

Фазовые переходы при высоком давлении в молекулярном донорно-акцепторном комплексе фуллерена $\{Hg(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$

© К.П. Мелетов

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: mele@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2014 г.)

Измерены спектры комбинационного рассеяния света в кристаллах молекулярного донорно-акцепторного комплекса фуллерена $\{Hg(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ (фуллерен с диэтилдитиокарбаматом ртути) при давлении до 8.4 ГПа и комнатной температуре. Обнаружен фазовый переход в диапазоне давлений 1.2–2.0 ГПа, сопровождающийся расщеплением вырожденных внутримолекулярных фононных мод $H_g(1)–H_g(4)$ и $H_g(7)–H_g(8)$, а также смягчением $A_g(2)$ -моды фуллерена C_{60} . При дальнейшем увеличении давления до максимального происходит плавное изменение интенсивности полос, а при уменьшении давления наблюдается обратный переход в исходное состояние при 1.2 ГПа. Расщепление вырожденных мод $H_g(1)–H_g(8)$ и смягчение моды $A_g(2)$ напоминает их поведение при образовании димеров в кристаллах фуллерита и свидетельствует о возможном образовании димеров в двумерных слоях фуллерена при всестороннем сжатии комплекса $\{Hg(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-02-00886) и программы президиума РАН „Вещество при высоких плотностях энергии“, секция „Вещество в условиях высокого статического сжатия“.

1. Введение

В последние годы достигнуты заметные успехи в синтезе донорно-акцепторных комплексов фуллерена и изучении их кристаллической структуры, электрических, магнитных и оптических свойств [1–5]. Комплексы являются молекулярными кристаллами с вандер-ваальсовским межмолекулярным взаимодействием и имеют слоистую структуру, в которой слои фуллерена чередуются со слоями молекулярного донора. Для синтеза комплексов фуллерена используются различные типы молекулярных доноров, такие как ароматические углеводороды, тетратиофульвалены, амины, металлопорфины, металлоцены и др. [6]. Свойства комплексов при нормальных условиях изучаются давно, однако интерес вызывают исследования при высоком давлении, так как энергетический спектр и свойства молекулярных кристаллов очень чувствительны к изменению межмолекулярных расстояний. В случае комплексов фуллерена изменение свойств может быть связано с инициированным высоким давлением переносом заряда от донора к акцептору в нейтральных или близких к ионным молекулярных комплексах. С увеличением давления сближаются высший заполненный электронный уровень (НОМО) молекулярного донора и низший незаполненный электронный уровень (ЛУМО) фуллерена, а перекрывание соответствующих электронных облаков возрастает. Это может привести к полному переносу заряда от молекулярного донора к акцептору-фуллерену, особенно в случае частичного переноса заряда в исходном состоянии, когда комплексы близки к ионным. С другой стороны,

уменьшение расстояний между молекулами фуллерена при высоком давлении способствует образованию ковалентных связей между ними, поскольку укороченные расстояния между молекулами фуллерена в комплексах имеются уже при нормальном давлении.

Исследования донорно-акцепторных комплексов фуллерена методом комбинационного рассеяния света (Raman scattering, RS) при высоком давлении действительно свидетельствуют о скачкообразных изменениях спектров, связанных с фазовыми переходами при достижении определенного давления. Измерения спектров RS молекулярного комплекса $C_{60} \cdot \{Fe(C_5H_5)_2\}_2$, ($Fe(C_5H_5)_2$ — ферроцен) при высоком давлении показали, что вблизи 5 ГПа происходит фазовый переход, который интерпретируется авторами как переход с переносом заряда и образованием полимерных связей между молекулами в слоях фуллерена [3]. В недавних исследованиях нейтральных донорно-акцепторных комплексов фуллерена $Pt(dbdtc)_2 \cdot C_{60}$ ($C_{30}H_{28}PtN_2S_4$, дибензилдитиокарбамат платины) и $\{Cd(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ ($C_{20}H_{40}Cd_2N_4S_8$, диэтилдитиокарбамат кадмия) при высоком давлении были обнаружены резкие изменения спектров RS вблизи 1 и 2.5 ГПа соответственно. Эти изменения связаны, вероятнее всего, с образованием ковалентных связей между молекулами в слоях фуллерена [4,5]. В более ранних исследованиях донорно-акцепторных комплексов $\{C_{10}H_{12}Se_4(CS_2)_2\} \cdot C_{60}$ ($C_{10}H_{12}Se_4$, тетраметилтетраселенафульвален) методом RS при высоком давлении был обнаружен необратимый фазовый переход при 5 ГПа, сопровождающийся расщеплением и смягчением внут-

