

# PRESSURE EFFECT ON MOLECULAR COMPLEXES

## TMTSF·C<sub>60</sub>·2(CS<sub>2</sub>) И ET<sub>2</sub>·C<sub>60</sub>

Spitsina N.G.,\* Lobach A.A., Kondratieva I.V.<sup>(1)</sup>, Bashkin I.O.<sup>(1)</sup>

Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, 142432, Russia

<sup>(1)</sup> Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, 142432, Russia

A large number of the double bonds allow the fullerene molecules to form the polymeric compounds. The intense light irradiation even at atmospheric pressure leads to C<sub>60</sub> dimerization. The high pressure applied results in formation of several C<sub>60</sub> polymeric phases. It has been shown that the C<sub>60</sub> dimer is a product of the [2+2] cycloaddition by the 6/6 bonds. Binding between the C<sub>60</sub> molecules considerably modifies the optic spectra. At pressures to 8.5 GPa and moderate temperatures of 100 to 300° C, linear chains of the bound C<sub>60</sub> molecules form the orthorhombic phase. Above 400°C, a tetragonal phase is formed at pressures to 4.0–4.5 GPa where the bound C<sub>60</sub> molecules form rectangular nets. At higher pressures and temperatures above 400°C, the C<sub>60</sub> molecules are bound in the hexagonal nets to form the rhombohedral phase.

An abundant variety of the fullerene derivatives is composed by the molecular complexes, that is, by the van-der-Waals-type crystals whose lattice consists of both the C<sub>60</sub> molecules and other organic non-polar molecules. Fig. 1 represents the structure of molecular complex TMTSF·C<sub>60</sub>·2(CS<sub>2</sub>) (here TMTSF is tetramethyltetraselenafulvalene, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Se<sub>4</sub>) projected on the (001) crystal plane.

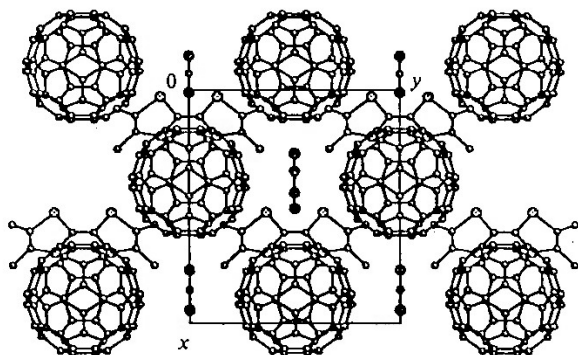


Fig. 1. Projection of the crystal structure of the TMTSF·C<sub>60</sub>·2(CS<sub>2</sub>) complex onto the xy0 plane.

Fig. 2 shows the structure of the ET<sub>2</sub>·C<sub>60</sub> molecular complex (here ET is C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>S<sub>8</sub>, bis(ethylenedithiotetraphthalfulvalene)) projected on the (001) crystal plane.

Various transformations take place in the compounds of this group under high pressure. The transformations markedly depend on the external conditions and the packing type. This work presents the optic spectroscopic and electric conductivity data measured on the TMTSF·C<sub>60</sub>·2(CS<sub>2</sub>) and ET<sub>2</sub>·C<sub>60</sub> samples. The anomalies of the properties observed in the pressure range to 7 GPa at room temperature and at 150°C represent the phase transformations in the complexes.

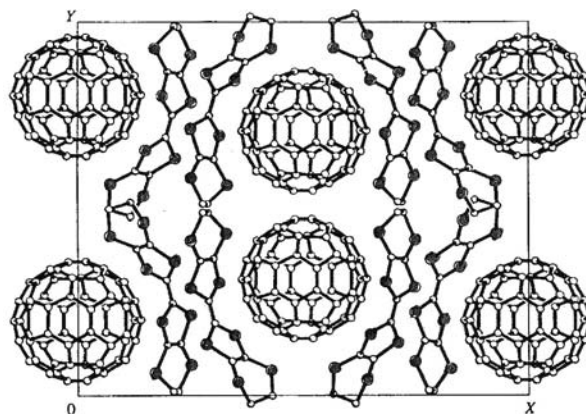


Fig. 2. Projection of the crystal structure of the ET<sub>2</sub>·C<sub>60</sub> complex onto the xy0 plane.

