

Рамановские и инфракрасные спектры новых органических металлов $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{X}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Y})_2]$, $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$

© Р.М. Власова, И.И. Решина, Н.В. Дричко, Р.Н. Любовская*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: Rema.Vlasova@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 20 января 2000 г.)

Исследованы рамановские спектры и спектры инфракрасного отражения новых органических металлов на основе молекулы BEDT-TTF (или сокращенно ET) с формулой $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{X}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Y})_2]$, $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$, отличающихся от ранее исследованных соединений, в частности, типом упаковки молекул ET в квазидвумерных проводящих слоях. В ИК спектре отражения наблюдались высокое отражение и плазменный минимум, которые свидетельствовали о наличии квазисвободных носителей заряда (дырок), как и в других проводящих солях ET. Однако в отличие от последних полосы A_g -колебаний, наблюдавшиеся в рамановском спектре, не активировались в ИК спектре, как это наблюдалось ранее для проводящих солей ET с другими типами упаковки. Произведено отнесение линий рамановского спектра к нормальным колебаниям молекулы ET и определены их ионизационные сдвиги. Показано, что частоты наиболее интенсивных линий $\nu_3(A_g)$ укладываются в линейную зависимость от заряда на катионе, характерную для различных солей ET. Не обнаружено корреляции частот линий $\nu_3(A_g)$ с типом упаковки. В рамановских спектрах при возбуждении линиями Ar^+ -лазера с энергией 2.54 и 2.41 eV наблюдался сильный фон с широким максимумом в области рамановского сдвига 3000 cm^{-1} . Высказано предположение, что он может быть связан с рассеянием на одночастичных и коллективных электронных возбуждениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 98-02-18303 и 97-03-33686а).

Открытие сверхпроводимости в ион-радикальных солях на основе молекулы bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF или сокращенно ET) [1] привело к интенсивному изучению их структурных и физических свойств с целью выяснения механизма сверхпроводимости и инициировало синтез новых материалов на основе этой молекулы. В настоящее время синтезировано большое количество таких материалов [2]. Часть из них является сверхпроводниками (с наивысшей для органических соединений температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 11.6 \text{ K}$ для $k\text{-(ET)}_2\text{CuN}(\text{CN})_2\text{Br}$ [3]), часть — металлами с переходом в диэлектрическое состояние при различных температурах [2,4]. Мнения относительно механизма сверхпроводимости остаются до настоящего времени противоречивыми. Для большинства этих соединений характерно сильное взаимодействие между квазисвободными носителями заряда в слоях молекул ET и внутримолекулярными полносимметричными колебаниями (A_g) этой молекулы. Благодаря такому взаимодействию происходит активация в спектре ИК отражения нормально запрещенных A_g -колебаний, хотя и с существенно измененными частотами по сравнению с их значениями в рамановском спектре [5,6].

Недавно были синтезированы соединения типа $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{X}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Y})_2]$, где $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ [7], в спектре отражения которых в области частот внутримолекулярных колебаний $800\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ вместо ярко выраженных интенсивных колебательных полос наблюдался лишь слабый размытый максимум [8]. В то же время высокое

отражение и плазменный минимум в ИК спектре отражения по крайней мере для одного из направлений поляризации свидетельствовали о наличии квазисвободных носителей заряда (дырок), как и в других проводящих солях ET. Авторы [8] связывают отсутствие электронно-колебательных полос в ИК спектре отражения с особенностями структуры этих соединений. В отличие от большинства проводящих солей на основе ET, у которых молекулы в квазидвумерных (2D) проводящих слоях упакованы по типу плоскость к плоскости (face-to-face) во взаимно перпендикулярные димеры (κ -фаза) или в параллельные стопки (β -фазы), в новом ряду соединений молекулы ET в проводящих слоях образуют "ленты", в которых они связаны между собой укороченными S—S-контактами по типу сторона к стороне [9]. Авторы [8] полагают, что при "ленточной" конфигурации электронно-колебательные взаимодействия возможны только с неполносимметричными оптически активными колебательными модами, и на основе модельного расчета демонстрируют, что в этом случае интенсивные колебательные полосы в ИК спектре отсутствуют.

Представляло интерес исследовать спектры рамановского рассеяния этих соединений, которые ранее не измерялись, с тем чтобы изучить возможное влияние на них необычного способа упаковки молекул в кристаллах, а также влияние аниона на рамановские частоты. Известно, что частоты наиболее интенсивных рамановских линий ν_2 и ν_3 (для D_{2h} -симметрии молекулы ET), соответствующих валентным A_g -колебаниям центральной

и кольцевых $\text{C}=\text{C}$ -связей, приблизительно линейно зависят от заряда на катионе [10]. Средний заряд катиона определяется стехиометрическим отношением ET к аниону. С увеличением положительного заряда на катионе уменьшается электронная населенность высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО), что приводит к ослаблению $\text{C}=\text{C}$ -связей и, следовательно, к уменьшению соответствующих частот колебаний. Однако в ряду различных соединений наблюдались заметные (до 20 cm^{-1}) отклонения от средней линейной зависимости. Эти отклонения могут быть обусловлены межмолекулярными взаимодействиями, которые зависят от упаковки молекул ET в кристалле, а также влиянием аниона. Можно было предполагать, что в исследуемых солях с "ленточным" расположением молекул частота наиболее заметной в наших спектрах линии ν_3 будет отклоняться от средней линейной зависимости.

