

Термодинамические и дилатометрические свойства димерной фазы фуллерена C_{60}

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

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: alyapin@hppi.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 4 июля 2002 г.)

Проведено комплексное изучение структуры, термодинамических и дилатометрических свойств димерной фазы C_{60} , полученной сжатием фуллерита C_{60} до давления 8 GPa при 290 К. Димерная природа образца, структура которого идентифицирована как ГЦК с параметром решетки $a = 14.02 \pm 0.05 \text{ \AA}$, подтверждена методами рентгеновской дифракции. По данным дилатометрии оценено снижение скачка объема в области вращательного фазового перехода примерно в 30 раз по сравнению с амплитудой эффекта в фуллерите C_{60} . Методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости кристаллического $(C_{60})_2$ в области от $T \rightarrow 0 \text{ К}$ до 340 К при стандартном давлении; по полученным данным рассчитаны его термодинамические функции: теплоемкость $C_p^0(T)$, энтальпия $H^0(T) - H^0(0)$, энтропия $S^0(T)$ и функция Гиббса $G^0(T) - H^0(0)$. Определена фрактальная размерность D в функции теплоемкости. Рассчитана стандартная энтропия образования кристаллического $(C_{60})_2$ из простого вещества — графита — при $T = 298.15 \text{ К}$ и стандартном давлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (проект № 00-807), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-06510, 01-03-32061, 00-03-40136 и 01-02-17543) и Министерства науки и технологий Российской Федерации (решение от 15.01.1996).

Как известно, обработка кристаллов фуллерита C_{60} высокими давлениями и температурами приводит к образованию как стабильных состояний углеродной системы (графита и алмаза), так и многочисленных метастабильных [1–9]. Так, в области стабильности молекулярного кластера C_{60} посредством реакции $[2 + 2]$ -циклоприсоединения между двумя параллельно ориентированными двойными $C=C$ -связями соседних атомов углерода на поверхности двух соединяющихся молекул C_{60} [10] образуются разнообразные кристаллические полимерные фазы C_{60} . К важнейшим из них относят кристаллы линейных (1D) и двух типов плоских (2D) полифуллеренов C_{60} , кристаллы почти непрерывного ряда трехмерных (3D) полимеров C_{60} , а также слабо полимеризованные димерные фазы на основе молекул $(C_{60})_2$. Дальнейшее увеличение давления и температуры приводит к искажению и разрушению молекул C_{60} и образованию аморфных разупорядоченных фаз, содержащих атомы углерода в sp^2 - и sp^3 -гибридизованных валентных состояниях [5,8,9].

Для понимания природы метастабильных фаз C_{60} используют комплексные спектральные, рентгеноструктурные и высокоточные калориметрические методы исследования [11–14]. Влияние физических условий (давления p и температуры T) получения перечисленных выше кристаллических полимерных фаз C_{60} на их термодинамические свойства впервые отмечено в работе [15]. Первые результаты по изучению ориентационного фазового перехода в частично димеризованных фазах

C_{60} сообщались в [16]. Однако вполне очевидно, что необходимы детальное изучение структуры и физико-химическая интерпретация фазового перехода указанной фазы.

Цель настоящей работы включала исследование структуры, термодинамических и дилатометрических свойств димерной фазы C_{60} , синтезированной сжатием фуллерита C_{60} до давления 8 GPa при 290 К; изучение температурной зависимости теплоемкости кристаллического $(C_{60})_2$ в области 6–340 К; выявление возможных физических превращений при нагревании и охлаждении димерной фазы, оценку их термодинамических характеристик; вычисление по полученным данным термодинамических функций (а именно 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 340 К, а также расчет стандартной энтропии образования $(C_{60})_2$ из простого вещества — графита — при 298.15 К и стандартном давлении; определение фрактальной размерности D в функции теплоемкости.

1. Экспериментальная часть

1.1. Синтез и структура образца. Для получения исследуемого образца был использован 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 0.2 wt.%. Сжатие фуллерита C_{60} до давления 8 ГПа при температуре 290 К осуществлялось в камере высокого давления типа „тороид“ [17] с использованием медного контейнера в течение ~ 1 min. Камера высокого давления калибровалась по фазовым переходам в Bi . Ввиду ограничений на рабочий объем в использовавшейся камере было проведено несколько эквивалентных по условиям циклов сжатия для синтеза необходимой массы образца. Структура полученных образцов исследовалась методами рентгеновской дифракции (излучение CuK_{α}) как на дифрактометре, так и фотографическим методом порошка, причем в последнем случае для точной калибровки добавлялся мелкокристаллический порошок $NaCl$. Полученный образец димерной фазы C_{60} в дальнейшем будет обозначаться как DS .

