

# Термодинамические свойства фуллеренов $C_{60}$ и $C_{70}$

**В.В.Дикий, Г.Я.Кабо**

*Белорусский государственный университет, Химический факультет  
220050 Минск, ул. Ленинградская, 14, факс (017)220–3916*

На основе анализа литературных данных и собственных вычислений рекомендованы наиболее достоверные значения основных термодинамических функций фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ : энталпий образования в твердом и в газообразном состоянии, давления насыщенного пара, энталпий сублимации, энталпий фазовых переходов, теплоемкости, энтропии в конденсированном состоянии, а также теплоемкости и энтропии в состоянии идеального газа. Обсуждены факторы, влияющие на результаты термодинамических исследований фуллеренов. Рассмотрены вопросы определения кристаллической структуры,  $PVT$ -зависимостей и частот нормальных колебаний фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с целью интерпретации, взаимного согласования и экстраполяции термодинамических данных на широкий интервал температур.

Библиография — 135 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	107
II. Поведение фуллеренов при термодинамических исследованиях	107
III. Энталпии образования $C_{60}$ и $C_{70}$	109
IV. Теплоемкость в конденсированном состоянии и термодинамика фазовых переходов в $C_{60}$ и $C_{70}$	109
V. Давление насыщенного пара и энталпии сублимации фуллеренов	113
VI. Термодинамические свойства $C_{60}$ и $C_{70}$ в состоянии идеального газа	113
VII. Заключение	114

## I. Введение

Потребность в знании термодинамических свойств фуллеренов вызвана не только интересом к этому необычному классу соединений и поиском эффективных путей их синтеза и практического применения. Фуллерены стали тем полигоном, на котором испытываются практически все современные методы предсказания строения и свойств твердого тела, флюидов, ансамблей частиц. Поэтому важно иметь обоснованные и надежные значения основных термодинамических функций этих веществ. Несмотря на большое количество работ по фуллеренам (в том числе обзорных, см.<sup>1–5</sup>), их термодинамические свойства известны с меньшей достоверностью, чем свойства многих других, «обычных» соединений. После выхода специализированного обзора<sup>6</sup>, посвященного исследованиям термодинамических свойств фуллеренов, появилось много новых публикаций, однако результаты различных работ часто противоречат друг другу. Основной причиной этих расхождений являются, по-видимому, особые свойства фуллеренов, на которые в большей мере, чем на свойства обычных органических веществ, влияют условия

подготовки образцов и проведения эксперимента. Знания об этом накапливались в процессе термодинамических и других исследований, и на момент публикации научных статей авторам зачастую не хватало информации, чтобы оценить влияние различных факторов на конечный результат измерений. Поэтому любое сообщение о термодинамических свойствах фуллеренов следует интерпретировать с учетом подробностей экспериментальных методик и в свете всей известной информации об этих веществах.

В настоящем обзоре на основании такого анализа (экспериментальные данные 1987–1998 гг.) рекомендованы значения важнейших термодинамических функций фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . При отборе экспериментальных данных и формировании рекомендуемых значений мы руководствовались следующими критериями. Характеристика образцов и экспериментальных процедур должна быть полной, чтобы исключить влияние известных факторов, искажающих результаты измерений. Мы отдавали предпочтение результатам, полученным для сублимированных препаратов, чистота и устойчивость которых были подтверждены дополнительными исследованиями. Учитывалась точность методов измерений и воспроизводимость результатов. В частности, для теплоемкости наиболее надежными мы считали величины, полученные методом адиабатической калориметрии (АК). Также учитывалась согласованность результатов различных работ и соответствие между термодинамическими функциями каждого из фуллеренов.

## II. Поведение фуллеренов при термодинамических исследованиях

К важнейшим факторам, затрудняющим определение термодинамических свойств фуллеренов, следует отнести влияние примесей и химическую нестойкость. Традиционные методы

**В.В.Дикий.** Кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии БГУ. Телефон: (017)220–3916,  
e-mail: diky@chem.bsu.unibel.by

Область научных интересов: феноменологическая и статистическая термодинамика органических веществ.

**Г.Я.Кабо.** Доктор химических наук, профессор, заведующий той же кафедрой. Телефон: (017)220–3916, e-mail: kabo@fhp.bsu.unibel.by  
Область научных интересов: экспериментальная термодинамика и методы прогнозирования свойств органических веществ.

Дата поступления 20 мая 1999 г.

очистки и определения степени чистоты, применяемые для органических веществ, оказались неэффективными для фуллеренов, склонных увлекать молекулы растворителя при кристаллизации. Даже небольшие количества примесей оказывают значительное влияние на различные свойства фуллеренов. Так, температура фазового перехода<sup>7</sup> ( $T_{tr}$ ) в  $C_{60}$  под влиянием примесей бензола может смещаться<sup>8</sup> от 260.7 к 243 К, а под влиянием примесей толуола — к 245 К. При этом наблюдается дополнительная аномалия теплоемкости при 232 или 239 К. В образце  $C_{60}$ , кристаллизованном из  $CS_2$ , появляются две дополнительные аномалии теплоемкости<sup>9</sup> при 185 и 425 К, что, вероятно, связано с примесью  $CS_2$ . Аномалия при 185 К исчезает после отжига образца при 425–500 К. Отмечено,<sup>10</sup> что кристаллы  $C_{60}$ , полученные из раствора фуллера в  $CS_2$ , моноклинные, а температура «обычного» фазового перехода в них смещается к 242 К. В орторомбических кристаллах  $C_{60}$ , выращенных из толуольно-гексанового раствора (степень чистоты 99.9% по данным масс-спектрометрии), наблюдаются фазовый переход с широким пиком при 239 К.<sup>11</sup> Установлено, что аддукт  $C_{70}$  с толуолом ( $C_{70} \cdot C_6H_6$ ) проявляет аномалии теплоемкости при 195 и 430 К (последняя связана с необратимым разложением аддукта).<sup>12</sup> После разложения аддукта в образце наблюдается аномалия теплоемкости<sup>12</sup> при 304 К и два фазовых перехода<sup>13</sup> при 277.4 и 340.0 К. Также установлено,<sup>14</sup> что наличие нескольких пиков теплоемкости, наблюдавшихся при фазовом переходе  $C_{60}$ , связано с примесью  $C_{70}$ .

Обнаружена<sup>15</sup> способность фуллеренов к адсорбции (или адсорбции) значительных количеств кислорода и, вероятно, воды. Образцы в виде таблеток выдерживали во влажном кислороде под давлением 30 бар. Величина адсорбции при этом составляла 30–60 и >150 г·моль<sup>-1</sup> соответственно за 0.5 ч для  $C_{60}$  и за ~24 ч для  $C_{70}$ . Хотя эти оценки<sup>15</sup> выглядят завышенными (так, удельная поверхность образцов  $C_{60}$ , измеренная с помощью жидкого азота,<sup>16</sup> составляет ~3 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>), неконтролируемая адсорбция могла повлиять на результаты опытов по сгоранию. Наличие двух максимумов на температурной зависимости десорбции кислорода и других веществ, полученной для образца  $C_{60}$ , свидетельствует<sup>17</sup> о поглощении примесей как поверхностью, так и объемом вещества. Подробно изучено<sup>16</sup> местонахождение примесей в поликристаллическом фуллереце  $C_{60}$ . Авторы работы<sup>16</sup> установили, что молекулы растворителей адсорбируются главным образом на поверхности микрокристаллов, но в процессе термической обработки могут фиксироваться в полостях спекаемых кристаллов. Это может быть одной из причин, почему фуллерены трудно очистить нагреванием в вакууме.

По данным работ<sup>18–21</sup> термодинамические свойства фуллеренов зависят от размера кристаллов образца. В мелкокристаллическом образце **1** фуллера  $C_{60}$  коричневого цвета с примесью 0.004 мольной доли  $C_{70}$  (по данным ВЭЖХ) наблюдались<sup>21</sup> понижение температуры фазового перехода ( $T_{tr} = 258.6$  К), уменьшение энталпии сгорания ( $\Delta_c U^\circ = -35896$  Дж·г<sup>-1</sup>) и неполный выход  $CO_2$  в продуктах сгорания (около 99.8%) по сравнению с теми же характеристиками ( $T_{tr} = 260.9$  К,  $\Delta_c U^\circ = -36030$  Дж·г<sup>-1</sup>, выход  $CO_2$  при сгорании  $100.00 \pm 0.04\%$ ), полученными для хроматографически чистого крупнокристаллического образца **2** фуллера  $C_{60}$  черного цвета.<sup>21</sup> Условия сушки обоих образцов были одинаковыми: несколько часов при 440–520 К и давлении 0.001 Па. Однако авторы работы<sup>21</sup> допускают, что причиной отличия свойств образца **1** могли стать примеси, окклюдированные при его быстрой кристаллизации или адсорбированные его развитой поверхностью.

Установлено,<sup>19,20</sup> что по мере механического измельчения кристаллы  $C_{60}$  постепенно теряют способность к твердофазным переходам. Авторы работы<sup>16</sup> подробно изучили это явление: они объяснили его накоплением дефектов в кристаллах, исключив влияние примеси растворителя.

В области относительно высоких температур (700 К и выше), где проводилось большинство опубликованных эффузионных измерений, возможно частичное разложение образцов. Так, после сублимации при 1273 К в атмосфере азота образца  $C_{60}$ , высущенного при 700 К в вакууме, остается 8% нелетучего остатка.<sup>22</sup> Очищенный сублимацией при 673 К образец  $C_{60}$  (степень чистоты 99% по данным масс-спектрометрии<sup>23</sup>) после сублимации при 973–1073 К в атмосфере азота или аргона давал 5% нелетучего остатка. После сублимации  $C_{60}$  со степенью чистоты 99.98% оставалось 0.1–0.3% нелетучего вещества, причем после испарения первой половины образца наблюдалось не объясненное до конца снижение измеряемого давления насыщенного пара.<sup>24</sup> Предполагается, что частичное превращение фуллеренов в нелетучий аморфный углерод при 700–740 К может быть связано с загрязнением исходного образца остатками органических растворителей.<sup>25</sup> Фуллерен  $C_{70}$  со степенью чистоты 98.5% (основная примесь —  $C_{60}$ ) после потери 1% веса при 450 К и цикла эффузионных измерений давал 6–8% нелетучего остатка (аморфного углерода).<sup>26</sup> Сублимированный образец при последующей возгонке перегонялся практически полностью, однако в процессе эффузионных измерений в графитовых ячейках при 800–900 К наблюдалось некоторое уменьшение измеряемого давления и образование малых количеств нелетучего остатка. По данным работы<sup>27</sup> разрушение молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в газовой фазе начинается при 2650 и 2440 К соответственно, а в конденсированном состоянии (данные работ<sup>28,29</sup>) — выше 1000–1073 К, однако эти пределы могут зависеть от количества и природы примесей.<sup>25</sup>

Таким образом, при получении чистых образцов, пригодных для термодинамических исследований, оказались эффективными следующие приемы: выращивание крупных кристаллов<sup>16,21</sup> и вакуумная сублимация фуллеренов.<sup>24,26,30,31</sup> Если перед сублимацией проводить предварительную осушку при постепенном повышении температуры, значительная часть растворителей, вероятно, будет удалена раньше, чем начнется разрушение (аморфизацию) основного вещества.

