

Crystal Structure and Magnetic Property of Potassium-Doped 9-Methylanthracene

Mingan Fu¹, Renshu Wang^{2,3}, Guohua Zhong⁴, Jie Zhang², Peiyuan Zhang¹, Xiaojia Chen³, Yun Gao^{2*}, Zhongbing Huang^{1*}

¹Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan Hubei

²School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

³Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai

⁴Center for Photovoltaics and Solar Energy, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen Guangdong

Email: *gaoyun@hubu.edu.cn, *huangzb@hubu.edu.cn

Received: Feb. 11th, 2020; accepted: Feb. 25th, 2020; published: Mar. 2nd, 2020

Abstract

Potassium-doped 9-methylanthracene is successfully synthesized by using a two-step synthesis method—ultrasound treatment and low temperature annealing. The *dc* magnetic measurements reveal that the synthesized materials exhibit a Curie-Weiss behavior in the temperature range of 1.8~300 K. The combination of measured XRD pattern and first-principle calculations identifies that the doped materials have a $P2_1$ space group and a mole ratio of 1:1 between potassium and 9-methylanthracene. Both the calculated electronic structure and the measured Raman spectrum indicate that the formation of local moment is due to the transfer of K-4s electron to C-2p orbital. This study is useful for the synthesis of alkali-metal-doped organic molecular crystals and for understanding their physical properties.

Keywords

9-Methylanthracene, Potassium-Doped, Two-Step Synthesis Method, Magnetism, First-Principle Calculation

钾掺杂9-甲基蒽的晶体结构和磁性研究

付明安¹, 王仁树^{2,3}, 钟国华⁴, 张杰², 张培源¹, 陈晓嘉³, 高云^{2*}, 黄忠兵^{1*}

¹湖北大学物理与电子科学学院, 湖北 武汉

²湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

³上海高压科学技术研究中心, 上海

⁴中国科学院深圳先进技术研究院光伏太阳能中心, 广东 深圳

*通讯作者。

Email: *gaoyun@hubu.edu.cn, *huangzb@hubu.edu.cn

收稿日期: 2020年2月11日; 录用日期: 2020年2月25日; 发布日期: 2020年3月2日

摘要

采用恒温超声和低温退火两步法成功地合成了钾掺杂9-甲基蒽的分子晶体。直流磁化率测量结果表明合成的样品在1.8~300 K温度范围内表现为居里-外斯行为, 且每个分子具有0.2~0.3 μ_B 的磁矩。结合X-射线衍射和第一性原理计算结果发现, 掺杂材料的晶体结构具有 $P2_1$ 空间群, 且钾和9-甲基蒽的摩尔比为1:1。电子结构计算和拉曼光谱测试表明局域磁矩的产生是由于钾将4s电子转移到了碳的2p轨道上。该研究工作对碱金属掺杂有机分子晶体的合成和理解其物理特性具有重要的借鉴作用。

关键词

9-甲基蒽, 钾掺杂, 两步合成法, 磁性, 第一性原理计算

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 碱金属掺杂芳香烃有机材料是凝聚态物理学和材料科学领域的一个重要研究课题。2010年, Kubozono 研究组[1]首次在碱金属(K、Rb)掺杂蒽中发现了转变温度为7 K和18 K的超导电性。随后, 实验上又相继合成了钾掺杂菲[2]和1,2:8,9-二苯并五苯[3]超导体, 也有使用其它金属, 如碱土金属(Sr、Ba)和稀土金属(La、Sm)掺杂菲[4] [5]、蒽[6]等有机超导材料的报道, 其中以钾掺杂1,2:8,9-二苯并五苯的超导转变温度最高($T_C = 33$ K), 由此开启了寻找具有更高转变温度的有机超导体的研究热潮。最近几年来, 多个课题组又使用其它非稠环的芳香烃进行了碱金属掺杂实验, 如钾掺杂联苯[7]、对三联苯[8] [9] [10]、对四联苯[9] [11]、2,2'-联吡啶[12]和三芳基铋等[13] [14] [15], 其中钾掺杂对三联苯和对四联苯均表现出120 K以上的超导临界温度。除了超导电性外, 反铁磁莫特绝缘态和量子自旋液体等现象也在这类材料中被发现, 如Phan等人[16]系统地研究了钾掺杂萘、蒽、并四苯和并五苯材料, 发现样品主要表现为居里顺磁性或反铁磁莫特绝缘态, 并未观察到超导电性。Takabayashi等人[17]利用尺寸更大的碱金属Cs掺杂菲, 发现样品具有新颖的量子自旋液体行为。碱金属掺杂芳香烃分子晶体的物理特性与它的电子结构有着紧密的联系: 对于金属特征电子结构, 合成的材料易于呈现超导电性; 而对于半导体特征电子结构, 合成的材料可以表现出铁磁、反铁磁、以及顺磁等特性, 具体情况依赖于分子间的磁交换相互作用。