The Raman spectra of the single crystals of the TMTSF·C<sub>60</sub>·2(CS<sub>2</sub>) molecular complex measured at room temperature demonstrated an anomalous behavior of the intramolecular vibrational modes in the pressure range of 5±0.5 GPa [1]. The anomalies were irreversible on decompression. The anomalies observed were interpreted to be due to one-electron transfer from TMTSF to the C<sub>60</sub> molecule resulting in formation of a new anion state C<sub>60</sub><sup>-1</sup>. Then the polycrystalline samples of the complex were treated under high quasi-hydrostatic pressures to 7 GPa, and their IR optic spectra were measured. The principal feature of the IR spectra is that the frequency of the 1428 cm<sup>-1</sup> mode was not changed within the experimental error whereas the shift of this line is normally an indication of the charge transfer to C<sub>60</sub>. So, formation of a complex

\* Fax: 7 (096) 515 3588

E-mail: spitsina@icp.ac.ru

with the complete charge transfer is under question as concerns the bulk polycrystalline TMTSF·C<sub>60</sub>·2(CS<sub>2</sub>) samples.

For the polycrystalline samples of the ET<sub>2</sub>·C<sub>60</sub> molecular complex, the electric conductivity was measured in dependence on pressure to 7 GPa at temperatures of 20 and 150°C. At room temperature, the electric conductivity increased following the logarithmic law. The data measured at 150°C showed a break of the slope in the lgR(P) curve around 4.5 GPa, which is usually an indication of a phase transformation in the sample.

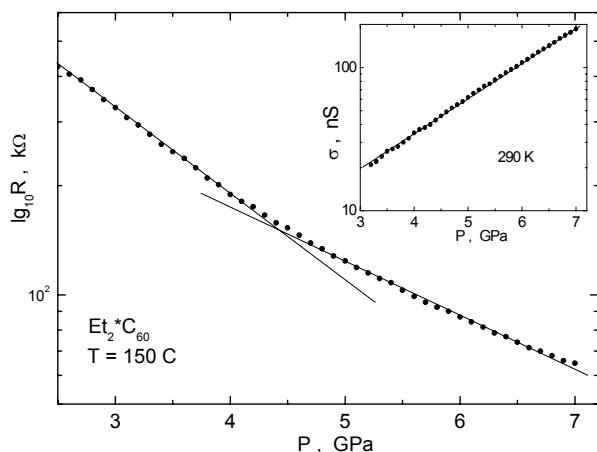


Fig. 3. The pressure dependence of the electric conductivity at 20°C and the electric resistance at 150°C for the ET<sub>2</sub>·C<sub>60</sub> complex.

After the high-pressure experiment, the IR

spectra were measured at normal conditions as well as the grain structure was studied using the electron microscopy and the chemical composition was characterized by means of the X-ray photoelectron spectroscopy.

The data obtained demonstrated that the high-pressure treatment at ambient temperature did not result in a noticeable change of the sample. In contrast, the high-pressure treatment at 150°C leads to decomposition of the molecular complex, precipitation of the ET grains and the C<sub>60</sub> polymerization. A comparison of the IR spectra of the sample treated under pressure at 150°C and refined from ET using the CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solvent with IR spectra of the C<sub>60</sub> polymeric phases showed the best correspondence to the dimer spectrum.

### Reference

1. K.P. Meletov, V.K. Dolganov, N.G. Spitsina *et al.*, Pressure-induced charge transfer phase transition in crystalline C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Se<sub>4</sub>·C<sub>60</sub>·2(CS<sub>2</sub>) molecular complex studied by Raman spectroscopy. Chem. Phys. Lett., 1997; **281**: 360-365.

# ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ $\text{TMTSF}\cdot\text{C}_{60}\cdot 2(\text{CS}_2)$ И $\text{ET}_2\cdot\text{C}_{60}$

Спицына Н.Г.,\* Лобач А.А., Кондратьева И.В.<sup>(1)</sup>, Башкин И.О.<sup>(1)</sup>

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

<sup>(1)</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Наличие большого числа двойных связей позволяет молекулам фуллерена образовывать полимеры: уже при атмосферном давлении интенсивное облучение светом ведет к димеризации  $\text{C}_{60}$ , под действием высоких давлений образуются полимерные фазы  $\text{C}_{60}$ . Рентгенографически показано, что димер  $\text{C}_{60}$  является продуктом [2+2] циклоприсоединения по связям 6/6. Появление связей между молекулами  $\text{C}_{60}$  приводит к изменению оптических спектров. Под давлением до 8.5 ГПа при температурах 100–300°C образуется орторомбическая фаза с линейными цепочками полимеризованных молекул  $\text{C}_{60}$ . При температурах выше 400°C и давлениях до 4.0–4.5 ГПа образуется тетрагональная фаза, в которой молекулы  $\text{C}_{60}$  соединяются в прямоугольные сетки. При более высоких давлениях и температурах выше 400°C молекулы  $\text{C}_{60}$  соединяются в гексагональные сетки, образуя ромбоэдрическую фазу.

Обширный класс производных фуллерена составляют молекулярные комплексы, то есть ван-дер-Ваальсовы кристаллы, решетку которых наряду с  $\text{C}_{60}$  составляют органические неполярные молекулы. На рис. 1 изображена структура молекулярного комплекса  $\text{TMTSF}\cdot\text{C}_{60}\cdot 2(\text{CS}_2)$  (здесь  $\text{TMTSF} = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Se}_4$ , тетраметилтетраселенафульвален) в проекции на кристаллографическую плоскость (001).

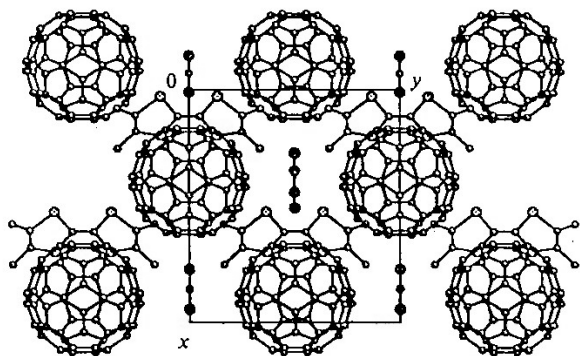


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры комплекса  $\text{TMTSF}\cdot\text{C}_{60}\cdot 2(\text{CS}_2)$  на плоскость  $xy$ .

На рис. 2 показана структура молекулярного комплекса  $\text{ET}_2\cdot\text{C}_{60}$  (здесь  $\text{ET} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_8$ , бис(этилендитиотетрафульвален)) в проекции на кристаллографическую плоскость (001).

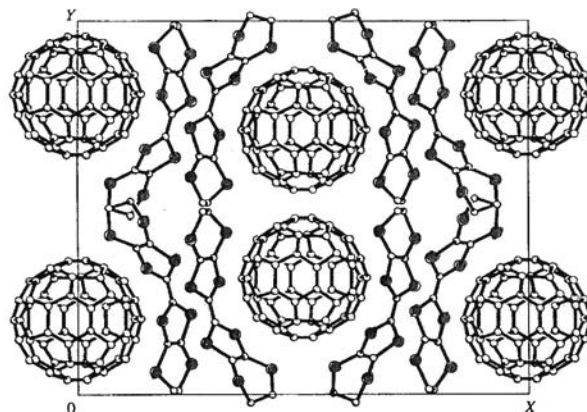


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры комплекса  $\text{ET}_2\cdot\text{C}_{60}$  на плоскость  $xy$ .

