

УДК 664:613.2

Л.М. Якуб

Одеська національна академія харчових технологій, м Одеса вул. Канатна, 112, 65039

РІВНЯННЯ СТАНУ І ВЛАСТИВОСТІ ФУЛЛЕРИТА C₆₀

Представлені результати розрахунку термодинамічних властивостей: густини, ентальпії, ентропії, коефіцієнта об'ємного розширення та теплоємності твердого полімерного нанокристалла - фуллерита C₆₀ по теоретично обґрунтованому рівнянню стану при низьких температурах в широкому інтервалі тисків.

Ключові слова: Фуллерен – Наноструктури – Рівняння стану – Термодинамічні функції – Ентальпія – Ентропія – Теплове розширення – Стисливість – Теплоємність

Л.Н. Якуб

Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса ул.Канатная, 112, 65039

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТА C₆₀

Представлены результаты расчета термодинамических свойств: плотности, энтальпии, энтропии, коэффициента объемного расширения и теплоемкости твердого полимерного нанокристалла - фуллерита C₆₀ по теоретически обоснованному уравнению состояния при низких температурах в широком интервале давлений.

Ключевые слова: Фуллерен – Наноструктуры – Уравнение состояния – Термодинамические функции – Энтальпия – Энтропия – Тепловое расширение – Сжимаемость – Теплоемкость

DOI: 10.15673/0453-8307.1/2015.36782



This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

I. ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия сфероподобных молекул углерода - фуллеренов C₆₀ в 1985 г. и неоспоримого доказательства существования нанотрубок в 1991 г. - мировое научное сообщество включилось в новую эпоху развития – эпоху нанотехнологий [1].

Усилия многих исследовательских групп сейчас направлены на изучение наноструктурных объектов, таких как легированные фуллерены, нанотрубки и другие соединения, которые уже сейчас находят широкое применение в новых технических устройствах [2]. Кроме того, весьма необычные свойства таких систем привлекают внимание исследователей, занимающихся фундаментальными проблемами наноструктурных объектов.

Сейчас вполне очевидно, что на базе этих молекулярных форм возможно конструирование новых типов углеродных материалов, обладающих потенциально ценными свойствами.

Термодинамические аспекты в исследовании фазовых диаграмм фуллеритов C₆₀ чрезвычайно важны, а стандартные термодинамические данные новых перспективных фуллереновых материалов необходимы для решения разного рода теплофизических и технологических задач, в т.ч. в области холодильной техники.

Повышение энергетической эффективности является одним из важнейших направлений в создании нового поколения холодильного оборудования [3,4]. Внедрение нанотехнологий при подборе новых рабочих тел и теплоносителей на базе уже применяемых в холодильной технике веществ, является перспективным направлением, требующим изучения свойств наночастиц.

Присутствие примесей наночастиц в растворах хладагент/масло приводит к повышению давления насыщенных паров растворов, что при определенных условиях позволяет увеличить удельную холодопро-изводительность и холодильный коэффициент оборудования [3].

Примеси наночастиц (металлы, их окислы, фуллерены, нанотрубки и т.) в компрессорном масле в ряде случаев способствуют существенно уменьшению трения и износа сопрягаемых деталей компрессора.

Теоретические методы расчета термодинамических свойства фуллеритов, нанотрубок и других систем, состоящих из наночастиц, становятся важным инструментом разработки новых технологий.

В работах Османа с соавт. [5] представлена теоретическая модель для расчета термодинамических свойства жидких C₆₀ с помощью улучшенного уравнения состояния (УС), в котором частицы взаимодействуют посредством парного потенциа-

ла взаимодействия, состоящего из линейной комбинации трех юкавовских функций.

В работах [6,7] теоретически исследованы термодинамические свойства высокотемпературной модификации фуллерита C_{60} с учетом внутримолекулярных степеней свободы и сильно-ангармонизма колебаний решетки. Расчеты проводились с помощью имеющейся экспериментальной информации о спектре колебаний молекулы C_{60} . В расчетах [6,7] использовался как потенциал Жирифалько [8], так и потенциал, предложенный в работе [9].

