

13,12

## Реориентационное движение кобальтоцена, интеркалированного в диселенид титана: ЯМР-исследование

© А.В. Солонинин, А.В. Скрипов, А.Н. Титов

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: alex.soloninin@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 20 августа 2024 г.

В окончательной редакции 22 октября 2024 г.

Принята к публикации 4 ноября 2024 г.

Для изучения динамики молекул кобальтоцена  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , интеркалированных в квазидвумерный диселенид титана  $\text{TiSe}_2$ , мы провели измерения времен спин-решеточной релаксации протонов и спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^1\text{H}$  в соединении  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  в интервале температур 5–360 К. Обнаружено существование двух типов реориентационного движения молекул  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ . Более быстрый реориентационный процесс, связанный с поворотами колец  $\text{C}_5\text{H}_5$  вокруг оси симметрии пятого порядка, характеризуется энергией активации 60 meV, а медленный процесс, обусловленный реориентациями молекул кобальтоцена вокруг оси симметрии второго порядка, характеризуется энергией активации 155 meV. Измерения параметров ЯМР  $^1\text{H}$  в молекулярном кобальтоцене показали, что для этого соединения доминирующий механизм спин-решеточной релаксации протонов не связан с движением молекул  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , а определяется флуктуациями электронного локального магнитного момента на кобальте.

**Ключевые слова:** металлоцены, дихалькогениды переходных металлов, интеркалирование, спин-решеточная релаксация, реориентации.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59345.219

### 1. Введение

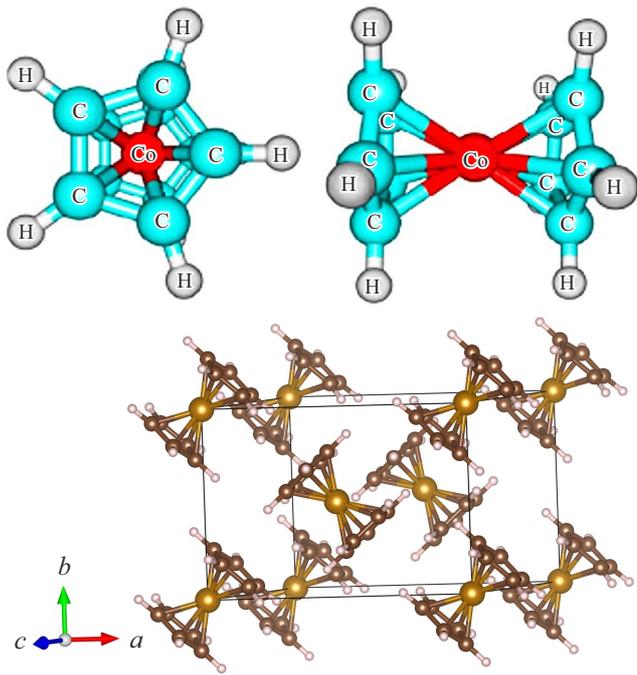
Открытие металлоценов  $M(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , где  $M$  — атом металла [1], послужило толчком для исследования атомной и электронной структуры этого класса соединений. Обнаружено, что металлоцены, образованные различными  $3d$ -переходными металлами и кольцевым лигандом  $\text{C}_5\text{H}_5$ , изоморфны при комнатной температуре и имеют похожую кристаллическую структуру [2–4]. На рис. 1 представлена молекула кобальтоцена и моноклинная структура молекулярного кристалла  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ .

Электронная структура металлоценов  $3d$ -переходных металлов хорошо описывается в рамках метода молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) [5], а также в рамках теории функционала плотности (ТФП) [6]. Неспаренный электрон в антисвязывающей орбитали кристаллического кобальтоцена создает магнитный момент, равный 1.76 магнетона Бора, а измерения магнитной восприимчивости при низкой температуре (от 4.2 до 77 К) продемонстрировали наличие слабого антиферромагнитного упорядочения [7]. Исследования теплоемкости кобальтоцена обнаружили особенность в области температур 70–120 К с максимумом при 93.5 К, которая обусловлена фазовым переходом, связанным с ориентационным упорядочением колец  $\text{C}_5\text{H}_5$  [8]. Рентгеновское дифракционное исследование кобальтоцена при комнатной температуре зафиксировало два типа взаимной ориентации колец  $\text{C}_5\text{H}_5$  (антипризматическая конформация с реориентационным беспорядком и призматическая

конформация); при понижении температуры происходит ориентационное упорядочение колец в призматической конформации [8,9].