Представляло интерес также зарегистрировать рамановские спектры и спектры ИК отражения на образцах, полученных в одном и том же цикле изготовления.

1. Образцы и техника эксперимента

Исследовались рамановские спектры солей $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2]$ (№ 8), $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2]$ (№ 7), $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ (№ 9), которые являются органическими металлами с переходом в диэлектрическое состояние при 1.5, 90 и 130 К соответственно [11]. Были исследованы также рамановские спектры соединений $(\text{ET})_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ (№ 2) и $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ (№ 1), являющихся металлом и сверхпроводником ($T_c = 4.2 \text{ K}$), соответственно, с упаковкой молекул ET в обоих соединениях по типу κ -фазы. Был также измерен рамановский спектр кристалла, состоящего из нейтральных молекул $\text{BEDT-TTF} (\text{ET}^0)$.

Поляризованные спектры отражения измерялись для кристалла $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ (№ 9), причем в более широкой спектральной области, чем представленные ранее в работе [8]. Спектры отражения кристаллов $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ (№ 1) и $(\text{ET})_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ (№ 2) описаны нами ранее в работах [12] и [13] соответственно.

Рамановские спектры регистрировались на спектрометре с двойным монохроматором U-1000 (Жобен-Ивон) в геометрии обратного рассеяния или в 90° -геометрии. В последнем случае образец находился в фокусе короткофокусного объектива, собирающего рассеянный свет в большом телесном угле, благодаря чему достигалось пятикратное увеличение чувствительности по сравнению со схемой обратного рассеяния. Поскольку интенсивность рамановского рассеяния от всех солей ET была очень мала, обычно применялась 90° -геометрия. Возбуждение осуществлялось линией 488 nm (2.54 eV) Ar^+ -лазера в резонансе с полосой поглощения в этой области. Мощность лазерного излучения на образце не превышала 6 mW, и при этом лазерное пятно было слегка расфокусировано, чтобы избежать повреждения образца. Возбуждающий луч был поляризован в плоскости

падения (H -поляризация). В рассеянном свете обычно присутствовали обе поляризации (H и V). Измерения спектров производились при комнатной температуре с шагом 1 cm^{-1} , с временем измерения в каждой точке 10 s. Обычно производилось несколько записей участка спектра 200 cm^{-1} , которые затем усреднялись и сшивались. Спектр нейтральной молекулы ET^0 регистрировался в геометрии обратного рассеяния при возбуждении He-Ne-лазером (632.8 nm).

Поляризованные спектры отражения $R(\omega)$ кристалла $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ (№ 9) в спектральной области $700\text{--}5500 \text{ cm}^{-1}$ были измерены на ИК Фурье-спектрометре (Bruker-IFS-88) с ИК-микроскопом и поляризатором KRS-5, а в области $9000\text{--}40\,000 \text{ cm}^{-1}$ — на микроспектрорефлектометре ГОИ с призмой Глана-Томпсона в качестве поляризатора при комнатной температуре. Диаметр светового зонда приборов — 75 и 25 μm соответственно. Измерения проводились при почти нормальном падении света на естественно выросшую грань кристалла (100), параллельную проводящим слоям молекул ET , для двух взаимно перпендикулярных направлений поляризации, для которых наблюдалось максимальное ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$) и минимальное ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{y}$) отражения в диапазоне $700\text{--}5500 \text{ cm}^{-1}$. (\mathbf{E} — электрический вектор световой волны, \mathbf{x} и \mathbf{y} — найденные таким способом главные оптические оси кристалла). Для измерения выбирался наиболее совершенный участок поверхности. Абсолютная величина коэффициента отражения определялась по отношению к алюминиевому зеркалу и к эталонам: карбиду кремния и кварцу. Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ были получены из спектров отражения с помощью соотношений Крамерса-Кронига с использованием описанных в [12] способов экстраполяции в низкочастотную и высокочастотную области спектра.