1.2. Дилатометрия. Для измерения теплового расширения использовался емкостный дилатометр, схема которого аналогична описанной в работе [18]. Относительное удлинение по температурной зависимости измерительной емкости $C(T)$ рассчитывали с помощью уравнения

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\pi \varepsilon_0 r^2 (1 + \alpha_{Cu}(T))^2}{d} \times \left(\frac{1}{C(T)} - \frac{1}{C(T_0 = 273 \text{ K})} + d\alpha_{Cu}(T) \right), \quad (1)$$

где $\alpha_{Cu}(T)$ — коэффициент теплового расширения материала измерительной ячейки (в нашем случае меди), d и Δd — толщина и удлинение образца, r — радиус обкладок измерительного конденсатора. Установка калибровалась по образцу алюминия (99.999%), причем отклонение от известных по литературе данных [19] не превышало 5%. Варьирование температуры осуществлялось путем охлаждения измерительной ячейки в парах жидкого азота с помощью последующего контролируемого отогрева со скоростью 0.007 К/с.

1.3. Аппаратура и методика измерений теплоемкости. Для получения теплоемкости DS использовалась полностью автоматизированная теплофизическая установка БКТ-3 — адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика измерений теплоемкости C_p^0 описаны в работах [20,21]. По результатам калибровок и проверок калориметра выявлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах находилась в пределах $\pm 2\%$, при повышении температуры до 40 К она уменьшалась до $\pm 0.5\%$ и становилась равной приблизительно $\pm 0.2\%$ в области 40–340 К.

Теплоемкость C_p^0 DS излучалась в интервале температур 6–340 К. В калориметрическую ампулу загружалось $0.5723 \cdot 10^{-3}$ kg исследуемого материала. В трех сериях измерений C_p^0 было получено 209 экспериментальных значений C_p^0 . Теплоемкость исследуемого образца во всех случаях составляла от 25 до 50% суммарной

теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p^0 проводилось на ЭВМ с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение их от усредняющей кривой $C_p^0 = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Структурные исследования. Данные рентгеновской дифракции (CuK_{α}) для образца DS оказались достаточно близкими к дифрактограммам исходного фуллерита C_{60} (см., например, [3,4]). Положение наблюдаемых кристаллических рефлексов хорошо описывается в предположении ГЦК-структуры из молекул C_{60} , но с несколько меньшим, чем в исходном фуллерите, параметром решетки $a = 14.02 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (для C_{60} параметр решетки равен $a_0 = 14.17 \text{ \AA}$). Из-за уменьшения параметра решетки на кривых дифракционного рассеяния образца DS становится виден слабый рефлекс (200), отсутствующий на кривых исходного C_{60} из-за погасания, обусловленного молекулярным фактором C_{60} .

Наблюдаемый параметр решетки позволяет оценить долю пар рядом расположенных молекул C_{60} , ковалентно связанных посредством механизма $[2+2]$ -циклоприсоединения [10]. Действительно, в рамках модели частично полимеризованных ГЦК-фаз C_{60} [7,22], в которых пара ближайших молекул может находиться в двух различных состояниях (будучи связанной ковалентными, или ван-дер-ваальсовыми, силами), период решетки полимолекулярной ГЦК-фазы по аналогии с законом Вегарда для твердых растворов следует описывать в первом приближении линейной функцией от доли полимеризованных пар молекул n_p

$$a = a_0 + (a_p - a_0)n_p, \quad (2)$$

где крайними состояниями будут ГЦК-решетка исходного фуллерита ($a_0 = 14.17 \text{ \AA}$) и полностью 3D-полимеризованная фаза с некоторым периодом a_p . Величина параметра решетки полностью полимеризованной фазы оценена в работах [7,22] как $a_p \sim 12.2-12.3 \text{ \AA}$. Тогда для образца DS соответственно получим $n_p \simeq 0.076-0.080$. Поскольку число ближайших соседей в ГЦК-решетке $Z = 12$, нетрудно рассчитать, что вероятность $n_p Z$ того, что молекула будет связана ковалентными связями с другой молекулой, составляет примерно от 0.91 до 0.96. Таким образом, структурные данные позволяют заключить, что образец DS почти полностью представляет собой димерную фазу $(C_{60})_2$ с небольшой долей C_{60} (около 4–9%). Заметим, что приведенная оценка доли исходного C_{60} в образце DS имеет приближенный характер, так как уравнение (2) является нестрогим; кроме того, в димерной фазе могут присутствовать линейные полимолекулы более высокого порядка $(C_{60})_3$ и т.д.