Первые исследования, связанные с интеркаляцией молекул металлоценов в слоистые дисульфиды и диселениды переходных металлов, были опубликованы в работе [10]. В настоящее время интерес к интеркалированным слоистым халькогенидам возрос из-за особых свойств этих материалов с пониженной размерностью, которые могут быть использованы для ряда приложений, включающих хранение энергии (батареи, конденсаторы), катализ, сверхпроводимость и др. [11–14]. Методами рентгеновской и нейтронной дифракции установлено, что интеркалирование халькогенидов кобальтоценом приводит к увеличению расстояния между слоями халькоген–металл–халькоген, и молекулы кобальтоцена располагаются так, что их ось симметрии пятого порядка  $\text{C}_5$  параллельна или перпендикулярна этим слоям [15–18]. Интеркаляция кобальтоцена в халькогениды приводит к ионизации кобальтоцена,  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ . Теоретические исследования возможных ориентаций молекул кобальтоцена в дихалькогенидах  $\text{SnS}_2$  и  $\text{SnSe}_2$  показали, что энергетически выгодна ориентация оси  $\text{C}_5$ , параллельная слоям дихалькогенида [19,20].

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является эффективным методом исследования молекулярной динамики в твердых телах на микроскопическом уровне [21]. В настоящее время имеется небольшое количество работ по изучению подвижности металлоценов в дихалькогенидах методом ЯМР. Например, в рабо-



**Рис. 1.** Схематический вид молекулы кобальтоцена (в двух проекциях) и моноклинная структура молекулярного кристалла  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ .

те [22] исследована молекулярная динамика кобальтоцена, интеркалированного в дисульфид тантала  $\text{TaS}_2$ . Методом ЯМР широких линий изучены температурные зависимости формы линий ЯМР  $^1\text{H}$  и вторых моментов этих линий. На основе этих экспериментальных данных определены параметры реориентаций молекул кобальтоцена и предложена модель, описывающая возможное расположение этих молекул между слоями дисульфида тантала. В [22] предполагается, что при низкой температуре молекулы кобальтоцена вращаются вокруг оси симметрии пятого порядка, которая параллельна слоям дихалькогенида, а с повышением температуры возбуждаются также реориентации вокруг оси симметрии второго порядка. Запись спектров ЯМР на ядре дейтерия,  $^2\text{H}$ , в интеркалированных кобальтоценом дихалькогенидах, также показывает, что реориентация молекул кобальтоцена возможна вокруг осей симметрии второго и пятого порядков [23–26].

