

PACS numbers: 61.41.+e, 61.48.De, 64.70.pj, 64.75.Yz, 81.05.ub, 82.35.-x, 82.60.Lf

Статистическая теория фото- и электрополимеризации фуллеренов

С. Ю. Загинайченко, З. А. Матыгина*, Д. В. Щур

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Днепропетровский национальный университет,
ул. Гагарина, 72,
49000 Днепропетровск, Украина*

Разработана статистическая теория явления полимеризации фуллеренов в молекулярных кристаллах фуллерита. Рассчитаны свободные энергии фаз фуллерита и смеси полимеров с использованием метода средних энергий в модели жёстких единиц. Определена температура фазового перехода из первой фазы во вторую. Построена диаграмма состояний и фазовых превращений. Обоснована в соответствии с экспериментальными данными реализация фазового перехода при достаточно высоких температурах. Рассчитана температурная зависимость равновесной концентрации фуллеренов тримеров, дана интерпретация особенностей этой зависимости.

Розроблено статистичну теорію явища полімеризації фуллеренів у молекулярних кристалах фуллеріту. Розраховано вільні енергії фаз фуллеріту та суміші полімерів з використанням методи середніх енергій у моделю жорстких одиниць. Визначено температуру фазового переходу з першої фази в другу. Побудовано діаграму станів і фазових перетворень. Відповідно експериментальним даним обґрунтовано реалізацію фазового переходу при достатньо високих температурах. Розраховано температурну залежність рівноважної концентрації фуллеренів тримерів, надано інтерпретацію особливостей цієї залежності.

The statistical theory of phenomenon of fullerenes' polymerization in molecular crystals of fullerite is developed. The free energies of fullerite phases and polymers' mixture are calculated, using the method of average energies within the model of rigid units. The temperature of phase transition from the first phase to the second one is determined. The constitution diagram of states and phase transformations is plotted. The realization of phase transition at the sufficiently high temperatures is justified in accordance with experimental data. The calculation of temperature dependence of equilibrium

concentration of fullerene trimers is carried out; the interpretation of peculiarities of such dependence is presented.

Ключевые слова: полимеризация фуллеренов, полимеризованный фуллерит, равновесная концентрация, фазовые превращения, диаграмма состояний.

(Получено 19 января 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в результате исследования высокотемпературного комбинационного рассеяния на молекулярных кристаллах C_{60} открыто явление полимеризации его молекул при облучении кристаллов видимым или ультрафиолетовым светом, а также при бомбардировке кристаллов потоком ионов или электронов [1–7]. Энергия и тех, и других порядка 1,7 эВ. Полимеризация идет также с повышением температуры и увеличением давления [8–19].

При низких температурах фуллерит — это молекулярный кристалл с простой кубической (ПК) решеткой, в узлах которой располагаются фуллерены C_{60} . С ростом температуры происходит фазовый переход, формируется гранецентрированная кубическая (ГЦК) структура [20–27]. При температуре $\cong 260^\circ\text{C}$ в фуллерите происходит ориентационное упорядочение, характер которого зависит от величины внешнего давления, наличия примесей и структурных дефектов в кристалле [28–39].

При достаточно высоких температурах ($> 260^\circ\text{C}$) в фуллерите интенсивно протекает процесс полимеризации, в результате которого разрываются двойные внутримолекулярные связи в каркасах C_{60} , и между соседними молекулами C_{60} образуется четырехзвенное углеродное кольцо [6]. Возникает большое количество структурных типов в виде димеров, тримеров, тетрамеров и более высоких олигомеров [40–49], обладающих линейной, плоской или объемной структурой. С понижением же температуры в интервале $65\text{--}250^\circ\text{C}$ в фуллерите идет деполимеризация [2, 6, 19, 50].

Появились теоретические разработки явления полимеризации. В работах [51–56] построены диаграммы состояния с указанием температур и давлений существования моно-, ди-, тримеров и других олигомеров. Имеется много опубликованных работ, в которых установлено влияние полимеризации на структурные, термодинамические, спектроскопические свойства кристаллов. Полимеризация изменяет физические характеристики материалов — механические, тепловые, электрические, магнитные, такие, как твердость, сжимаемость, упругость, эластичность, модуль Юнга, теплоемкость, теплопроводность, температура Дебая, электронная

структура кристаллов, электропроводность, сопротивление, намагничивание и другие [57–84]. В работе [85] высказана даже мысль о перспективности использования полимеров, как в научных исследованиях, так и при решении технических проблем.

Полимеризация проявляется также в фуллерите, интеркалированном атомами щелочных металлов K, Rb, Cs [86–92], при этом сохраняется в фуллерите ГЦК-решетка, только несколько увеличивается ее параметр.

Получены полимеры, чистые и интеркалированные (а также клатраты — кристаллы фуллерита с атомами He, H, O, N, Ne, Ar, Kr, Xe без переноса заряда) как при высоких температурах, так и больших давлениях [59, 93–99].

Все полимеры обладают многообразием механических и физических свойств, их открытие стимулирует формирование нового направления в научных исследованиях, что откроет возможность синтеза новых чисто углеродных полимерных материалов с уникальными свойствами.