2.2. Дилатометрия. Результаты исследований изменения линейного размера образца DS в зависимости

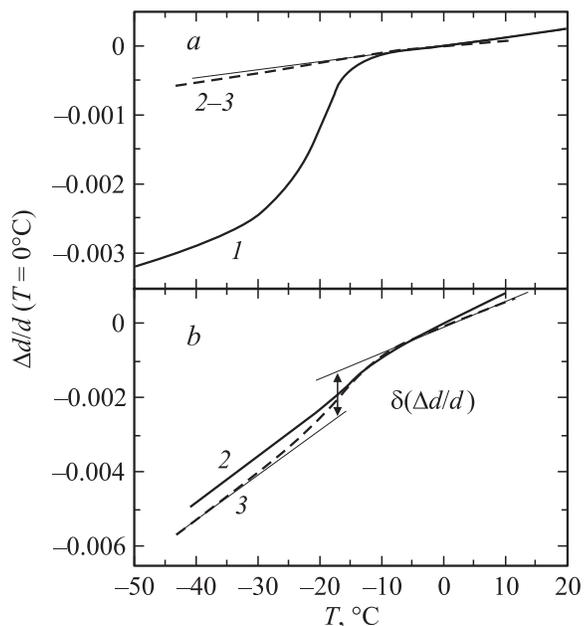


Рис. 1. *a* — зависимость линейного размера от температуры для двух фрагментов образца DS (2 и 3) в сравнении с аналогичной кривой спрессованного фуллерена C₆₀ (1); *b* — та же зависимость в увеличенном масштабе. Стрелками показан способ определения скачка объема, связанного с остаточным ориентационным переходом.

от температуры приведены на рис. 1. Если для исходного фуллерита C₆₀ в области температур около 260 К наблюдается заметный скачок объема, соответствующий фазовому переходу ориентационно-упорядоченной простой кубической (ПК) решетки в ориентационно-неупорядоченную ГЦК-решетку [23], то для образца DS аналогичная аномалия значительно меньше. Очевидно, что данное уменьшение аномалии объема в области фазового перехода связано с димеризацией фуллерита C₆₀.

Поскольку коэффициент линейного расширения до и после аномалии объема разный (рис. 1, *b*), амплитуда скачка объема ΔV при ориентационном фазовом переходе в образце DS была определена по середине фазового перехода, причем ΔV (DS)/ΔV (C₆₀) ~ Δd (DS)/Δd (C₆₀) ~ 0.03.

Если наблюдаемая остаточная аномалия объема вблизи 260 К в исследуемом образце связана с вкладом от примеси фуллерита C₆₀, то доля C₆₀ в DS может быть оценена в ~ 3–4%. Однако реальная картина структурного перехода в образце DS может быть значительно сложнее. С одной стороны, могут играть роль ориентационные соотношения между димерами (C₆₀)₂, а с другой — на величину эффекта может оказывать влияние взаимодействие C₆₀ с окружающими димерами.

2.3. Термодинамические характеристики. Все экспериментальные значения C_p⁰ и кривая C_p⁰ = f(T) образца DS представлены на рис. 2 (кривая 1). Там же для сравнения приведена температурная