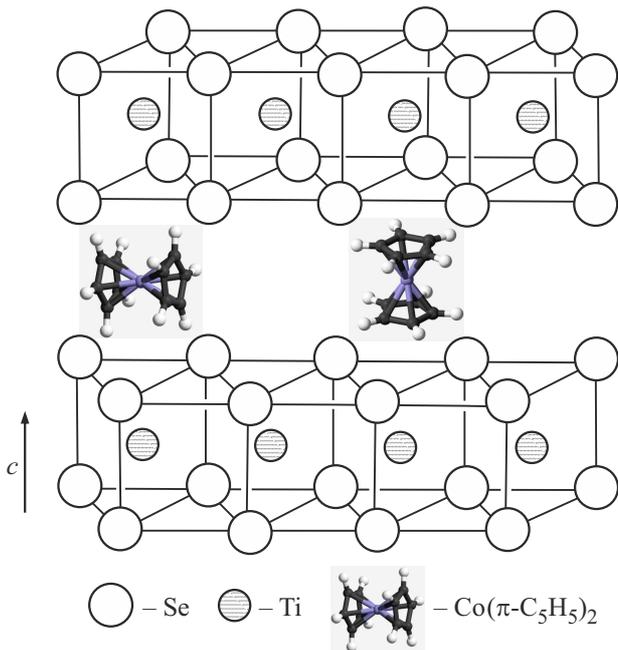
В синтезированном диселениде титана [27], интеркалированном кобальтоценом,  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$ , исследована магнитная восприимчивость и электросопротивление в зависимости от температуры [28]. Показано, что для  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  наблюдалась равенство нулю парамагнитной температуры Кюри, что указывает на отсутствие магнитного взаимодействия в материале. Отклонение от парамагнитной зависимости в области температур ниже 10 К связывалось с изменением зарядового состояния кобальта, но не с магнитным упорядочением [28]. Обнаружено, что при приложении давления в 20 ГПа электросопротивление металлоорганического

соединения  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  уменьшается на восемь порядков величины [29,30]. Кобальтоцен, интеркалированный в диселенид титана, можно рассматривать как псевдо-щелочной металл [10], который также передает электрон халькогениду, и поэтому эти материалы могут исследоваться как объекты для хранения энергии. До настоящего времени не были проведены исследования атомного движения лигандов  $\text{C}_5\text{H}_5$  в диселениде титана, интеркалированном кобальтоценом. В настоящей работе будут представлены экспериментальные данные о динамике колец кобальтоцена, полученные методом ЯМР  $^1\text{H}$  в широком частотном и температурном диапазонах.

## 2. Эксперимент

Приготовление образцов  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  и  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  подробно описано в работах [27,28]. Молекулярный кристалл кобальтоцена имеет моноклинную структуру с параметрами решетки  $a = 5.926(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.732(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.618(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 121.38(11)^\circ$ ,  $V = 415.4 \text{ \AA}^3$  и со средними расстояниями C–C, равными  $1.41(1) \text{ \AA}$ , и Co–C —  $2.096(8) \text{ \AA}$  [3]. Диселенид титана имеет гексагональную структуру с параметрами решетки  $a = 3.540(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.008(2) \text{ \AA}$ , и интеркалирование кобальтоценом приводит к увеличению постоянной решетки  $c$  на  $5.693 \text{ \AA}$  [27,28]. Расположение кобальтоцена между слоями диселенида титана показано на рис. 2. Кобальтоцен занимает  $1/4$  возможных октаэдрических позиций в межслоевом пространстве  $\text{TiSe}_2$  и образует соединение  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  [28].

Измерения времени спин-решеточной релаксации,  $T_1$ , на ядрах  $^1\text{H}$  проводились на модернизированном импульсном спектрометре ЯМР SXP 4–100 фирмы „Bruker“ на частотах  $\omega/2\pi = 14.5, 23.8$  и  $90 \text{ MHz}$  в интервале температур  $5\text{--}360 \text{ K}$ . Для измерения  $T_1$  использовалась двумпульсная последовательность  $90^\circ\text{--}\tau\text{--}90^\circ$  с переменным интервалом  $\tau$  между двумя  $90^\circ$ -ми радиочастотными импульсами. Релаксация ядерной намагниченности исследованных соединений,  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  и  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$ , описывалась одноэкспоненциальной функцией. Форма линии ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировалась в поле  $B_0 = 0.559 \text{ T}$  с помощью преобразования Фурье сигнала солид-эха. В интервале температур  $5\text{--}40 \text{ K}$ , в котором ширина линии  $^1\text{H}$  ЯМР в  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  превосходила  $50 \text{ kHz}$ , спектры записывались при развертке магнитного поля. Исследование  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  и  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  проводилось в запаянной ампуле, чтобы избежать окисления и деструкции образца. Изменение и стабилизация температуры в криостате осуществлялась с помощью прибора ПТС-4 („Oxford Instruments“), и во всем интервале исследований температура оставалась стабильной с точностью  $\pm 0.1 \text{ K}$ .