2. Результаты измерений и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры отражения $R(\omega)$ (a) и спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ (b) кристалла $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ для двух указанных выше направлений поляризации: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{y}$. По данным [8], \mathbf{x} и \mathbf{y} близки к кристаллографическим направлениям $[02\bar{1}]$ и $[011]$ соответственно. Из рис. 1, a видно, что в спектре $R(\omega)$ в ИК области в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$ наблюдаются высокое отражение (0.4–0.5) с размытой колебательной структурой в области $1000\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$, резкий плазменный край при $3500\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ и связанный с ним плазменный минимум вблизи 5200 cm^{-1} , обусловленные системой квазисвободных носителей заряда (дырок) в проводящих слоях ET . На основании данных [9] можно заключить, что направление \mathbf{x} слегка отклоняется от направления "лент" молекул ET в кристалле (угол между ними составляет приблизительно 13°). В поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{y}$ указанные электронные явления в спектре отражения выражены значительно слабее. В спектре $\sigma(\omega)$ (рис. 1, b) для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$ наблюдается широкая электронная полоса во

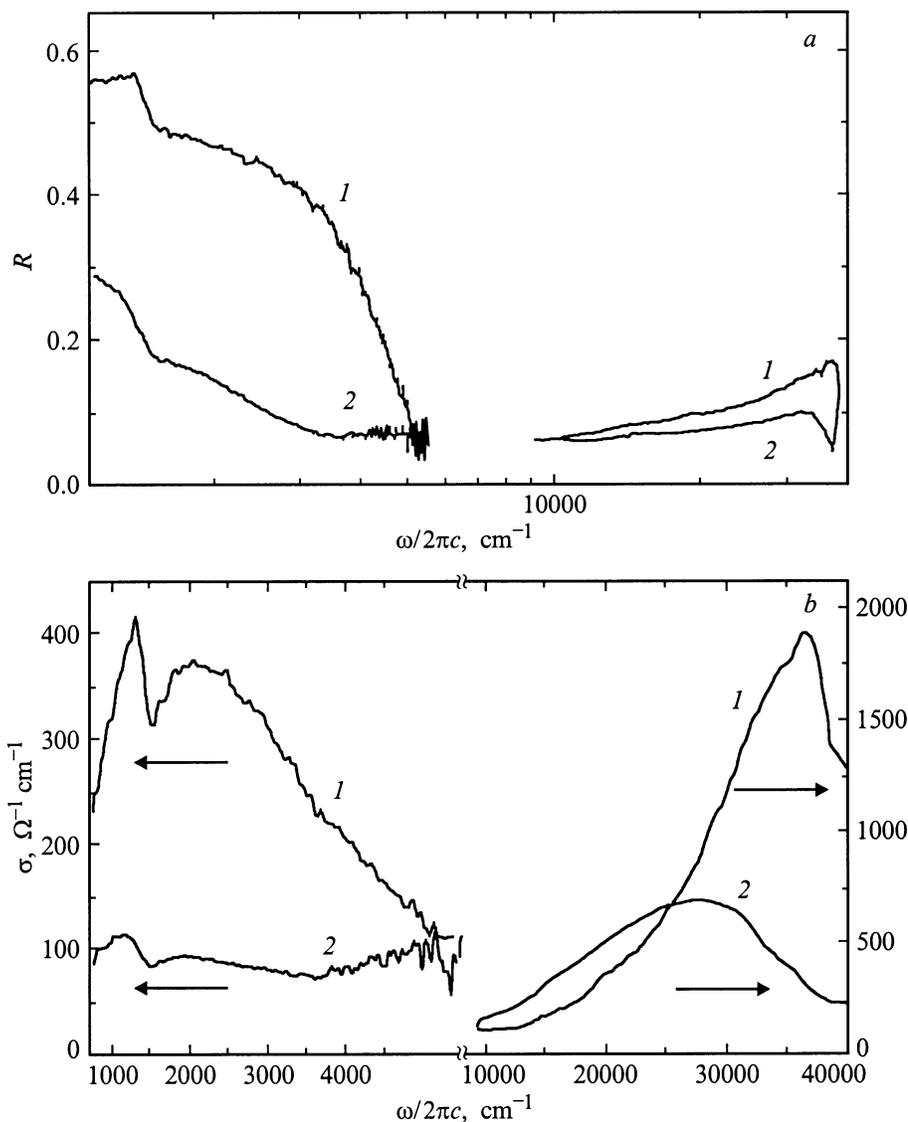


Рис. 1. Поляризованные спектры отражения $R(\omega)$ (a) и оптической проводимости $\sigma(\omega)$ (b) органического металла $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ (№ 9) для грани (100) в поляризациях $E \parallel x$ (1) и $E \parallel y$ (2), $T = 293 \text{ K}$.