Представляет интерес теоретическое исследование процесса полимеризации фуллерита, выяснение особенностей этого процесса, определение равновесных концентраций полимеров в фуллерите, построение диаграммы состояния полимеризованного фуллерита.

В расчетах будем придерживаться мнения о структуре полимера, как совокупности беспорядочно ориентированных наиболее вероятно тримеров и тетрамеров [4, 6].

В процессе полимеризации образуются две фазы: исходный фуллерит с ГЦК-решеткой (рис. 1, *a* и 2), полимерит — неупорядоченная фаза с замкнутыми цепочками из три- и тетрамеров (рис. 1, *б*).

Для решения поставленной задачи рассчитывались свободные

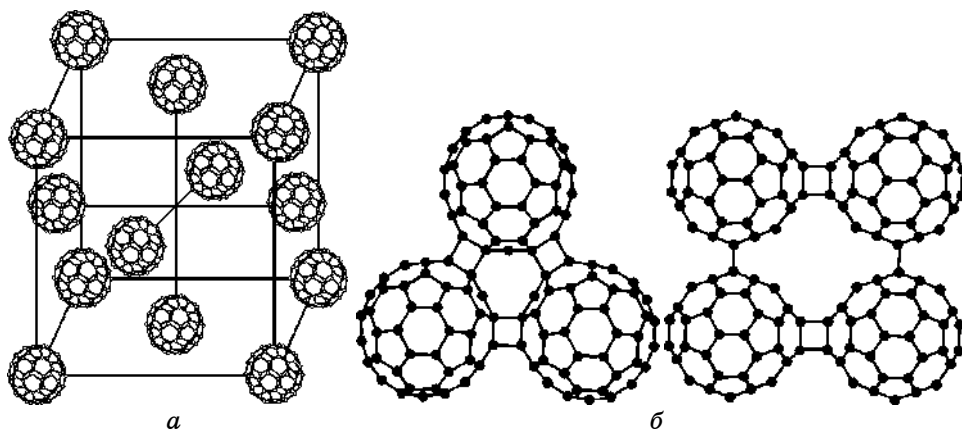


Рис. 1. Структура фаз: *a* — элементарная ячейка ГЦК-фуллерита; *б* — тример и тетрамер молекул C₆₀ смеси фуллереновых полимеров.

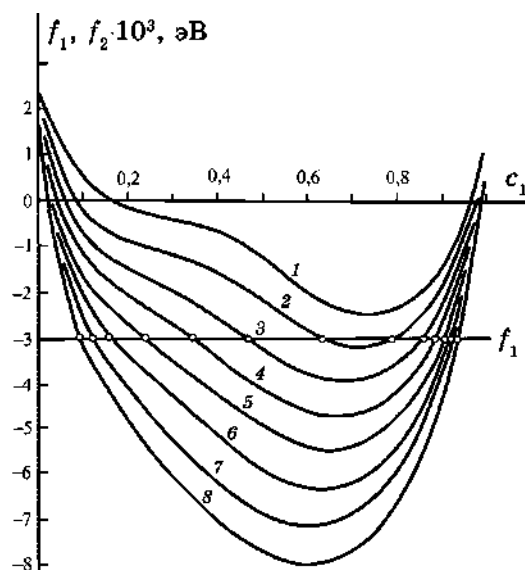


Рис. 2. Графики концентрационной зависимости свободных энергий f_1 (прямая $f_1 = -0,003$ эВ) фуллерита и f_2 смеси полимеров, построенные для разных температур, равных $kT = 0,02, 0,021, 0,022, 0,023, 0,024, 0,025, 0,026, 0,027$ эВ (кривые 1–8). Кресточками отмечены точки пересечения кривых $f_2(c_1)$ с прямой f_1 , определяющие температуры фазовых превращений в зависимости от состава фуллереновой смеси полимеров.

энергии обеих фаз, исследовались условия термодинамического равновесия, оценивалась температура фазового перехода из фуллеритовой фазы в фазу фуллереновой смеси три- и тетрамеров, рассчитывалась температурная зависимость концентраций последних.

В расчетах приняты упрощающие предположения: геометрическая идеальность структур фаз, наличие в фуллерите вакансий, обеспечивающих быстрое формирование полимеров, учет взаимодействия фуллеренов и полимеров только для ближайших единиц, полный беспорядок в замещении узлов ГЦК-решетки фуллеренами и вакансиями, отсутствие ближнего упорядочения во взаимном расположении три- и тетрамеров, использование метода средних энергий и модели жестких структурных единиц, которыми являются три- и тетрамеры [26, 27].

2. ТЕОРИЯ

Свободные энергии фаз рассчитываем, используя исходную формулу

$$F_i = E_i - kT \ln G_i \quad (i = 1, 2), \quad (1)$$

где E_i — внутренняя конфигурационная энергия i -ой фазы, определяемая суммой энергий взаимодействия ближайших структурных единиц; G_i — термодинамическая вероятность распределения соответственно фуллеренов в фуллерите и полимеров во второй фазе, определяемая правилами комбинаторики; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Свободная энергия фуллерита. Введем в рассмотрение такие символы: \aleph — число узлов ГЦК-решетки фуллерита; N , n — числа фуллеренов и вакантных узлов,

$$\aleph = N + n, \quad (2)$$

$$c = N/\aleph, \quad c_v = n/\aleph \quad (3)$$

— концентрации фуллеренов и вакансий в фуллерите, $N_{\text{фф}}$, $\nu = \nu_{\text{фф}}$ — числа пар ближайших фуллеренов и их энергии взаимодействия с обратным знаком,

$$N_{\text{фф}} = zNc/2, \quad (4)$$

$z = 12$ — координационное число.