зависимость теплоемкости исходного фуллерита C₆₀ по данным работы [24] (кривая 2). Из температурной зависимости теплоемкости (рис. 2) видно, что на кривой C_p⁰ = f(T) образца DS в интервале 185–280 К проявляется физическое превращение, как и у фуллерита C₆₀. Однако, судя по соотношению площадей под соответствующими участками кривых теплоемкостей (BGDB и BCD'B на рис. 2) в интервале превращений, энтальпия перехода в исследуемом образце DS в несколько раз меньше, чем у C₆₀. Согласно [23–25], превращение у фуллерита C₆₀ при нагревании связано с фазовым переходом ориентационно-упорядоченной ПК-решетки C₆₀ в ориентационно-неупорядоченную ГЦК-решетку, в которой молекулы C₆₀ совершают практически свободное вращение. Указанное фазовое превращение является обратимым. Температура превращения в образце DS T_{tr}⁰ составляет 261.2 К, если ее принять соответствующей максимальному значению кажущейся теплоемкости DS в интервале перехода 185–280 К (C_{p,max}⁰ = 474.2 J · K⁻¹ · mol⁻¹). Энтальпия перехода ΔH_{tr}⁰ = 0.77 ± 0.03 kJ · mol⁻¹ определена графически как площадь, ограниченная кривой BGDB (рис. 2). Для фуллерита C₆₀ [24] характеристики перехода следующие: интервал перехода 185–275 К, T_{tr}⁰ = 260.7 К (C_{p,max}⁰ = 34 747 J · K⁻¹ · mol⁻¹) и ΔH_{tr}⁰ = 7.46 ± 0.15 kJ · mol⁻¹. Представляется естественным предположить, что превращение в исследуемом образце DS обусловлено наличием исходного C₆₀, не перешедшего в (C₆₀)₂ в процессе его обработки *p* и *T*. Тогда, учитывая изложенное, можно легко оценить количество C₆₀ в исследуемом образце DS по уравнению

$$n(C_{60}, \text{mol.}\%) = [\Delta H_{\text{tr}}^0(\text{DS})/\Delta H_{\text{tr}}^0(C_{60})] \cdot 100\%, \quad (3)$$

подставив соответствующие численные значения.

Таким образом рассчитанное содержание C₆₀ в образце DS составило 10 mol.%, что хорошо согласуется с выводами о доле C₆₀, сделанными на основе рентгеновских

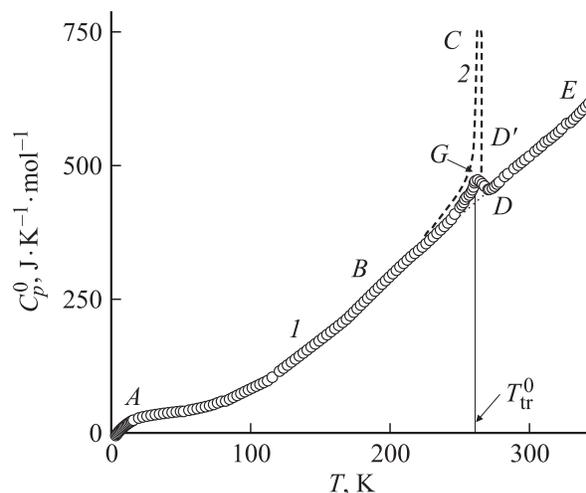


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости исследуемого образца DS (1) и исходного фуллерита C₆₀ [24] (2).

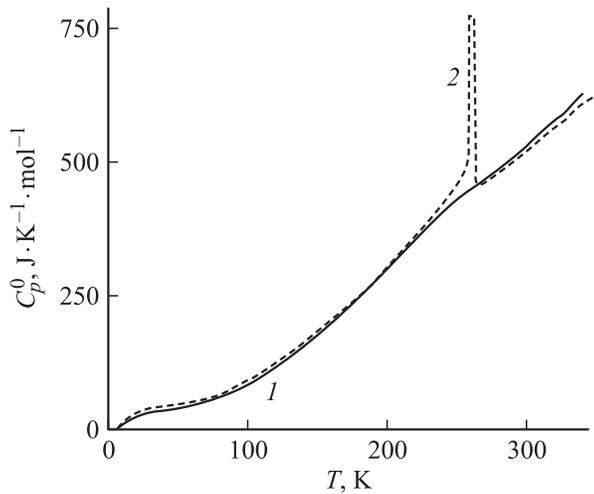


Рис. 3. Температурная зависимость рассчитанной теплоемкости кристаллического димера $(C_{60})_2$ (1) и фуллерита C_{60} [24] (2).

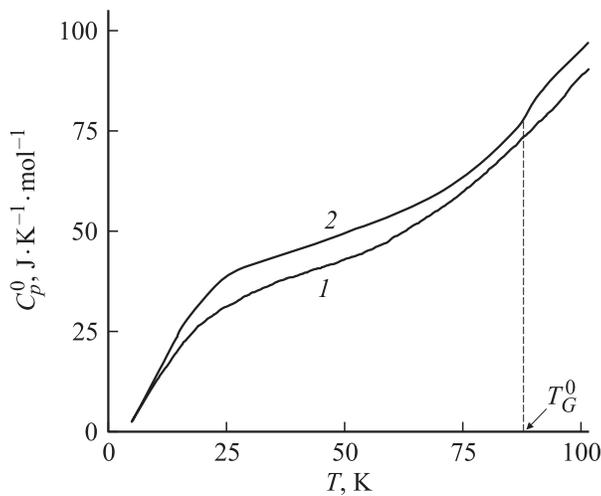


Рис. 4. Теплоемкость в области низких температур кристаллического димера $(C_{60})_2$ (1) и фуллерита C_{60} [24] (2).