Как показывает опыт различных исследователей,<sup>15,17</sup> в процессе сублимации особенно необходима изоляция от следов кислорода. Известно, что фуллерены интенсивно окисляются кислородом при повышенных (>500 К) температурах.<sup>23,32–34</sup> Однако фуллерены способны к фотоиндуцированному окислению кислородом воздуха под воздействием фотонов как высоких энергий, так и видимого света (0.5–5.0 эВ) уже при комнатных и даже низких (20 К) температурах,<sup>35</sup> что предъявляет дополнительные требования к условиям их очистки и подготовки для термодинамических исследований.

Принципиальное значение имеют методы исследования чистоты образцов, используемых для термодинамических измерений. Традиционной методикой является ВЭЖХ, с ее помощью определяют степень разделения фуллеренов различного состава и содержание  $C_{60}O$ .<sup>15</sup> При этом важно выяснить, в какой степени удалены органические растворители (бензол, толуол, ксиол,  $CS_2$ , диэтиловый эфир и др.), используемые при приготовлении образца. Примесь бензола определяют методом ЯМР  $^1H$ ,<sup>36</sup> однако его чувствительность может быть недостаточной.<sup>37</sup> Содержание атомов водорода в образце  $C_{60}$  измеряли активационным анализом.<sup>38</sup> Авторы работы<sup>39</sup> нагревали образец  $C_{60}$  в запаянной трубке в атмосфере азота (673 К, 10 мин), после чего анализировали газовую фазу методом ГЖХ. К сожалению, полнота извлечения примесей и постоянство их химического состава в таких условиях сомнительны. Авторы статьи<sup>17</sup> анализировали летучие вещества, выделяющиеся при постепенном нагревании образца  $C_{60}$ , методом масс-спектрометрии, однако количественные оценки содержания примесей сделаны не были. Косвенными критериями чистоты могут

служить температуры фазовых переходов и количество нелетучего остатка после сублимации.

Недостаточно подробное описание в ряде публикаций предыстории образцов и методики их исследований не позволяет оценить влияние перечисленных выше факторов на результаты измерений термодинамических свойств.

### III. Энталпии образования $C_{60}$ и $C_{70}$

Экспериментальные значения энталпий сгорания и образования  $C_{60}$  приведены в табл. 1. Расхождение в значениях стандартной энергии сгорания  $\Delta_c U^\circ$  составляет  $\sim 0.6\%$  (от  $-35914$  до  $-36124 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ ), что более чем на порядок превышает погрешность метода калориметрии сжигания для органических веществ, не содержащих гетероатомов. Причинами такого расхождения могут быть противоположно влияющие факторы: примеси органических растворителей с большими абсолютными значениями теплот сгорания, например толуола ( $-42382 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ ); адсорбированные кислород и вода, увеличивающие кажущийся вес образца. Проблемы точного определения энталпий сгорания фуллеренов обсуждаются в обзоре<sup>40</sup>. В обзоре<sup>41</sup> анализируется зависимость энталпии образования углеродных кластеров от их структуры и размера. Разброс значений энталпий сгорания  $\Delta_c H^\circ$ , полученных авторами работ<sup>15, 21, 39, 42</sup>, лежит в пределах  $0.12\%$ . Результаты, полученные авторами более ранних работ, выпадают из этого интервала. Результаты пяти опытов, проведенных, вероятно, с одним из лучших образцов  $C_{60}$  (очистка сублимацией),<sup>15</sup> имеют большой разброс по непонятным причинам. Авторы статьи<sup>21</sup> исследовали специально приготовленный крупнокристаллический образец; анализ продуктов сгорания показал, что выход  $\text{CO}_2$  составляет  $100.00 \pm 0.04\%$ . Близкий результат получен<sup>39</sup> (см. табл. 1) при использовании крупных навесок (около  $0.5 \text{ г}$ ) и оригинального ГЖХ-анализа остатков органических растворителей в фуллерене ( $0.013 \text{ мас.\%}$  диэтилового эфира и  $0.007 \text{ мас.\%}$  *o*-ксилола). Позднее те же авторы приводят несколько иное значение<sup>42</sup> энталпии сгорания  $C_{60}$ . Поэтому рекомендуемое значение энталпии образования  $C_{60}$  в кристаллическом состоянии ( $\Delta_f H^\circ(\text{кр.})$ ) получено усреднением данных работ<sup>21, 42</sup> и равно  $2346 \pm 12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

С учетом энталпии сублимации  $C_{60} \Delta_{\text{sub}} H_{298.15}^\circ = 183.7 \pm 5.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  энталпия образования в газовой фазе ( $\Delta_f H^\circ(\text{г.})$ ) равна  $2530 \pm 13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Результаты измерений энергии сгорания  $\Delta_c U^\circ$  фуллерена  $C_{70}$  (табл. 2) отличаются еще большим разбросом —  $\sim 0.7\%$  (от  $-35587$  до  $-35828 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Причины расхождений,

Таблица 1. Энталпии сгорания и образования  $C_{60}$ .

$-\Delta_c U^\circ, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	$-\Delta_c H^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Ссылки
$35914.0 \pm (18.0)$	$25881.8 \pm (13.0)$	$2273.0 \pm (13.0)$	36
$35923.6 \pm (16.8)$	$25888.7 \pm (12.1)$	$2278.1 \pm (14.4)$	38
$35929.5 \pm 19.4$	$25893.0 \pm 14.0$	$2282 \pm 16$	43
$35992 \pm 61$	$25938 \pm 44$	$2327 \pm 44$	15
$36004.6 \pm (11.8)$	$25947.1 \pm (8.5)$	$2336.5 \pm (8.5)$	42
$36030 \pm 16$	$25965 \pm 12$	$2355 \pm 15$	21
$36036.7 \pm 16.7$	$25970 \pm 12$	$2360 \pm 16$	39
$36123.7 \pm (19.4)$	$26032.9 \pm (14.0)$	$2422.3 \pm (14.0)$	37
<b><math>36017 \pm 17</math></b>	<b><math>25956 \pm 12</math></b>	<b><math>2346 \pm 12</math></b>	

**Примечание.** Здесь и в табл. 2 жирным шрифтом выделены рекомендуемые значения термодинамических величин. Погрешности оценены авторами настоящего обзора для 95% надежности. Погрешности в скобках цитированы из источников и являются, чаще всего, удвоенными оценками стандартного отклонения.

Таблица 2. Энталпии сгорания и образования  $C_{70}$ .

$-\Delta_c U^\circ, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	$-\Delta_c H^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Ссылки
$35587 \pm (25)$	$29921 \pm (36)$	$2375 \pm (36)$	36
$35629.4 \pm (10.6)$	$29956.1 \pm (8.9)$	$2410.4 \pm (8.9)$	42
$35664 \pm 44^a$	$29985 \pm 37^a$	$2439 \pm 37^a$	44
$35733 \pm 42^b$	$30042.8 \pm 35.3^b$	$2497 \pm 35^b$	
$35802 \pm 26$	$30101 \pm 22$	$2555 \pm 22$	15
$35828.4 \pm 15.8$	$30123.5 \pm 13.4$	$2577.8 \pm 16.2$	45
<b><math>35802 \pm 26</math></b>	<b><math>30101 \pm 22</math></b>	<b><math>2555 \pm 22</math></b>	

<sup>a</sup> По массе вещества; <sup>b</sup> по массе  $\text{CO}_2$ .

очевидно, те же, что и для  $C_{60}$ . Обсуждаемая ниже неопределенность кристаллического состава  $C_{70}$  при  $298.15 \text{ К}$  не могла существенно повлиять на погрешность в определении энталпии образования, поскольку энергетические различия между разными кристаллическими модификациями  $C_{70}$  на два порядка меньше. Вероятно, наилучший образец этого фуллерена, очищенный сублимацией, был исследован авторами работы<sup>15</sup>, результаты которой и рекомендуются как наиболее достоверные. Авторы только одной статьи<sup>44</sup> определяли количество  $\text{CO}_2$  в продуктах сгорания, выход составил  $99.81 \pm 0.02\%$ . Если предположить, что причиной нарушения материального баланса по углероду (см.<sup>44</sup>) является присутствие в мелкокристаллическом образце  $C_{70}$  инертной примеси (адсорбированных газов или воды) и сделать отнесение теплоты сгорания к количеству  $\text{CO}_2$ , то получится величина  $\Delta_c U^\circ = -35733 \pm 42 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ , близкая к найденной в работе<sup>15</sup>. Данные<sup>45</sup> также близки к результатам<sup>15</sup>, но, к сожалению, анализ методом ВЭЖХ фуллерена  $C_{70}$ , приведенный в статье<sup>45</sup>, не позволяет судить о полноте очистки образца от толуола. Мы не можем предложить объяснение, почему авторы статьи<sup>42</sup> получили низкую по абсолютному значению энталпию сгорания  $C_{70}$ .