Натуральный логарифм термодинамической вероятности

$$G_1 = \aleph!/N!n! \quad (5)$$

согласно формуле Стирлинга $\ln X! = X(\ln X - 1)$ для факториалов больших чисел X с учетом (2) будет равен

$$\ln G_1 = \aleph \ln \aleph - N \ln N - n \ln n. \quad (6)$$

Используя формулы (1)–(4) и (6), записываем свободную энергию фуллерита в расчете на один узел кристаллической решетки:

$$f_1 = \frac{F_1}{\aleph} = -\frac{1}{2} zc^2 \nu + kT [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)]; \quad (7)$$

формула определяет зависимость свободной энергии фуллерита от температуры, количества вакансий и энергетического параметра ν .

Отметим, что оценка концентрации термических вакансий в кристаллах мала (порядка 1% [26]).

Свободная энергия фазы полимеров. Число фуллеренов в этой фазе такое же, как в фуллерите, и равно N . Обозначим еще:

N_1 , N_2 — числа фуллеренов, которые образуют соответственно тримеры θ_1 и тетрамеры θ_2 ,

$$N = N_1 + N_2; \quad (8)$$

N' , N'' — числа три- и тетрамеров,

$$N' = \frac{1}{3} N_1, \quad N'' = \frac{1}{4} N_2; \quad (9)$$

N_{11} , N_{22} , N_{12} — числа ближайших пар полимеров $\theta_1\theta_1$, $\theta_2\theta_2$, $\theta_1\theta_2$;
 υ_{11} , υ_{22} , υ_{12} — энергии с обратным знаком их взаимодействия;

$$c_1 = N_1/N, \quad c_2 = N_2/N, \quad (10)$$

— концентрации фуллеренов соответственно всех тримеров и всех тетрамеров;

$$c' = N'/(N' + N''), \quad c'' = N''/(N' + N''), \quad (11)$$

— концентрации тримеров и тетрамеров.

Связь между концентрациями c_1 , c_2 и c' , c'' определяется формулами:

$$c' = 4c_1/(4c_1 + 3c_2), \quad c'' = 3c_2/(4c_1 + 3c_2). \quad (12)$$

Расчет чисел пар полимеров дает соотношения:

$$\begin{aligned} N_{11} &= \frac{4}{3} z' N_1^2 / (4N_1 + 3N_2) = \frac{4}{3} z' N \frac{c_1^2}{4c_1 + 3c_2}, \\ N_{22} &= \frac{3}{4} z' N_2^2 / (4N_1 + 3N_2) = \frac{3}{4} z' N \frac{c_2^2}{4c_1 + 3c_2}, \\ N_{12} &= z' N_1 N_2 / (4N_1 + 3N_2) = z' N \frac{c_1 c_2}{4c_1 + 3c_2}, \end{aligned} \quad (13)$$

где z' — число ближайших полимеров каждого тримера и тетрамера, которое при плотной упаковке фазы одинаково для всех пар.

Конфигурационная энергия E_2 второй фазы, как сумма энергий взаимодействия ближайших пар полимеров, определяется формулой

$$E_2 = - \frac{z'}{4N_1 + 3N_2} \left(\frac{4}{3} N_1^2 \upsilon_{11} + \frac{3}{4} N_2^2 \upsilon_{22} + N_1 N_2 \upsilon_{12} \right). \quad (14)$$

Термодинамическая вероятность G_2 состоит из вероятности распределения фуллеренов по всем их позициям и вероятности формирования три- и тетрамеров:

$$G_2 = \frac{N!}{N_1! N_2!} \frac{(N' + N'')!}{N'! N''!}, \quad (15)$$

и ее натуральный логарифм с учетом формул (8), (9) будет равен

$$\begin{aligned} \ln G_2 = & (N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 + \\ & + \left(\frac{N_1}{3} + \frac{N_2}{4} \right) \ln \left(\frac{N_1}{3} + \frac{N_2}{4} \right) - \frac{N_1}{3} \ln \frac{N_1}{3} - \frac{N_2}{4} \ln \frac{N_2}{4}. \end{aligned} \quad (16)$$

Свободную энергию второй фазы по формуле (1) с учетом соотношений (10) в расчете на один фуллерен получаем в виде:

$$\begin{aligned} f_2 = \frac{F_2}{N} = & - \frac{z'}{4c_1 + 3c_2} \left(\frac{4}{3} c_1^2 v_{11} + \frac{3}{4} c_2^2 v_{22} + c_1 c_2 v_{12} \right) + \\ & + kT \left[c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2 + \frac{c_1}{3} \ln \frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \ln \frac{c_2}{4} - \left(\frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \right) \ln \left(\frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \right) \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Формула (17) определяет зависимость свободной энергии f_2 второй фазы от температуры, концентраций c_1 , c_2 и энергетических параметров v_{11} , v_{22} , v_{12} .

3. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ. РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

При высоких температурах в кристаллах фуллерита начинают формироваться полимеры, происходит фазовый переход в состояние совокупности полимеров. При фазовом переходе свободные энергии обеих фаз равны:

$$f_1 = f_2. \quad (18)$$

Из этого равенства можно определить температуру T_0 фазового превращения. С учетом формул (7) и (17) получаем:

$$\begin{aligned} kT_0 = & \left[- \frac{z'}{4c_1 + 3c_2} \left(\frac{4}{3} c_1^2 v_{11} + \frac{3}{4} c_2^2 v_{22} + c_1 c_2 v_{12} \right) - \frac{1}{2} z c^2 v \right] \times \\ & \times \left[c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2 + \frac{c_1}{3} \ln \frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \ln \frac{c_2}{4} - \left(\frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \right) \ln \left(\frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \right) - c \ln c - (1-c) \ln(1-c) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (19)$$

Пользуясь этой формулой или равенством (18) в совокупности с (7) и (17), можно построить диаграмму состояния. Для этого необходимо оценить энергетические параметры v_{11} , v_{22} , v_{12} , v .

Энергетические параметры рассчитывались с использованием экспериментальных данных, а также в предположении, что в начале процесса полимеризации, в первую очередь, и более интенсивно формируются более простые полимеры — тримеры, а затем образу-

ются и тетрамеры, при этом концентрация тримеров уменьшается.

Расчет, выполненный для случая $z' = z = 12$, дал результат:

$$\nu_{11} = -0,0003 \text{ эВ}, \nu_{22} = -0,001 \text{ эВ}, \nu_{12} = -0,018 \text{ эВ}, \nu = 0,0005 \text{ эВ}. \quad (20)$$

Малые численные значения этих энергий указывают на то, что взаимодействия всех пар очень слабые и взаимодействие всех полимеров носит характер отталкивания.

Пользуясь значениями (20) энергетических параметров, строились графики свободных энергий f_1 и f_2 для разных температур в зависимости от концентрации c_1 фуллеренов тримеров. С учетом малости концентрации c_v в фуллерите, расчет был выполнен для случая $c \approx 1$, когда энтропийное слагаемое в выражении для свободной энергии f_1 (17) мало, и им пренебрегалось.

На рисунке 2 приведены графики свободных энергий $f_1(c_1)$ и $f_2(c_1)$. Точки пересечения этих кривых определяют температуру фазового перехода из фуллеритовой фазы в фазу смеси полимеров. В рассматриваемом примере свободная энергия f_1 является константой. В каждом температурном и концентрационном интервале реализоваться должна фаза с меньшим значением свободной энергии.

По точкам пересечения графиков $f_1(c_1)$, $f_2(c_1)$ строилась диаграмма состояния, представленная на рис. 3. Из этого рисунка видно, что при высоких температурах интервал формирования полимеров

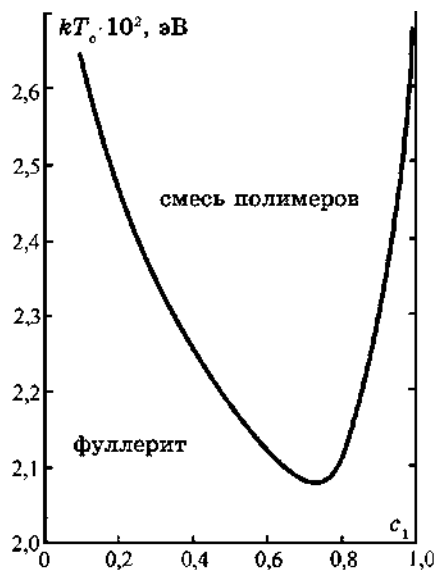


Рис. 3. Диаграмма состояния, определяющая температуры фазовых переходов от фуллерита к смеси полимеров с изменением температуры в зависимости от концентрации фуллеренов тримеров.

широкий, охватывает почти весь интервал концентрации фуллеренов тримеров. С понижением температуры этот интервал сужается, и при $kT = 0,0205$ эВ он исчезает, т.е. при низких температурах имеем чистую фуллеритовую фазу.

Учет энтропийного слагаемого в выражении для свободной энергии f_1 выявляет ее зависимость (очень слабую) от температуры: рост температуры несколько увеличивает концентрацию c_v вакансий и уменьшает численное значение свободной энергии f_1 . За счет этой зависимости, кривая на диаграмме состояния будет проходить чуть выше, что сузит при каждой температуре концентрационный интервал полимеров, и минимум кривой рис. 3 проявится при более высокой температуре. Но эти изменения незначительны, поскольку $c_v \ll 1$. Характер же полученной зависимости $T_0(c_1)$ на диаграмме состояния с учетом функции $f_1(T)$ сохранится.

Рассчитаем равновесную концентрацию c_1 .

Состояние термодинамического равновесия в фазе смеси полимеров определяется условием минимума свободной энергии F_2 . Последнюю перепишем, выразив ее через числа N_1 , N_2 фуллеренов три- и тетрамеров.