尽管实验上已报道了众多碱金属掺杂芳香烃材料具有新颖的电学和磁学性质, 目前该领域的研究依然举步维艰, 具体表现为: 1) 样品的重复性和稳定性差。如Goto研究组[18]在重复钾掺杂蒽的实验中仅发现了样品具有居里顺磁性, 而Tanigaki和Onji研究组[19] [20]在钾掺杂蒽中却发现了部分样品具有铁磁性。2) 掺杂样品的晶体质量差, 由于样品中还含有KH和分解产物等诸多杂相, 很难获得高质量的单相材料, 使得掺杂材料的晶体结构难以确定。3) 理论计算发现碱金属掺杂材料中存在众多能量非常接近的稳态和亚稳态, 这对确定掺杂后的晶体结构带来了巨大的困难。因此, 要想全面推进该领域的发展, 提高样品质量是摆在科研人员面前最关键的难题。

为了进一步推进前人的研究工作,我们采用恒温超声和低温退火两步法探究了钾掺杂 9-甲基蒽(以下的图表中用 9-MAN 表示)的磁学性质。该分子属于蒽的一种衍生物,在每个 9-甲基蒽分子中,一个甲基与蒽的 9-位连接,这与萘、蒽、苝、菲和 1,2:8,9-二苯并五苯等一系列不含官能团修饰的稠环芳香烃分子在结构上存在较大的差异。我们希望通过官能团修饰的方法来改变钾掺杂分子晶体的晶体结构和电子结构,从而实现对其物理特性的调制。

2. 样品的制备与测试表征

本实验采用恒温超声处理和低温退火处理合成工艺制备了钾掺杂 9-甲基蒽分子晶体,9-甲基蒽的分子结构如图 1 所示,其中灰黑色和灰白色小球分别代表碳和氢原子。具体制备工艺如下:

1) 样品的混合:首先在水氧含量均低于 0.1 ppm 的手套箱中,按照钾原子与 9-甲基蒽分子的化学计量比为 2:1,称一定量的金属钾和 9-甲基蒽,混合后装入事先清洗干净后烘干的石英管中,并做好临时密封处理。

2) 样品的高真空密封:将样品从手套箱移出,迅速连接到高真空设备中抽气,当管内气压稳定在 10^{-4} Pa 时,利用氢氧焰进行高温熔断密封,使样品封存在高真空的环境中。

3) 样品的恒温超声处理:为了能够实现降低退火温度,有效避免样品分解和 KH 杂质的生成,达到提高晶体质量的目的,我们先将高真空密封好的样品转移到超声设备中,通过自主搭建的温控系统进行 80°C 恒温超声 10 小时处理,以提高钾在体系中的分散性。

4) 样品的低温退火处理:超声程序结束后,我们将样品转移到退火炉中,以 130°C 保温 3 天, $-3^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 缓慢降温的方式,获得重结晶的钾掺杂 9-甲基蒽晶体。

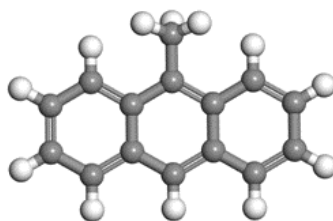


Figure 1. Molecular structure of 9-MAN

图 1. 9-甲基蒽的分子结构图

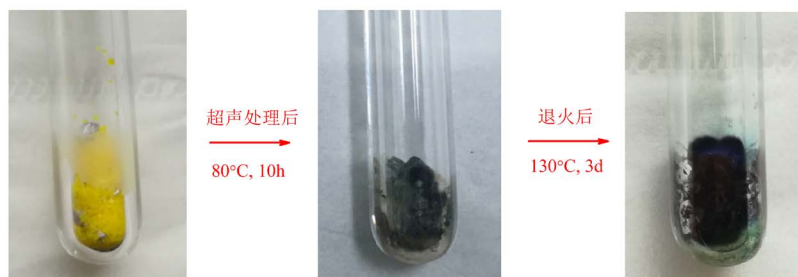


Figure 2. Appearance of samples before and after the experimental processing

图 2. 实验处理前后样品的外观图

图 2 给出超声处理前后、以及低温退火后样品的外观图。从图 2 中可以看出,混合装样完成后,金属钾浸没于黄色的 9-甲基蒽粉末中,经超声工艺处理后,金属钾与 9-甲基蒽充分接触,变为黑灰色,继续经退火工艺处理后,融化后的钾与 9-甲基蒽经过长达三天的共热后缓慢降温冷却重结晶,样品变为深蓝色,表明钾与 9-甲基蒽已经完全反应。