Таким образом, рекомендуемое значение энталпии образования<sup>15</sup>  $C_{70} \Delta_f H^\circ(\text{кр.}) = 2555 \pm 22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . С учетом энталпии сублимации  $C_{70} \Delta_{\text{sub}} H_{298.15}^\circ = 200.3 \pm 6.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  энталпия образования в газовой фазе равна  $2755 \pm 23 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

### IV. Теплоемкость в конденсированном состоянии и термодинамика фазовых переходов в $C_{60}$ и $C_{70}$

В настоящее время общепринято, что фуллерен  $C_{60}$  при  $T = 298.15 \text{ К}$  и давлении 1 атм образует кубическую гранецентрированную решетку с периодом  $14.152 \text{ \AA}$  и плотностью  $1.69 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  (см.<sup>17</sup>). Вращение молекул в таком кристалле приводит к ориентационному беспорядку. При охлаждении ниже  $260 \text{ К}$  происходит твердофазный переход. В низкотемпературной модификации<sup>46, 47</sup> молекулы  $C_{60}$  принимают четыре различные ориентации в пространстве, образуя простую кубическую решетку. При этом часть вращательных степеней свободы сохраняется. Замораживание остающихся вращательных степеней свободы происходит при переходе в состояние стеклоподобного кристалла<sup>48</sup> около  $90 \text{ К}$ . По данным калориметрии температура стеклования  $T_g = 86.8$  (см.<sup>49</sup>) и  $86.0 \text{ К}$  (см.<sup>7</sup>). Остаточная энтропия  $C_{60}$  при  $0 \text{ К}$  оценена в  $4.7 \pm 0.5$  (см.<sup>50</sup>) и в  $4.9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$  (см.<sup>7</sup>). Хотя процедуры оценки не являются бесспорными, у авторов данного обзора нет оснований для ревизии этих результатов. По данным исследований<sup>51</sup>, других фазовых переходов в свободном от примесей образце  $C_{60}$  при атмосферном давлении не наблюдается.

В табл. 3 приведены результаты измерений энталпии фазового перехода  $\Delta_{\text{tr}} H$  в  $C_{60}$  вблизи  $260 \text{ К}$ . Вероятные причины разброса в значениях  $T_{\text{tr}}$  и  $\Delta_{\text{tr}} H$  обсуждаются в

**Таблица 3.** Термодинамические характеристики твердофазного перехода в  $C_{60}$ .

$T_{tr}$ , К	$\Delta_{tr}H$ , кДж·моль $^{-1}$	Образец	Метод определения характеристик	Примечание	Ссылки
249	4.8	Степень чистоты 99.5%	ДСК		52
255	6.7	Высушен в вакууме при 700 К	АК	Малый вес образца, 8% остатка после возгонки в азоте при 700 К	22
256	7.0	Высушен в вакууме при 475 К, степень чистоты 99.5% <sup>a</sup>	ДСК		53
257.6	7.54	—	АК		49
258	6.2	—	ДСК	Три пика при 253, 258 (90%) и 260 К	54
259	3.2±0.2	—	ДСК	Пики при 240 К (вызван примесями) и 259 К; трудность определения базовой линии	27
260	7	Высушен при 440 К (13 Па, 5 дн)	ДСК		47
260.7	7.46±0.15	Высушен в вакууме при 400 К, степень чистоты 99.98% <sup>b</sup>	АК		7
261.4	9.0±0.5	Сублимирован, монокристалл	ДСК	Малый вес образца, пищевая часть теплового эффекта равна 6.8 кДж·моль $^{-1}$ (см. <sup>c</sup> )	19

**Примечание.** ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия, АК — адиабатическая калориметрия. <sup>a</sup> По данным масс- и КР-спектров; <sup>b</sup> По данным ВЭЖХ. <sup>c</sup> Еще 2.2 кДж·моль $^{-1}$  получены интегрированием разности теплоемкости образца и принятой базовой линии в интервале температур 150–290 К.

разделе II. Кроме того, переход является неизотермическим (тип 2N по классификации Веструма и Мак-Каллафа<sup>55</sup>), что затрудняет интерпретацию калориметрических результатов и выбор базовой линии теплоемкости для вычисления энталпии превращения. Вероятно, это и обусловило высокое значение  $\Delta_{tr}H$ , приведенное в работе<sup>19</sup>. Величины<sup>7,49</sup> полученные с помощью метода адиабатической калориметрии (АК), хорошо согласуются друг с другом. Достаточно близкие к ним величины получены в 1993 г. при использовании метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).<sup>19,47,54</sup> Для вычисления энтропии кристаллического  $C_{60}$  необходимо знать величину  $\Delta_{tr}H$  в дополнение к значениям теплоемкости, что исключает возможность усреднения  $\Delta_{tr}H$  по данным нескольких работ. Таким образом, мы рекомендуем значения<sup>7</sup>  $T_{tr} = 260.7$  К и  $\Delta_{tr}H = 7.46 \pm 0.15$  кДж·моль $^{-1}$ , находящиеся в соответствии с рекомендуемой в той же статье теплоемкостью.

Теплоемкости образцов  $C_{60}$  различного качества были измерены разными методами (табл. 4). В литературе все данные, за исключением приведенных в работах<sup>7,37,53</sup>, представлены лишь в графическом виде. Все они находятся в

удовлетворительном согласии между собой (кроме данных<sup>37</sup>). Таким образом, рекомендуемые значения термодинамических функций твердого  $C_{60}$  в интервале 0–1000 К (табл. 5) получены на основе измерений теплоемкости методом АК<sup>7</sup> в интервале 5–340 К и методом ДСК<sup>53</sup> в интервале 340–560 К. Фуллерены обладают низкой характеристической температурой Дебая, поэтому важно иметь информацию об их теплоемкости ниже 5 К. В табл. 5 учтены результаты измерений теплоемкости  $C_{60}$  методом термической релаксации (данные работы<sup>56</sup>, представленные в графическом виде) в интервале 0–10 К. Методом, описанным в работе<sup>53</sup>, нами проведена экстраполяция теплоемкости на интервал 560–1000 К. Теплоемкость кристалла  $C_V$  представлена как сумма вкладов решеточных ( $C_{lat}$ ) и внутримолекулярных ( $C_{int}$ ) колебаний

$$C_V = C_{lat} + C_{int}.$$

Вклад внутримолекулярных колебаний рассчитан методами статистической термодинамики по набору частот нормальных колебаний, выбор которого обсуждается в разделе VI. Вклад трансляционных решеточных колебаний

**Таблица 4.** Исследование теплоемкости  $C_{60}$  в конденсированном состоянии.

Образец	Метод	Температурный интервал, К	Ссылки
Не полностью очищен от растворителя	АК	10–300	8
Экстракция бензолом, ХГ, сушка при 700 К, 8% остатка после сублимации	АК	4.2–300	22
Экстракция смесью бензол–гексан, ХГ, промывка эфиром, сушка при 475 К, степень чистоты 99.5% <sup>a</sup>	ДСК	120–560 <sup>b</sup>	53
Экстракция толуолом, промывка эфиром, ХГ, сушка при 450 К, 50 ч, степень чистоты 99.99 мол.% <sup>c</sup>	ДСК	300–800	37
—	Термическая релаксация	1.4–20	56
—	АК	13–300	49
Экстракция смесью бензол–гексан, ХГ, сушка при 523 К, 24 ч, монокристалл	МК	120–300	11
Экстракция толуолом, ХГ, сушка при 400 К, степень чистоты 99.98% <sup>d</sup>	АК	5–339	7

**Примечание.** ХГ — хроматография, МК — модуляционная калориметрия. <sup>a</sup> По данным масс- и КР-спектров; <sup>b</sup> фазовые переходы при дальнейшем нагревании до 950 К отсутствуют; <sup>c</sup> по данным ВЭЖХ; <sup>d</sup> по данным ВЭЖХ и РСА.

**Таблица 5.** Рекомендуемые значения термодинамических функций ( $C_P$ ,  $S$  и  $-(G-H_0)/T$  в  $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $H-H_0$  в  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) кристаллического  $\text{C}_{60}$ .

$T, \text{K}$	$C_P$	$S$	$-(G-H_0)/T$	$H-H_0$
<i>Стеклоподобный кристалл II</i>				
0	0	4.9	4.9	0
5	2.37	5.7	5.1	0.0030
10	13.78	10.4	6.4	0.0399
20	33.41	26.9	12.4	0.2887
50	49.72	65.5	33.8	1.586
86.0	76.62	97.4	53.8	3.744
<i>Кристалл II</i>				
86.0	76.62	97.4	53.8	3.744
100	96.60	110.6	60.8	4.974
150	185.5	165.4	86.2	11.88
200	303.3	234.5	114.3	24.04
250	423.1	315.1	146.3	42.20
260.7	446.8	333.3	153.6	46.85
<i>Кристалл I</i>				
260.7	446.8	361.9	153.6	54.31
298.15	525.6	427.1	183.8	72.52
300	529.6	430.3	185.3	73.50
350	633.6	520.1	226.7	102.7
400	720.5	610.4	269.0	136.6
450	801.9	700.0	311.9	174.6
500	877.7	788.5	355.2	216.6
550	947.8	875.5	398.5	262.3
600	1009	960.6	441.8	311.3
650	1062	1044	485.0	363.1
700	1107	1124	527.7	417.3
750	1147	1202	570.1	473.7
800	1180	1277	611.9	531.9
850	1210	1349	653.2	591.6
860	1215	1363	661.4	603.8
900	1236	1419	693.8	652.8
950	1259	1487	733.8	715.2
1000	1281	1552	773.0	778.7

при  $T > 298.15$  К принят равным  $3R$ . Либрационная составляющая решеточных колебаний (или вращения молекул в кристалле) рассчитана для заторможенного вращения молекул  $\text{C}_{60}$  с гармоническим потенциалом. С целью наилучшего соответствия рассчитанной теплоемкости ее экспериментальным значениям в интервале 300–560 К подобрана эффективная величина потенциального барьера вращения молекул ( $5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Ее сравнительно низкое значение качественно согласуется со сферической формой молекулы  $\text{C}_{60}$  и отсутствием скачка теплоемкости при твердофазном переходе.<sup>57</sup>

Для пересчета  $C_V$  в  $C_P$  использовано соотношение

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2}{\beta} V_m T,$$

где  $\alpha$  — объемный коэффициент температурного расширения,  $\beta$  — коэффициент изотермического сжатия,  $V_m$  — молярный объем. Приняты следующие значения:  $\alpha = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ ,  $\beta = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$  при  $T = 300$  К (табл. 6). Величина  $C_P - C_V$  при этой температуре составила всего  $1.8 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ , что значительно ниже оценки авторов работы<sup>53</sup>. По методу, описанному в той же работе, проводили экстраполяцию разности  $C_P - C_V$  до  $T = 1000$  К

$$C_P - C_V = k C_V T, \quad (1)$$

где величину  $k (1.16 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1})$  рассчитывали по данным для  $T = 300$  К.