Из (1), (14) и (16) получаем:

$$F_2 = -\frac{z'}{4N_1 + 3N_2} \left(\frac{4}{3} N_1^2 v_{11} + \frac{3}{4} N_2^2 v_{22} + N_1 N_2 v_{12} \right) - kT \left[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 + \left(\frac{N_1}{3} + \frac{N_2}{4} \right) \ln \left(\frac{N_1}{3} + \frac{N_2}{4} \right) - \frac{N_1}{3} \ln \frac{N_1}{3} - \frac{N_2}{4} \ln \frac{N_2}{4} \right]. \quad (21)$$

Минимизировать свободную энергию F_2 удобно по методу неопределенного множителя Лагранжа. Для этого составляем функцию

$$\Phi_2 = F_2 + \lambda \phi, \quad (22)$$

где λ — множитель Лагранжа, который сопоставляется условию связи (8), и

$$\phi \equiv N - N_1 - N_2 = 0. \quad (23)$$

Минимум свободной энергии F_2 определяется уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_1} &= \frac{\partial F_2}{\partial N_1} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial N_1} = 0, \\ \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} &= \frac{\partial F_2}{\partial N_2} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial N_2} = 0, \end{aligned} \quad (24)$$

из которых с учетом (21)–(23) получаем соотношения:

$$\begin{aligned} & \frac{4z'}{(4N_1 + 3N_2)^2} \left(\frac{4}{3} N_1^2 v_{11} + \frac{3}{4} N_2^2 v_{22} + N_1 N_2 v_{12} \right) - \\ & - \frac{z'}{4N_1 + 3N_2} \left(\frac{8}{3} N_1 v_{11} + N_2 v_{12} \right) - \\ & - kT \left[\ln(N_1 + N_2) - \ln N_1 + \frac{1}{3} \ln \left(\frac{N_1}{3} + \frac{N_2}{4} \right) - \frac{1}{3} \ln \frac{N_1}{3} \right] - \lambda = 0, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} & \frac{3z_1}{(4N_1 + 3N_2)^2} \left(\frac{4}{3} N_1^2 v_{11} + \frac{3}{4} N_2^2 v_{22} + N_1 N_2 v_{12} \right) - \\ & - \frac{z_1}{4N_1 + 3N_2} \left(\frac{3}{2} N_2 v_{22} + N_1 v_{12} \right) - \\ & - kT \left[\ln(N_1 + N_2) - \ln N_2 + \frac{1}{4} \ln \left(\frac{N_1}{3} + \frac{N_2}{4} \right) - \frac{1}{4} \ln \frac{N_2}{4} \right] - \lambda = 0. \end{aligned} \quad (26)$$

Исключая из этих уравнений множитель Лагранжа и вводя в них концентрации c_1 , c_2 , находим уравнение

$$\begin{aligned} & \frac{z'}{4c_1 + 3c_2} \left[4c_1 (v_{12} - 2v_{11}) - 3c_2 (v_{12} - 2v_{22}) \right] + \\ & + kT \left(\ln \frac{c_1}{c_2} + \frac{1}{3} \ln \frac{4c_1}{4c_1 + 3c_2} - \frac{1}{4} \ln \frac{4c_1}{4c_1 + 3c_2} \right) = 0, \end{aligned} \quad (27)$$

которое определяет температурную зависимость равновесных концентраций c_1 , c_2 фуллеренов, образующих соответственно три- и тетрамеры. Задавая в этом уравнении значения концентраций c_1 , c_2 рассчитываем температуру и далее строим график зависимости $c_1(T)$ или $c_2(T)$.

На рисунке 4 представлен график зависимости равновесной концентрации c_1 фуллеренов тримеров от температуры. Из этого рисунка видно, что с увеличением температуры в фуллерите начинается формирование тримеров, концентрация их фуллеренов сначала незначительно растет до $c_1 \approx 0,2$, затем образование тримеров активизируется, концентрация c_1 резко возрастает до $c_1 \approx 0,93$, и далее с повышением температуры величина c_1 постепенно уменьшается до $c_1 \approx 0,55$. При этом формируются тетрамеры, и при очень высоких температурах концентрация фуллеренов во всех тримерах и во всех тетрамерах примерно одинакова и близка к $c_1 \approx c_2 \approx 0,5$. Однако концентрация тримеров c' будет больше таковой c'' для тетрамеров. Согласно формулам (12) при высоких температурах, когда $c_1 \approx c_2 \approx 0,5$,

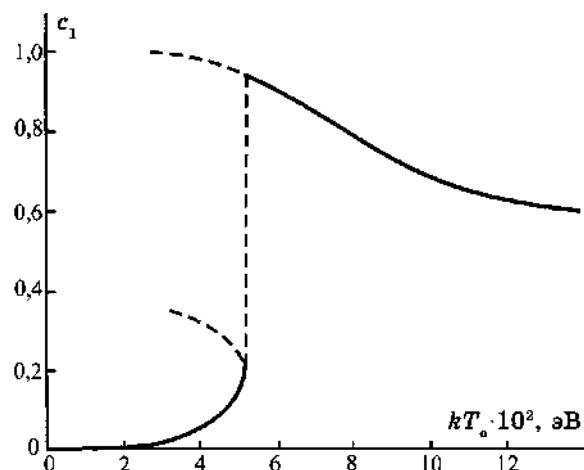


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации фуллеренов тримеров в фуллереновой смеси полимеров.