鉴于样品中含有化学性质极为活泼的钾，测试前在水氧含量均低于 0.1 ppm 的手套箱中将制备好的样品从密封的石英管中取出，分别转移到特定的 XRD 密封样品台、毛细管和无磁性的胶囊中密封，用于 XRD 晶体结构测试、Raman 光谱测试以及 SQUID 磁性测试分析。XRD 晶体结构测试在室温下进行，采用的是德国布鲁克(Bruker)公司生产的 D8 Advance，以 Cu-K α 为辐射光源，波长为 1.5406 Å。我们设定扫描速率为 5°/min。Raman 光谱测试也是在室温下进行，采用的是法国 HORIBA 公司生产的 LabRAM HR Evolution 激光显微拉曼光谱仪，配备 532 nm、633 nm 和 785 nm 三种激光源，我们选择了波长为 633 nm 的激光源，激光功率设定为 5%。SQUID 磁性测试分析采用的是美国 Quantum Design 公司生产的 MPMS3 磁学测量系统，其测量温区为 1.8~400 K，磁场强度为 ± 7 T。在不加外场的情况下，先降温到 1.8 K，然后加 20 Oe 外场，在升温过程中测量零场冷却曲线(ZFC)；接着保持外场不变，再次降温至 1.8 K，在升温过程中测试场冷却曲线(FC)。

3. 实验结果与讨论

3.1. 钾掺杂 9-甲基蒽的磁性

纯 9-甲基蒽表现为弱的抗磁性，在 1.8~300 K 温度范围内都具有负的磁化率，数值约为 -0.8×10^{-6} emu·Oe $^{-1}$ ·g $^{-1}$ ，而经过钾掺杂制备后，所有样品都表现出典型的居里 - 外斯行为。图 3 显示的是掺杂制备后两个代表性样品的磁性测量结果，两个样品的编号为 K $_2$ 9-MAN-A 和 K $_2$ 9-MAN-B。图 3(a)为 K $_2$ 9-MAN-A 样品在 20 Oe 外场下测试的 FC 和 ZFC 磁化率曲线。从图中可以看到，K $_2$ 9-MAN-A 样品的 ZFC 和 FC 磁化率曲线在 1.8~300 K 整个测试温区内几乎完全重合，从内插图中我们可以更加清楚地看到 ZFC 和 FC 磁化率曲线无明显的差异。在整个测试温区内 ZFC 磁化率曲线可以采用居里 - 外斯公式($\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$)进行很好地拟合，拟合结果如图 3(a)中绿色实线所示。图 3(b)则显示的是 K $_2$ 9-MAN-B 样品在 20 Oe 外场下测试的 FC 和 ZFC 磁化率曲线。与 K $_2$ 9-MAN-A 类似，K $_2$ 9-MAN-B 也表现出纯净的居里 - 外斯行为，并未出现明显的超导抗磁信号或其它磁性行为。表 1 则给出了 K $_2$ 9-MAN-A 和 K $_2$ 9-MAN-B 样品的居里 - 外斯拟合参数。纯 9-甲基蒽呈抗磁性，不含有局域磁矩，而经过掺杂制备后自旋磁矩可高达 0.33 μ_B ·mol $^{-1}$ ，这与钾掺杂菲[2]的数值非常接近。同时可以看到，K $_2$ 9-MAN-A 和 K $_2$ 9-MAN-B 样品由居里 - 外斯公式拟合得到的 θ 值(其误差约为 0.012 K)都小于零，这表明材料具有极弱的反铁磁交换作用。