**Таблица 6.** Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  для фуллерена  $\text{C}_{60}$ .

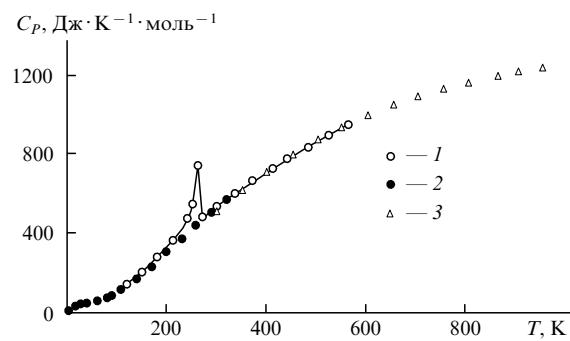
$T, \text{K}$	$\alpha \cdot 10^5, \text{К}^{-1}$	$\beta \cdot 10^{10}, \text{Па}^{-1}$	Метод	Ссылки
298	—	0.7	PCA	58
323–523	27 <sup>a</sup>	1.4–2.5 <sup>a</sup>	Дилатометрия порошка	59
298.15	—	1.47	Дилатометрия	60
260–300	4	—	Емкостная	48
298	6.2±0.2	—	дилатометрия	
298	3.5	0.70	PCA	61
300–900	4.57±0.04	—	Расчет	62
298	—	1.5	PCA	63
			PCA	64

<sup>a</sup> Смесь  $\text{C}_{60} : \text{C}_{70} = 3 : 1$ .

Вычисленные значения теплоемкости кристалла  $\text{C}_{60}$  (рис. 1) хорошо согласуются со значениями, полученными методом ДСК,<sup>53</sup> в интервале 500–550 К, но при 300 К они ниже значений, полученных методом АК,<sup>7</sup> на  $11 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ , что составляет  $\sim 2\%$ . Погрешность определения энтропии  $\text{C}_{60}$  мы оцениваем в  $\pm 2$  и  $\pm 13 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  при 298.15 и 860 К соответственно.

Оцененная исходя из экспериментальных значений теплоемкости  $\text{C}_{60}$  в интервале 0–5 К характеристическая температура Дебая равна  $\sim 46$  К и близка к предсказанной на основе закона подобия свойствам инертных газов (40 К).<sup>5</sup>

В недавней статье<sup>13</sup> сопоставлены и прокомментированы результаты исследования теплоемкости<sup>65–67</sup> и термодинамики фазовых переходов<sup>12, 68</sup> в  $\text{C}_{70}$ . Нам известны также работы<sup>69–72</sup>, результаты которых не требуют какой-либо ревизии.<sup>13</sup> Фазовое состояние фуллерена  $\text{C}_{70}$  зависит от предыстории образца.<sup>73–79</sup> Высокотемпературный кристалл I с изотропным вращением молекул может иметь либо гексагональную, либо гранецентрированную решетку. Со временем он превращается в кристалл с гранецентрированной решеткой, который, однако, содержит 10–20% гексагональной фазы. При охлаждении кристалл I переходит в кристалл II с частично замороженными вращательными степенями свободы, обладающий либо ромбоздрической, либо искаженной ( $c/a = 1.82$ ) гексагональной структурой. Он также содержит значительное количество гексагональной или ромбоздрической фазы соответственно. При дальнейшем охлаждении образуется моноклинная фаза III, которая, в отличие от низкотемпературного кристалла фуллерена  $\text{C}_{60}$ , не переходит в стеклоподобное состояние. Если повысить давление, переход в фазу III расщепляется на два фазовых перехода. Некоторые исследователи утверждают,



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости фуллерена  $\text{C}_{60}$ . 1 — данные ДСК;<sup>53</sup> 2 — слаженные данные адиабатической калориметрии;<sup>7</sup> 3 — величины, рассчитанные авторами обзора.

**Таблица 7.** Термодинамические характеристики твердофазных переходов в  $C_{70}$  (см.<sup>13</sup>).

$T, K$	$\Delta_{tr}H, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_{tr}S, \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	Примечание
29	0.0139	0.54	Неизотермический
38	0.0176	0.47	Неизотермический
277.4	3.22	11.6	Кр. III $\rightarrow$ кр. II
340	$2.7 \pm 0.4$	8	Кр. II $\rightarrow$ кр. I

что двойной пик на кривой теплоемкости наблюдается и при атмосферном давлении, и объясняют это явление либо присутствием смеси кристаллических фаз, либо последовательными фазовыми переходами. На основании сказанного выше можно предположить существование двух различных модификаций моноклинного низкотемпературного кристалла и наличие остаточной энтропии  $C_{70}$  при 0 К. К сожалению, оценить ее величину нам не представляется возможным. Отметим, что переход кристалла III в кристалл II по данным<sup>13</sup> (табл. 7) соответствует одному пику на кривой теплоемкости.

За основу для вычисления термодинамических функций твердого  $C_{70}$  в интервале 0–340 К (табл. 8) нами приняты результаты измерений теплоемкости методом АК.<sup>13</sup> Работа<sup>13</sup> является единственной известной нам публикацией численных значений теплоемкости  $C_{70}$  в этой области темпе-

**Таблица 8.** Рекомендуемые значения термодинамических функций ( $C_P, S$  и  $-(G-H_0)/T$  в  $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $H-H_0$  в  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) кристаллического  $C_{70}$ .

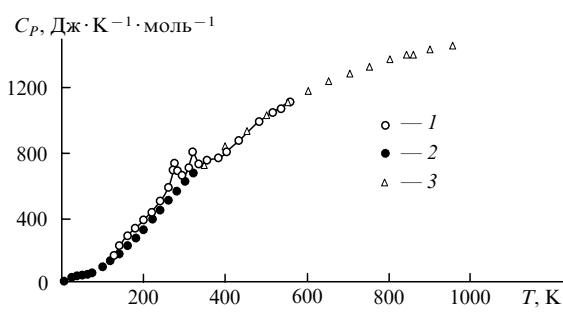
$T, K$	$C_P$	$S$	$-(G-H_0)/T$	$H-H_0$
<i>Кристалл III</i>				
0	0	0	0	0
5	3.71	1.17	0.274	0.00448
10	16.46	7.44	2.109	0.0533
20	34.38	25.08	9.175	0.318
50	52.77	65.74	31.92	1.691
100	105.7	114.5	60.95	5.351
150	207.1	175.4	88.52	13.04
200	337.7	252.4	119.6	26.56
250	485.4	343.4	155.0	47.10
277.40	566.9	398.1	176.3	61.52
<i>Кристалл II</i>				
277.40	566.9	409.7	176.3	64.74
298.15	625.6	452.7	194.0	77.12
300	630.7	456.6	195.6	78.28
340	727.0	541.7	231.3	105.5
<i>Кристалл I</i>				
340	727.0	549.6	231.3	108.2
350	746.2	571.0	240.7	115.6
400	813.0	675.0	288.6	154.6
450	940.5	777.6	337.2	198.2
500	1040	882.3	386.5	247.9
550	1116	985.0	436.3	301.8
600	1186	1085	486.2	359.4
650	1247	1183	536.0	420.2
700	1300	1277	585.6	483.9
750	1346	1368	634.7	550.1
800	1386	1456	683.4	618.5
843.5	1417	1531	725.2	679.5
850	1421	1542	731.4	688.7
900	1451	1624	778.7	760.5
950	1478	1703	825.2	833.8
1000	1502	1779	871.0	908.3

ратур. В интервале 340–560 К использованы значения теплоемкости, измеренной методом ДСК.<sup>13,65</sup> Экстраполяцию теплоемкости  $C_{70}$  до  $T = 1000$  К ранее проводили авторы статей<sup>26,65</sup>; мы использовали для этого ту же процедуру, что и в случае  $C_{60}$ . Вклад внутримолекулярных колебаний рассчитан по набору частот, принятому также для расчета термодинамических свойств в состоянии идеального газа (раздел VI). Вклад трансляционной составляющей решеточной теплоемкости принят равным  $3R$ , либрационная составляющая рассчитана для заторможенного вращения молекул  $C_{70}$  с гармоническим потенциалом. С целью наилучшего соответствия рассчитанной теплоемкости ее экспериментальным значениям в интервале 300–560 К подобрана эффективная величина потенциального барьера вращения молекул ( $3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). На основании величин  $\alpha = 4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  и  $\beta = 1.25 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$  (см.<sup>80</sup>) оценена разность  $C_P - C_V$  при  $T = 365$  К ( $2.6 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). На область высоких температур она экстраполирована по уравнению (1). Значение  $k (9.44 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1})$  рассчитано по данным для  $T = 365$  К.

Вычисленные значения теплоемкости кристаллического  $C_{70}$  (рис. 2) близки к экспериментальным за исключением окрестностей 400 К, где они на  $30 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  ( $\sim 4\%$ ) превышают значения, полученные методом ДСК.<sup>65</sup> В этой области наблюдается некоторый «провал» экспериментальной кривой, причины появления которого пока не установлены. Погрешность определения энтропии  $C_{70}$  мы оцениваем в  $\pm 3$  и  $\pm 15 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  при 298.15 и 843.5 К соответственно.

Отметим, что в интервале 100–1000 К, за исключением области фазовых переходов, теплоемкости фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в пересчете на 1 атом углерода близки к теплоемкости графита, несмотря на значительное отличие их молекулярных составов и кристаллического строения. Интересно, что температурная зависимость теплоемкости фуллеренов, в отличие от большинства органических веществ, имеет два перегиба. Это связано с низкими значениями температур Дебая ( $\sim 46$  К и  $\sim 40$  К для  $C_{60}$  и  $C_{70}$  соответственно) и частот либрационных колебаний. При увеличении температуры от 0 до  $\sim 30$ –50 К дебаевская и либрационная составляющие решеточной теплоемкости фуллеренов становятся близкими к предельным значениям  $3R$ . В этом интервале температур внутримолекулярными вкладами в решеточную теплоемкость фуллеренов еще можно пренебречь. В области 30–50 К происходит относительная стабилизация теплоемкости в пределах 40–50  $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  (близко к  $6R$ ), что свидетельствует о насыщении как дебаевских, так и либрационных вкладов в теплоемкость. Для большинства органических веществ такое насыщение происходит при более высоких температурах и маскируется возрастающим вкладом внутримолекулярных колебаний.

Ключ к более детальной интерпретации теплоемкости фуллеренов в конденсированном состоянии могут дать



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости фуллерена  $C_{70}$ . 1 — данные ДСК;<sup>65</sup> 2 — слаженные данные аддитивической калориметрии;<sup>13</sup> 3 — величины, рассчитанные авторами обзора.