римолекулярных фононных мод фуллерена [7]. Кроме того, были обнаружены обратимые изменения спектров RS молекулярных донорно-акцепторных комплексов $\{\text{Ni}(\text{nPr}_2\text{dtc})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$ и $\{\text{Cu}(\text{nPr}_2\text{dtc})_2\} \cdot (\text{C}_{60})_2$ в диапазоне давлений 0.5–2.5 GPa, которые могут быть связаны как с переносом заряда, так и с образованием димеров в слоях фуллерена [8]. Рентгенодифракционные исследования ионных комплексов фуллерена C_{60} при низкой температуре показали, что при понижении температуры (что эквивалентно небольшому сжатию) образуются димеры фуллерена $(\text{C}_{120})^{2-}$, в которых отрицательно заряженные молекулы фуллерена соединены между собой одинарной или двойной C–C-связью [9,10].

Склонность к образованию межмолекулярных ковалентных связей в кристаллах C_{60} обусловлена наличием 30 ненасыщенных двойных C=C-связей в молекуле фуллерена. При облучении фуллерена интенсивным видимым светом образуются фотополимеры C_{60} [11]; упорядоченные полимерные структуры образуются при интеркалировании кристаллов фуллерита щелочными металлами [12,13] и при термобарической обработке фуллерита при различных значениях давления и температуры [14,15]. Ковалентные связи между соседними молекулами фуллерена возникают при разрыве двойных C=C-связей с последующим образованием одиночных C–C-связей между парами атомов углерода соседних молекул (так называемая $[2+2]$ циклоаддитивная реакция). В результате этой реакции в молекуле фуллерена появляются два атома углерода с sp^3 -гибридизацией электронных орбиталей (в изолированной молекуле фуллерена все атомы углерода имеют sp^2 -гибридизацию). Это приводит к понижению симметрии молекулы и расщеплению вырожденных внутримолекулярных фононных мод, а уменьшение жесткости молекулы из-за разрыва двойных связей приводит к смягчению полностью симметричной $A_g(2)$ -моды [11,16]. Эта мода отвечает синфазным тангенциальным колебаниям атомов углерода, при которых происходит одновременное сжатие углеродного пятиугольника и растяжение углеродного шестиугольника в углеродном каркасе молекулы. Частота $A_g(2)$ -моды последовательно уменьшается с увеличением числа sp^3 -гибридизованных электронных орбиталей атомов углерода в молекуле C_{60} [14,15,17,18].

В настоящей работе изучено поведение молекулярного донорно-акцепторного комплекса $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ при давлении до 8.4 GPa. Измерены спектры RS комплекса и обнаружено, что при давлении 2 GPa происходит расщепление вырожденных внутримолекулярных фононных мод $H_g(1)-H_g(4)$ и $H_g(7)-H_g(8)$, смягчение $A_g(2)$ -моды и изменение наклона барической зависимости. При увеличении давления расщепление полос и их интенсивность постепенно возрастают, а новая фаза стабильна вплоть до максимального давления 8.4 GPa. При обратном ходе давления она переходит в исходную фазу при ~ 1.2 GPa. Изменения в спектре RS комплекса связываются с образованием димеров C_{120} в слоях фуллерена.

2. Эксперимент

Молекулярный комплекс $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ (химическая формула соединения $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Hg}_2\text{N}_4\text{S}_8 \cdot \text{C}_{60}$) синтезировался при медленном испарении раствора, содержащего фуллерен и диэтилдитиокарбамат ртути, по методу, описанному ранее в [1]. Структурный анализ образцов $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ показал, что кристаллы комплекса имеют моноклинную структуру (пространственная группа $P2_1/c$), а параметры элементарной ячейки составляют $a = 16.1521(5)$ Å, $b = 16.9573(4)$ Å, $c = 10.5560(3)$ Å, $\beta = 99.733(1)^\circ$, $V = 2849.63$ Å³ [19]. Соединение обладает слоистой структурой, в которой слои плотноупакованных молекул фуллерена C_{60} с гексагональной координацией чередуются со слоями диэтилдитиокарбамата ртути. Молекула фуллерена имеет шесть соседей внутри слоя, при этом наименьшие расстояния между центрами ближайших молекул составляют 9.9872 Å (четыре соседа) и 10.556 Å (два соседа). При нормальных условиях молекулы фуллерена в комплексе изолированы друг от друга, а ковалентные C–C-связи между ними никогда не образуются. В то же время наименьшие расстояния между молекулами меньше ван-дер-ваальсовского диаметра C_{60} , и в комплексе имеются многочисленные ван-дер-ваальсовские контакты C...C с характерной длиной 3.29–3.39 Å.