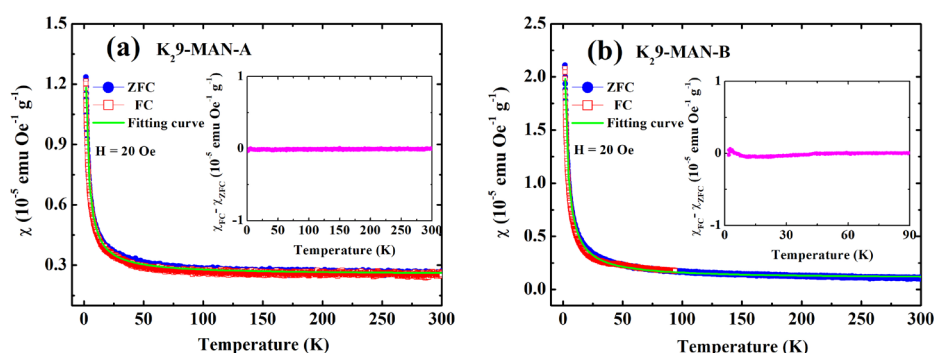


Figure 3. The *dc* magnetization measurements in synthesized samples: (a) Temperature dependence of *dc* magnetic susceptibility for K $_2$ 9-MAN-A in the applied magnetic field of 20 Oe with field cooling (FC) and zero-field cooling (ZFC). The inset figure shows the difference between ZFC and FC curves; (b) Temperature dependence of *dc* magnetic susceptibility for K $_2$ 9-MAN-B in the applied magnetic field of 20 Oe. The inset figure shows the difference between ZFC and FC curves. The green curves represent the Curie-Weiss fitting of the ZFC data

图 3. 掺杂样品的直流磁化率测试结果：(a) K $_2$ 9-MAN-A 在 20 Oe 外场下测试的 FC 和 ZFC 磁化率曲线，内插图显示的是 ZFC 与 FC 曲线的差值；(b) K $_2$ 9-MAN-B 样品在 20 Oe 外场下测试的 FC 和 ZFC 磁化率曲线，内插图显示的是 ZFC 与 FC 曲线的差值。(a)和(b)中的绿色曲线代表居里 - 外斯拟合结果

Table 1. Curie-Weiss fitting parameters and effective moment for doped samples**表 1.** 掺杂样品的居里 - 外斯拟合参数和自旋磁矩

样品	χ_0 (emu·K·Oe ⁻¹ ·g ⁻¹)	θ (K)	C (emu·K·Oe ⁻¹ ·g ⁻¹)	M (μ_B ·mol ⁻¹)
K ₂ 9-MAN-A	0.26×10^{-5}	-0.98	2.58×10^{-5}	0.21
K ₂ 9-MAN-B	0.10×10^{-5}	-1.29	5.82×10^{-5}	0.33

3.2. 钾掺杂 9-甲基蒽的晶体结构和电子结构

图 4 为纯 9-甲基蒽和掺杂后样品的 XRD 测试图。从图中可以看到，纯 9-甲基蒽最强峰出现在 10.1°，相比于 PDF 粉末标准卡，商业购买的 9-甲基蒽主要沿着[100]方向取向生长。掺杂样品的 XRD 图谱与纯有机物有很大的不同，经过钾掺杂制备后，纯 9-甲基蒽的衍射峰几乎完全消失了，两个样品在 10.6°附近都出现了一个新的衍射强峰，同时在 21.3°，29.8°，32.2°，36.8°和 39.2°等多个位置出现了较弱的衍射峰。通过物相检索发现，掺杂样品中出现了钾的衍射峰，对应于图中的“*”标记，表明仍有残余的钾未能完全反应，在图中我们并未发现 KH 的衍射峰，这说明两步法能够有效地避免 KH 杂相生成。

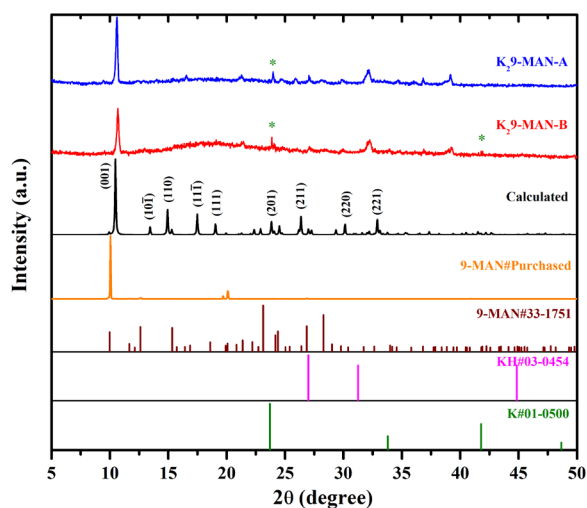


Figure 4. XRD patterns of pristine and potassium-doped 9-MAN measured at room temperature. The * symbol represents the peak position of K, and the black curve represents the calculated XRD pattern of optimized structure in Figure 5