различные методы ее теоретического расчета: от дебаевских моделей с подбираемыми параметрами<sup>22, 56</sup> до исследования<sup>81, 67</sup> и интегрирования<sup>53, 82</sup> фононного спектра кристаллов. Сведения о решеточных колебаниях фуллеренов опубликованы в ряде теоретических<sup>83–87</sup> и экспериментальных работ.<sup>88, 89</sup>

## V. Давление насыщенного пара и энталпия сублимации фуллеренов

Авторы недавнего и наиболее основательного исследования<sup>24</sup> определяли давление насыщенного пара ( $P$ ) и энталпию сублимации  $C_{60}$  с использованием метода Кнудсена — одного из наиболее точных методов для измерения низких давлений пара. В работе подробно изучены проблемы чистоты и устойчивости образца (см. раздел II), а также проанализированы предыдущие публикации<sup>23, 25, 90–96</sup>. Нам известны также работы<sup>97–103</sup>. Большинство результатов согласуются с результатами<sup>24</sup> лишь по порядку величин. Методики измерений и подготовки образца, описанные в работе<sup>24</sup>, позволяют считать наиболее достоверными приведенные в ней следующие значения давления насыщенного пара и энталпии сублимации:

$$\ln P(\text{кПа}) = (19.07 \pm 0.46) - (21078 \pm 350)/T \quad (T = 730 - 990 \text{ K}),$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_{860} = 175.3 \pm 2.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

На основании этих величин и данных табл. 5 экспериментальное значение энтропии газообразного  $C_{60}$  при  $T = 860 \text{ K}$  и  $P = 1 \text{ бар}$  составляет  $S_{860}(\text{г.}) = 1481 \pm 14 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . С учетом теплоемкости кристалла (раздел IV) и результатов статистических расчетов теплоемкости газа (раздел VI) энталпия сублимации  $C_{60}$  пересчитана для  $T = 298.15 \text{ K}$

$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 183.7 \pm 5.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Авторы одного из наиболее фундаментальных исследований<sup>26</sup> определяли давление насыщенного пара и энталпию сублимации  $C_{70}$ . Кроме обсуждаемых в статье<sup>26</sup> работ<sup>25, 92–94, 104</sup>, нам известны также статьи<sup>101, 105</sup>. Значения  $\ln P(\text{кПа}) = (19.30 \pm 0.35) - (22835 \pm 370)/T \quad (T = 783 - 904 \text{ K})$ ,  $\Delta_{\text{sub}}H_{843.5} = 189.9 \pm 3.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , полученные авторами работы<sup>26</sup> для свежесублимированного образца  $C_{70}$ , по тем же причинам, что и в случае  $C_{60}$ , мы считаем наиболее достоверными.

На основании этих величин и данных табл. 8 экспериментальное значение энтропии газообразного  $C_{70}$  при  $T = 843.5 \text{ K}$  и  $P = 1 \text{ бар}$  составляет  $S_{843.5}(\text{г.}) = 1653 \pm 16 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . С учетом теплоемкости кристалла (раздел IV) и результатов статистических расчетов теплоемкости газа (раздел VI) энталпия сублимации  $C_{70}$ , пересчитанная для  $T = 298.15 \text{ K}$ , равна следующему значению:

$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 200.3 \pm 6.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

## VI. Термодинамические свойства $C_{60}$ и $C_{70}$ в состоянии идеального газа

С помощью метода статистической термодинамики предпринимались попытки расчета термодинамических свойств фуллеренов в газообразном состоянии.<sup>6, 24, 26</sup> Все рассчитанные значения энтропии  $C_{60}$  оказались ниже экспериментальных (раздел V). Наиболее обоснованный, на наш взгляд, набор частот нормальных колебаний использовали авторы работы<sup>24</sup>. Они усреднили экспериментальные значения,<sup>106</sup> полученные методами ИК-спектроскопии,<sup>106</sup> спектроскопии КР<sup>107–109</sup> и неупругого рассеяния нейtronов,<sup>110, 111</sup> и значения, полученные на основании расчета нормальных колебаний.<sup>112</sup> Оказалось, что статистический расчет с использованием усредненных частот нормальных колебаний

дает наиболее близкое к экспериментальному значение энтропии газообразного  $C_{60}$ . Работа<sup>106</sup> является также кратким обзором по спектроскопии и отнесению частот колебаний  $C_{60}$ . Позднее также были опубликованы обзоры по ИК-спектроскопии фуллеренов<sup>113</sup> и по отнесению частот колебаний  $C_{60}$ .<sup>114–121</sup> По нашим сведениям, в настоящее время не существует разногласий в интерпретации частот колебаний молекулы  $C_{60}$ .

В данном обзоре расчет термодинамических функций фуллеренов в состоянии идеального газа выполнен по методике, взятой из работы<sup>122</sup>. Вклады поступательного движения молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  рассчитаны на основании их молекулярных масс, равных 720.66 и 840.77 соответственно. При расчете вкладов вращательного движения для  $C_{60}$  и  $C_{70}$  приняты числа симметрии 60 и 10, произведения главных моментов инерции ( $I_{\text{A}}I_{\text{B}}I_{\text{C}}$ ) равны  $1.00 \cdot 10^{-129}$  и  $2.50 \cdot 10^{-129} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^6$  (рассчитаны по моделям, находящимся в удовлетворительном соответствии с результатами структурных исследований<sup>123</sup> (для  $C_{60}$ ) и с данными электронной дифракции<sup>124</sup> (для  $C_{70}$ )). Несмотря на различие в оценках моментов инерции, взятых из разных литературных источников, разброс рассчитанных значений энтропии  $C_{60}$  в газообразном состоянии не превышает 0.2  $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Частоты нормальных колебаний  $C_{60}$  (табл. 9) получены усреднением экспериментальных значений.<sup>106</sup> Вклад возбужденных электронных состояний (в предположении независимости остальных вкладов от электронного состояния молекул) оценен, исходя из относительных энергий одноэлектронных состояний (табл. 10). Согласно принятой модели, вклад возбужденных электронных состояний в теплоемкость  $C_{60}$  при температуре, большей 3000 K, достигает 5  $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а такой же вклад в энтропию достигается при температурах, близких к 4500 K. Рассчитанное значение  $S_{860}$  (1463.8  $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) (табл. 11) меньше экспериментальной величины (1481  $\pm 14 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) на 17  $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Таким образом, можно считать, что погрешность вычисленной энтропии газообразного  $C_{60}$  равна 17  $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Это составляет  $\sim 1.5\%$  от колебательного вклада в энтропию, как и в случае жестких каркасных углеводородов  $C_{11}\text{H}_{14}$  и  $C_{14}\text{H}_{16}$ .<sup>129, 130</sup> Мы рассмотрели возможность повторного анализа колебательных частот  $C_{60}$  для согласования с экспериментальными значениями как энтропии фуллеренов в газообразном состоянии, так и теплоемкости кристалла (раздел IV). Воспроизведение экспериментальной энтропии газа потребовало бы уменьшения волновых чисел, что привело бы к нарушению согласования с экспериментом рассчитанных величин теплоемкости кристалла. Поэтому достигнутую степень соответствия термодинамических и молекулярных данных для фуллера  $C_{60}$ , по-видимому, следует считать наилучшей из возможных в настоящее время.

**Таблица 9.** Частоты нормальных колебаний  $C_{60}$ , принятые для статистических расчетов.

Тип	Вырождение	Волновые числа, $\text{см}^{-1}$
$A_g$	1	491, 1458
$H_g$	5	266, 429, 710, 768, 1095, 1254, 1437, 1570
$T_{1g}$	3	565, 850, 1289
$T_{2g}$	3	535, 764, 805, 1334
$G_g$	4	484, 570, 738, 1135, 1314, 1515
$A_u$	1	973
$T_{1u}$	3	527, 578, 1184, 1439
$T_{2u}$	3	355, 714, 1040, 1187, 1565
$H_u$	5	403, 486, 669, 740, 1211, 1342, 1530
$G_u$	4	344, 760, 771, 967, 1321, 1415

**Таблица 10.** Низколежащие возбужденные электронные состояния молекулы C<sub>60</sub>.

Тип	Энергия, эВ				Вырождение
	I	II	III	IV	
1 <sup>1</sup> T <sub>2g</sub>	2.58	2.29	1.88	1.88	3
1 <sup>1</sup> T <sub>1g</sub>	2.61	2.33		2.33	3
1 <sup>1</sup> G <sub>g</sub>	2.70	2.34		2.34	4
1 <sup>1</sup> T <sub>2u</sub>	2.89	2.76		2.76	3
1 <sup>1</sup> H <sub>u</sub>	3.15	3.01		3.01	5
1 <sup>1</sup> H <sub>g</sub>	3.15	2.65		2.65	5
1 <sup>1</sup> G <sub>u</sub>	3.21	3.11		3.11	4
2 <sup>1</sup> H <sub>u</sub>	3.89	3.70		3.70	5
2 <sup>1</sup> G <sub>u</sub>	3.90	3.38		3.38	4
1 <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	4.08	3.36		3.36	3
2 <sup>1</sup> T <sub>2u</sub>	4.12			4.12	3
3 <sup>1</sup> G <sub>u</sub>	4.37			4.37	4
3 <sup>1</sup> H <sub>u</sub>	4.39			4.39	5
2 <sup>1</sup> T <sub>2g</sub>	4.41			4.41	3
2 <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	4.51	4.00		4.00	3
3 <sup>1</sup> T <sub>1u</sub>	6.19	4.26		4.26	3
1 <sup>3</sup> T <sub>2g</sub>	2.06		1.6	1.60	3
1 <sup>3</sup> T <sub>1g</sub>	2.40			2.40	3
1 <sup>3</sup> G <sub>u</sub>	2.58			2.58	4
1 <sup>3</sup> H <sub>g</sub>	2.59			2.59	5
1 <sup>3</sup> T <sub>2u</sub>	2.59			2.59	3
1 <sup>3</sup> T <sub>1u</sub>	2.61			2.61	3
1 <sup>3</sup> G <sub>g</sub>	2.66			2.66	4
1 <sup>3</sup> H <sub>u</sub>	2.98			2.98	5
2 <sup>3</sup> T <sub>2u</sub>	3.66			3.66	3
2 <sup>3</sup> H <sub>u</sub>	3.81			3.81	5
2 <sup>3</sup> G <sub>u</sub>	3.84			3.84	4
2 <sup>3</sup> G <sub>g</sub>	4.26			4.26	4
2 <sup>3</sup> H <sub>g</sub>	4.28			4.28	5
3 <sup>3</sup> G <sub>u</sub>	4.29			4.29	4
2 <sup>3</sup> T <sub>2g</sub>	4.32			4.32	3
3 <sup>3</sup> H <sub>u</sub>	4.32			4.32	5
3 <sup>3</sup> T <sub>1u</sub>	4.34			4.34	3

**Примечание.** I — по данным работы <sup>125</sup>; II — по данным работы <sup>126</sup>; III — по данным работ <sup>127, 128</sup>; IV — значения энергий возбуждения, использованные при оценках вкладов возбужденных электронных состояний в значения термодинамических функций (табл. 11).