**Рис. 2.** Схематическое представление расположения интеркалированного кобальтоцена в диселениде титана. Показана параллельная и перпендикулярная ориентация молекулы кобальтоцена в слоистой решетке  $\text{TiSe}_2$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}$  для ядер  $^1\text{H}$  в  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, скорость релаксации обнаруживает два максимума: в области низких температур  $\sim 100$  К и в области комнатной температуры. Эти максимумы сильно зависят от резонансной частоты: при увеличении частоты наблюдается сдвиг максимумов  $T_1^{-1}(T)$  в сторону высоких температур и уменьшение их амплитуды. Такое поведение  $T_1^{-1}(T)$  можно связать с движением молекул кобальтоцена, находящихся в межслоевом пространстве диселенида титана. Скорость спин-решеточной релаксации  $^1\text{H}$  для этой системы можно определить как сумму двух вкладов: вклад, связанный с наличием парамагнитных примесей  $T_{1p}^{-1}$ , величина которого может быть оценена в максимальном поле при низкой температуре, и вклад, связанный с межъядерным диполь-дипольным взаимодействием,  $T_{1d}^{-1}$ , модулированным движением молекул, содержащих атомы водорода. Анализ экспериментальных данных по времени спин-решеточной релаксации, выполненных на разных резонансных частотах, позволяет определить параметры движения молекул кобальтоцена. Вклад, связанный с движением молекул кобальтоцена,  $T_{1d}^{-1}$ , был получен вычитанием  $T_{1p}^{-1}$  из наблюдаемой скорости релаксации. Значение  $T_{1p}^{-1}$  оценено из экспериментальных данных на

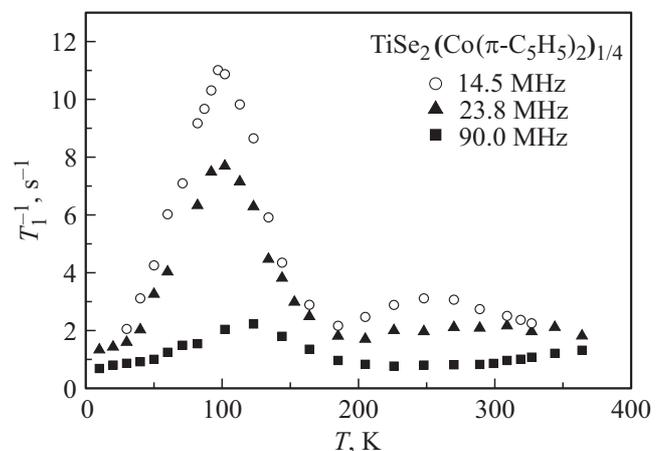
частоте 90 МГц при  $T = 10$  К и составляет  $0.686 \text{ s}^{-1}$ . Экспериментальные данные по  $T_1^{-1}(T)$ , представленные на рис. 3, дают основание предположить, что для кобальтоцена, интеркалированного в диселенид титана, реализуются два типа движения: максимум скорости релаксации при низкой температуре можно отнести к вращению колец  $\text{C}_5\text{H}_5$  вокруг оси пятого порядка, а максимум  $T_{1d}^{-1}$  при высокой температуре можно отнести к поворотам молекулы кобальтоцена вокруг оси второго порядка. Это предположение коррелирует с работой [22], где отмечается, что кобальтоцен, интеркалированный в дисульфид тантала, может совершать два типа движения.

Для температурной зависимости вклада  $T_{1d}^{-1}$  характерен частотно-зависимый максимум, наблюдающийся при температуре, при которой выполняется условие  $\omega\tau_d \approx 1$ , где  $\tau_d$  — время между последовательными перескоками атомов водорода. Прежде всего, рассмотрим частотно-зависимые пики скорости релаксации, наблюдаемые при низкой температуре. На рис. 4 показана зависимость  $T_{1d}^{-1}$  от обратной температуры для  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  в области низкотемпературного пика скорости релаксации на частотах 90, 23.8 и 14.5 МГц.

