. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster. *Science* **259**, 955 (1993).
- [12] А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, Б.В. Лебедев, А.Г. Ляпин, М.В. Кондрин, В.В. Бражкин. *ФТТ* **45**, 761 (2003).
- [13] P. Nagel, V. Pasler, S. Lebedkin, A. Soldatov, C. Meingast, B. Sundqvist, P.-A. Persson, T. Tanaka, K. Komatsu, A. Inaba. *Phys. Rev. B* **60**, 16 920 (1999).
- [14] M.V. Korobov, V.M. Senyavin, A.G. Bogachev, E.V. Stukalin, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V. Agafonov, H. Szwarc. *Chem. Phys. Lett.* **381**, 410 (2003).
- [15] L.G. Khvostantsev, L.E. Vereshchagin, A.P. Novikov. *High Temp.-High Press.* **9**, 637 (1977).
- [16] М.В. Кондрин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова, В.В. Бражкин. *ФТТ* **44**, 431 (2002).
- [17] М.Ш. Ягфаров. *ЖФХ* **43**, 1620 (1968).
- [18] A.G. Kabo, V.V. Diky. *Thermochim. Acta* **347**, 79 (2000).
- [19] R.M. Varushchenko, A.I. Druzhinina, E.L. Sorkin. *J. Chem. Thermodyn.* **29**, 623 (1997).
- [20] Б.В. Лебедев, К.Б. Жогова, Т.А. Быкова, Б.С. Каверин, В.Л. Карнацевич, М.А. Лопатин. *Изв. РАН. Сер. хим.* **9**, 2229 (1996).
- [21] Y. Jin, J. Cheng, M. Varma-Nair, G. Liang, Y. Fu, B. Wunderlich. *J. Phys. Chem.* **96**, 5150 (1992).
- [22] P.A. Heiney, J.E. Fisher, A.R. McChie, W.J. Romanow, A.M. Denenstein, J.P. Jr. McCauley, A.B. Smith, D.E. Cox. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- [23] A. Dworkin, H. Szwarc, S. Leach, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II.* **312**, 979 (1991).
- [24] Э. Уэструм, Дж. Мак-Каллаф. *Физика и химия твердого состояния органических соединений.* Мир, М. (1967). 477 с.
- [25] Б.В. Лебедев, Н.Н. Смирнова. *Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов.* Нижегородский госуниверситет, Н. Новгород (1999). 274 с.
- [26] Ю.К. Годовский. *Теплофизика полимеров.* Химия, М. (1982). 280 с.
- [27] B.V. Lebedev. *Thermochim. Acta* **297**, 143 (1997).
- [28] Б.В. Лебедев, И.Б. Рабинович. *Докл. АН СССР* **237**, 641 (1977).
- [29] B.V. Lebedev, A.V. Markin, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina. *Thermochim. Acta.* **399**, 99 (2003).