Спектры RS измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus. Измерения проводились на хорошо ограненных кристаллах, имеющих форму пластин с размерами в плоскости ~ 50 μm и толщиной ~ 20 μm. Для возбуждения RS использовался непрерывный твердотельный одномодовый лазер с длиной волны излучения 532 nm и диодной накачкой. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50× в пятно диаметром ~ 5 μm. Линия излучения лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью оптического супер-нотч фильтра с оптической плотностью OD = 6 и шириной полосы ~ 160 cm⁻¹, а интенсивность возбуждения непосредственно перед камерой высокого давления составляла ~ 0.7 mW. Измерения при высоком давлении проводились с помощью камеры с алмазными наковальнями типа Mao–Белла. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь метилового и этилового спиртов в пропорции 4 : 1, а калибровка давления производилась по спектральному положению R_1 -линии люминесценции микрористаллов рубина [20].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, а показаны спектры RS комплекса $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ в диапазоне энергий 200–1600 cm⁻¹ при комнатной температуре и нормальном давлении. На вставке к рис. 1, а показаны слоистая структура и рас-

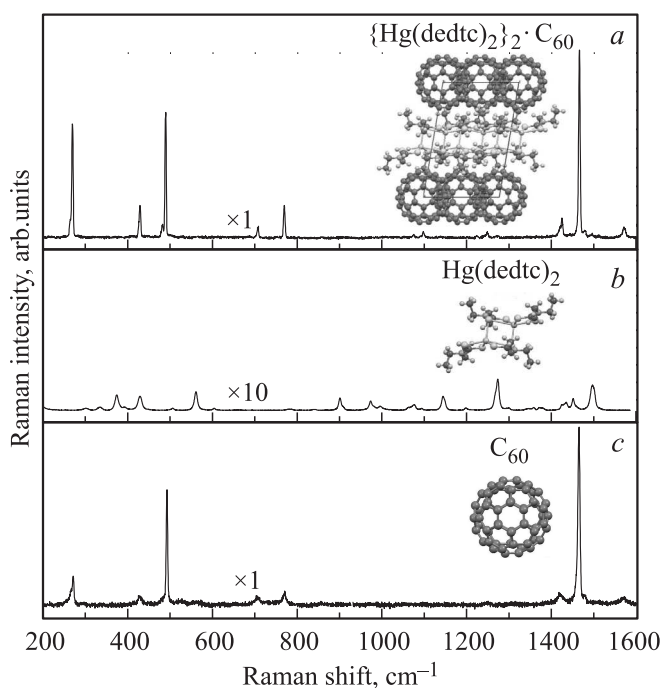


Рис. 1. *a)* Спектры RS комплекса $\{Hg(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ в диапазоне энергий $200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ при нормальных условиях, на вставке — расположение молекул фуллерена и диэтилдитиокарбамата ртути в комплексе. *b)* Спектры RS диэтилдитиокарбамата ртути, на вставке — структура молекулы донора диэтилдитиокарбамата ртути. *c)* Спектры RS фуллерена C_{60} , на вставке — каркас молекулы C_{60} .

положение молекул фуллерена и диэтилдитиокарбамата ртути в кристаллической ячейке комплекса. На рис. 1, *b* и *c* показаны спектры RS диэтилдитиокарбамата ртути и фуллерена C_{60} соответственно, а на вставках этих рисунков изображены молекулы донора и акцептора. Спектр RS диэтилдитиокарбамата ртути значительно богаче спектра фуллерена C_{60} , однако интенсивность последнего больше примерно на два порядка. По этой причине фононные моды диэтилдитиокарбамата ртути не представлены в спектре RS комплекса, в котором доминируют внутримолекулярные фононные моды C_{60} . В целом спектр RS комплекса $\{Hg(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ очень похож на спектр кристалла фуллерита, хотя имеются и небольшие различия в положении полос и распределении интенсивности между ними.