图 4. 室温下纯 9-甲基蒽和钾掺杂 9-甲基蒽的 XRD 测试结果，*号代表 K 的峰位，黑色曲线为图 5 中的优化结构计算的 XRD 图谱

通过检索文献发现[21]，纯 9-甲基蒽具有单斜 $P2_1/c$ 空间群，每个单胞中包含 4 个 9-甲基蒽分子，晶格参数为： $a = 8.920 \text{ \AA}$ ， $b = 14.641 \text{ \AA}$ ， $c = 8.078 \text{ \AA}$ ， $V = 1048.3 \text{ \AA}^3$ 。为了找出钾掺杂 9-甲基蒽的晶体结构，我们按照钾原子与 9-甲基蒽分子的化学计量比为 1:1 和 2:1，将钾原子插入到 9-甲基蒽的晶体结构中，并对原子位置进行了充分弛豫，优化结果表明：化学计量比为 1:1 且空间群为 $P2_1$ 的结构与实验测量结果吻合较好，其对应的 XRD 图谱在图 4 中用“Calculated”表示。在这个晶体结构中，每个单胞包含 2 个 9-甲基蒽分子和 2 个钾原子，晶格参数为： $a = 8.983 \text{ \AA}$ ， $b = 7.932 \text{ \AA}$ ， $c = 8.520 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 97.795^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。按照 $P2_1$ 空间群对实验测量的 XRD 结果拟合得出的晶格参数为： $a = 8.995 \text{ \AA}$ ， $b = 8.082 \text{ \AA}$ ， $c = 8.487 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 98.317^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ，它与理论计算的最大偏差为 1.8%。我们也根据得到的晶体结构，分别

计算了优化结构在铁磁和反铁磁两种磁构型下的自旋密度分布,如图 5 所示。图 5(a)显示的是铁磁构型下的晶体结构和自旋密度分布,黄色区域代表的是自旋向上的电子云,可以看出自旋密度主要分布在葱的 C 原子上。图 5(b)则显示的是反铁磁构型下的晶体结构和自旋密度分布,黄色区域代表的是自旋向上的电子云,而蓝色区域代表的是自旋向下的电子云,可以看出,自旋密度同样分布于葱的 C 原子上,单个 9-甲基葱分子上的自旋同向,相邻分子的自旋反向。此外,图 5 中自旋极化的电子云均垂直于苯环面,这说明掺杂后磁矩的形成源于共轭的 π -电子。

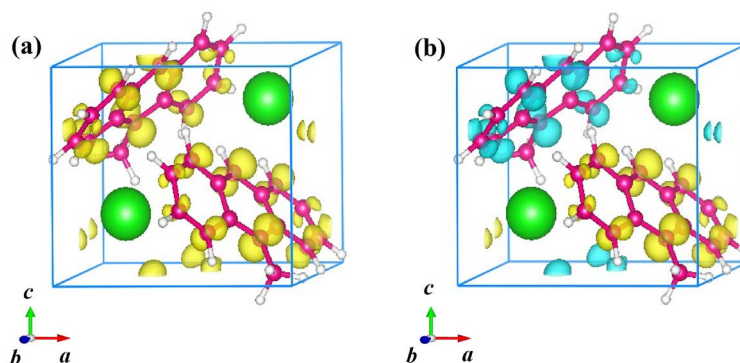


Figure 5. Crystal structure and spin density distribution: (a) Spin density distribution in the ferromagnetic configuration; (b) Spin density distribution in the antiferromagnetic configuration. The green, red, and white balls represent potassium, carbon, and hydrogen atoms. The yellow and blue regions represent spin-up and spin-down electron clouds

图 5. 晶体结构与自旋密度分布: (a) 铁磁构型下的自旋密度分布; (b) 反铁磁构型下的自旋密度分布。绿色、红色和白色球分布代表钾,碳,和氢原子。黄色区域和蓝色区域分布代表的是自旋向上和自旋向下的电子云

图 6 则显示的是铁磁和反铁磁这两种构型下的轨道分辨态密度(PDOS)。从图 6 我们发现,在两种磁构型下,费米能级均靠近价带顶,且存在很小的带隙,这表明材料具有半导体特征。在图 6 所示的三个轨道中,C-2p 轨道对费米能级附近的 PDOS 起主要作用,而 C-2s 轨道和 K-4s 轨道的贡献可以忽略不计,这一结果反映了电子从 K-4s 轨道转移到 C-2p 轨道的事实。两种磁构型的显著区别是,铁磁构型的费米能级附近自旋向上和自旋向下的态密度具有非对称性,占据自旋向上的电子,而反铁磁构型下两个态密度具有对称分布,自旋向上和自旋向下的占据电子数相等。此外,根据计算的结果,两种磁构型处于近简并(两者的能量差小于 1 meV),这说明分子间磁交换相互作用很小,同时很好地解释了掺杂样品低至 1.8 K 表现出的居里 - 外斯行为。