Набор частот нормальных колебаний C<sub>70</sub> (табл. 12) получен усреднением экспериментальных значений (данные ИК-спектроскопии <sup>114, 131, 132</sup> и спектроскопии КР <sup>114, 131</sup>) на основании отнесения частот <sup>133, 134</sup> (как в работе <sup>26</sup>). После выхода статей <sup>133, 134</sup> появились данные, посвященные ИК-спектроскопии фуллеренов <sup>113</sup> и отнесению частот нормальных колебаний C<sub>70</sub>, <sup>115, 117, 118, 121</sup> которые подтвердили результаты <sup>133, 134</sup>.

Рассчитанное значение S<sub>843.5</sub> (1669.1 Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>) (см. табл. 11) больше экспериментального (1653±16 Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>) на 16 Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>. Эту разность можно считать мерой погрешности рассчитанной энтропии газообразного C<sub>70</sub>. К сожалению, мы не располагаем достаточно полным набором энергий возбужденных электронных состояний молекулы C<sub>70</sub>. Экспериментальные работы <sup>127, 135</sup> указывают на то, что энергии низких возбужденных состояний должны быть несколько меньше, чем для C<sub>60</sub>. Тем не менее можно предположить, что пренебрежение вкладами возбужденных электронных состояний существенно увеличивает погрешность вычисления энтропии газообразного C<sub>70</sub> лишь при температурах выше 3000 К.

**Таблица 11.** Термодинамические свойства (S°, C<sub>P</sub>°, (H-H<sub>0</sub>)/T и -(G-H<sub>0</sub>)/T в Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>; Δ<sub>f</sub>H° и Δ<sub>f</sub>G° в кДж·моль<sup>-1</sup>) фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в состоянии идеального газа при давлении 101325 Па.

T, K	S°	C <sub>P</sub> °	$\frac{H - H_0}{T}$	$-\frac{G - H_0}{T}$	Δ <sub>f</sub> H°	Δ <sub>f</sub> G°
<i>Фуллерен C<sub>60</sub></i>						
0	0	0	0	0	2534.6	2538.6
50	254.7	34.8	33.4	221.2	2535.8	2527.8
100	286.9	72.3	41.0	245.9	2535.2	2516.2
150	331.6	160.2	65.1	266.6	2533.6	2505.0
200	392.7	272.0	102.6	290.2	2532.0	2494.4
273.15	502.8	442.3	170.8	331.9	2530.4	2479.5
298.15	543.9	498.5	196.0	348.0	2530.0	2474.5
300	547.0	502.6	197.8	349.2	2530.0	2474.2
400	720.4	706.3	300.3	420.1	2529.4	2454.3
500	896.4	870.2	398.6	497.8	2528.9	2434.6
600	1066.7	996.1	488.1	578.6	2527.8	2415.0
700	1227.8	1091.3	567.8	659.9	2526.1	2395.7
800	1378.4	1163.3	638.0	740.4	2523.7	2376.6
860	1463.8	1198.0	675.9	787.9	2522.0	2365.3
900	1518.7	1218.3	699.5	819.2	2520.8	2357.9
1000	1649.4	1260.9	753.6	895.8	2517.5	2339.6
1100	1771.2	1294.3	801.3	969.9	2513.7	2321.6
1200	1885.0	1320.9	843.6	1041.5	2509.4	2304.0
1300	1991.6	1342.3	881.1	1110.5	2505.0	2287.0
1400	2091.7	1359.8	914.7	1177.0	2499.4	2269.5
1500	2186.1	1374.2	944.9	1241.2	2493.5	2252.8
1750	2400.0	1400.9	1008.3	1391.8	2477.1	2214.0
2000	2588.4	1418.9	1058.5	1529.8	2456.7	2176.9
2500	2907.6	1441.5	1133.1	1774.6	2406.5	2110.7
3000	3171.8	1456.2	1185.8	1986.1	2350.4	2058.1
3500	3397.2	1468.8	1225.3	2171.9	2266.0	2008.3
4000	3594.2	1481.3	1256.5	2337.7	2172.9	1968.1
4500	3769.4	1493.6	1282.2	2487.2	2086.0	1964.7
5000	3927.3	1504.2	1303.9	2623.4	1970.0	1943.1
<i>Фуллерен C<sub>70</sub></i>						
0	0	0	0	0	2760.4	2760.4
50	275.6	36.4	33.7	241.9	2761.5	2748.6
100	312.5	86.2	44.9	267.6	2760.8	2736.2
150	365.4	188.3	74.5	290.8	2759.0	2724.3
200	436.9	317.7	118.8	318.1	2757.2	2712.9
273.15	565.6	518.3	199.0	366.6	2755.3	2697.1
298.15	613.9	585.1	228.5	385.3	2755.0	2691.8
300	617.5	589.9	230.8	386.7	2755.0	2691.4
400	821.4	831.9	351.7	469.7	2754.9	2670.3
500	1028.7	1025.4	467.9	560.8	2755.3	2649.1
600	1229.4	1172.8	573.7	655.7	2755.0	2627.8
700	1418.9	1283.5	667.6	751.3	2754.0	2606.7
800	1596.0	1366.9	750.0	845.9	2752.3	2585.8
843.5	1669.1	1396.6	782.6	886.5	2751.3	2576.8
900	1760.8	1430.4	822.3	938.5	2749.8	2565.1
1000	1914.1	1479.3	885.6	1028.5	2746.8	2544.8
1100	2057.0	1517.7	941.4	1115.6	2743.2	2524.7
1200	2190.4	1548.1	990.7	1199.7	2739.0	2505.1
1300	2315.3	1572.6	1034.6	1280.7	2734.4	2486.2
1400	2432.6	1592.6	1073.8	1358.9	2728.6	2466.5
1500	2543.1	1609.1	1108.9	1434.2	2722.3	2447.8
1750	2793.6	1639.4	1182.7	1610.9	2704.5	2404.2
2000	3013.9	1659.7	1241.1	1772.8	2681.8	2362.5
2500	3387.2	1684.2	1327.6	2059.6	2625.1	2287.9
3000	3695.5	1697.8	1388.2	2307.3	2560.0	2229.0
3500	3957.9	1706.1	1433.1	2524.8	2459.5	2173.6
4000	4186.1	1711.5	1467.6	2718.5	2344.9	2129.7
4500	4387.9	1715.2	1494.9	2893.0	2232.6	2130.0
5000	4568.8	1717.9	1517.1	3051.7	2081.1	2110.4

**Таблица 12.** Частоты нормальных колебаний  $C_{70}$ , принятые для статистических расчетов.

Тип	Вырождение	Волновые числа, $\text{см}^{-1}$
$A'_1$	1	258, 357, 457, 573, 678, 728, 1061, 1175, 1189, 1363, 1433, 1522
$A'_2$	1	501, 550, 651, 742, 817, 958, 1208, 1325, 1432
$E'_1$	2	310, 341, 424, 509, 535, 578, 642, 683, 750, 792, 820, 904, 1073, 1135, 1222, 1254, 1280, 1318, 1384, 1454, 1569
$E'_2$	2	227, 305, 426, 491, 519, 643, 697, 711, 728, 765, 785, 792, 933, 1069, 1164, 1224, 1280, 1314, 1336, 1452, 1496, 1570
$A''_1$	1	333, 545, 612, 768, 807, 917, 1223, 1322, 1536
$A''_2$	1	322, 458, 566, 716, 843, 1099, 1179, 1292, 1414, 1501
$E''_1$	2	232, 409, 479, 505, 537, 665, 703, 739, 771, 793, 1050, 1088, 1186, 1259, 1298, 1332, 1377, 1470, 1515
$E''_2$	2	300, 384, 471, 588, 641, 690, 738, 748, 780, 800, 988, 1062, 1143, 1231, 1301, 1328, 1384, 1442, 1500, 1548

## VII. Заключение

На основе анализа опубликованных в литературе данных рекомендованы значения важнейших термодинамических функций фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в кристаллическом состоянии в интервале температур 0–1000 К и в состоянии идеального газа в интервале 100–5000 К. Мы полагаем, что дальнейшее их уточнение будет проводиться в тех пределах погрешностей, которые обозначены в настоящем обзоре.