Экспериментальные результаты по  $T_{1d}^{-1}(T)$  для молекулярного движения можно описать стандартной моделью [31]. В этой модели диполь-дипольный вклад в скорость спин-решеточной релаксации протонов в соединении  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  определяется взаимодействиями  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}\text{-}^{59}\text{Co}$  и записывается в виде

$$\begin{aligned}
 T_{1d}^{-1} &= (T_{1d}^{-1})_{\text{HH}} + (T_{1d}^{-1})_{\text{HCo}} \\
 &= \frac{2M_{2\text{HH}}}{3\omega} \left[ \frac{z}{1+z^2} + \frac{4z}{1+4z^2} \right] \\
 &\quad + \frac{M_{2\text{HCo}}}{2\omega} \left[ \frac{z}{1+(1-b)^2z^2} + \frac{3z}{1+z^2} + \frac{6z}{1+(1+b)^2z^2} \right]. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Здесь  $z = \omega\tau_d$ ,  $M_{2\text{HH}}$  и  $M_{2\text{HCo}}$  — флуктуирующие при реориентационном движении вклады во вторую



**Рис. 3.** Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации протонов в  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  на трех резонансных частотах.

момент линии ЯМР  $^1\text{H}$  за счет соответствующих диполь-дипольных взаимодействий,  $b = \gamma_{\text{Co}}/\gamma_{\text{H}}$ , где  $\gamma_{\text{H}}$  и  $\gamma_{\text{Co}}$  — гиромагнитные отношения для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{59}\text{Co}$  соответственно. Оценки вторых моментов показывают, что вкладами от диполь-дипольных взаимодействий с другими ядрами (в том числе, с ядрами  $^{77}\text{Se}$  с естественным содержанием около 7.6%) можно пренебречь.

Как следует из уравнения (1), в пределе быстрого молекулярного движения ( $z \ll 1$ ) значение  $T_{1d}^{-1}$  пропорционально  $\tau_d$ , а в пределе медленного молекулярного движения ( $z \gg 1$ ) значение  $T_{1d}^{-1}$  пропорционально  $\omega^{-2}\tau_d^{-1}$ . Если температурная зависимость  $\tau_d$  описывается законом Аррениуса,

$$\tau_d = \tau_{d0} \exp(E_a/k_B T), \quad (2)$$

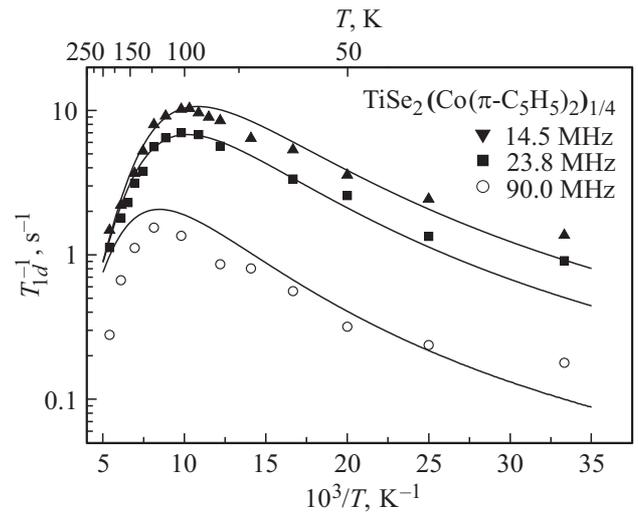
где  $E_a$  — энергия активации для движения, а  $k_B$  — постоянная Больцмана, можно ожидать, что график зависимости  $\ln T_{1d}^{-1}$  от  $T^{-1}$  будет линейен в пределах как быстрого, так и медленного движения с наклоном, определяемым  $E_a/k_B$  и  $-E_a/k_B$  соответственно. Приведенные на рис. 4 экспериментальные данные обнаруживают отклонения от предсказаний стандартной модели. Во-первых, наклон низкотемпературной ветви зависимости  $\ln T_{1d}^{-1}$  от  $T^{-1}$  оказывается меньше наклона высокотемпературной ветви. Во-вторых, наблюдаемая частотная зависимость  $T_{1d}^{-1}$  в низкотемпературной области оказывается слабее, чем  $\omega^{-2}$ . Подобные отклонения могут быть описаны в рамках модели с распределением значений  $\tau_d$  (или  $E_a$ ) [32]. В этом случае диполь-дипольный вклад в скорость спин-решеточной релаксации вычисляется как