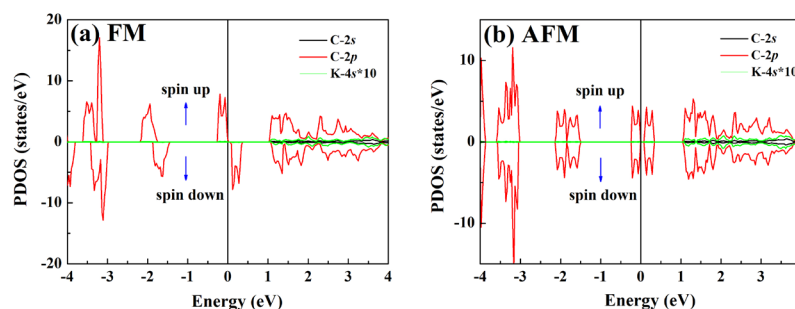


Figure 6. PDOS diagram: (a) PDOS diagram of ferromagnetic configuration; (b) PDOS diagram of antiferromagnetic configuration

图 6. PDOS 图: (a) 铁磁构型对应的 PDOS 图; (b) 反铁磁构型对应的 PDOS 图

3.3. 纯 9-甲基蒽和钾掺杂 9-甲基蒽的拉曼光谱

为了进一步分析掺杂前后电子结构的变化, 我们也对纯 9-甲基蒽和钾掺杂 9-甲基蒽进行了室温拉曼光谱测试分析, 结果如图 7 所示。纯 9-甲基蒽在 $100\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的拉曼振动模式依次可分为: 晶格振动、C-C-C 弯曲、C-H 弯曲和 C-C 拉伸四个区域[22] [23]。其中, 393 cm^{-1} 对应于蒽的骨架变形, 644 cm^{-1} 对应于 C(甲基)-C-C 弯曲, 688 cm^{-1} 对应于蒽的呼吸振动, 而高频区的 1409 cm^{-1} 和 1561 cm^{-1} 主要与蒽的 C-C 伸缩振动有关。掺杂后样品的拉曼光谱与纯 9-甲基蒽有着显著的区别, 例如掺杂后几乎所有的晶格振动模式都被完全抑制了, 同时四个振动区内的多个拉曼峰也变得消失不可见。除了蒽的骨架变形外, 上述提及到的与 C-C-C 弯曲振动相关的 644 cm^{-1} 向左红移了 14 cm^{-1} , 与蒽呼吸振动相关的 688 cm^{-1} 向左红移了 13 cm^{-1} , 与 C-C 伸缩振动相关的 1409 cm^{-1} 和 1561 cm^{-1} , 分别向左红移了 53 cm^{-1} 和 25 cm^{-1} 。值得指出的是, 掺杂样品中 1356 cm^{-1} 处的拉曼峰也有可能是原 1368 cm^{-1} 掺杂后得到极大的增强并向左红移 12 cm^{-1} 导致的。在拉曼光谱中观察到的这种红移现象与钾掺杂菲[2]和苈[19]的结果十分类似, 这是由于钾的 $4s$ 电子转移到芳香烃中, 引起了 C-C 键力常数的减小, 从而导致分子振动频率的降低, 即拉曼模的软化效应。这种电荷转移同时也是形成局域磁矩的原因。除了这里讨论的钾掺杂芳香烃分子晶体外, 钾掺杂 C_{60} [24]和碳纳米管[25]等材料也表现出电荷转移导致的碳原子切向运动频率的降低。

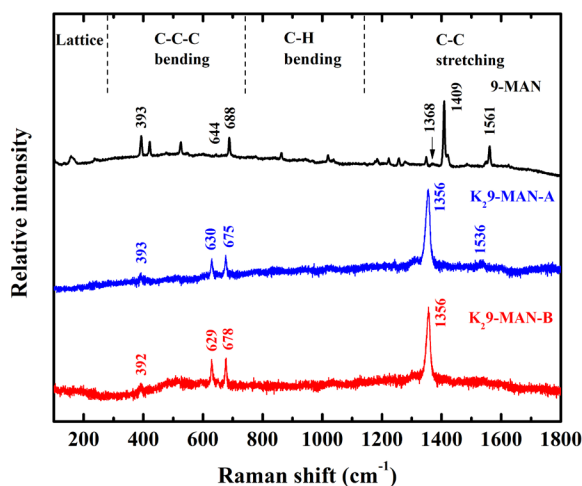


Figure 7. Raman scattering spectra of pristine and potassium-doped 9-MAN collected at room temperature

