

PACS numbers: 05.70.Ce, 61.48.De, 61.50.Nw, 64.30.Jk, 64.75.Bc, 81.05.ub, 82.70.Dd

Растворимость фуллерита C_{60} в органической матрице

З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко*, Д. В. Щур*, О. В. Мильто*,
Н. Ф. Джавадов**

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

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

***Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана,
ул. 622, дом 9,
Az1032 Баку, пос. Старые Ахмедлы, Азербайджан*

Разработана статистическая теория растворимости фуллерита в органических средах с учетом изменения структуры фуллереновых молекул с изменением температуры. Обоснована экстремальность температурной зависимости растворимости. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по температурной зависимости растворимости фуллерита в гексане, толуоле, ксилоле. Получено качественное соответствие.

Розроблено статистичну теорію розчинності фуллериту в органічних розчинниках з урахуванням зміни структури фуллеренових молекул зі зміною температури. Обґрунтовано екстремальність температурної залежності розчинності. Результати розрахунків зіставлені з експериментальними даними з температурної залежності розчинності фуллериту в гексані, толуолі, ксилолі. Одержано якісну відповідність.

The statistical theory of fullerite solubility in organic media is developed with consideration for the change of fullerene molecules structure with temperature. The extreme temperature dependence of solubility is proved. The calculation results are compared with experimental data on temperature dependence of fullerite solubility in hexane, toluene, and xylol. A qualitative agreement between theory and experiment is obtained.

Ключевые слова: фуллерен, фуллерит, растворимость, фазовые превращения, структура молекул.

(Получено 28 апреля 2009 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное исследование растворимости фуллерита C_{60} в органической матрице (гексан, толуол, ксилол) выявило экстремальный характер температурной зависимости растворимости (рис. 1) [1]. При комнатной температуре ($T \approx 280$ К) на кривых $c(T)$ наблюдался максимум. Авторы работы [2] пытались объяснить наблюдаемый эффект процессами кластеризации, а [3–8] процессами кристаллизации.

В работах [9–11] предположена другая причина экстремальности температурной зависимости растворимости фуллерита в органических средах. По мнению авторов, с изменением температуры изменяется структура связей в каркасе фуллереновых молекул, обуславливающая изменение электронной плотности на внешней поверхности оболочки фуллеренового каркаса. Это определяет изменение химической активности фуллереновых молекул и их способность взаимодействовать с различным количеством молекул растворителя.

Кроме того, еще до открытия фуллеренов в работе [12] выполнен расчет структуры фуллереновых молекул и предсказана возможность существования молекул C_{60} в виде трех основных резонансных структур с разной степенью устойчивости (рис. 2). Мы предлагаем обозначить их α , β и γ . Реализация различного типа модификаций фуллереновых молекул [11] вызывает формирование фуллерита с различными кристаллическими решетками: простой куби-

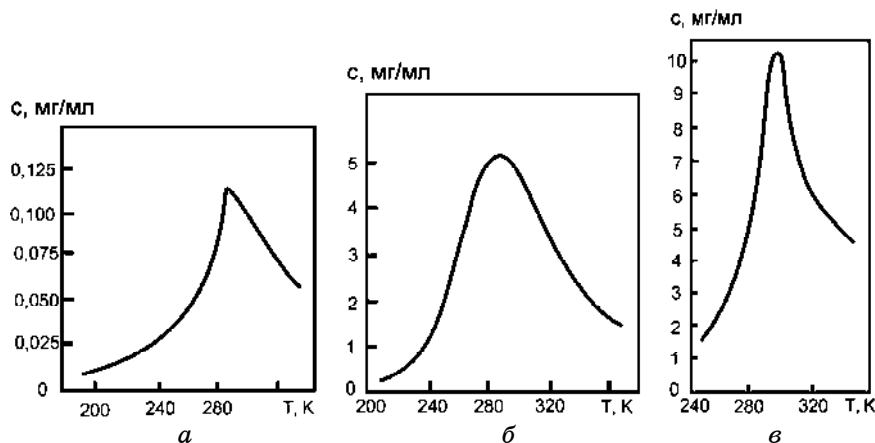


Рис. 1. Экспериментальные графики температурной зависимости растворимости фуллерита C_{60} в гексане (а), толуоле (б), ксилоле (в) [1].