Спектры RS $\{Hg(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ в диапазоне энергий $230\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре и давлении до 8.4 GPa показаны на рис. 2. На рис. 2, *a* показаны спектры при увеличении давления, а на рис. 2, *b* — при уменьшении давления. В спектрах не представлен диапазон энергий вблизи очень интенсивной T_{2g} -моды алмаза, частота которой составляет 1332 cm^{-1} при нормальном давлении [21]. Кроме того, из спектров вычтен диффузный фон, обусловленный рассеянием на алмазных наковальнях и среде, передающей давление. С ростом давления большинство фононных мод ком-

плекса сдвигается в сторону высоких энергий, исключение составляют $H_g(3)$ -мода и ее расщепленные компоненты, которые сдвигаются в сторону низких энергий. Изменение спектров RS и поведение фононных мод при высоком давлении плавные до $\sim 2\text{ GPa}$. Выше этого давления происходят существенные изменения структуры спектра, суть которых заключается в том, что расщепляются вырожденные фононные моды $H_g(2)\text{--}H_g(4)$ и $H_g(7)\text{--}H_g(8)$, появляется новая мода с частотой $\sim 564\text{ cm}^{-1}$, а величина расщепления и интенсивность новых полос постепенно возрастают с увеличением давления. При дальнейшем увеличении давления до максимального значения 8.4 GPa происходит плавное увеличение интенсивности мод $A_g(1)$, $H_g(3)$ и $H_g(7)$, однако структура спектра в целом не изменяется.

Расщепление вырожденных внутримолекулярных фононных мод C_{60} происходит при понижении симметрии молекул, связанном, в частности, с образованием ковалентных связей между ними при фотополимеризации пленок C_{60} или полимеризации кристаллов фуллерита методом термобарической обработки. Это приводит также к смягчению полносимметричной $A_g(2)$ -моды, величина которого растет с увеличением числа ковалентных связей и связанных с ними sp^3 -гибридизованных электронных орбиталей атомов углерода [11,14,18]. В нашем случае расщепление вырожденных фононных мод при всестороннем сжатии комплексов фуллерена также может быть обусловлено образованием ковалентных связей между молекулами C_{60} в слоях фуллерена.

При уменьшении давления спектры RS комплекса $\{Hg(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ практически не изменяются вплоть до давления $\sim 1.2\text{ GPa}$, ниже которого исчезает расщепление вырожденных мод и наблюдается обратный переход к исходному спектру RS (рис. 2, *b*). Конечный спектр RS комплекса при полном сбросе давления совпадает с исходным: таким образом, наблюдаемые изменения обратимы по давлению, хотя и имеет место небольшой гистерезис в диапазоне $1.2\text{--}2.0\text{ GPa}$.

Барическая зависимость фононных мод $A_g(1)$ и $H_g(1)\text{--}H_g(4)$ комплекса $\{Hg(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ приведена на рис. 3, а на рис. 4 представлена аналогичная зависимость для мод $A_g(2)$ и $H_g(7)\text{--}H_g(8)$. Светлые и темные символы отвечают прямому и обратному ходу давления соответственно. Барическая зависимость всех фононных мод является линейной и растущей функцией давления, за исключением моды $H_g(3)$ и ее расщепленной компоненты, частота которых убывает с ростом давления. Коэффициенты барического сдвига dE/dP изменяются от $-0.8\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ для расщепленной компоненты $H_g(3)$ -моды до $8.8\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ для $H_g(7)$ -моды. Заштрихованная область на рис. 3 и 4 выделяет диапазон давлений $1.2\text{--}2.0\text{ GPa}$, в котором резко изменяется барическая зависимость фононных частот: расщепляются фононные моды и в спектрах RS возникают новые полосы, а также происходит смягчение мод. Сплошные прямые линии на рис. 4 обозначают ход барической зависимости,