всей ИК области с максимумом ($\sigma_m = 350 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) вблизи 2000 cm^{-1} и широкой колебательной структурой в области $1000\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$. Полученные нами спектры и их анизотропия практически совпадают с результатами [8] в перекрывающейся спектральной области ($700\text{--}5500 \text{ cm}^{-1}$). Небольшое различие заключается в несколько больших значениях R и σ для обеих поляризаций в ИК области, а также в более резкой колебательной особенности при $1000\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ ($E \parallel x$) в наших спектрах. В высокочастотной части спектров (выше плазменного минимума) наблюдается низкий "древесный" фон, на который накладывается широкая полоса ($20\,000\text{--}40\,000 \text{ cm}^{-1}$) с максимумом вблизи $34\,000 \text{ cm}^{-1}$ для $E \parallel x$ и $27\,000 \text{ cm}^{-1}$ для $E \parallel y$, связанная с электронным внутримолекулярным переходом в молекуле ET, поляризованным вдоль ее длинной оси [13].

Рамановский спектр ET^0 приведен на рис. 2. Частоты линий этого спектра, которые приведены в табл. 1, совпадают с литературными данными [5] в пределах 1 cm^{-1} . Рамановские спектры образцов № 7, 9 и 2 измерялись в диапазоне $200\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$. На рис. 3 представлен спектр образца № 7. Частоты линий в рамановских спектрах образцов ET^0 , № 7, 9 и 2 и их отнесение к нормальным колебаниям молекулы ET^0 приведены в табл. 1. Отнесение линий было сделано нами на основании их интенсивностей, а также соответствующего отнесения линий в рамановском спектре сверхпроводника $k\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, представленном в работе [5]. В табл. 1 приведены также ионизационные сдвиги линий (т.е. сдвиги по отношению к линиям ET^0). Линии 1051 и 1056 cm^{-1} , которые имеются в спектре образцов № 7 и 2, соответственно, не наблюдались в спектре ET^0 , поэтому мы относим их к линиям

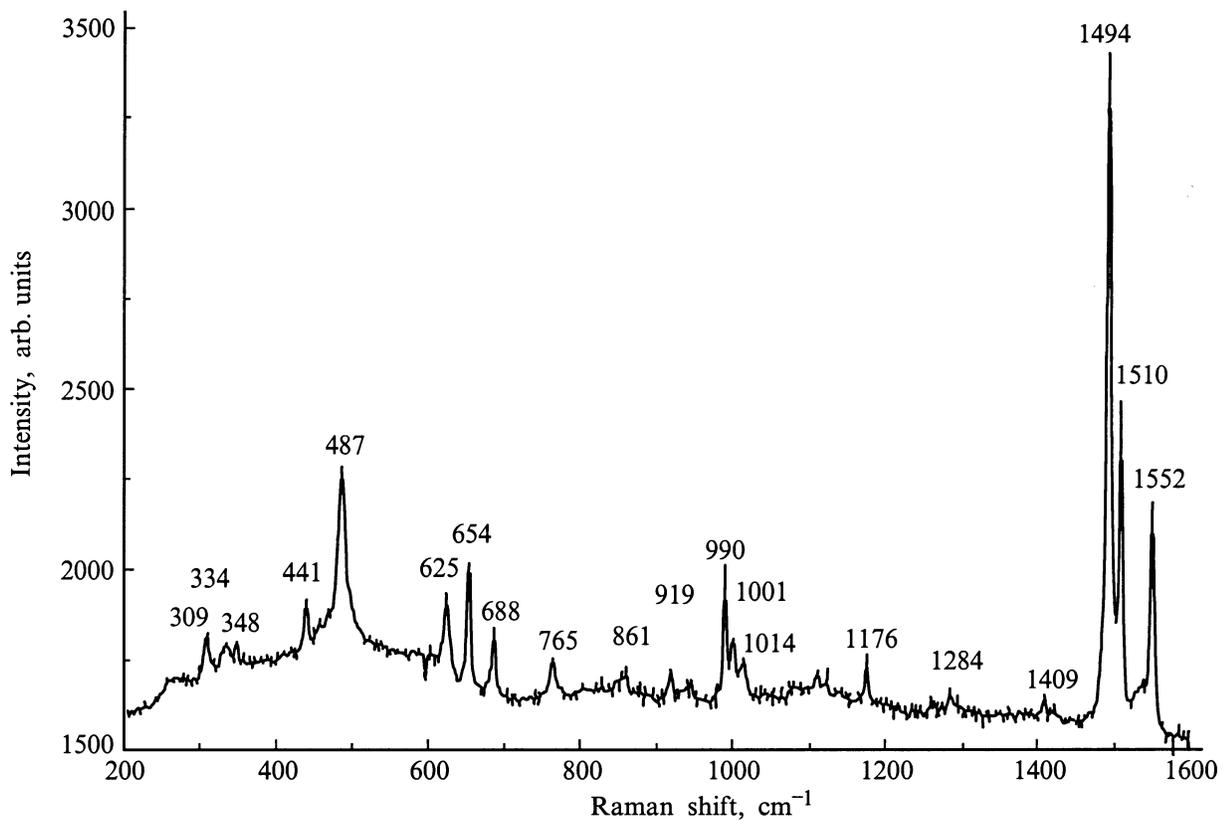


Рис. 2. Рамановский спектр кристалла ET^0 $E_{exc} = 1.96$ eV, $T = 293$ K.