В работе [6] рассчитаны изотермы фуллерита и полный набор равновесных свойств, включая компоненты тензора упругой деформации. Было показано, что каждая изотерма имеет две ветви, которые сливаются на некотором (минимальном) давлении, которое зависит от температуры. Была оценена область абсолютной нестабильности этого состояния.

Таким образом, можно отметить, что в литературе имеются УС и данные о термодинамических свойствах фуллерита C_{60} , однако для решения практических задач необходимо иметь аналитическое уравнение, позволяющее согласованным образом вычислить все термодинамические функции, термические и калорические в заданных интервалах температур и давлений.

Молекулярный кристалл C_{60} (фуллерит) по многим свойствам подобен отвердевшим инертным газам. При температурах выше 250 К наиболее стабильной структурой этого кристалла является ГЦК решетка, в которой сфероподобные супермолекулы вращаются практически свободно. Это позволяет применить для расчета термодинамических свойств модификацию теоретически обоснованного УС, полученного в работе [10] для межмолекулярного потенциала Леннард – Джонса. Предложенное авторами УС предоставляет простые аналитические выражения для свободной энергии Гельмгольца и давления, которые используются для вычисления термодинамических свойств.

II. ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

В работе Жирифалько [8] был впервые предложен и опробован на молекулах фуллерена C_{60} потенциал взаимодействия, пригодный для описания взаимодействия кластеров в полимеризованных твердых телах. Этот потенциал представляет собой усредненный по ориентациям молекул C_{60} потенциал взаимодействия атомов углерода С, входящих в состав разных молекул. Предполагается, что взаимодействие молекул фуллерена друг с другом складывается из взаимодействий отдельных атомов, входящих в разные молекулы C_{60} . Потенциал взаимодействия атомов углерода С–С выбирается в форме Леннард-Джонса (12-6). Параметры потенциала были получены подгонкой по

известным значениям плотности и теплоты сублимации кристаллического фуллерита C_{60} .

Особенностью такого потенциала является очень резкое убывание энергии с расстоянием при малых расстояниях, которое не может быть описано потенциалом Леннард-Джонса (12-6).

Вместе с тем, следует отметить, что в практических приложениях использование потенциала Жирифалько приводит к неоправданному усложнению расчетов, т.к. даже суммирование по простым кубическим решеткам при вычислении статического вклада в энергию оказывается затруднительным.

В то же время никаких принципиальных отличий в поведении усредненного по ориентациям потенциала (3.1) от потенциала Леннард-Джонса ($m-n$) нет. Поэтому нами в работе [9] была сделана попытка воспользоваться этим обстоятельством.

Сравнение с результатами компьютерного моделирования, на основе потенциала Жирифалько [8], указывает на важность точного учета «хвоста» потенциала.

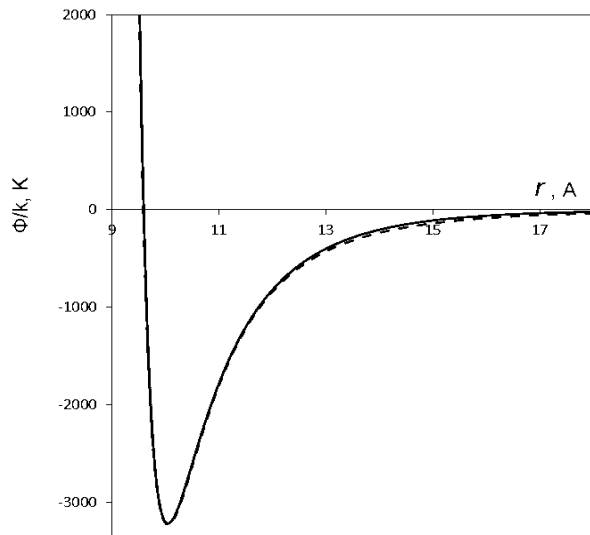


Рисунок 1 – Сравнение потенциала Жирифалько (штриховая линия) с потенциалом (1) (сплошная линия).