## Литература

- А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов. Успехи физ. наук, **161**, 173 (1991)
- А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов. Успехи физ. наук, **163**, 33 (1993)
- В.И.Соколов, И.В.Станкевич. Успехи химии, **62**, 455 (1993)
- А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов. Успехи физ. наук, **165**, 977 (1995)
- В.Н.Безмельницын, А.В.Елецкий, М.В.Окунь. Успехи физ. наук, **168**, 1195 (1998)
- М.В.Коробов, Л.Н.Сидоров. J. Chem. Thermodyn., **26**, 61 (1994)
- Б.В.Лебедев, К.Б.Жогова, Т.А.Быкова, Б.С.Каверин, В.Л.Карнацевич, М.А.Лопатин. Изв. АН. Сер. хим., 2229 (1996)
- T.Atake, T.Tanaka, H.Kawai, K.Kikuchi, K.Saito, S.Suzuki, Y.Achiba, I.Ikemoto. Chem. Phys. Lett., **196**, 321 (1992)
- N.A.Fortune, K.Murata, F.Iiga, Y.Nishihara, K.Kikuchi, S.Suzuki, I.Ikemoto, Y.Achiba. Physica C, Pt. I, **185–189**, 425 (1991)
- X.D.Shi, A.R.Kortan, J.M.Williams, A.M.Kini, B.M.Savall, M.Chaikin. Phys. Rev. Lett., **68**, 827 (1992)
- M.Chung, Y.Wang, J.W.Brill, X.-D.Xiang, R.Mostovoy, J.G.Hou, A.Zettl. Phys. Rev. B, Condens. Matter, **45**, 13831 (1992)
- J.Sworakowski, K.Palewska, M.Bertault. Chem. Phys. Lett., **220**, 197 (1994)
- К.Б.Жогова, Б.В.Лебедев. Изв. АН. Сер. хим., 647 (1998)
- A.K.Gangopadhyay, T.Kowalewski, J.S.Schilling. Chem. Phys. Lett., **239**, 387 (1995)
- H.-D.Beckhaus, S.Verevkin, C.Rüchardt, F.Diederich, C.Thilgen, H.-U.ter Meer, H.Mohn, W.Müller. Angew. Chem., **106**, 1033 (1994)
- E.V.Skokan, V.I.Privalov, I.V.Arkhangelsky, V.Ya.Davydov, N.B.Tamm. J. Phys. Chem. B, **103**, 2050 (1999)
- H.Werner, D.Bublak, U.Göbel, B.Henschke, W.Bensch, R.Schlögl. Angew. Chem., **104**, 909 (1992)
- A.Dworkin, C.Fabre, D.Schütz, G.Kriza, R.Ceolin, H.Szwarc, P.Bernier, D.Jerome, S.Leach, A.Rassat, J.P.Hare, T.J.Dennis, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. B, **313**, 1017 (1991)
- J.De Bruijn, A.Dworkin, H.Szwarc, J.Godard, R.Ceolin, C.Fabre, A.Rassat. Europhys. Lett., **24**, 551 (1993)
- E.V.Skokan, V.E.Alioshina, F.M.Spiridonov, I.V.Arkhangelsky, V.Ya.Davydov, N.B.Tamm, L.N.Sidorov. J. Phys. Chem., **99**, 16116 (1995)
- V.P.Kolesov, S.M.Pimenova, V.K.Pavlovich, N.B.Tamm, A.A.Kurskaya. J. Chem. Thermodyn., **28**, 1121 (1996)
- T.Atake, T.Tanaka, H.Kawai, K.Kikuchi, K.Saito, S.Suzuki, I.Ikemoto, Y.Achiba. Physica C, Pt. I, **185–189**, 427 (1991)
- H.S.Chen, A.R.Kortan, R.C.Haddon, D.A.Fleming. J. Phys. Chem., **96**, 1016 (1992)
- V.Piacente, G.Gigli, P.Scardala, A.Giustini, D.Ferro. J. Phys. Chem., **99**, 14052 (1995)
- A.Popovic, G.Drazic, J.Marsel. Rapid Commun. Mass Spectrom., **8**, 985 (1994)
- V.Piacente, G.Gigli, P.Scardala, A.Giustini, G.Bardi. J. Phys. Chem., **100**, 9815 (1996)
- T.Sommer, T.Kruse, P.Roth. J. Phys. B, **29**, 4955 (1996)
- J.S.Tse, D.D.Klug, D.A.Wilkinson, Y.P.Handa. Chem. Phys. Lett., **183**, 387 (1991)
- I.Mochida, M.Egashira, Y.Korai, K.Yokogawa. Carbon, **35**, 1707 (1997)
- R.D.Averitt, J.M.Alford, N.J.Halas. Appl. Phys. Lett., **65**, 374 (1994)
- M.Haluska, M.Vybornov, P.Dolinar, H.Kuzmany. In International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. (Abstracts of Reports). St. Petersburg, 1993. Р. 37
- A.M.Vassallo, L.S.K.Pang, P.A.Cole-Clarke, M.A.Wilson. J. Am. Chem. Soc., **113**, 7820 (1991)
- D.W.McKee. Carbon, **29**, 1057 (1991)
- H.S.Chen, A.R.Kortan, R.C.Haddon, M.L.Kaplan, C.H.Chen, A.M.Mujse, H.Chou, D.A.Fleming. Appl. Phys. Lett., **59**, 2956 (1991)
- G.H.Kroll, P.J.Benning, Y.Chen, T.R.Ohno, J.H.Weaver, L.P.F.Chibante, R.E.Smalley. Chem. Phys. Lett., **181**, 112 (1991)
- T.Kiyobayashi, M.Sakiyama. Fullerene Sci. Technol., **1**, 269 (1993)
- W.V.Steele, R.D.Chirico, N.K.Smith, W.E.Billups, P.R.Elmore, A.E.Wheeler. J. Phys. Chem., **96**, 4731 (1992)
- H.P.Diogo, M.E.Minas da Piedade, T.J.S.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. J. Chem. Soc., Faraday Trans., **89**, 3541 (1993)
- X.An, J.He, Z.Bi. J. Chem. Thermodyn., **28**, 1115 (1996)
- H.P.Diogo, M.E.Minas da Piedade. Proc. Electrochem. Soc., **98–8**, 627 (1998)
- T.Kiyobayashi. Proc. Electrochem. Soc., **98–8**, 76 (1998)
- X.An, B.Chen, J.He. Sci. China, Ser. B, **41**, 543 (1998); Chem. Abstr., **130**, 57790 (1998)
- H.-D.Beckhaus, C.Rüchardt, M.Kao, F.Diederich, C.S.Foote. Angew. Chem., **104**, 69 (1992)
- С.М.Пименова, В.П.Колесов, Ю.А.Волков, В.Я.Давыдов, Н.Б.Тамм, С.В.Мельханова. Журн. физ. химии, **71**, 1937 (1997)
- M.E.Minas da Piedade, H.P.Diogo, A.D.Darwish, T.J.S.Dennis. J. Phys. Chem. Solids, **58**, 1965 (1997)
- R.Sachidanandam, A.B.Harris. Phys. Rev. Lett., **67**, 1467 (1991)
- E.Grivei, M.Cassart, J.P.Issi, L.Langer, B.Nysten, J.-P.Michenaud, C.Fabre, A.Rassat. Phys. Rev. B, Condens. Matter, **48**, 8514 (1993)
- F.Gugenberger, R.Heid, C.Meingast, P.Adelmann, M.Braun, H.Wühl, M.Haluska, H.Kuzman. Phys. Rev. Lett., **69**, 3774 (1992)
- T.Matsuo, H.Suga, W.I.F.David, R.M.Ibberson, P.Bernier, A.Zahab, C.Fabre, A.Rassat, A.Dworkin. Solid State Commun., **83**, 711 (1992)
- G.P.Johari. J. Chem. Phys., **100**, 2220 (1994)
- J.F.Willart, L.Carpentier, M.Descamps, H.G.Krane, J.L.Sauvajol. Solid State Commun., **101**, 319 (1997)
- P.A.Heiney, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanow, A.M.Denenstein, J.P.McCauley Jr., A.B.Smith III, D.E.Cox. Phys. Rev. Lett., **66**, 2911 (1991)
- Y.Jin, J.Cheng, M.Varma-Nair, G.Liang, Y.Fu, B.Wunderlich, X.-D.Xiang, R.Mostovoy, A.K.Zettl. J. Phys. Chem., **96**, 5151 (1992)
- В.М.Егоров, В.В.Шпейзман, И.Н.Кременская. Письма в ЖЭТФ, **19**, 49 (1993)
- Э.Веструм, Дж.Мак-Каллаф. В кн. Физика и химия твердого состояния органических соединений. (Под ред. Д.Фокса, М.М.Лейбса, А.Вайсбергера). Мир, Москва, 1967. С. 76
- W.P.Beyermann, M.F.Hundley, J.D.Thompson, F.N.Diederich, G.Grüner. Phys. Rev. Lett., **68**, 2046 (1992)