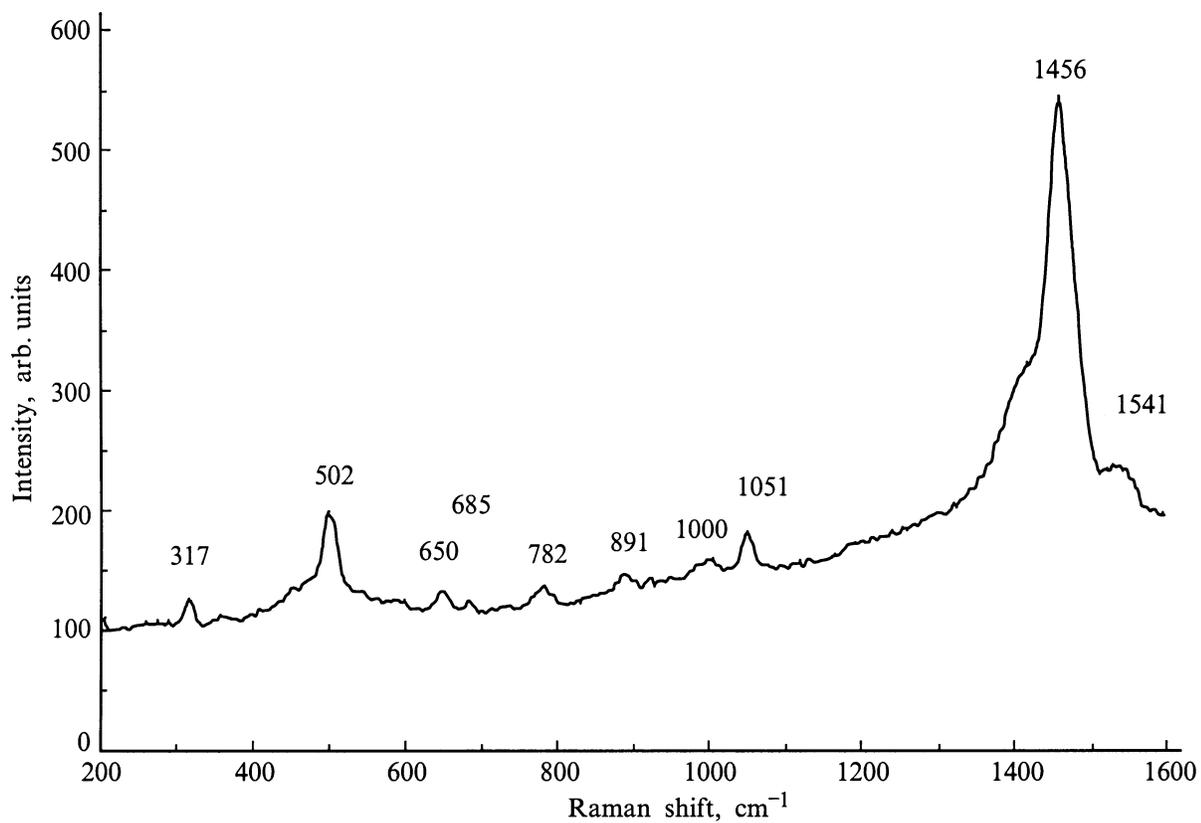


Рис. 3. Рамановский спектр органического металла $(ET)_8[Hg_4Br_{12}(C_6H_5Cl)_2]$ (№ 7) в интервале $200-1600$ cm⁻¹, $E_{exc} = 2.54$ eV, $T = 293$ K.

Таблица 1. Линии рамановского спектра соединений ET^0 , $(ET)_8[Hg_4Br_{12}(C_6H_5Cl)_2]$ (№ 7), $(ET)_8[Hg_4Br_{12}(C_6H_5Br)_2]$ (№ 9), $(ET)_8[Hg(SCN)Cl_2]$ (№ 2) и их отнесение