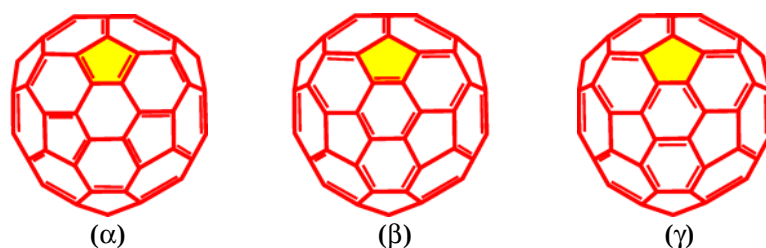


Рис. 2. Ковалентные резонансные структуры фуллерена C_{60} с различным количеством двойных связей в его пятиатомных молекулах: α — две двойные связи; β — одна двойная связь; γ — отсутствие двойных связей (одна из двенадцати пятиатомных молекул в каркасе фуллереновой молекулы отмечена затемнением; α , β , γ — модификации фуллереновых молекул).

ческой (ПК) — α -модификация, объемно-центрированной кубической (ОЦК) — β -модификация, гранецентрированной кубической (ГЦК) — γ -модификация [11, 13–19].

Как показано в [11] с повышением температуры двойные связи в каркасе фуллерена C_{60} в пятиатомных молекулах переходят из внутримолекулярных во внешнемолекулярные. При этом количество двойных связей в каркасе каждой структуры C_{60} сохраняется постоянным и равным 30. С увеличением числа внешнемолекулярных связей в молекуле фуллерена возрастает количество молекул растворителя, взаимодействующих с ней. При этом в насыщенном растворе C_{60} создается дефицит молекул растворителя, вызывающий пересыщенность раствора, приводящую к уменьшению растворимости. Таким образом, мы считаем, что процессы кластеризации [2] и кристаллизации [3–8] являются только следствием более сложных процессов, протекающих в самой фуллереновой молекуле при изменении температуры и давления в системе.

Поскольку степень устойчивости каждой модификации фуллереновых молекул определяется температурой [11], то при нормальных условиях стабильности каждой из них соответствует определенный температурный интервал. Если рассматривать температурную шкалу, то следует отметить, что при низких температурах ($T < 260$ К) существует α -модификация фуллерита. С повышением температуры при $T \approx 260$ К происходит фазовый переход, который реализуется через формирование промежуточной химически более активной β -модификации фуллереновой молекулы с образованием структуры фуллерита с ОЦК-решеткой, которая, однако, является метастабильной. При дальнейшем повышении температуры реализуется фазовый переход и появляется устойчивая при комнатной температуре γ -модификация фуллереновой молекулы. При этом формируется фаза фуллерита с ГЦК-решеткой, молекулы которой имеют большую электронную плотность на внешней стороне оболочки фуллереновой

молекулы и поэтому являются еще более химически активными в сравнении с молекулами в ОЦК-структуре.

Таким образом, с повышением температуры в фуллерите происходят фазовые превращения: ПК → ОЦК → ГЦК или ПК → ГЦК [11, 20–22].

Мы предлагаем называть фазы фуллерита по аналогии с названиями модификаций фуллереновых молекул, их образующих, — α , β и γ .

Исходя из вышесказанного, в настоящей работе проводится расчет растворимости фуллерита с целью выяснения особенностей температурной зависимости этого процесса. При этом учитывается реализация в разных температурных интервалах кристаллических структур фуллерита, сформированных фуллереновыми молекулами разной модификации.