57. G.J.Kabo, A.V.Blokhin, A.A.Kozyro, V.V.Diky, L.S.Ivashkevich, A.P.Krasulin, V.M.Sevruk, M.Frenkel. *Thermochim. Acta*, **313**, 111 (1998)
58. J.E.Fischer, P.A.Heiney, A.R.McGhie, W.J.Romanow, A.M.Denenstein, J.P.McCauley Jr., A.B.Smith III. *Science*, **252**, 1288 (1991)
59. W.Li, R.D.Sherwood, D.M.Cox, M.Radosz. *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 467 (1994)
60. A.Lundin, B.Sundqvist. *Europhys. Lett.*, **27**, 463 (1994)
61. P.A.Heiney, G.B.M.Vaughan, J.E.Fischer, N.Couste, D.E.Cox, J.R.D.Copley, D.A.Neumann, W.A.Kamitakahara, K.M.Greegan, D.M.Cox, J.P.McCauley Jr., A.B.Smith III. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **45**, 4544 (1992)
62. Л.Н.Якуб. *Физика низких температур*, **19**, 726 (1993)
63. W.Vogel. *Appl. Phys. A*, **62**, 295 (1996)
64. R.Komori, Y.Miyamoto. *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 535 (1995)
65. Y.Jin, A.Xenopoulos, J.Cheng, W.Chen, B.Wunderlich, M.Diack, C.Jin, R.L.Hettich, R.N.Compton, G.Guiuchon. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **257**, 235 (1994)
66. E.Grivel, M.Cassart, B.Nysten, A.Demain, J.-P.Issi. *Solid State Commun.*, **85**, 73 (1993)
67. T.Tanaka, T.Atake. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 277 (1996)
68. G.B.M.Vaughan, P.A.Heiney, J.E.Fischer, D.E.Luzzi, D.A.Ricketts-Foot, A.R.McGhie, Y.-W.Hui, A.L.Smith III, D.E.Cox, W.J.Romanow, B.H.Allen, N.Couste, J.P.McCauley, B.Smith. *Science*, **254**, 1350 (1991)
69. T.Tanaka, H.Kawai, T.Atake, K.Kikuchi, K.Saito, S.Suzuki, Y.Achiba, I.Ikemoto. *Fullerene Sci. Technol.*, **2**, 121 (1994)
70. E.Grivel, B.Nysten, M.Cassart, J.P.Issi, C.Fabre, A.Rassat. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 1705 (1993)
71. A.Soldatov, B.Sundqvist. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1371 (1996)
72. D.P.H.Hasselman, K.Y.Donaldson, J.Withers, R.O.Loutfy. *Carbon*, **31**, 996 (1993)
73. S.K.Ramasetha, A.K.Singh, R.Seshadri, A.K.Sood, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 203 (1994)
74. C.Meingast, F.Gugenberger, G.Roth, M.Haluska, H.Kuzmany. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **95**, 67 (1994)
75. M.C.Valsakumar, N.Subramanian, M.Yousuf, P.Ch.Sahu, Y.Hariharan, A.Bharathi, V.Sankara Sastry, J.Janaki, G.V.N.Rao, T.S.Radhakrishnan, C.S.Sundar. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 9080 (1993)
76. L.Jiang, J.Li, L.A.Nagahara, N.Kino, K.Kitazawa, T.Iyoda, K.Hashimoto, A.Fujishima. *Appl. Phys. A*, **61**, 17 (1995)
77. J.Janaki, G.V.N.Rao, V.Sankara Sastry, Y.Hariharan, T.S.Radhakrishnan, C.S.Sundar, A.Bharati, M.C.Valsakumar, N.Subramanian. *Solid State Commun.*, **94**, 37 (1995)
78. L.Jiang, T.Iyoda, N.Kino, K.Kitazawa, K.Hashimoto, A.Fujishima. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **35**, L48 (1996)
79. T.Mitsuki, Y.Ono, H.Horiuchi, J.Li, N.Kino, K.Kishio, K.Kitazawa. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt 1*, **33**, 6281 (1994)
80. A.Lundin, A.Soldatov, B.Sundqvist. *Europhys. Lett.*, **30**, 469 (1995)
81. A.Cheng, M.Klein. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6750 (1991)
82. B.Wunderlich, Y.Jin. *Thermochim. Acta*, **226**, 169 (1993)
83. E.Burgos, E.Halac, H.Bonadeo. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 13903 (1993)
84. T.F.Nagy, K.J.Conley, D.Tomanek. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 12207 (1994)
85. Ю.И.Прилуцкий, В.А.Андреев, Г.Г.Шаповалов. *Укр. физ. журн.*, **42**, 195 (1997)
86. Э.И.Мухтаров, Ю.Н.Красюков. *Журн. физ. химии*, **70**, 464 (1996)
87. Ю.И.Прилуцкий. *Укр. физ. журн.*, **42**, 1128 (1997)
88. G.Kato, C.Yokomizo, H.Omata, M.Sato, T.Ishii, K.Nagasaka. *Solid State Commun.*, **93**, 801 (1995)
89. L.Pintschovius, S.L.Chaplot. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **98**, 527 (1995)
90. S.Dai, L.Mac Toth, G.D.Del Cul, D.H.Metcalf. *J. Chem. Phys.*, **101**, 4470 (1994)
91. C.K.Mathews, M.Sai Baba, T.S.Lakshmi Narasimhan, R.Balasubramanian, N.Sivaraman, T.G.Srinivasan, P.R.Vasudeva Rao. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3566 (1992)
92. J.Abreffah, D.R.Olander, M.Balooch, W.J.Siekhaus. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1313 (1992)
93. C.Pan, M.P.Sampson, Y.Chai, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2944 (1991)
94. M.Sai Baba, T.S.Lakshmi Narasimhan, R.Balasubramanian, N.Sivaraman, C.K.Mathews. *J. Phys. Chem.*, **98**, 1333 (1994)
95. R.E.Haufler, J.Conceicao, L.P.F.Chibante, Y.Chay, N.E.Byrne, S.Flanagan, M.M.Haley, S.C.O'Brien, C.Pan, Z.Xiao, W.E.Billups, M.A.Ciufolini, R.H.Hauge, J.L.Margrave, L.J.Wilson, R.F.Curl, R.E.Smalley. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634 (1990)
96. A.Tokmakoff, D.R.Haynes, S.M.George. *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 450 (1991)
97. М.В.Коробов, Е.В.Скокан, Д.Ю.Борисова, Л.М.Хомич. *Журн. физ. химии*, **70**, 999 (1996)
98. K.Yase, Y.Takahashi, N.Ara-Kato, A.Kawazu. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **34**, 636 (1995)
99. K.Yase, Y.Yoshida, T.Uno, N.Okui. *J. Cryst. Growth*, **166**, 942 (1996)
100. D.M.Poirier, D.W.Owens, J.H.Weaver. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 1830 (1995)
101. M.Moalem, M.Balooch, A.V.Hamza, R.S.Ruoff. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16736 (1995)
102. H.Richter, A.Dereux, J.M.Gilles, C.Guillaume, P.A.Thiry, A.A.Lucas, R.Rozenberg, A.Spoté, E.de Hoffmann. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98**, 1329 (1994)
103. R.Pankajavalli, C.Mallika, O.M.Sreedharan, M.Premila, P.Gopalan. *Thermochim. Acta*, **316**, 101 (1998)
104. Y.Guo, N.Karasawa, W.A.Goddard. *Nature (London)*, **351**, 464 (1991)
105. C.K.Mathews, M.Sai Baba, T.S.L.Narasimhan, R.Balasubramanian, N.Sivaraman, T.G.Srinivasan, P.R.V.Rao. *Fullerene Sci. Technol.*, **1**, 101 (1993)
106. V.Schettino, P.R.Salvi, R.Bini, G.Cardini. *J. Chem. Phys.*, **101**, 11079 (1994)
107. M.Matus, H.Kuzmany. *Appl. Phys. A*, **56**, 241 (1993)
108. P.H.M.van Loosdrecht, P.J.M.van Bentum, M.A.Verheijen, G.Meijer. *Chem. Phys. Lett.*, **198**, 587 (1992)
109. S.P.Love, D.McBranch, M.I.Salkola, N.V.Coppa, J.M.Robinson, B.I.Swanson, A.R.Bishop. *Chem. Phys. Lett.*, **225**, 170 (1994)
110. C.Colombeau, H.Jobic, P.Bernier, C.Fabre, D.Schütz, A.Rassat. *J. Phys. Chem.*, **96**, 22 (1992)
111. K.Prassides, T.J.S.Dennis, J.P.Hare, J.Tomkinson, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 455 (1991)
112. P.Giannozzi, S.Baroni. *J. Chem. Phys.*, **100**, 8537 (1994)
113. H.Kuzmany, R.Winkler, T.Pichler. *J. Phys., Condens. Matter*, **7**, 6601 (1995)
114. P.Bowmar, W.Hayes, M.Kurmoo, P.A.Pattenden, M.A.Green, P.Day, K.Kikuchi. *J. Phys., Condens. Matter*, **6**, 3161 (1994)
115. D.Inomata, N.Kurita, S.Suzuki, K.Nakao. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 4533 (1995)
116. Н.Хохряков, С.С.Савицкий. *Физика тв. тела*, **36**, 3524 (1994)
117. W.Brockner, F.Menzel. *J. Mol. Struct.*, **378**, 147 (1996)
118. S.H.Gallagher, R.S.Armstrong, R.D.Bolskar, P.A.Lay, C.A.Reed. *J. Mol. Struct.*, **407**, 81 (1997)
119. M.Fanti, G.Orlandi, F.Zerbetto. *J. Phys. B*, **29**, 5065 (1996)
120. M.C.Martin, X.Du, J.Kwon, L.Mihaly. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 173 (1994)
121. Ю.И.Прилуцкий, В.О.Губанов, С.С.Дуров. *Укр. физ. журн.*, **42**, 1143 (1997)
122. M.L.Frenkel, G.J.Kabo, K.N.Marsh, G.N.Roganov, R.C.Wilhoit. *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*. Thermodynamic Research Center, College Station, TX, 1994
123. F.Leclercq, P.Damay, M.Foukani, P.Chiex, M.C.Bellissent-Funel, A.Rassat, C.Fabre. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 2748 (1993)
124. K.Hedberg, L.Hedberg, M.Bühl, D.S.Bethune, C.A.Brown, R.D.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5314 (1997)
125. F.Negri, G.Orlandi, F.Zerbetto. *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 31 (1988)
126. F.Negri, G.Orlandi, F.Zerbetto. *J. Chem. Phys.*, **97**, 6496 (1992)
127. M.Lee, O.-K.Song, J.-C.Seo, D.Kim, Y.D.Suh, S.M.Jin, S.K.Kim. *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 325 (1992)
128. Б.С.Разбираин, А.Н.Старухин, А.В.Чугреев, Д.К.Нельсон, Ю.С.Грушко, С.Н.Колесник, В.Н.Згонник, Л.В.Виноградова, Л.А.Федорова. *Физика тв. тела*, **38**, 943 (1996)
129. G.J.Kabo, A.A.Kozyro, V.V.Diky, V.V.Simirsky, L.S.Ivashkevich, A.P.Krasulin, V.M.Sevruk, A.P.Marchand, L.M.Frenkel. *J. Chem. Thermodyn.*, **27**, 707 (1995)

130. G.J.Kabo, A.A.Kozyro, A.P.Marchand, V.V.Diky, V.V.Simirsky, L.S.Ivashkevich, A.P.Krasulin, V.M.Sevruk, M.L.Frenkel. *J. Chem. Thermodyn.*, **26**, 129 (1994)
131. D.S.Bethune, G.Meijer, W.C.Tang, H.J.Rosen, W.G.Golden, H.Seki, C.A.Brown, M.S.de Vries. *Chem. Phys. Lett.*, **179**, 181 (1991)
132. P.H.M.van Loosdrecht, M.A.Verheijen, H.Meekes, P.J.M.van Bentum, G.Meijer. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 7610 (1993)
133. X.Q.Wang, C.Z.Wang, K.M.Ho. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 8656 (1995)
134. G.Onida, W.Andreoni, J.Kohanoff, M.Parrinello. *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 1 (1994)
135. Б.С.Разбирин, А.Н.Старухин, А.В.Чугреев, Ю.С.Грушко, С.Н.Колесник. *Письма в ЖЭТФ*, **60**, 435 (1994)

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF C<sub>60</sub> AND C<sub>70</sub> FULLERENES

**V.V.Diky, G.Ya.Kabo**

*Department of Chemistry, Byelorussian State University  
14, Ul. Leningradskaya, 220050 Minsk, Belarus, Fax +37(017)220–3916*

The most reliable values of the main thermodynamic parameters of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes are recommended based on analysis of published data and author's calculations. These parameters include enthalpies of formation in the solid and gaseous states, saturated vapour pressures, enthalpies of sublimation, enthalpies of phase transition, heat capacity, entropy in the condensed state, and heat capacity and entropy in the ideal gas state. The factors influencing the results of thermodynamic studies of fullerenes are discussed. Problems of crystal structure determination, PVT dependences and frequencies of normal modes of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes are considered, in order to interpret and correlate the data and to extend them to a wide temperature range.

Bibliography — 135 references.

*Received 20th May 1999*