$$T_{1d}^{-1} = \int T_{1d}^{-1}(E_a) G(E_a) dE_a, \quad (3)$$

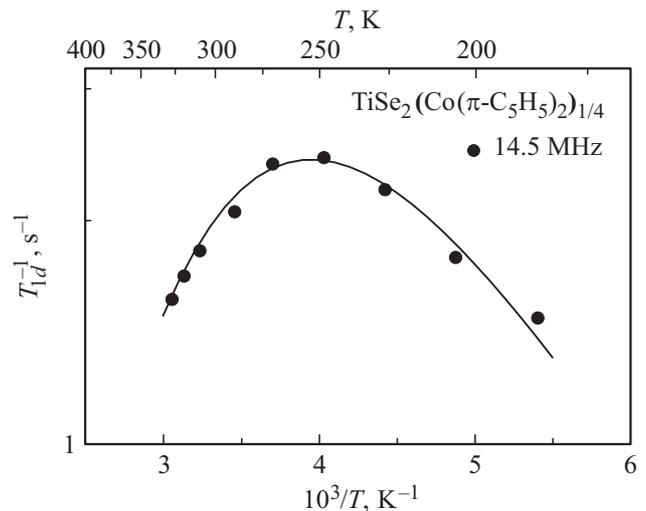
где  $G(E_a)$  — нормированное распределение значений  $E_a$ , а  $T_{1d}^{-1}(E_a)$  определяется уравнениями (1) и (2). Для параметризации данных вблизи максимума скорости релаксации мы использовали гауссову форму функции распределения  $G(E_a)$ . Параметрами нашей модели являются  $M_{2\text{HН}}$ ,  $M_{2\text{НСо}}$ ,  $\tau_{d0}$ , средняя энергия активации ( $\overline{E_a}$ ) и дисперсия распределения  $\Delta E_a$ . Эти параметры варьировались, чтобы найти наилучшую аппроксимацию данных по  $T_{1d}^{-1}(T)$  одновременно на трех резонансных частотах. Результаты такой аппроксимации показаны сплошными линиями на рис. 4; соответствующие значения параметров:  $M_{2\text{HН}} = 1.98(2) \cdot 10^9 \text{ s}^{-2}$ ,  $M_{2\text{НСо}} = 2.3(2) \cdot 10^8 \text{ s}^{-2}$ ,  $\tau_{d0} = 3.1(2) \cdot 10^{-12} \text{ s}$ ,  $\overline{E_a} = 60(3) \text{ meV}$ ,  $\Delta E_a = 22(2) \text{ meV}$ .

Как уже упоминалось, на рис. 3, кроме пика  $T_1^{-1}$  при низкой температуре наблюдается максимум скорости релаксации на частоте 14.5 МГц при высокой температуре. На рис. 5 показана зависимость  $T_{1d}^{-1}$  от обратной температуры для  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  в области высокотемпературного пика скорости релаксации на частоте 14.5 МГц.