Для решения поставленной задачи рассчитывалась свободная энергия системы. В расчете были приняты следующие положения: 1) реализация трех возможных фаз фуллерита с ПК-, ОЦК-, ГЦК-структурами, образованными фуллереновыми молекулами разной модификации (α , β , γ) и разной активности; 2) метод средних энергий [23, 24], в котором энергия взаимодействия молекул определяется межмолекулярным расстоянием и их химической природой; 3) модель сферически симметричных жестких шаров [25, 26], в которой взаимодействие учитывается не между атомами, а между молекулами, как самостоятельными структурными единицами; 4) отсутствие порядка в размещении всех молекул по узлам кристаллической решетки; 5) пренебрежение корреляцией в замещении позиций кристаллических решеток как фуллереновыми молекулами, так и молекулами растворителя; 6) учет только парного взаимодействия и только ближайших молекул; 7) произвольный состав фуллерита, а также его одно- или двухфазовость в разных температурных интервалах; 8) реализация в растворе в разных температурных интервалах ПК-, ОЦК- или ГЦК-решеток, в некоторых позициях которых располагаются молекулы P растворителя. Последнее положение реализуется на границе твердого кристалла фуллерита и жидкого растворителя.

При расчетах фазы были обозначены следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha \text{ фаза} & \text{ — фуллерит с ПК-решеткой и молекулами } \Phi_{\alpha}, \\ \beta \text{ фаза} & \text{ — фуллерит с ОЦК-решеткой и молекулами } \Phi_{\beta}, \\ \gamma \text{ фаза} & \text{ — фуллерит с ГЦК-решеткой и молекулами } \Phi_{\gamma}. \end{aligned} \quad (1)$$

Параметры рассматриваемых решеток зависят от температуры [19] и в разных литературных источниках они несколько отличаются [27–30]. Нами приняты следующие их значения:

$$\begin{aligned}
 a_\alpha &= 14,08 \text{ \AA} \text{ для ПК-структуры,} \\
 a_\beta &= 14,13 \text{ \AA} \text{ для ОЦК-структуры,} \\
 a_\gamma &= 14,17 \text{ \AA} \text{ для ГЦК-структуры.}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Ближайшие межмолекулярные расстояния для каждой структуры будут определяться следующими формулами

$$r_\alpha = a_\alpha = 14,08 \text{ \AA}, \quad r_\beta = a_\beta \sqrt{3} / 2 = 12,23 \text{ \AA}, \quad r_\gamma = a_\gamma \sqrt{2} / 2 = 10,02 \text{ \AA}. \tag{3}$$

Таким образом, межмолекулярные расстояния уменьшаются в следующей последовательности: ПК → ОЦК → ГЦК. Энергия взаимодействия за счет этого фактора должна увеличиваться по абсолютному значению. Однако она еще зависит от активности самих фуллереновых молекул, определяющей во многом характер взаимодействия.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД И ВЫЧИСЛЕНИЯ

Расчет свободной энергии фаз проводили, используя исходную формулу [23, 24]

$$F_i = E_i - kT \ln G_i - kTN_i \ln \lambda_i, \quad i = \alpha, \beta, \gamma, \tag{4}$$

где E_i — внутренняя конфигурационная энергия, определяемая суммой энергий парных взаимодействий ближайших молекул фуллерита и растворителя; G_i — термодинамическая вероятность распределения фуллереновых молекул и молекул растворителя, определяемая правилами комбинаторики; N_i — число фуллереновых молекул в кристалле; λ_i — их активность; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Конфигурационная энергия определялась выражением

$$E_i = -N_{\text{ФФ}}^{(i)} \nu_{\text{ФФ}}^{(i)} - N_{\text{РР}}^{(i)} \nu_{\text{РР}}^{(i)} - N_{\text{ФР}}^{(i)} \nu_{\text{ФР}}^{(i)}, \tag{5}$$

где $N_{\text{ФФ}}^{(i)}$, $N_{\text{РР}}^{(i)}$, $N_{\text{ФР}}^{(i)}$ — числа ближайших пар ФФ, РР, ФР в фазе, $\nu_{\text{ФФ}}^{(i)}$, $\nu_{\text{РР}}^{(i)}$, $\nu_{\text{ФР}}^{(i)}$ — энергии их взаимодействия, взятые с обратным знаком, $i = \alpha, \beta, \gamma$ — тип фазы.