$\nu_i(ET^0)$, cm^{-1}	Нормальное колебание	ν_i (№ 7), cm^{-1}	ν_i (№ 9), cm^{-1}	ν_i (№ 2), cm^{-1}	Ионизационный сдвиг, cm^{-1}		
1552	$\nu_2(A_g)$	1541		1547	№ 7 -11	№ 9	№ 2 -5
1510	$\nu_{27}(B_{1u})$						
1494	$\nu_3(A_g)$	1456	1474	1455	-38	-20	-39
1442 ^a	$\nu_{56}(B_{3g})$						
1409	$\nu_4(A_g)$	1396					
		плечо					
1284	$\nu_5(A_g)$						
1257 ^a	$\nu_{57}(B_{3g})$						
1176	$\nu_{38}(B_{2g})$						
1123	$\nu_{21}(B_{1g})$						
		1051		1056			
1014	$\nu_{58}(B_{3g})$						
1000	$\nu_{59}(B_{3g})$						
990	$\nu_6(A_g)$	1000	999		0	-1	
919	$\nu_7(A_g)$						
889 ^a	$\nu_{60}(B_{3g})$	891	891	892	+2	+2	+3
861	$\nu_{22}(B_{1g})$						
765	o.o.p. ^b	782		783	+17		+18
688	$\nu_{61}(B_{3g})$	685	673		-3	-15	
654	$\nu_8(A_g)$	650	647		-4	-7	
626	$\nu_{62}(B_{3g})$						
487	$\nu_9(A_g)$	502	500	499	+15	+13	+12
441	$\nu_{10}(A_g)$			445			+4
349	$\nu_{63}(B_{3g})$						
334	$\nu_{64}(B_{3g})$						
310	$\nu_{11}(A_g)$	317	314		+7	+4	

^a Данные работы [5].^b Внеплоскостные (out of plane) колебания.**Таблица 2.** Заряд катиона ρ и рамановские частоты $\nu_3(A_g)$ в различных органических ион-радикальных солях молекулы ET

ρ	Соединение ^a	$\nu_3(A_g)$, cm^{-1}	Соединение ^b	$\nu_3(A_g)$, cm^{-1}
0	ET^0	1494	ET^0	1494
1			ET_3	1431
0.5	$(ET)_8Hg_4Br_{12}(C_6H_5Cl)_2$	1456	$\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$	1464
0.5	$(ET)_8Hg_4Cl_{12}(C_6H_5Cl)_2$	1472	$\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$	1459
0.5	$(ET)_8Hg_4Br_{12}(C_6H_5Br)_2$	1474	$\kappa-(ET)_2Cu[(NCS)_2]$	1461
0.5	$(ET)_2Hg(SCN)Cl_2$	1455	$\kappa-(ET)_2Cu_2(CN)_3$	1471
0.5	$(ET)_4Hg_{2.89}Br_8$	1462	$k-(ET)_4Hg_3Cl_8$	1464

^a Исследованы в этой работе.^b Приведены в [10,14].

анионов $[Hg_4Br_{12}(C_6H_5Cl)_2]^{-4}$ и $[Hg(SCN)Cl_2]^{-1}$ соответственно. Спектры металлов $(ET)_4Hg_{2.89}Br_8$ (№ 1) и $(ET)_8[Hg_4Cl_{12}(C_6H_5Cl)_2]$ (№ 8) были измерены в диапазоне $1400-1600\text{ cm}^{-1}$, где расположены наиболее интенсивные линии валентных колебаний центральной и кольцевых C=C-связей $\nu_2(A_g)$ и $\nu_3(A_g)$. Частоты линии $\nu_3(A_g)$ для всех исследованных нами образцов, а также литературные данные [10,14] для ряда других проводящих солей ET приведены в табл. 2. На рис. 4 сравниваются спектры образцов № 2, 7, 8 и 9 в области

$1400-1600\text{ cm}^{-1}$. На рис. 5 приведена зависимость частоты $\nu_3(A_g)$ от заряда ρ на катионе. В этот рисунок включены также данные работ [10,14] для других соединений. В исследованных нами соединениях с ленточной упаковкой заряд катиона равен формально +0.5. Как было указано выше, представленны на рис. 5 данные относятся к образцам с существенно различной упаковкой молекул ET в слое: соединениям с κ -фазой, в которой молекулы ET упакованы плоскость к плоскости во взаимно перпендикулярные димеры, и кристаллам с ленточной