измерений. Для расчетов принимали, что исследуемый образец содержал 10 mol.% C_{60} и 90 mol.% $(C_{60})_2$.

Значения нормальной теплоемкости образца DS-смеси C_{60} и $(C_{60})_2$ — в интервале превращения были получены интерполяцией хода кривой $C_p^0 = f(T)$ от точки B до точки D (пунктирная линия BD на рис. 2). Используя величину C_p^0 смеси (DS) и C_p^0 фуллерита C_{60} [24], а также зная количественный состав смеси, можно вычислить теплоемкость димера $(C_{60})_2$ в расчете на моль C_{60} с помощью уравнения

$$0.9C_p^0 \{(C_{60})_2\} + 0.1C_p^0 (C_{60}) = C_p^0 (DS), \quad (4)$$

где $C_p^0 \{(C_{60})_2\}$, $C_p^0 (C_{60})$ и $C_p^0 (DS)$ — мольные теплоемкости димера, фуллерита и образца DS при соответствующих температурах. Выразив из (4) $C_p^0 \{(C_{60})_2\}$ и подставив численные значения C_p^0 при соответствую-

ющих температурах, определим значения теплоемкости димера $(C_{60})_2$ в расчете на моль C_{60} .

По полученным данным мы построили зависимость рассчитанной C_p^0 от T для кристаллического $(C_{60})_2$ (рис. 3, 4). Там же для сравнения приведена зависимость $C_p^0(T)$ для исходного C_{60} [24]. Из сравнения приведенных кривых следует, что $C_p^0(C_{60})_2$ меньше теплоемкости C_{60} в интервале температур от $T \rightarrow 0$ К до $T = 120$ К; максимальное различие кривых (32%) наблюдается при 25 К. Далее (от 120 до 250 К) C_p^0 димера превышает теплоемкость фуллерита C_{60} не более чем на 2%, а при $T > 250$ К величины C_p^0 обоих соединений практически совпадают, различия лежат в пределах погрешности измерения теплоемкости в указанном интервале температур. Какие-либо физические превращения на зависимости $C_p^0(T)$ у $(C_{60})_2$ отсутствуют.

Кроме значительных численных различий C_p^0 у изученного димера и фуллерита C_{60} отличается характер зависимости теплоемкости от температуры. Ясно, что это обусловлено различием гетеродинамичности их структур. Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова [26,27], являющейся, как и теория теплоемкости Дебая [28,29], частным случаем мультифрактального обобщения теории теплоемкости, зависимость C_p^0 от T при пониженных температурах для твердых тел цепной структуры пропорциональна T^1 , слоистой структуры — T^2 , пространственной — T^3 . Во фрактальной теории теплоемкости [28,29] показатель степени при T в функции теплоемкости обозначается как D и называется фрактальной размерностью. Представляется интересным оценить фрактальные размерности D кристаллического $(C_{60})_2$ и сравнить полученные значения с соответствующими данными для C_{60} . Согласно [28], D можно оценить по экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости по наклону соответствующих прямолинейных участков зависимости $\ln C_v$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{\max})^D, \quad (5)$$

где N — число частиц в молекуле, k — постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ — гамма-функция, $\xi(D+1)$ — ξ -функция Римана, Θ_{\max} — характеристическая температура; фрактальная размерность D , согласно [29], может принимать значения от 1 до 4.

Без существенной погрешности можно принять $C_p^0 = C_v$ при $T < 50$ – 60 К. По графику зависимости $\ln C_p^0$ от $\ln T$ для димера $(C_{60})_2$ с помощью (5) находим, что в интервале 20–50 К $D = 1$, $\Theta_{\max} = 120.4$ К. С этими значениями параметров D и Θ_{\max} уравнение (5) воспроизводит экспериментальные значения C_p^0 в указанном интервале температур с погрешностью в пределах 1%. При понижении температуры теплоемкость любых тел независимо от их гетеродинамической структуры (цепной, слоистой, слоисто-цепной и др.) следует закону Дебая ($C \sim T^3$).