Числа ближайших пар молекул в каждой фазе i равны:

$$N_{\text{ФФ}}^{(i)} = z_i N_i^2 / 2N, \quad N_{\text{РР}}^{(i)} = z_i N_p^2 / 2N, \quad N_{\text{ФР}}^{(i)} = z_i N_i N_p / N, \tag{6}$$

где

$$N = N_i + N_p \neq \text{const} \tag{7}$$

— число узлов кристаллической решетки, занятых молекулами Φ_i и P , N_i и N_p — число молекул Φ_i и P , z_i — координационное число, которое для рассматриваемых структур равно:

$$z_i = 6, 8, 12 \text{ соответственно для решеток ПК, ОЦК, ГЦК.} \quad (8)$$

Конфигурационная энергия E_i с учетом формул (5)–(7) будет равна

$$E_i = -\frac{1}{2} z_i \frac{1}{N_i + N_p} (N_i^2 \nu_{\Phi\Phi}^{(i)} + N_p^2 \nu_{PP}^{(i)} + 2N_i N_p \nu_{\Phi P}^{(i)}). \quad (9)$$

Термодинамическая вероятность определяется правилами комбинаторики формулой

$$G_i = \frac{N!}{N_i! N_p!}, \quad (10)$$

ее натуральный логарифм с учетом формулы Стирлинга $\ln X! = X(\ln X - 1)$, справедливой для больших чисел X , будет равен

$$\ln G_i = N \ln N - N_i \ln N_i - N_p \ln N_p. \quad (11)$$

Свободную энергию получим, подставляя в (4) выражения (9), (11):

$$F_i = -\frac{z_i}{2(N_i + N_p)} (N_i^2 \nu_{\Phi\Phi}^{(i)} + N_p^2 \nu_{PP}^{(i)} + 2N_i N_p \nu_{\Phi P}^{(i)}) - kT [(N_i + N_p) \ln(N_i + N_p) - N_i \ln N_i - N_p \ln N_p - kTN_i \ln \lambda_i]. \quad (12)$$

Равновесная концентрация фуллеренов в твердом растворе определяется минимизацией свободной энергии. Последнюю удобно проводить, используя метод неопределенного множителя Лагранжа. Для этого составляем функцию

$$\Psi_i = F_i + a\vartheta, \quad (13)$$

где a — множитель Лагранжа, а

$$\vartheta \equiv N_i + N_p - N \quad (14)$$

— условие связи (7).

Уравнения равновесия находили из условий

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial N_i} + a \frac{\partial \vartheta}{\partial N_i} = 0, \quad \frac{\partial \Psi_i}{\partial N_p} + a \frac{\partial \vartheta}{\partial N_p} = 0 \quad (i = \alpha, \beta, \gamma). \quad (15)$$

Подставляя в (15) свободную энергию (12) и условие связи (14),

находили соотношения:

$$\begin{aligned}
 & -z_i(c_i v_{\phi\phi}^{(i)} + c_p v_{\phi p}^{(i)}) + \\
 & + \frac{1}{2} z_i(c_i^2 v_{\phi\phi}^{(i)} + c_p^2 v_{pp}^{(i)} + 2c_i c_p v_{\phi p}^{(i)}) + kT \ln c_i - kT \ln \lambda_i + a = 0, \quad (16) \\
 & -z_i(c_p v_{pp}^{(i)} + c_p v_{\phi p}^{(i)}) + \frac{1}{2} z_i(c_i^2 v_{\phi\phi}^{(i)} + c_p^2 v_{pp}^{(i)} + 2c_i c_p v_{\phi p}^{(i)}) + kT \ln c_p + a = 0,
 \end{aligned}$$

где

$$c_i = N_i/N, \quad c_p = N_p/N \quad (17)$$

— концентрации фуллереновых молекул и молекул растворителя.