Нами было показано [8], что при описании взаимодействия С–С разных молекул C_{60} потенциалом Леннард-Джонса (12-6), потенциал C_{60} – C_{60} , усредненный по ориентациям может быть с хорошей точностью описан потенциалом Леннард-Джонса (43-9):

$$\Phi(r) = 1.9133\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{43} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^9 \right] \quad (1)$$

с параметрами $\varepsilon/k = 3220$ К; $\sigma = 9.593$ А.

Предложенный нами потенциал (3.2) был неоднократно использован другими авторами [6,9] в расчетах свойств фуллерита.

Для адекватного использования потенциала (1) для построения УС в работе [8] было проведено

его обобщение для более общего вида закона взаимодействия Леннарда – Джонса ($m - n$).

Качество воспроизведения энергии взаимодействия C_{60} - C_{60} потенциалом взаимодействия (3.2) иллюстрируют Рис.1, где представлено сравнение самих потенциала Жирифалько и потенциала (1).

Важным результатом для оценки потенциала является расчет второго вириального коэффициента. Результаты вычисления второго вириального коэффициента фуллерена с использованием этих двух потенциалов приведены на Рис. 2. Практически во всей температурной области наблюдается хорошее согласие расчетов. Это позволяет использовать потенциал (1) для расчета расширенных таблиц термодинамических свойств фуллерита C_{60} в интервале температур и давлений соответствующих существованию ГЦК фазы.

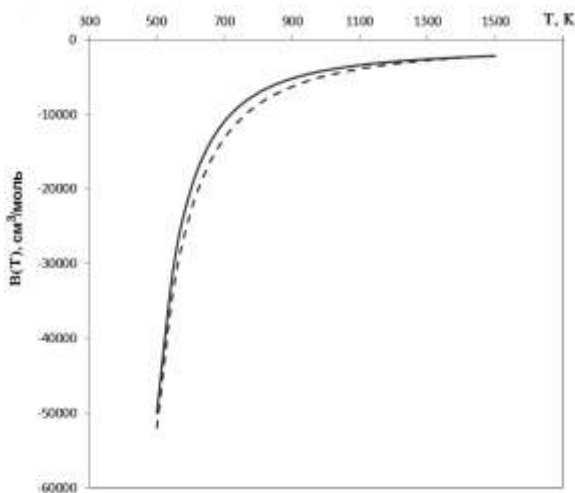


Рисунок 2 – Сравнение второго вириального коэффициента $B(T)$, рассчитанного по потенциалу Жирифалько (штриховая линия) и результаты настоящей работы (сплошная линия) с использованием потенциала (1).

III. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ФУЛЛЕРИТА

Потенциал (1) был использован нами для построения УС высокотемпературной фазы низкого давления фуллерита C_{60} .

На его основе были рассчитаны термодинамические функции – энтропия, энтальпия, плотность, изотермическая сжимаемость и коэффициент объемного расширения фуллерита C_{60} в широком интервале температур при низких давлениях.

При этом в основу положено УС классического кристалла, полученное ранее в работах [8,10] для межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса (12-6).

Два теоретических подхода, основанные на методе разложения по малому параметру [9] и метод обобщения группового разложения Майера для кристаллов [10], дают в первом приближении

УС, использованное в данной работе для расчета таблиц термодинамических свойств фуллерита C_{60} в области существования ГЦК решетки.

Для расчетов термодинамических свойств использовалось УС с учетом ангармонических поправок [11]. В первом приближении теории возмущений свободная энергия идеального кристалла записывается в виде:

$$F_{C_{60}}^{(1)}(T, V) = F_{lat}^{(id)} + U_{C_{60}}^{lat} - kT \ln \left(\frac{v_f^{(C_{60})}}{v} \right). \quad (2)$$

Здесь через $F_{lat}^{(id)}$ обозначена свободная энергия идеального решеточного газа, состоящего из молекул C_{60} ; через $U_{C_{60}}^{lat}$ - энергия статической ГЦК-решетки, вычисленная для потенциала (1), а через $v_f^{(C_{60})}$ свободный объем.