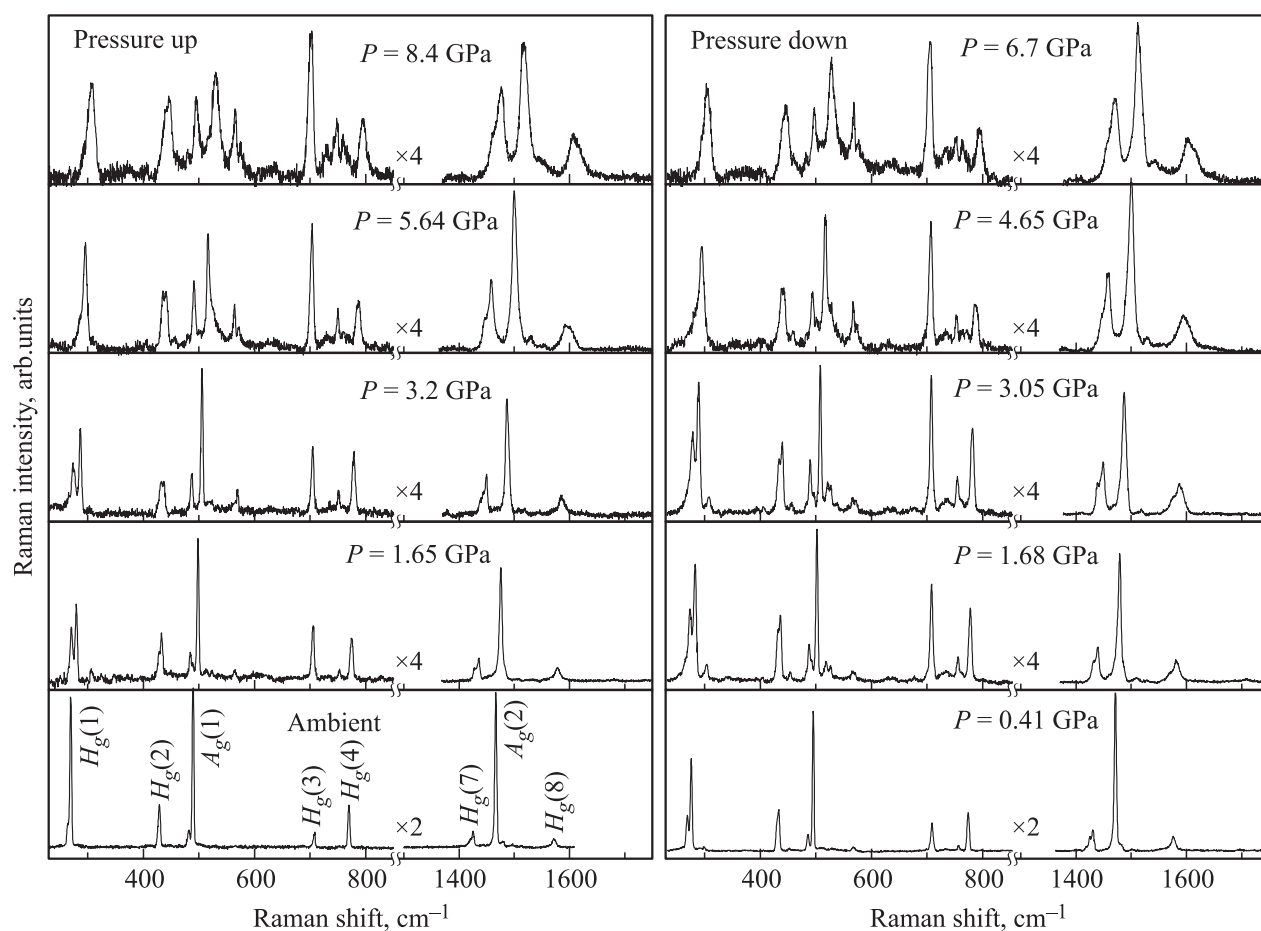


Рис. 2. Спектры RS комплекса $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ в диапазоне энергий $230\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ и при давлении до 8.4 GPa. *a* — увеличение давления, *b* — уменьшение давления.

усредненной по экспериментальным данным для прямого и обратного цикла изменения давления, а пунктирные линии являются их продолжением. Как видно из рис. 4, растущие с давлением частоты фоновых мод $A_g(2)$, $H_g(7)$ и $H_g(8)$ практически не меняются в диапазоне давлений 1.2–2.0 GPa и вновь растут при давлении выше 2 GPa, т.е. в этом диапазоне давлений имеет место смягчение мод. Оно связано с образованием межмолекулярных связей и уменьшением жесткости каркаса молекулы при разрыве двойных $\text{C}=\text{C}$ -связей. Следует отметить, что смягчение $A_g(2)$ -моды имеет место также и в отрицательно заряженных молекулах фуллерена $(\text{C}_{60})^{-n}$. В ионных донорно-акцепторных комплексах фуллерена и в интеркалированном фуллерите уменьшение частоты составляет $\sim 6\text{ cm}^{-1}/\text{electron}$, однако при этом не наблюдается расщепления вырожденных фоновых мод [2,3,12].