Вычитая из первого уравнения (16) второе, исключали множитель Лагранжа и получали соотношение:

$$z_i(v_{\phi\phi}^{(i)} - v_{pp}^{(i)} - c_i \omega_i) = kT \ln \frac{c_i}{\lambda_i(1 - c_i)}, \quad (18)$$

где

$$\omega_i = 2v_{\phi p}^{(i)} - v_{\phi\phi}^{(i)} - v_{pp}^{(i)} \quad (19)$$

— энергия смешения каждой фазы и учтено, что

$$c_i + c_p = 1. \quad (20)$$

Формула (18) может быть переписана в виде

$$c_i = \left[1 + \frac{1}{\lambda_i} \exp \frac{-z_i(v_{\phi\phi}^{(i)} - v_{pp}^{(i)} - c_i \omega_i)}{kT} \right]^{-1}. \quad (21)$$

Эта формула или формула (18) определяют температурную зависимость растворимости фуллерита в органической матрице $c_i = c_i(T)$. Вид этой зависимости определяется энергетическим параметром

$$V_i = z_i(v_{\phi p}^{(i)} - v_{pp}^{(i)} - c_i \omega_i), \quad (22)$$

т.е. характером межмолекулярных взаимодействий.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Исследование функции (21) на экстремум показало, что для каждой фазы зависимость $c_i = c_i(T)$ монотонная: с ростом температуры рас-

творимость фуллерита возрастает или убывает в зависимости от знака энергии V_i (22). В широком же интервале температур, когда имеют место фазовые переходы ПК \leftrightarrow ОЦК \leftrightarrow ГЦК и возможно изменение знака энергетического параметра V_i , зависимость $c_i = c_i(T)$ может быть экстремальной.

В качестве примера был рассмотрен простой частный случай, когда в выражении для энергетического параметра V_i (22) отсутствует слагаемое, зависящее от концентрации c_i . Этот случай имеет место при $c_i \ll c_p \approx 1$ либо при малой величине энергии смещения ω_i ($\omega_i \ll 1$). Тогда из формулы (18) получаем

$$c_i = \lambda_i \exp \frac{V_{io}}{kT} \quad (i = \alpha, \beta, \gamma), \quad (23)$$

где

$$V_{io} = z_i (v_{\phi p}^{(io)} - v_{pp}^{(io)}). \quad (24)$$

По формуле (23) был построен график температурной зависимости растворимости фуллерита $c_i = c_i(T)$. Для этого необходимо было оценить энергетические параметры

$$V_{io} = V_{\alpha 0}, V_{\beta 0}, V_{\gamma 0}. \quad (25)$$

Такая процедура проводилась с использованием экспериментальных данных рис. 1 с учетом реализации α , β , γ фаз при определенных температурах.

Согласно экспериментам было принято, что

$$\begin{aligned} \text{при } T = 240 \text{ К } (kT = 0,021 \text{ эВ}) & \text{ реализуется } \alpha\text{-фаза,} \\ \text{при } T = 270 \text{ К } (kT = 0,023 \text{ эВ}) & \text{ реализуется } \beta\text{-фаза,} \\ \text{при } T = 290 \text{ К } (kT = 0,025 \text{ эВ}) & \text{ реализуется } \gamma\text{-фаза.} \end{aligned} \quad (26)$$

Для этих температур по кривой рис. 1, б определялась концентрация $c_i = c_\alpha, c_\beta, c_\gamma$, далее по численным значениям температур (26) и найденным концентрациям c_i с помощью формулы (23) рассчитывались энергетические параметры (24), которые оказались равными следующим значениям:

$$V_{\alpha 0} = -0,0022 \text{ эВ}, V_{\beta 0} = 0,032 \text{ эВ}, V_{\gamma 0} = 0,01 \text{ эВ}. \quad (27)$$

Таким образом, в результате вычислений было установлено, что с ростом температуры, при реализации фазовых переходов $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$, энергия V_{io} меняет знак, т. е. изменяется характер межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, энергетический параметр $V_{\beta 0}$