имеем $c' = 0,57$, $c'' = 0,43$, т.е. первых будет несколько больше, чем вторых.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработанная статистическая теория полимеризации кристаллов фуллерита позволила объяснить этот процесс, который активизируется в фуллерите с повышением температуры за счет наличия в нем вакантных узлов, способствующих формированию в первую очередь тримеров. Построенная диаграмма объясняет, в соответствии с экспериментальными данными, протекание процесса полимеризации при высоких температурах и увеличение концентрационной области существования полимеров. Интересной оказалась температурная зависимость концентрации фуллеренов тримеров: постепенное, затем резкое увеличение и далее медленное уменьшение концентрации c_1 с повышением температуры, последнее обусловлено интенсификацией формирования тетрамеров.

Отметим, что диаграмма состояния строилась по точкам пересечения графиков свободных энергий f_1 , f_2 . Поэтому здесь не учтено существование концентрационных и температурных областей обеих фаз и фуллерита, и полимерита. Такие области должны существовать, поскольку фазовое превращение из первой фазы во вторую является переходом первого рода. Предварительная оценка показала, что эти области будут узкими, поскольку $c_v \ll 1$.

Отметим еще, что энергетические параметры ν_{11} , ν_{22} , ν_{12} , ν были оценены приближенно, хоть и при использовании эксперименталь-

ных данных. Знание энергетических параметров из независимых экспериментов может позволить с помощью полученных формул уточнить результаты процесса полимеризации молекулярных кристаллов фуллерита. Но можно надеяться, что выявленные закономерности при этом сохранятся.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Rao, P. Zhou, K. A. Wang, G. T. Hager et al., *Science*, **259**: 955 (1993).
2. Y. Wang, J. M. Holden, X. X. Bi, and P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.*, **217**, No. 4: 413 (1994).
3. P. C. Eklund, A. M. Rao, P. Zhou, and J. M. Holden, *Thin Sol. Films*, **257**, No. 2: 185 (1995).
4. T. Pusztai, G. Oszlanyi, G. Faigel et al., *Solid State Communications*, **111**: 595 (1999).
5. T. L. Makarova, *Frontiers of Multifunctional Integrated Nanosystems* (Dordrecht, Netherlands: Springer: 2005), vol. **152**, p. 331.
6. Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский, И. В. Трушков и др., *Фуллерены* (Москва: Экзамен: 2005).
7. С. Г. Семенов, Ю. Ф. Сиголаев, *Журнал общей химии*, **77**, № 5: 780 (2007).
8. M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethoux, and M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, No. 2: 278 (1995).
9. C. S. Sundar, P. Ch. Sahu, V. S. Sastry et al., *Phys. Rev. B*, **53**, No. 13: 8180 (1996).
10. R. Moret, P. Launois, P. A. Persson, and B. Sundqvist, *Europhys. Lett.*, **40**, No. 1: 55 (1997).
11. F. Rachdi, C. Goze, L. Hajji et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, No. 11: 1645 (1997).
12. V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina et al., *Phys. Rev. B*, **58**, No. 22: 14786 (1998).
13. R. Moret, P. Launois, T. Wagberg, and B. Sundqvist, *Europ. Phys. J. B*, **15**: 253 (1999).
14. L. Marques, M. Mezouar, J.-L. Hodeau et al., *Science*, **283**, No. 5408: 1720 (1999).
15. B. Sundqvist, *J. Phys. Condens. Matter.*, **14**, No. 44: 10449 (2002).
16. X. Chen, Sh. Yamanaka, K. Sako, Yu. Inoue, and M. Yasukawa, *Chem. Phys. Lett.*, **356**, No. 3–4: 291 (2002).
17. R. Moret, T. Wagberg, and B. Sundqvist, *Carbon*, **43**, No. 4: 709 (2005).
18. R. Moret, P. Launois, T. Wagberg et al., *Europ. Phys. J. B*, **37**: 25 (2004).
19. Д. В. Щур, Ю. М. Шульга, С. Ю. Загинайченко, *Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии* (Ред. Г. Г. Гнесин, В. В. Скороход) (Киев: Наукова думка: 2008), т. **2**, кн. 2: с. 530.
20. P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**, No. 11: 2911 (1991).
21. R. M. Fleming, A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky et al., *Nature*, **352**: 787 (1991).
22. P. A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J. E. Fischer et al., *Phys. Rev. B*, **45**: 4544 (1992).
23. P. A. Heiney, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**: 1333 (1992).
24. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *Успехи химии*, **63**, № 2: 33 (1993).