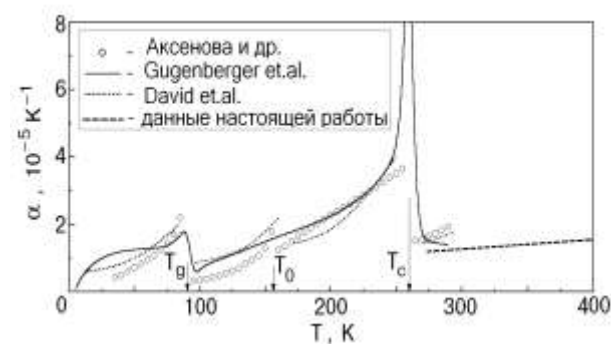


Рисунок 3 – Коэффициент теплового расширения фуллерита. Сравнение наших расчетов с данными экспериментов [12 -14].

Идеально-решеточный вклад здесь учитывает вклад внутренних степеней свободы молекулы фуллерена:

$$F_{lat}^{(id)}(V, T) = -N kT \ln \left(\frac{V}{N \Lambda^3} Q_{C_{60}}^{(int)} \right). \quad (3)$$

В выражении (3) $Q_{C_{60}}^{(int)}$ - статистическая сумма по внутренним степеням свободы C_{60} , $\Lambda = \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}}$ - тепловая длина волны Де-Бройля,

h – постоянная Планка, m - масса атома, k – постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, V – объем кристалла.

В свою очередь, выражение энергии статической ГЦК-решетки, вычисленной для потенциала (1), записывается в виде:

$$U_{C_{60}}^{lat} = \frac{N \epsilon}{2} \left(2^{-43/6} S_{43} \rho^{*43/3} - 2^{-9/6} S_9 \rho^{*3} \right) \quad (4)$$

Свободный объем $v_f^{(C_{60})}$, вычисленный для того же потенциала с учетом первой ангармонической поправки, имеет вид:

$$v_f^{(C_{60})} = \left(\frac{\pi kT}{\alpha} \right)^{3/2} (1 + A_1 T + \dots) \quad (5)$$

Здесь α – упругая константа:

$$\alpha = 0.318883 \frac{\varepsilon}{\sigma^2} \left(43 \cdot 45 \cdot 2^{-45/6} S_{45} \rho^*^{-45/3} - 9 \cdot 11 \cdot 2^{-11/6} S_{11} \rho^*^{-11/3} \right)$$

S_n – решеточные суммы :

$$S_n = \sum_{j=2}^N \left(a/R_{1j}^{(0)} \right)^n, \quad (6)$$

a —расстояние между ближайшими соседями, значения которых приведены в Табл.1. Для ГЦК решетки при $n > 40$ все S_n принимались равными 12.0. В уравнении (5) A_1 - первая ангармоническая поправка

$$A_1(T^*, \rho^*) = \frac{k}{\varepsilon} \rho^*^{10/3} \left(90945 \cdot 2^{-47/6} \cdot S_{47} \rho^*^{47/3} - 1287 \cdot 2^{-13/6} \cdot S_{13} \rho^*^{13/3} \right)$$

Для расчета термодинамических свойств использовались известные в литературе значения идеально-газовых функций (энтальпии, энтропии и теплоемкости) молекулярного фуллерена C_{60} [15].

При этом идеально-газовая свободная энергия фуллерена C_{60} (кДж/моль) представлялась аппроксимирующей функцией

$$F_{C_{60}}^{(id)} = a_0 + a_1 \ln(x) + a_2/x^2 + a_3/x + a_4 x + a_5 x^2 + a_6 x^3, \quad (7)$$

Здесь $x = T/10000$, а коэффициенты аппроксимирующей функции (7) a_0, \dots, a_6 приведены в Таблице 2.