Термодинамические функции кристаллического димера (C₆₀)₂ в расчете на моль C₆₀ ($M = 720.66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), $p = 101.325 \text{ kPa}$

T, K	$C_p^0(T),$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$H^0(T) - H^0(0),$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^0(T),$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-[G^0(T) - H^0(0)],$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5	3.11	0.00410	1.10	0.00139
10	11.9	0.0420	5.99	0.0179
15	19.24	0.1197	12.20	0.06330
20	25.10	0.2315	18.59	0.1404
25	29.83	0.3710	24.80	0.2490
30	33.36	0.5294	30.56	0.3875
40	38.14	0.8890	40.88	0.7461
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
250	433.1	41.40	292.3	31.68
298.15	528.3	64.49	376.5	47.77
300	532.8	65.47	379.8	48.47
340	628.5	88.62	452.1	65.10

При $T < 12 \text{ K}$ C_p^0 димера хорошо описывается этим законом

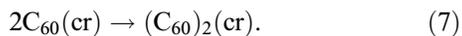
$$C_p^0 = nD_0(\Theta_{D_0}/T), \quad (6)$$

где D_0 — функция теплоемкости Дебая, n и Θ_{D_0} — специально подобранные параметры. При $n = 3$ и $\Theta_{D_0} = 41.60 \text{ K}$ уравнение (6) воспроизводит экспериментальные значения C_p^0 в интервале 7–12 K с погрешностью около 0.6%.

Для фуллерита C₆₀ при $T < 50 \text{ K}$ фрактальная размерность $D = 3$, что соответствует его пространственной структуре. Для димера C₆₀ в интервале 20–50 K, в котором имеет место нормальное межмолекулярное взаимодействие, $D = 1$. Это значение сохраняется, по видимому, и при $T > 50 \text{ K}$. Следовательно, кристаллический димер (C₆₀)₂ имеет цепную структуру.

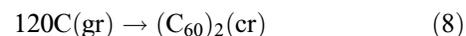
По данным, полученным из зависимости $C_p^0(T)$ кристаллического димера (C₆₀)₂, были рассчитаны его термодинамические функции для области от $T \rightarrow 0 \text{ K}$ до 340 K (см. таблицу). Энтальпия $H^0(T) - H^0(0)$ и энтропия $S^0(T)$ определялись с помощью численного интегрирования кривых $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$ по температуре. Функция Гиббса $G^0(T) - H^0(0)$ вычислялась по значениям $H^0(T) - H^0(0)$ и $S^0(T)$ при соответствующих температурах. Методика расчета функций описана, например, в работе [30].

По значениям энтропии димера (см. таблицу) и энтропии исходного фуллерита C₆₀ [24] была рассчитана энтропия реакции димеризации ($\Delta_r S^0$) при 298.15 K



В скобках в (7) указано физическое состояние реагентов (кристаллическое). В соответствии с уравнением (7) $\Delta_r S^0 = -100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Как и следовало ожидать, энтропия в процессе (7) уменьшается, как при любых реакциях ассоциации. При расчете $\Delta_r S^0$ димера принимали, что его энтропия $S^0(0) = 0$.

Стандартную энтропию образования ($\Delta_f S^0$) кристаллического димера из простого вещества (графита)



вычисляли по абсолютным энтропиям графита (gr) [31] и димера (см. таблицу). При 298.15 K она составляет $\Delta_f S^0 = 64.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Относительно небольшое изменение энтропии в рассмотренном процессе связано с тем, что как исходный углерод в форме графита, так и конечный продукт — димер фуллерена C₆₀ — представляют собой высокоупорядоченные системы с ковалентными связями.

Таким образом, проведенные в данной работе подробные структурные, дилатометрические и термодинамические исследования образца DS, синтезированного путем обработки фуллерита C₆₀ давлением 8 GPa при температуре 290 K, дают хорошо согласующиеся между собой характеристики. В результате установлено, что исследуемая фаза является преимущественно димером (C₆₀)₂ с незначительным содержанием исходного C₆₀, которое может быть оценено по различным методам $\sim 3 - 10\%$.