25. В. И. Трефилов, Д. В. Щур, Б. П. Тарасов, Ю. М. Шульга и др., *Фуллерены — основа материалов будущего* (Киев: АДЕФ: 2001).
26. З. А. Матыгина, С. Ю. Загинайченко, Д. В. Щур, *Порядки различного типа в кристаллах и фазовые превращения в углеродных материалах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2005).
27. Д. В. Щур, З. А. Матыгина, С. Ю. Загинайченко, *Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них* (Днепропетровск: Наука и образование: 2007).
28. G. A. Samara, L. V. Hansen, R. A. Assink et al., *Phys. Rev. B*, **47**, No. 8: 4756 (1993).
29. J. De Bruijn, A. Dworkin, H. Szwarc et al., *Europhys. Lett.*, **24**, No. 7: 551 (1993).
30. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **49**, No. 3: 2143 (1994).
31. T. Braun, A. Buvári-Barcza, L. Barcza et al., *Solid State Ionics*, **74**, No. 1–2: 47 (1994).
32. E. V. Skokan, V. E. Alioshina, F. M. Spiridonov et al., *J. Phys. Chem.*, **99**, No. 43: 16116 (1995).
33. J. E. Fischer, A. R. McGhie, J. K. Estrada et al., *Phys. Rev. B*, **53**, No. 17: 11418 (1996).
34. P. Bernier, I. Luk'yanchuk, Z. Belahmer, M. Ribet, and L. Firlej, *Phys. Rev. B*, **53**, No. 11: 7535 (1996).
35. В. И. Привалов, Ю. Б. Муравлев, И. В. Архангельский, Е. В. Скокан и др., *Ж. неорганической химии*, **42**, № 6: 1031 (1997).
36. E. V. Skokan, V. I. Privalov, I. V. Arkhangelskii, V. Ya. Davydov, and N. B. Tamm, *J. Phys. Chem. B*, **103**, No. 12: 2050 (1999).
37. В. В. Диккий, Г. Я. Кабо, *Успехи химии*, **69**, № 2: 107 (2000).
38. В. Ш. Шехтман, Т. К. Парсамян, Р. А. Диланян, С. С. Хасанов и др., *Наука — производству*, **2**: 52 (2001).
39. Э. А. Штейнман, В. В. Кведер, *Наука — производству*, **2**, № 40: 61 (2001).
40. S. Osawa, J. Onoe, and K. Takeuchi, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **6**, No. 2: 301 (1998).
41. J. Arvanitidis, K. P. Meletov, K. Papagelis et al., *phys. stat. sol.*, **215**, No. 1: 443 (1999).
42. B. Sundqvist, *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology* (Eds. K. M. Kadish et al.) (Science: 2000), p. 611, 652.
43. D. Sun and Ch. A. Reed, *Chem. Commun.*, 2391 (2000).
44. X. Chen and Sh. Yamanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, No. 5–6: 501 (2002).
45. L. Marques, J.-L. Hodeau, M. Nunez-Regueiro, and M. Mezouar, *Situ Diffraction Study of Polymerization of Superhard 3D C₆₀ under High-Pressure and High-Temperature. Experiment HS-1679* (ESRF Report: 2002).
46. B. Narymbetov, V. Agafonov, V. A. Davydov et al., *Chem. Phys. Lett.*, **367**, No. 1–2: 157 (2003).
47. N. R. Serebryanaya and L. A. Chernozatonskii, *Solid State Communications*, **114**, No. 10: 537 (2000).
48. A. Kubo, Sh. Yamanaka, T. Inoue, and T. Irifune, *Nippon Kagakukai Koen Yokoshu*, **85**, No. 1: 14 (2005).
49. Sh. Yamanaka, N. S. Kini, A. Kubo, S. Jida, and H. Kuramoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, No. 13: 4303 (2008).