图 7. 纯 9-甲基蒽和钾掺杂 9-甲基蒽的室温拉曼散射光谱

4. 结论

本研究采用了恒温超声和低温退火两步法制备钾掺杂 9-甲基蒽材料, 旨在合成结晶质量较高的钾掺杂 9-甲基蒽芳香烃分子晶体。研究表明: 相比于以往的高温固相反应法, 两步法能有效地避免副产物 KH 的生成, 从而提高掺杂晶体的质量。磁性测试发现, 经过钾掺杂制备后, 所有样品在 $1.8\sim 300\text{ K}$ 测试温区内都表现为纯净的居里 - 外斯行为, 自旋磁矩最高达 $0.33\text{ }\mu_{\text{B}}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。结合 X-射线衍射和基于密度泛函理论的第一性原理计算结果发现钾掺杂 9-甲基蒽具有 P2_1 空间群, 且钾和 9-甲基蒽的摩尔比为 1:1。根据铁磁和反铁磁构型的电子结构计算结果发现磁矩由蒽上的 π -电子形成, 且磁矩之间的磁交换相互作用很弱, 这合理地解释了材料在整个测试温区内的居里 - 外斯行为。另外, 在拉曼光谱的 C-C-C 弯曲和 C-C 伸缩区中观察到了明显的红移现象, 这是由于钾的 $4s$ 电子转移到了 9-甲基蒽分子上, 引起了拉曼模的声子软化效应。

致 谢

感谢曲阜师范大学物理工程学院闫循旺和河北大学化学与环境科学学院张春芳的讨论与交流。

基金项目

本研究得到了国家自然科学基金(批准号: 11574076 和 11674087)的资助。

参考文献

- [1] Mitsuhashi, R., Suzuki, Y., Yamanari, Y., Mitamura, H., Kambe, T., Ikeda, N., Okamoto, H., Fujiwara, A., Yamaji, M. and Kawasaki, N. (2010) Superconductivity in Alkali-Metal-Doped Picene. *Nature*, **464**, 76-79. <https://doi.org/10.1038/nature08859>
- [2] Wang, X.F., Liu, R.H., Gui, Z., Xie, Y.L., Yan, Y.J., Ying, J.J., Luo, X.G. and Chen, X.H. (2012) Superconductivity at 5 K in Alkali-Metal-Doped Phenanthrene. *Nature Communications*, **2**, Article No. 507. <https://doi.org/10.1038/ncomms1513>
- [3] Xue, M., Cao, T., Wang, D., Wu, Y., Yang, H., Dong, X., He, J., Li, F. and Chen, G.F. (2012) Superconductivity above 30 K in Alkali-Metal-Doped Hydrocarbon. *Scientific Reports*, **2**, Article No. 389. <https://doi.org/10.1038/srep00389>
- [4] Wang, X., Yan, Y., Gui, Z., Liu, R., Ying, J., Luo, X. and Chen, X. (2011) Superconductivity in $A_{1.5}$ Phenanthrene (A= Sr, Ba). *Physical Review B*, **84**, Article ID: 214523. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.214523>
- [5] Wang, X., Luo, X., Ying, J., Xiang, Z., Zhang, S., Zhang, R., Zhang, Y., Yan, Y., Wang, A. and Cheng, P. (2012) Enhanced Superconductivity by Rare-Earth Metal Doping in Phenanthrene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **24**, 345701. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/34/345701>
- [6] Artioli, G.A., Hammerath, F., Mozzati, M.C., Carretta, P., Corana, F., Mannucci, B., Margadonna, S. and Malavasi, L. (2015) Superconductivity in Sm-Doped [n] Phenacenes (n= 3, 4, 5). *Chemical Communications*, **51**, 1092-1095. <https://doi.org/10.1039/C4CC07879A>
- [7] Zhong, G.H., Yang, D.Y., Zhang, K., Wang, R.S., Zhang, C., Lin, H.Q. and Chen, X.J. (2018) Superconductivity and Phase Stability of Potassium-Doped Biphenyl. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 25217-25223. <https://doi.org/10.1039/C8CP05184D>
- [8] Wang, R.S., Gao, Y., Huang, Z.B. and Chen, X.J. (2017) Superconductivity above 120 Kelvin in a Chain Link Molecule. arXiv preprint arXiv:1703.06641.
- [9] Liu, W., Lin, H., Kang, R., Zhu, X., Zhang, Y., Zheng, S. and Wen, H.H. (2017) Magnetization of Potassium-Doped p-Terphenyl and p-Quaterphenyl by High-Pressure Synthesis. *Physical Review B*, **96**, Article ID: 224501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.224501>
- [10] Neha, P., Bhardwaj, A., Sahu, V. and Patnaik, S. (2018) Facile Synthesis of Potassium Intercalated p-Terphenyl and Signatures of a Possible High T_c Phase. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, **554**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2018.08.011>
- [11] Yan, J.F., Zhong, G.H., Wang, R.S., Zhang, K., Lin, H.Q. and Chen, X.J. (2018) Superconductivity and Phase Stability of Potassium-Intercalated p-Quaterphenyl. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **10**, 40-47. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03263>
- [12] Peng, D., Wang, R.S. and Chen, X. (2020) Superconductivity in Sodium Potassium Alloy Doped 2,2'-Bipyridine from Near Room Temperature Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 906-912. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09459>
- [13] Wang, R.S., Cheng, J., Wu, X.L., Yang, H., Chen, X.J., Gao, Y. and Huang, Z.B. (2018) Superconductivity at 3.5 K and/or 7.2 K in Potassium-Doped Triphenylbismuth. *The Journal of Chemical Physics*, **149**, Article ID: 144502. <https://doi.org/10.1063/1.5045631>
- [14] Wang, R.S., Yang, H., Cheng, J., Wu, X.L., Fu, M.A., Chen, X.J., Gao, Y. and Huang, Z.B. (2019) Discovery of Superconductivity in Potassium-Doped Tri-p-Tolylbismuthine. *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 19105-19111. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02858>
- [15] Wang, R.S., Chen, L.C., Yang, H., Fu, M.A., Cheng, J., Wu, X.L., Gao, Y., Huang, Z.B. and Chen, X.J. (2019) Superconductivity in an Organometallic Compound. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**, 25976-25981. <https://doi.org/10.1039/C9CP04227J>
- [16] Phan, Q.T., Heguri, S., Tamura, H., Nakano, T., Nozue, Y. and Tanigaki, K. (2016) Two Different Ground States in K-Intercalated Polyacenes. *Physical Review B*, **93**, Article ID: 075130. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075130>
- [17] Takabayashi, Y., Menelaou, M., Tamura, H., Takemori, N., Koretsune, T., Štefančič, A., Klupp, G., Buurma, A.J.C.,