Список литературы

- [1] Y. Ywasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Catrer, Jr., A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Krajewsky, G.A. Thomas, T. Yagi. *Science* **264**, 1570 (1994).
- [2] I.O. Bashkin, V.I. Rashchupkin, A.F. Gurov, A.P. Moravsky, O.G. Rybchenko, N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, E.G. Ponyatovsky. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 7491 (1994).
- [3] M. Nunez-Requeiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethoux, M. Perroux. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
- [4] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, Ю.В. Антонов, С.В. Попова, Ю.А. Ключев, А.М. Налетов, Н.Н. Мельник. *Письма в ЖЭТФ* **62**, 328 (1995).

- [5] V.D. Blank, S.G. Buga, G.A. Dubitsky, N.R. Serebryanaya, S.N. Sulyanov, M.Yu. Popov, V.N. Denisov, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin. *Phys. Lett. A* **220**, 149 (1996).
- [6] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин. *УФН* **166**, 893 (1996).
- [7] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, S.V. Popova, R.N. Voloshin, Yu.V. Antonov, S.G. Lyapin, Yu.A. Kluev, A.M. Naletov, N.N. Melnik. *Phys. Rev. B* **56**, 11 465 (1997).
- [8] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, Р.Н. Волошин, С.В. Попова, Ю.А. Ключев, А.М. Налетов, S.C. Bayliss, А.В. Сапелкин. *Письма в ЖЭТФ* **69**, 822 (1999).
- [9] V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.M. Senyavin, R. Scolin, H. Szwarc, H. Allouchi, V. Agafonov. *Phys. Rev. B* **61**, 11 937 (2000).
- [10] 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).
- [11] B. Sundqvist, A. Fransson, A. Inaba, C. Meingast, P. Nagel, V. Pasler, B. Renker, T. Wagberg. *Ann. Rep. Microcalorimetry Res. Center Faculty Sci. (Osaka University)* **6**, 705 (1998).
- [12] A. Inaba, T. Matsuo, A. Fransson, B. Sundqvist. *J. Chem. Phys.* **110**, 12 226 (1999).
- [13] В.В. Лебедев, К.В. Жогова, Н.Н. Смирнова, В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин. *Thermochim. Acta* **364**, 23 (2000).
- [14] Б.В. Лебедев, К.В. Жогова, В.Д. Бланк, Р.Х. Баграмов. *Изв. РАН. Сер. хим.* **2**, 277 (2000).
- [15] Б.В. Лебедев, А.В. Маркин. *ФГТ* **44**, 419 (2002).
- [16] М.Н. Кондрин, А.Г. Ляпин, В.В. Бражкин, С.В. Попова. *ФГТ* **44**, 431 (2002).
- [17] L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, A.P. Novikov. *High Temp. High Press.* **9**, 637 (1977).
- [18] R. Pott, R. Scheffy. *J. Phys. E* **16**, 444 (1983).
- [19] F.R. Kroeger, C.A. Swenson. *J. Appl. Phys.* **43**, 853 (1977).
- [20] В.М. Мальшев, Г.А. Мильнер, Е.Л. Соркин, В.Ф. Шибакин. *ПТЭ* **6**, 195 (1985).
- [21] R.M. Varushchenko, A.I. Druzhinina, E.L. Sorkin. *J. Chem. Thermodyn.* **29**, 623 (1997).
- [22] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова. *Письма в ЖЭТФ* **64**, 755 (1996).
- [23] P.A. Heiney, J.E. Fisher, A.R. McChie, W.J. Romanow, A.M. Denenstien, J.P. McCauley, Jr., A.B. Smith, D.E. Cox. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- [24] Б.В. Лебедев, К.В. Жогова, Т.А. Быкова, Б.С. Каверин, В.Л. Карнацевич, М.А. Лопатин. *Изв. РАН. Сер. хим.* **9**, 2229 (1996).
- [25] A. Dvorkin, H.H. Szwarc, H. Allouchi. *Acad. Sci. Paris. Ser. II* **312**, 979 (1991).
- [26] В.В. Тарасов. *ЖФХ* **24**, 111 (1950).
- [27] В.В. Тарасов, Г.А. Юницкий. *ЖФХ* **39**, 2077 (1965).
- [28] Т.С. Якубов. *ДАН СССР* **310**, 145 (1990).
- [29] А.Д. Изотов, О.В. Шебершнева, К.С. Гавричев. *Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань (1996)*. С. 200.
- [30] В.В. Лебедев. *Thermochim. Acta* **297**, 143 (1997).
- [31] *Термодинамические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. ВИНТИ, М. (1965)*. В. 1. Ч. 1.