Таблица 1. Значения решеточных сумм (6) для разных значений показателя степени n , использованные в расчетах.

N	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
S_n	14.4536	13.3592	12.8019	12.4926	12.3114	12.2007	12.1318	12.0876	12.0589	12.0396

Таблица 2. Коэффициенты функции (7), аппроксимирующей идеально-газовую свободную энергию

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
3086895.2	955393.1	-111.306	24212.37	-16534225.28	-36186535.42	3086895.2

Таблица 3. Плотность, энтальпия, энтропия, коэффициенты объемного расширения α_p и изотермической сжимаемости β_T , теплоемкости C_V и C_P фуллерита C_{60} .

Давление, ГПа	Плотность, кг м ⁻³	Энтальпия, 10 ⁶ Дж кг ⁻¹	Энтропия, 10 ⁶ Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	α_p , 10 ⁻³ К ⁻¹	β_T , ГПа ⁻¹	C_V , кДж кг ⁻¹ К ⁻¹	C_P , кДж кг ⁻¹ К ⁻¹
T=250 К							
4	1352	2886.3	0.414	0.005	0.0127	0.752	0.752
5	1367.7	3620.8	0.411	0.004	0.0105	0.752	0.752
6	1381.1	4347.7	0.409	0.003	0.009	0.752	0.752
7	1392.7	5068.1	0.406	0.003	0.0079	0.752	0.752
8	1403.1	5783	0.404	0.003	0.007	0.752	0.752
9	1412.4	6492.9	0.403	0.002	0.0063	0.752	0.752
10	1420.9	7198.3	0.401	0.002	0.0057	0.752	0.752
11	1428.7	7899.8	0.4	0.002	0.0052	0.752	0.752
12	1435.9	8597.7	0.399	0.002	0.0048	0.752	0.752
T= 260 К							
4	1352	2893.6	0.443	0.005	0.0127	0.71	0.711
5	1367.6	3628.1	0.44	0.004	0.0105	0.71	0.711

ВЫВОДЫ

Аналитическая форма канонического УС и предложенный ранее потенциал Леннард – Джонса (43-9), позволяющий рассчитать термодинамические свойства фуллерита C_{60} в области существования ГЦК фазы.

В таблице 3 представлены расчетные значения термодинамических свойств энтропии, энтальпии, коэффициента теплового расширения, теплоемкости, фуллерита C_{60} , полученные с использованием канонического УС для свободной энергии (2), аппроксимирующей функции (7) и известных термодинамических соотношений.

Расчетные значения плотности и сжимаемости хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [16]. Можно отметить, что результаты расчета второго вириального коэффициента фуллерена с использованием двух потенциалов приведенные в работе, также представляются важными.

Предложенный нами потенциал (1) часто используется для расчета термодинамических свойств, являющиеся исходными и важными для решения ряда прикладных задач [6,9]. Описанное выше УС и результаты расчета по нему могут быть использованы в тех случаях, когда нет прямых экспериментальных данных.

Продолжение Таблицы 3.