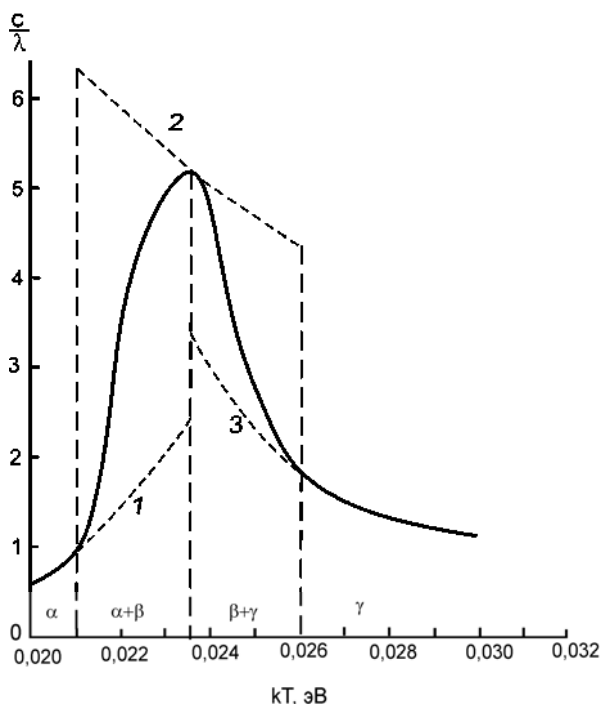


Рис. 3. Расчетный график температурной зависимости растворимости фуллерита в органической матрице (сплошная кривая). Фазы α , β , γ соответствуют формированию фуллерита в разных температурных интервалах с ПК, ОЦК, ГЦК решетками. Пунктирные кривые 1, 2, 3 определяют растворимость фуллерита α , β , γ фаз.

наибольший по абсолютному значению

$$|V_{\alpha 0}| < |V_{\beta 0}| > |V_{\gamma 0}|, \quad (28)$$

что подтверждает, что фуллерит β фазы должен иметь наибольшую растворимость c_{β} .

По формуле (23) с учетом энергетических параметров (27) получаем, что с повышением температуры растворимость α -фазы фуллерита увеличивается, а для фаз β и γ она уменьшается.

На рисунке 3 приведен расчетный график температурной зависимости растворимости фуллерита в органической среде. Пунктирными кривыми 1, 2, 3 показаны температурные зависимости растворимости фуллерита, находящегося в α , β , γ фазах.

В температурных интервалах формирования двух фаз $\alpha + \beta$ и $\beta + \gamma$ растворимость фуллерита определялась соответственно по формулам

$$c = X_{\alpha}c_{\alpha} + X_{\beta}c_{\beta} \text{ для смеси фаз } \alpha + \beta, \quad (29)$$

$$c = X_{\beta}c_{\beta} + X_{\gamma}c_{\gamma} \text{ для смеси фаз } \beta + \gamma, \quad (30)$$

где X_{α} , X_{β} , X_{γ} — количественное содержание каждой из фаз в областях двухфазовости, а концентрация c_{α} , c_{β} , c_{γ} определялись по формуле (23) с энергиями (27).

4. ВЫВОДЫ

Сравнение экспериментальных (рис. 1) и расчетного графика (рис. 3) показывает идентичность их характера: сходная экспериментальная температурная зависимость растворимости фуллерита в органической среде, наличие максимума на графике этой зависимости в области температур, которые соответствуют формированию β -модификации.