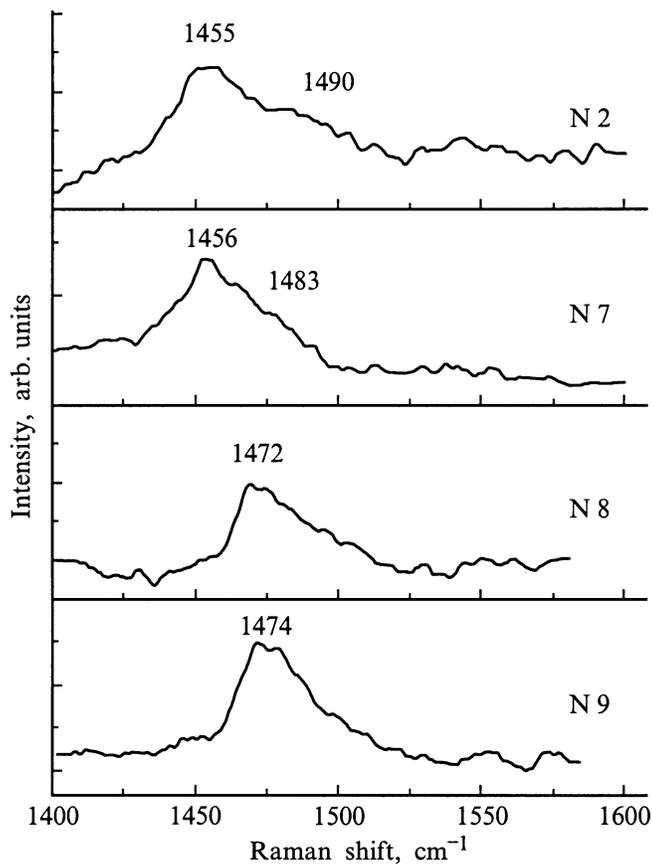


Рис. 4. Рамановские спектры кристаллов $k\text{-ET}_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ (№ 2), $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2]$ (№ 7), $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2]$ (№ 8), $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ (№ 9) в интервале частот 1400–1600 cm^{-1} . $E_{\text{exc}} = 2.54 \text{ eV}$, $T = 293 \text{ K}$.

упаковкой молекул. Видно, что для заряда на катине +0.5 частоты для всех образцов лежат в пределах 20 cm^{-1} и не зависят от способа упаковки. Обращает на себя внимание, что наибольшее различие величин $\nu_3(A_g)$ наблюдается для кристаллов $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2]$ (1456 cm^{-1}), $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2]$ (1472 cm^{-1}) и $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ (1474 cm^{-1}) с одним и тем же типом упаковки молекул ET, но несколько отличающихся химической формулой аниона, что указывает на возможное заметное влияние последнего на частоту $\nu_3(A_g)$.

Как указано выше, кристалл $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ (№ 9) имеет фазовый переход в диэлектрическое состояние при 130 K [9]. Его рамановский спектр в области 1400–1600 cm^{-1} измерялся также при $T \approx 100 \text{ K}$, однако никаких существенных изменений колебания $\nu_3(A_g)$ в спектрах выше и ниже точки перехода не наблюдалось.

Как видно из рис. 3, в рамановском спектре наблюдался бесструктурный фон, сравнимый по интенсивности с наиболее сильной фоновой линией. Такой фон наблюдался во всех исследованных образцах. Установлено, что этот фон не связан с рэлеевским рассеянием. Регистрация спектров в более широком диапазоне частот пока-

зала, что интенсивность фона возрастает с увеличением рамановского сдвига и в области примерно 2500 cm^{-1} (при возбуждении линий 488 nm) имеется очень широкий частично деполаризованный максимум, который интенсивнее в HH-поляризации, чем в HV-поляризации, рис. 6. При внесении поправки на спектральную эффективность спектрометра максимум сохраняется, смещаясь к 3000 cm^{-1} . У образца № 9 фон и максимум сохранялись и при $T \sim 100 \text{ K}$.

Форма максимума несколько различна при возбуждении линиями 488 и 541.5 nm. При возбуждении линией 632.3 nm максимум не наблюдался, интенсивность спектра слегка уменьшалась по мере увеличения рамановского сдвига вплоть до 3000 cm^{-1} , а при дальнейшем увеличении сдвига (т.е. при больших длинах волн) наблюдался резкий рост интенсивности, связан-

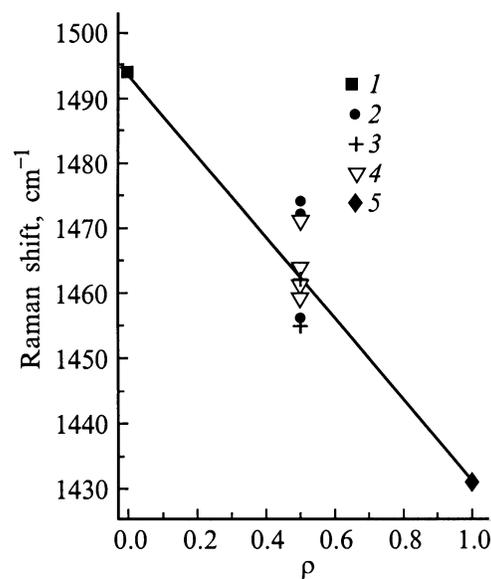


Рис. 5. Зависимость частоты $\nu_3(A_g)$ от заряда ρ на катине. 1 — ET^0 ; 2 — № 7, 8 и 9; 3 — № 1 и 2; 4 — [10]; 5 — [14].