Давление, ГПа	Плотность, кг м ⁻³	Энтальпия, 10 ⁶ Дж кг ⁻¹	Энтропия, 10 ⁶ Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	α_p , 10 ⁻³ К ⁻¹	β_T , ГПа ⁻¹	C_v кДж кг ⁻¹ К ⁻¹	C_p кДж кг ⁻¹ К ⁻¹
6	1381	4355	0.437	0.003	0.009	0.71	0.711
7	1392.7	5075.4	0.435	0.003	0.0079	0.71	0.711
8	1403	5790.2	0.433	0.003	0.007	0.71	0.711
9	1412.4	6500.1	0.431	0.002	0.0063	0.71	0.711
10	1420.9	7205.6	0.43	0.002	0.0057	0.71	0.711
11	1428.7	7907.1	0.428	0.002	0.0052	0.71	0.711
12	1435.9	8605	0.427	0.002	0.0048	0.71	0.711
T= 270 K							
4	1351.9	2900.6	0.469	0.005	0.0127	0.69	0.69
5	1367.6	3635.1	0.466	0.004	0.0105	0.69	0.69
6	1381	4362	0.464	0.003	0.009	0.69	0.69
7	1392.6	5082.4	0.461	0.003	0.0079	0.69	0.69
8	1403	5797.2	0.459	0.003	0.007	0.69	0.69
9	1412.3	6507.1	0.458	0.002	0.0063	0.69	0.69
10	1420.8	7212.6	0.456	0.002	0.0057	0.69	0.69
11	1428.6	7914.1	0.455	0.002	0.0052	0.69	0.69
12	1435.8	8611.9	0.453	0.002	0.0048	0.69	0.69
T= 280 K							
4	1351.8	2907.4	0.494	0.005	0.0127	0.685	0.685
5	1367.5	3641.9	0.491	0.004	0.0105	0.685	0.685
6	1380.9	4368.8	0.488	0.003	0.009	0.685	0.685
7	1392.6	5089.3	0.486	0.003	0.0079	0.685	0.685
8	1403	5804.1	0.484	0.003	0.007	0.685	0.685
9	1412.3	6514	0.483	0.002	0.0063	0.685	0.685
10	1420.8	7219.5	0.481	0.002	0.0057	0.685	0.685
11	1428.6	7921	0.48	0.002	0.0052	0.685	0.685
12	1435.8	8618.8	0.478	0.002	0.0048	0.685	0.685
T=290 K							
4	1351.8	2914.3	0.518	0.005	0.0127	0.69	0.691
5	1367.5	3648.8	0.515	0.004	0.0105	0.69	0.691
6	1380.9	4375.7	0.513	0.003	0.009	0.69	0.691
7	1392.6	5096.1	0.51	0.003	0.0079	0.69	0.691
8	1402.9	5811	0.508	0.003	0.007	0.69	0.691
9	1412.3	6520.9	0.507	0.002	0.0063	0.69	0.691
10	1420.8	7226.3	0.505	0.002	0.0057	0.69	0.691
11	1428.6	7927.8	0.504	0.002	0.0052	0.69	0.691
12	1435.8	8625.7	0.503	0.002	0.0048	0.69	0.691
T= 300 K							
4	1351.7	2921.3	0.542	0.005	0.0127	0.704	0.705
5	1367.4	3655.8	0.539	0.004	0.0106	0.704	0.705
6	1380.8	4382.7	0.536	0.003	0.009	0.704	0.705
7	1392.5	5103.1	0.534	0.003	0.0079	0.704	0.705
8	1402.9	5817.9	0.532	0.003	0.007	0.704	0.705
9	1412.2	6527.8	0.53	0.002	0.0063	0.704	0.705
10	1420.7	7233.3	0.529	0.002	0.0057	0.704	0.705
11	1428.5	7934.8	0.527	0.002	0.0052	0.704	0.705
12	1435.8	8632.6	0.526	0.002	0.0048	0.704	0.705