Таким образом, в диапазоне давлений 1.2–2.0 GPa происходит фазовый переход: в спектре RS появляются новые полосы, изменяется наклон барической зависимости и наблюдается смягчение мод $A_g(2)$, $H_g(7)$ и $H_g(8)$. В отличие от других комплексов фуллерена с аналогичными донорами в комплексе $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ не

наблюдается расщепление невырожденной $A_g(2)$ -моды, а имеет место только ее смягчение. Действительно, в молекулярном комплексе $\text{Pt}(\text{dbdtc})_2 \cdot \text{C}_{60}$ при давлении $\sim 1\text{ GPa}$ $A_g(2)$ -мода расщепляется на четыре компоненты [4], а в комплексе $\{\text{Cd}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ она расщепляется на три компоненты [5]. Расщепление невырожденной $A_g(2)$ -моды в комплексах $\{\text{Cd}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ и $\text{Pt}(\text{dbdtc})_2 \cdot \text{C}_{60}$ при всестороннем сжатии связывается с одновременным образованием различных типов олигомеров фуллерена с различающимся числом ковалентных связей на молекулу C_{60} [4,5]. Поскольку величина смягчения $A_g(2)$ -моды в этих олигомерах различается, в спектре RS одновременно представлено несколько полос, отвечающих этой моде.

Важно отметить, что линейная аппроксимация барической зависимости $A_g(2)$ -моды комплекса $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ после фазового перехода, продолженная в область до фазового перехода, предполагает частоту этой моды равной 1463.1 cm^{-1} при нормальном давлении. Это совпадает с частотой $A_g(2)$ -моды димера фуллерена C_{120} , которая на 4.3 cm^{-1} меньше частоты $A_g(2)$ -моды молекулы C_{60} [22]. Сами спектры RS комплекса $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ после фазового

перехода тоже очень похожи на спектры RS димера C_{120} [22]. Кроме того, коэффициенты барического сдвига dE/dP для $A_g(2)$ - и $H_g(7)$ -мод уменьшаются после фазового перехода от значений 7.9 и $8.8\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ до 6.4 и $5.9\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ соответственно. Мы считаем, что уменьшение коэффициентов барического сдвига полос в комплексе $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot C_{60}$ тоже связано с образованием ковалентных связей между молекулами фуллерена в слоях. Как известно, коэффициенты барического сдвига внутримолекулярных мод C_{60} в полимерах фуллерена уменьшаются. Это связано с меньшей сжимаемостью полимеров из-за ковалентных связей между молекулами C_{60} , что неоднократно наблюдалось в линейных и планарных полимерах фуллерена [18,23–25].

Полученные данные позволяют утверждать, что после фазового перехода в слоях фуллерена комплекса $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot C_{60}$ образуются димеры C_{120} . Следует отметить, однако, что в отличие от димеров в кристаллах фуллерита, устойчивых при комнатной температуре, в случае комплексов $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot C_{60}$ димеры неустойчивы при нормальных условиях и распадаются

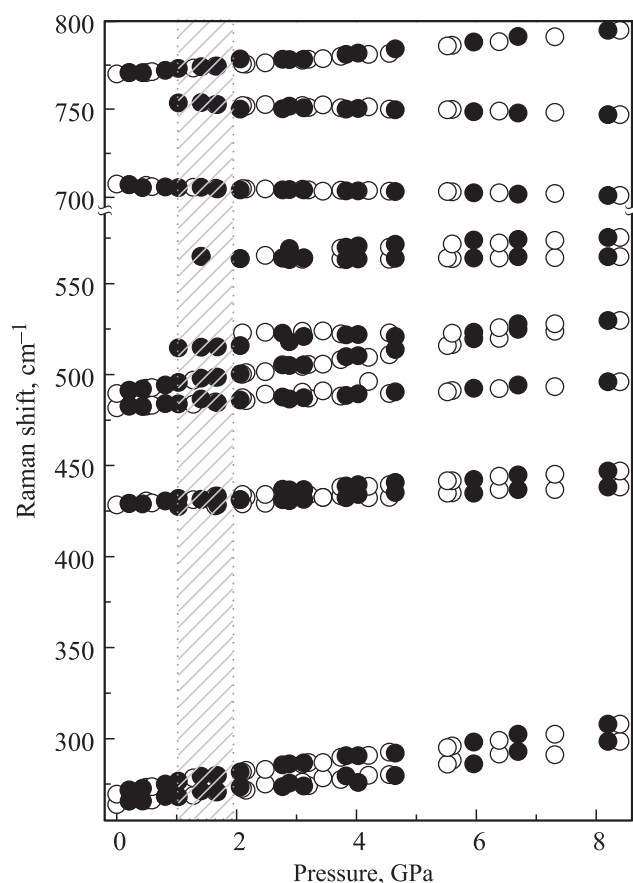


Рис. 3. Барическая зависимость фоновых частот комплекса $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot C_{60}$ при давлении до 8.4 ГПа в диапазоне энергий $255\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Светлые и темные символы отвечают увеличению и уменьшению давления соответственно. Заштрихована область давлений, в которой происходит фазовый переход.