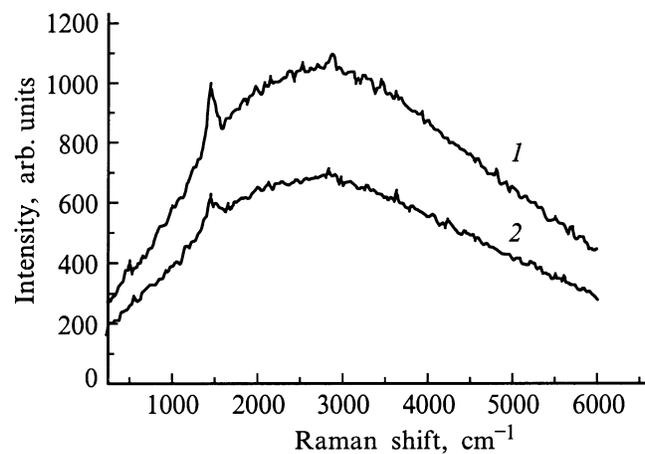


Рис. 6. Рамановский спектр образца № 7 в интервале 1000–5500 cm^{-1} в HH (1) и HV (2) поляризации. $E_{\text{exc}} = 2.54 \text{ eV}$, $T = 293 \text{ K}$.

ный, по-видимому, с люминесценцией. (Заметим, что у нейтральной молекулы ET^0 максимум люминесценции наблюдался при $15\,492\text{ см}^{-1}$. Значительно более слабая полоса люминесценции в этой же области наблюдалась у образца № 9 при температуре $\sim 100\text{ К}$ при возбуждении линией 488 nm).

Природа фона и широкого максимума в области 3000 см^{-1} в настоящее время не ясна. Предположительно они могли бы быть связаны с резонансным рамановским рассеянием на одночастичных и коллективных электронных возбуждениях. В связи с этим отметим, что в работе [15] проведен теоретический анализ квазичастичного рамановского спектра в высокотемпературных сверхпроводниках при $T > T_c$. Показано, что этот спектр имеет широкий максимум в области примерно 2000 см^{-1} , его интенсивность и положение зависят от фононного спектра и электрон-фононного взаимодействия. Отметим, также, что максимум в области 2000 см^{-1} наблюдался в спектре проводимости исследованных нами соединений, полученных из спектров отражения с помощью преобразования Крамерса–Кронига.

Альтернативным объяснением фона и широкого максимума может быть рассеяние из поверхностного слоя, деградированного под воздействием воздуха.

Список литературы

- [1] Э.Б. Ягубский, И.Ф. Щеглов, В.Н. Лаухин, П.А. Кононович, М.В. Карцовник, А.В. Зварыкина, Л.И. Буравов. Письма в ЖЭТФ **39**, 1, 12 (1984).
- [2] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangbo. Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties and Theory. Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ (1992). 367 p.
- [3] A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D. Sturka, D. Jung, M.-H.-Whangbo. Inorg. Chem. **29**, 2555 (1990).
- [4] M.Z. Aldoshina, R.N. Lyubovskaya, S.V. Konovalikhin, O.A. Dyachenko, G.V. Shilov, M.K. Makova, R.B. Lyubovskii. Synth. Metals **55–57**, 1905 (1993).
- [5] J.E. Eldridge, Y. Xie, H.H. Wang, J.M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schueter. Spectrochimica Acta, Part A, **52**, 45 (1996).
- [6] O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii. Synth. Metals **64**, 17 (1994).
- [7] Р.Н. Любовская, Т.В. Афанасьева, О.А. Дьяченко, В.В. Гриценко, Ш.Г. Мкоян, Г.В. Шилов, Р.Б. Любовский, В.Н. Лаухин, М.К. Макова, А.Г. Хоменко, А.В. Зварыкина. Изв. АН СССР. Сер. хим. **12**, 2872 (1990).
- [8] M.G. Kaplunov, R.N. Lyubovskaya. J. Phys. I France **2**, 1811 (1992).
- [9] В.В. Гриценко, О.А. Дьяченко, Г.В. Шилов, Р.Н. Любовская, Т.В. Афанасьева, Р.Б. Любовский, М.К. Макова. Изв. АН. Сер. хим. **4**, 894 (1992).
- [10] H.H. Wang, J.R. Ferraro, J.M. Williams, U. Geiser, J.A. Schlueter. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1893 (1994).
- [11] R.B. Lyubovskii, R.N. Lyubovskaya, O.A. Dyachenko. J. Phys. I France **6**, 1609 (1996).

- [12] R.M. Vlasova, S.Ya. Prieв, V.N. Semkin, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, E.B. Yagubskii. Synthetic Metals **48**, 129 (1992).
- [13] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, Р.Н. Любовская, В.Н. Семкин. ФТТ **37**, 3, 703 (1995).
- [14] K.D. Truong, D. Achkir, S. Jandl, M. Poirier. Phys. Rev. **B51**, 16 168 (1995).
- [15] В.Н. Костур, Г.М. Элиашберг. Письма в ЖЭТФ **53**, 7, 373 (1991).