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кац, Е. А.** Углеродные нанотрубки - фантастика наяву [Текст] / Е. А. Кац // Энергия: экономика, техника, экология. - 2008. - N 3. - С. 42-49.
2. **Koehler M.**, The current—voltage characteristics of polymer/C₆₀ diodes in the dark: A direct way to assess photovoltaic devices efficiency parameters [Text] / M. Koehler, N. A. D. Yamamoto, A. G. Macedo, D. Z. Grodniski, L. S. Roman, and M. G. E. da Luz. // Appl. Phys. Lett. —2013.—Vol.103.—P.033304.
3. Перспективы нанотехнологий в холодильной технике. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.promholod.kh.ua/articles/perspektivi-nanotehnologii-v-holodilnoi-tehnike-77.html>.
4. **Никулин, А. Г.** Методические особенности изучения процессов кипения в свободном объеме наноплюида изопропанол/Al₂O₃ [Текст] / А.Никулин, В.П. Железный, Ю.В. Семенюк, В.Я. Гоцульский и др. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий — 2014. —Т. 2. — № 5(68). -С. 39-45.
5. **Osman, S.M.** Comprehensive study of the thermodynamic properties of fullerene C₆₀ along the liquid-vapour coexistence [Text] / S. M. Osman, B. M.Khedr // Physics and Chemistry of Liquids.–2009.–Vol.47, No.5.–P. 564—581.
6. **Zubov, V.I.** Isotherms, thermodynamic properties and stability of the FCC phase of the C₆₀ fullerite: A theoretical study [Text] / V.I. Zubov, J.F. Sanchez, N.P. Tretiakova, A.A. Caparica, I.V. Zubov // Carbon.— 1997.— Vol.35, No.6.— P. 729–734
7. **Girifalco, L.A.** Molecular Properties of C₆₀ in the Gas and Solid Phases [Text] / L. A. Girifalco // J. Phys. Chem.—1992—Vol. 96.—P.858-861.
8. **Якуб, Л.Н.** Термодинамические свойства фуллерита C₆₀ [Текст] / Л.Н. Якуб // Физика низких температур.—1993.—Т.19, №6, С.726 – 727.
9. **Магомедов, М.Н.** О вычислении параметров потенциала Ми-Леннарда-Джонса [Текст] / М.Н.Магомедов // Теплофизика высоких температур. – 2006.– Т. 44, № 4.– С. 518 – 533.
10. **Yakub, L.N.** Absolute Helmholtz free energy of highly anharmonic crystals: Theory vs Monte Carlo [Text] / Lydia Yakub and Eugene Yakub.// Journ. Chem. Phys. —2012.—Vol.136.—P.144508
11. **Yakub, L.N.** Theoretical Equation of State for Highly Anharmonic Solids [Текст] / L.N. Yakub, Int. Journ. Thermophys. —2014.— –Vol 35, No.9-10, P.1957-1965.
12. **Аксенова, Н.А.** Анализ термодинамических свойств фуллерита C₆₀ [Текст] / Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржеменный // Физика низких температур.—1999.—Т.25, №8-9.—С.964-975.
13. **Gugenberger, F.** Glass transition in single-crystal C₆₀ studied by high-resolution dilatometry [Text] / F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Brawn, H. Wuhl, M. Haluska, and H. Kuzmany // Phys. Rev. Lett.—1992—Vol. 69.—P.3774-3777.
14. **David, W.I.F.** Structural Phase Transitions in the Fullerene C₆₀ [Text] / W.I.F.David, R.M.Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare and K. Prassides // Europhys. Lett.—1992.—Vol.18, No.3.—P.219-221.
15. **Сысун В. И.** Фуллерены. синтез, методы получения [Электронный ресурс] / В. И. Сысун // НОЦ по фундаментальным проблемам приложений физики низкотемпературной плазмы. Режим доступа: <http://plasma.karelia.ru/pub/events/fulleren.doc>.
16. **Kroto, H.W.** C₆₀: Buckminsterfullerene [Text] / H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm // Chem. Rev.— 1991.—Vol. 91.—P.121-123

L.N. Yakub

Odessa National Academy of Food Technologies, 112 Kanatnaya Str., Odessa, 65039, Ukraine

EQUATION OF STATE AND PROPERTIES OF FULLERITE C₆₀

Crystalline molecular C₆₀ (fullerite) in many respects is similar to solidified inert gases. This allows one to apply for the calculation of its thermodynamic properties theoretically based equation of state obtained previously for the molecular Lennard – Jones solid. Equation of state proposed by the author provides a simple analytical expression for the Helmholtz free energy and pressure and was used to calculate low temperature thermodynamic properties of fullerite. The results of the calculation of the thermodynamic properties: density, enthalpy, entropy, volume expansion coefficient and heat capacity of the solid polymeric nanocrystal C₆₀ in a wide range of pressures presented are in good agreement with the available experimental data and can be used in practical applications. The calculated values of the second virial coefficient of fullerene C₆₀ are also provided.