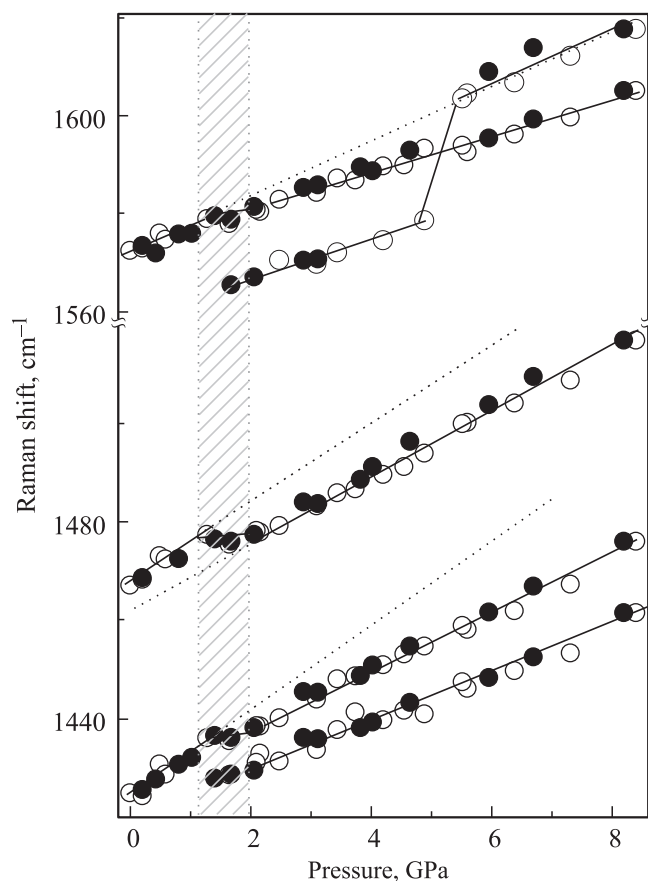


Рис. 4. Барическая зависимость фоновых частот комплекса $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot C_{60}$ при давлении до 8.4 ГПа в диапазоне энергий $1410\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$. Светлые и темные символы отвечают увеличению и уменьшению давления соответственно. Заштрихована область давлений, в которой происходит фазовый переход. Сплошные линии обозначают ход барической зависимости, усредненной по данным прямого и обратного цикла изменения давления, пунктирные линии являются их продолжением.

при сбросе давления. Как известно, у кристаллических полимеров и димеров C_{60} свободная энергия ниже, чем у кристалла фуллерита, однако эти состояния разделены высоким энергетическим барьером и достаточно устойчивы при комнатной температуре [26,27]. Например, у ромбоэдрического полимера C_{60} , свободная энергия которого на 0.13 eV меньше, чем у кристалла фуллерита, величина барьера составляет 1.76 eV (в расчете на одну молекулу). Поэтому для получения полимера необходима термобарическая обработка, а для его разрушения до мономера требуется существенный нагрев [28]. В случае комплексов фуллерена процесс образования димеров/олигомеров в слоях фуллерена при высоком давлении, так же как и их разрушение при нормальных условиях, связан, возможно, с влиянием молекулярных слоев донора, которые могут стабилизировать исходную структуру комплекса при нормальных условиях.

4. Заключение

Спектры RS молекулярного донорно-акцепторного комплекса $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ при высоком давлении свидетельствуют об обратимом фазовом переходе в диапазоне давлений 1.2–2.0 ГПа. Фаза высокого давления устойчива при увеличении давления до ~ 8.4 ГПа, а при уменьшении давления до ~ 1.2 ГПа переходит в исходную фазу. Смягчение $A_g(2)$ -моды на 4.3 cm^{-1} и уменьшение коэффициентов dE/dP для $A_g(2)$ - и $H_g(7)$ -мод в фазе высокого давления указывают на образование ковалентных связей между молекулами C_{60} в слоях фуллерена. Принимая во внимание характер изменения спектров RS в фазе высокого давления и их близость к спектрам димеров фуллерена C_{120} , мы полагаем, что наблюдаемый фазовый переход в комплексе $\{\text{Hg}(\text{dedtc})_2\}_2 \cdot \text{C}_{60}$ обусловлен образованием димеров в слоях фуллерена.

Автор выражает благодарность Д.В. Конареву за предоставление образцов молекулярных донорно-акцепторных комплексов фуллерена.