Под давлением в соединениях этого класса происходят разнообразные превращения в зависимости от внешних условий и характера упаковки молекул. В данной работе мы представляем результаты измерений оптических спектров и электросопротивления образцов  $\text{TMTSF}\cdot\text{C}_{60}\cdot 2(\text{CS}_2)$  и  $\text{ET}_2\cdot\text{C}_{60}$ . Аномалии свойств, обнаруженные в интервале давлений до 7 ГПа при комнатной температуре и при 150°C, отражают фазовые превращения в комплексах.

Для монокристаллов молекулярного комплекса  $\text{TMTSF}\cdot\text{C}_{60}\cdot 2(\text{CS}_2)$  в спектрах комбинационного рассеяния при комнатной температуре были обнаружены необратимые аномалии зависимости частот молекулярных колебательных мод в интервале давлений  $5\pm 0.5$  ГПа [1]. Обнаруженные аномалии были интерпретированы как перенос заряда и образование связей между  $\text{C}_{60}$  и молекулами  $\text{TMTSF}$ . Вслед за тем, поликристаллические образцы комплекса были обработаны в условиях квазигидростатических давлений до 7 ГПа, и измерены их ИК спектры.

\* Факс: 7 (096) 515 3588

E-mail: spitsina@icp.ac.ru

Характерной особенностью ИК спектров является отсутствие сдвига линии  $1428\text{ см}^{-1}$ , что обычно является индикатором переноса заряда на  $\text{C}_{60}$ . Таким образом, для массивных поликристаллических образцов вопрос об образовании комплекса с полным переносом заряда под давлением пока остается открытым.

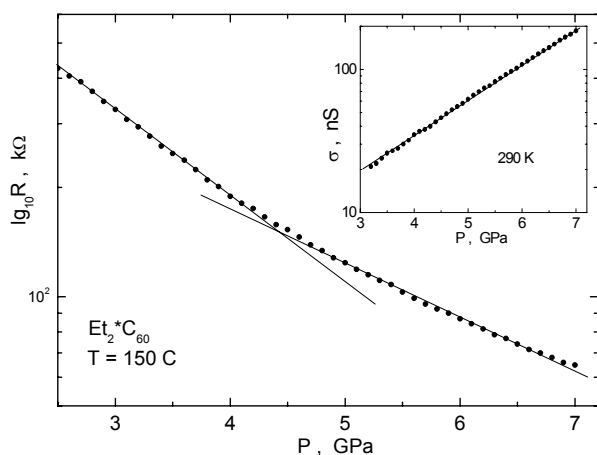


Рис. 3. Зависимость от давления электропроводности при  $20^\circ\text{C}$  и электросопротивления при  $150^\circ\text{C}$  комплекса  $\text{Et}_2 \cdot \text{C}_{60}$ .

На поликристаллах молекулярного комплекса  $\text{Et}_2 \cdot \text{C}_{60}$  была измерена зависимость электропроводности от давления до 7 ГПа при температурах 20 и  $150^\circ\text{C}$ . При комнатной температуре электропроводность возрастала с давлением по логарифмическому закону. При  $150^\circ\text{C}$  в области 4.5 ГПа наблюдается излом

на кривой зависимости  $\lg R(P)$ , что обычно является индикатором превращения в образце.

После опыта под давлением были измерены ИК спектры образцов, методом электронной микроскопии изучена микроструктура, а также методом рентгеноспектрального микроанализа определен элементный состав поверхности.

Результаты исследований показали, что при комнатной температуре изменений в образце не происходит. При температуре  $150^\circ\text{C}$  в образце происходит распад комплекса с выделением зерен  $\text{Et}$  и образованием полимерного  $\text{C}_{60}$ . Сравнение ИК спектра образца после обработки давлением и удаления  $\text{Et}$  дихлорметаном со спектрами различных полимерных фаз  $\text{C}_{60}$  показывает лучшее согласие со спектром димера.

### Литература

1. К.Р. Meletov, V.K. Dolganov, N.G. Spitsina *et al.*, Pressure-induced charge transfer phase transition in crystalline  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Se}_4 \cdot \text{C}_{60} \cdot 2(\text{CS}_2)$  molecular complex studied by Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 1997; **281**: 360-365.