50. A. Rezzouk, Y. Errammach, F. Rachdi, V. Agafonov, and V. A. Davydov, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **8**, No. 1: 1 (2000).
51. L. Marques, J.-L. Hodeau, M. Nunez-Regueiro, and M. Perroux, *Phys. Rev. B*, **54**, No. 18: R12633 (1996).
52. V. D. Blank, S. G. Buga, G. A. Dubitsky et al., *Carbon*, **36**, No. 4: 319 (1998).
53. S. M. Bennington, N. Kitamura, M. G. Cain et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, No. 28: L451 (2000).
54. A. V. Talyzin and L. S. Dubrovinsky, *Phys. Rev. B*, **68**, No. 23: 233207 (2003).
55. B. Sundqvist, *Fullerene-Based Materials* (Berlin–Heidelberg: Springer: 2004), vol. **109**: p. 85.
56. В. А. Давыдов, Л. С. Кашеварова, А. В. Рахманина, А. В. Дзябченко и др., *Ж. Рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева*, **XLV**, № 4: 25 (2001).
57. V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya et al., *Phys. Lett. A*, **220**: 149 (1996).
58. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, С. В. Попова, *Письма в ЖЭТФ*, **64**, № 11: 755 (1996).
59. P. A. Persson, O. Andersson, P. Jacobsson et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, No. 11: 1881 (1997).
60. B. Sundqvist, U. Edlund, P. Jacobsson et al., *Carbon*, **36**, No. 5–6: 657 (1998).
61. B. Sundqvist and N. Persson, *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, No. 44: 10437 (2000).
62. Б. В. Лебедев, К. Б. Жогов, В. Д. Бланк, Р. Х. Баграмов, *Изв. РАН. Серия химическая*, **2**: 277 (2000).
63. N. R. Serebryanaya, V. D. Blank, V. A. Ivdenko and L. A. Chernozatonskii, *Solid State Communications*, **118**, No. 4: 183 (2001).
64. В. А. Давыдов, *Успехи физ. наук*, **172**, № 11: 1295 (2002).
65. S. J. Blundell, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**: V1 (2002).
66. R. A. Wood, M. H. Lewis, M. R. Lees et al., *J. Phys. Condens. Matter*, **14**: L385 (2002).
67. V. D. Blank, G. A. Dubitsky, N. R. Serebryanaya et al., *Physica B: Condens. Matter*, **339**, No. 1: 39 (2003).
68. M. Mezouar, L. Marques, J.-L. Hodeau et al., *Phys. Rev. B*, **68**, No. 19: 193414 (2003).
69. T. L. Makarova, *Studies of High-T Superconductivity* (Ed. A. Narlikar) (Hauppauge, NY: Nova Science Publishers: 2003), vol. **45**, p. 107.
70. A. N. Andriotis, M. Menon, M. R. Sheetz, and L. Chernozatonskii, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, No. 2: 026801 (2003).
71. К.-Н. Хан, Д. Спеманн, А. Сетцер et al., *Carbon*, **41**, No. 4: 785 (2003).
72. V. V. Belavin, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, and T. L. Makarova, *Phys. Rev. B*, **70**, No. 15: 155402 (2004).
73. A. V. Markin, N. N. Smirnova, B. V. Lebedev et al., *Thermochimica Acta*, **411**, No. 1: 101 (2004).
74. S. Berber, E. Osawa, and D. Tomanek, *Phys. Rev. B*, **70**, No. 8: 085417 (2004).
75. J. A. Chan, B. Montanari, J. D. Gale et al., *Phys. Rev. B*, **70**, No. 4: 041403 (2004).
76. S. G. Buga, V. D. Blank, N. R. Serebryanaya et al., *Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing* (Eds. J. Lee et al.) (Dordrecht, Netherlands: Springer: 2005), p. 147.
77. К.-Н. Хан, А. Талызин, А. Дзвилевски et al., *Phys. Rev. B*, **72**, No. 22: 224424

- (2005).
78. E. F. Sheka, V. A. Zaets and I. Ya. Ginzburg, *J. Exper. Theor. Physics*, **103**, No. 5: 728 (2006).
 79. Sh. Yamanaka and A. Kubo, *The Review of High Pressure Science and Technology*, **16**, No. 3: 229 (2006).
 80. F. Giacalone and N. Martin, *Chem. Rev.*, **106**, No. 12: 5136 (2006).
 81. Л. Г. Булушева, А. В. Окотруб, *Физика твердого тела*, **48**, № 1: 172 (2006).
 82. A. Talyzin, A. Dzwilewski, L. Dubrovinsky et al., *Eur. Phys. J. B*, **55**, No. 1: 57 (2007).
 83. J. E. Perez-Terrazas, A. H. Romero, and M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.*, **458**, No. 1–3: 128 (2008).
 84. F. Zipoli and M. Bernasconi, *Phys. Rev. B*, **77**, No. 11: 115432 (2008).
 85. C. Wang, Z.-X. Guo, Sh. Fu, W. Wu, and D. Zhu, *Prog. Polym. Sci.*, **29**: 1079 (2004).
 86. K. Holczer, G. R. Chalmers, J. B. Wiley et al., *Synthetic Metals*, **59**, No. 3: 307 (1993).
 87. Y. Chabre, D. Djurao, and M. Barral, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **254**: 307 (1994).
 88. S. Pekker, A. Janossy, L. Mihaly et al., *Science*, **265**, No. 5175: 1077 (1994).
 89. Q. Zhu, D. E. Cox, and J. E. Fischer, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 6: 3966 (1995).
 90. H. Kuzmany, B. Burger and J. Kurti, *Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials* (Eds. J. Shinar et al.) (New York: Marcel Dekker Inc.: 2000), p. 293.
 91. E. V. Skokan, D. Yu. Borisova, and L. N. Sidorov, *Fullerene Nanostr. Science & Technology*, **9**, No. 4: 435 (2001).
 92. T. Wagberg and D. Johnels, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, No. 5–6: 1091 (2006).
 93. V. D. Blank, V. N. Denisov, A. N. Ivlev et al., *Carbon*, **36**, No. 9: 1263 (1998).
 94. V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya et al., *Carbon*, **36**, No. 5–6: 665 (1998).
 95. В. Д. Бланк, В. М. Левин, В. М. Прохоров и др., *ЖЭТФ*, **114**, № 4: 1365 (1998).
 96. B. Sundqvist, *Adv. Phys.*, **48**, No. 1: 4 (1999).
 97. Т. Л. Макарова, *Физ. техн. полупроводников*, **35**, № 3: 257 (2001).
 98. А. В. Баженов, И. О. Башкин, В. В. Кведер, *Наука — производству*, **2**, № 40: 4 (2001).
 99. A. N. Pushkin, A. A. Lushov, V. A. Davydov, and A. V. Rakhmanina, *Solid Fuel Chemistry*, **41**, No. 3: 170 (2007).