Список литературы

- [1] D.V. Konarev, S.S. Khasanov, D.V. Lopatin, V.V. Rodaev, R.N. Lyubovskaya. Russ. Chem. Bull. **56**, 2145 (2007).
- [2] D.V. Konarev, S.S. Khasanov, A. Otsuka, M. Maesato, S. Gunzi, R.N. Lyubovskaya. Angew. Chem. **49**, 4829 (2010).
- [3] W. Cui, M. Yao, D. Liu, Q. Li, R. Liu, B. Zou, T. Cui, B. Liu. J. Phys. Chem. B **116**, 2643 (2012).
- [4] K.P. Meletov, D.V. Konarev. Chem. Phys. Lett. **553**, 21 (2012).
- [5] K.P. Meletov. High Press. Res. **133**, 114 (2013).
- [6] D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, N.V. Drichko, E.I. Yudanova, Yu.M. Shul'ga, A.L. Litvinov, V.N. Semkin, B.P. Tarasov. J. Mater. Chem. **10**, 803 (2000).
- [7] K.P. Meletov, V.K. Dolganov, N.G. Spitsina, E.B. Yagubskii, J. Arvanitidis, K. Papagelis, S. Ves, G. Kourouklis. Chem. Phys. Lett. **281**, 360 (1997).
- [8] K.P. Meletov, D.V. Konarev. Fulleren. Nanotubes Carbon Nanostruct. **20**, 336 (2012).
- [9] D.V. Konarev, S.S. Khasanov, G. Saito, A. Otsuka, R.N. Lyubovskaya. J. Am. Chem. Soc. **125**, 10 074 (2003).
- [10] D.V. Konarev, S.S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, R.N. Lyubovskaya. J. Am. Chem. Soc. **128**, 9292 (2006).
- [11] F.M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster. Science **259**, 955 (1993).
- [12] J. Winter, H. Kuzmany. Solid State Commun. **84**, 935 (1992).
- [13] P.W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro. Nature **370**, 636 (1994).
- [14] Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Carter, A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Krajewski, G.A. Thomas, T. Yagi. Science **264**, 1570 (1994).
- [15] M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethoux, M. Perroux. Phys. Rev. Lett. **74**, 278 (1995).
- [16] G.A. Kourouklis, S. Ves, K.P. Meletov. Physica B **265**, 214 (1999).
- [17] K.P. Meletov, G.A. Kourouklis, J. Arvanitidis, K. Prassides, Y. Iwasa. Phys. Rev. B **68**, 094 103 (2003).
- [18] K.P. Meletov, G.A. Kourouklis. ЖЭТФ **142**, 797 (2012).
- [19] D.V. Konarev, S.S. Khasanov, A.Yu. Kovalevsky, D.V. Lopatin, V.V. Rodaev, G. Saito, B. Nafradi, L. Lorro, R.N. Lyubovskaya. Cryst. Growth Design **8**, 1161 (2008).
- [20] A. Jayaraman. Rev. Sci. Instrum. **57**, 1013 (1986).
- [21] S.A. Solin, A.K. Ramdas. Phys. Rev. B **1**, 1687 (1970).
- [22] S. Lebedkin, A. Gromov, S. Giesa, R. Gleiter, B. Renker, H. Rietschel, W. Kratchmer. Chem. Phys. Lett. **285**, 210 (1998).
- [23] K.P. Meletov, V.A. Davydov, A.V. Rakhmanina, V. Agafonov, G.A. Kourouklis. Chem. Phys. Lett. **416**, 220 (2005).
- [24] K.P. Meletov, J. Arvanitidis, G.A. Kourouklis, Y. Iwasa, K. Prassides. Chem. Phys. Lett. **357**, 307 (2002).
- [25] K.P. Meletov, J. Arvanitidis, I. Tsilika, S. Assimopoulos, G.A. Kourouklis, S. Ves, A. Soldatov, K. Prassides. Phys. Rev. B **63**, 054 106 (2001).
- [26] Y. Iwasa, K. Tanoue, T. Mitani, T. Yagi. Phys. Rev. B **58**, 16 374 (1998).
- [27] M.V. Korobov, A.G. Bogachev, A.A. Popov, V.M. Senyavin, E.B. Stukalin, A.V. Dzyabchenko, V.A. Davydov, L.S. Kasheva-rova, A.V. Rakhmanin, V. Agafonov. Carbon **43**, 954 (2005).
- [28] K.P. Meletov, J. Arvanitidis, D. Christofilos, G.A. Kourouklis, Y. Iwasa, S. Yamanaka. Carbon **48**, 2974 (2010).