- Nomura, Y. and Arita, R. (2017) π -Electron $S=1/2$ Quantum Spin-Liquid State in an Ionic Polyaromatic Hydrocarbon. *Nature Chemistry*, **9**, 635-643. <https://doi.org/10.1038/nchem.2764>
- [18] Kambe, T., He, X., Takahashi, Y., Yamanari, Y., Teranishi, K., Mitamura, H., Shibasaki, S., Tomita, K., Eguchi, R. and Goto, H. (2012) Synthesis and Physical Properties of Metal-Doped Picene Solids. *Physical Review B*, **86**, Article ID: 214507. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.214507>
- [19] Heguri, S., Kobayashi, M. and Tanigaki, K. (2015) Questioning the Existence of Superconducting Potassium Doped Phases for Aromatic Hydrocarbons. *Physical Review B*, **92**, Article ID: 014502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.014502>
- [20] Kambe, T., Nishiyama, S., Nguyen, H.L., Terao, T., Izumi, M., Sakai, Y., Zheng, L., Goto, H., Itoh, Y. and Onji, T. (2016) Chemical Analysis of Superconducting Phase in K-Doped Picene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28**, Article ID: 444001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/44/444001>
- [21] Cox, P.J. and Sim, G. (1979) X-Ray Diffraction Studies of 9-Methylanthracene and 5-Methylnaphthacene. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **35**, 404-410. <https://doi.org/10.1107/S0567740879003642>
- [22] Xie, Y., Wang, X., Han, X., Xue, X., Ji, W., Qi, Z., Liu, J., Zhao, B. and Ozaki, Y. (2010) Sensing of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Cyclodextrin Inclusion Complexes on Silver Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Analyst*, **135**, 1389-1394. <https://doi.org/10.1039/c0an00076k>
- [23] Pacansky, J., Koch, W. and Miller, M. (1991) Analysis of the Structures, Infrared Spectra, and Raman Spectra for Methyl, Ethyl, Isopropyl, and *tert*-Butyl Radicals. *Journal of the American Chemical Society*, **113**, 317-328. <https://doi.org/10.1021/ja00001a046>
- [24] Zhou, P., Wang, K.-A., Wang, Y., Eklund, P., Dresselhaus, M., Dresselhaus, G. and Jishi, R. (1992) Raman Scattering in C60 and Alkali-Metal-Saturated C60. *Physical Review B*, **46**, Article ID: 2595. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2595>
- [25] Rao, A.M., Eklund, P., Bandow, S., Thess, A. and Smalley, R.E. (1997) Evidence for Charge Transfer in Doped Carbon Nanotube Bundles from Raman Scattering. *Nature*, **388**, 257-259. <https://doi.org/10.1038/40827>