Keywords: Fullerene – Nanostructures – Equation of State – Thermodynamic functions – Enthalpy – Entropy – Thermal expansion – Compressibility – Heat capacity

REFERENCES

1. **Kats, E. A.** 2008. *Energiya: ekonomika, tekhnika, ekologiya*. No. 3, 42–49 (in Russian)
2. **Koehler M., Yamamoto, N. A. D., Macedo, A. G., Grodniski, D. Z., Roman, L. S., da Luz, M. G. E.** 2013. The current-voltage characteristics of polymer/C₆₀ diodes in the dark: A direct way to assess photovoltaic devices efficiency parameters. *Appl. Phys. Lett.*, Vol.103, iss.3, 033304. doi: 10.1063/1.4813759
3. Perspektivy nanotekhnologiy v kholodilnoy tekhnike. [electron. resourse] – Access mode: <http://www.promholod.kh.ua/articles/perspektivi-nanotekhnologii-v-holodilnoi-tehnike-77.html>.
4. **Nikulin, A. G., Zhelezny, V.P., Semenyuk, Yu.V., Gotsulsky, V.Ya.** 2014. *Vostochnoevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy*. Vol. 2, No. 5(68), 39–45 (in Russian)
5. **Osman, S.M., Khedr, B. M.** 2009. Comprehensive study of the thermodynamic properties of fullerene C₆₀ along the liquid-vapour coexistence. *Physics and Chemistry of Liquids*, Vol.47, No.5, 564–581. doi: 10.1080/00319100903096521
6. **Zubov, V.I. Sanchez, J.F., Tretiakova, N.P., Caparica, A.A., Zubov, I.V.** 1997. Isotherms, thermodynamic properties and stability of the FCC phase of the C₆₀ fullerite: A theoretical study. *Carbon*, Vol.35, No.6, 729–734 doi: 10.1016/s0008-6223(97)00026-2
7. **Girifalco, L.A.** 1992. Molecular Properties of C₆₀ in the Gas and Solid Phases. *J. Phys. Chem*, Vol. 96, 858–861. doi: 10.1021/j100181a061
8. **Yakub, L.N.** 1993. *Phizika nizkikh temperatur*, Vol. 19, No.6, 726–727. (in Russian)
9. **Magomedov, M.N.** 2006. *Teplofizika vysokikh temperature*, Vol. 44, No.4, 518–533. (in Russian)
10. **Yakub, L.N. Yakub, E.** 2012. Absolute Helmholtz free energy of highly anharmonic crystals: Theory vs Monte Carlo. *Journ. Chem. Phys.*, Vol.136, 144508. doi: 10.1063/1.3702437
11. **Yakub, L.N.** 2014. Theoretical Equation of State for Highly Anharmonic Solids. *Int. Journ. Thermophys*, Vol. 35, No.9-10, 1957–1965. doi: 10.1007/s10765-012-1381-z
12. **Aksyonova, N.A.** 1999. *Phizika nizkikh temperatur*, Vol. 25, No.8-9, 964–975 (in Russian)
13. **Gugenberger, F. Heid, R., Meingast, C., Adelman, P., Brawn, M., Wuhl, H., Haluska, M., Kuzmany, H.** 1992. Glass transition in single-crystal C₆₀ studied by high-resolution dilatometry. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 69, 3774–3777. doi: 10.1103/physrevlett.69.3774
14. **David, W.I.F., Ibberson, R.M., Dennis, T. J. S., Hare, J. P., Prassides, K.** 1992. Structural Phase Transitions in the Fullerene C₆₀. *Europhys. Lett.*, Vol. 18, No.3, 219–221. doi: 10.1209/0295-5075/18/3/006
15. **Sysun V. I.** [Electron. resourse] Access mode: <http://plasma.karelia.ru/pub/events/fulleren.doc>.
16. **Kroto, H.W., Allaf, A. W., Balm, S. P.** 1991. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Chem.Rev.*, Vol.91, 1213–1235 doi: 10.1021/cr00006a005

Отримана в редакції 14.10.2014, прийнята до друку 17.11.2014