Таким образом, разработанная статистическая теория растворимости фуллерита в органической матрице с учетом образования в разных температурных интервалах фуллереновых молекул различных модификаций, т.е. разной химической активности и реализации в этих температурных интервалах соответственно фуллерита с ПК-, ОЦК- и ГЦК-решетками позволила объяснить и обосновать температурную зависимость растворимости фуллерита в органических растворителях, наблюдаемую экспериментально в таких матричных средах, как гексан, толуол, ксилол и др. Этот факт позволяет надеяться, что мнение авторов работ [9–11] о существовании трех стабильных изомеров молекул C_{60} , отличающихся активностью и температурой стабильности, определяемых процессами изменения межатомных связей с внутримолекулярных на внешнемоллекулярные, является реалистичным.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Ruoff, R. Malhotra, D. L. Huestis et al., *Letter to Nature*, **362**: 140 (1993).
2. В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, М. В. Окунь, *УФН*, **168**: 1195 (1998).
3. М. В. Коробов, А. Л. Миракьян, Н. В. Авраменко, Р. Руофф, *Докл. РАН*, **349**, № 3: 346 (1996).
4. M. V. Korobov, A. L. Mirakian, N. V. Avramenko et al., *J. Phys. Chem. B*, **102**: 3712 (1998).
5. M. V. Korobov, A. L. Mirakyan, N. V. Avramenko et al., *J. Phys. Chem. B*, **103**: 1339 (1999).
6. Y. Marcus, A. L. Smith, M. V. Korobov, A. L. Mirakyan et al., *J. Phys. Chem. B*, **105**: 2499 (2001).
7. M. V. Korobov, E. B. Stukalin, A. L. Mirakyan et al., *Carbon*, **41**: 2743 (2003).
8. N. A. Avramenko, M. V. Korobov, A. M. Parfenova et al., *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, **84**, No. 1: 259 (2006).
9. Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, Е. А. Лысенко, Т. Н. Головченко, А. Ю. Вла-

- сенко, *Труды 10-й Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (Крым, 2007)*, с. 716.
10. Д. В. Щур, З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко, *Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них* (Днепропетровск: Наука и образование: 2007).
 11. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. D. Zolotareno, and T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science for Peace and Security Series* (Springer: 2008), p. 85.
 12. Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн, *Докл. АН СССР*, **209**, № 3: 610 (1973).
 13. W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman et al., *Nature*, **353**: 147 (1991).
 14. В. Н. Соколов, И. В. Станкевич, *Усп. химии*, **62**, № 5: 455 (1993).
 15. Н. Ф. Гольдшлегер, А. П. Моравский, *Усп. химии*, **66**, № 4: 353 (1997).
 16. Ю. М. Шульга, Б. П. Тарасов, *Письма в ЖЭТФ*, **68**, № 3: 239 (1998).
 17. Ю. М. Шульга, Б. П. Тарасов, *Фуллерены и фуллереноподобные структуры* (Минск: БГУ: 2000), с. 14.
 18. V. K. Lebedev, K. V. Zhogova, V. D. Blank, and R. Kh. Bagramov, *Russian Chemical Bulletin*, **49**, No. 2: 280 (2000).
 19. В. И. Трефилов, Д. В. Щур, Б. П. Тарасов, Ю. М. Шульга, А. В. Черногоренко, В. К. Пишук, С. Ю. Загинайченко, *Фуллерены — основа материалов будущего* (Киев: АДЕФ: 2001).
 20. З. А. Матысина, Д. В. Щур, *Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2002).
 21. З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко, Д. В. Щур, *Порядки различного типа в кристаллах и фазовые превращения в углеродных материалах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2005).
 22. З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко, Д. В. Щур, *Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2006).
 23. А. А. Смирнов, *Молекулярно-кинетическая теория металлов* (Москва: Наука: 1966).
 24. З. А. Матысина, *Молекулярно-кинетическая теория упорядочивающихся твердых растворов* (Днепропетровск: ДГУ: 1979).
 25. L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, **96**: 858 (1992).
 26. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *Усп. физ. наук*, **165**, № 9: 977 (1995).
 27. S. Behler, H. P. Lang, S. H. Pan et al., *Zeitschrift für Physik B*, **91**: 1 (1993).
 28. И. О. Башкин, В. И. Ращупкин, Н. П. Кобелев, А. П. Моравский, Я. М. Соيفер, Е. Г. Понятовский, *Письма в ЖЭТФ*, **59**, № 4: 258 (1994).
 29. P. Wochner, X. Xiong, P. C. Chow, and S. C. Moss, *Phys. Rev. B*, **55**, No. 9: 5678 (1997).
 30. Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, V. M. Martynenko et al., *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (2007), p. 41.