Если провести аппроксимацию  $T_{1d}^{-1}(T)$  для этого пика моделью, описанной выше, то получаем следующие параметры для реориентационного движения молекул кобальтоцена:  $M_{2\text{HН}} = 2.96(2) \cdot 10^8 \text{ s}^{-2}$ ,  $M_{2\text{НСо}} =$

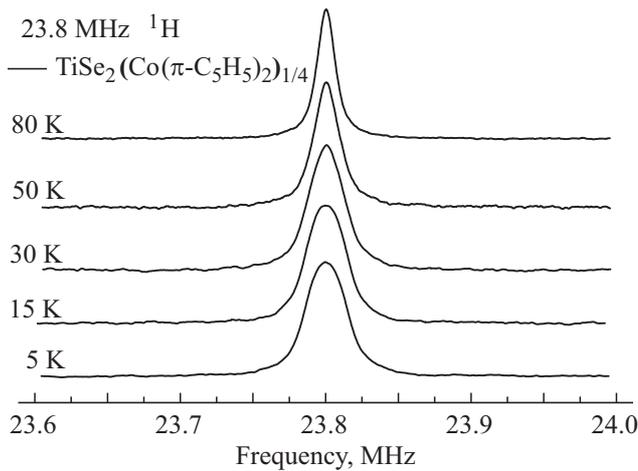


**Рис. 4.** Зависимость дипольного вклада  $T_{1d}^{-1}$  на частотах 90, 23.8 и 14.5 МГц от обратной температуры в  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$ . Сплошными линиями показаны результаты моделирования этой зависимости в рамках стандартной модели [31] с распределением энергий активации.

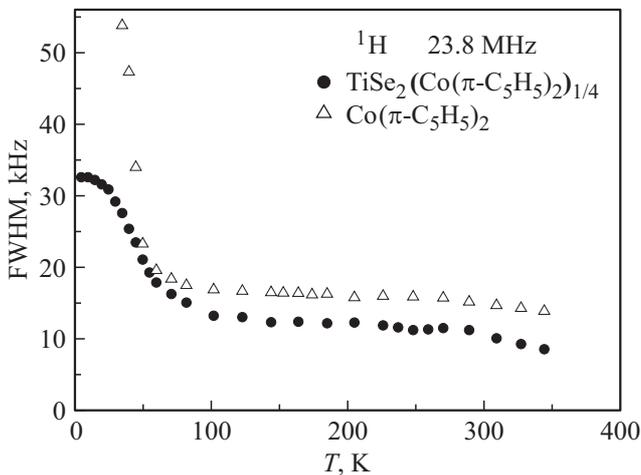


**Рис. 5.** Зависимость дипольного вклада  $T_{1d}^{-1}$  (в логарифмическом масштабе) на частоте 14.5 МГц от обратной температуры в  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$ . Сплошной линией показан результат аппроксимации этой зависимости в рамках стандартной модели с распределением энергий активации.

$= 4.06(3) \cdot 10^7 \text{ s}^{-2}$ ,  $\tau_{d0} = 7.3(3) \cdot 10^{-12} \text{ s}$ ,  $\overline{E_a} = 155(2) \text{ meV}$ ,  $\Delta E_a = 35(2) \text{ meV}$ . Необходимо учитывать, что этот результат имеет только оценочный характер, так как диапазон изменения скорости релаксации очень мал и аппроксимация проведена на одной резонансной частоте. Таким образом, анализ экспериментальных данных по скорости спин-решеточной релаксации протонов для кобальтоцена, интеркалированного в диселенид титана, продемонстрировал существование, по крайней мере, двух типов реориентаций молекул кобальтоцена (пред-



**Рис. 6.** Эволюция формы линии ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренной на частоте 23.8 MHz, для  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$ .



**Рис. 7.** Температурные зависимости полной ширины на половине высоты (FWHM) спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренных на частоте 23.8 MHz для  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$  и для молекулярного кобальтоцена  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ .

положительно, вокруг осей симметрии пятого и второго порядка), а также позволил оценить параметры движения этих молекул.

На рис. 6 представлены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в температурном диапазоне 5–80 К для  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$ . Отметим, что в этом низкотемпературном диапазоне наблюдается существенное сужение линии ЯМР  $^1\text{H}$  с повышением температуры. Это сужение может быть связано с частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий ядер  $^1\text{H}$  при движении молекул кобальтоцена.

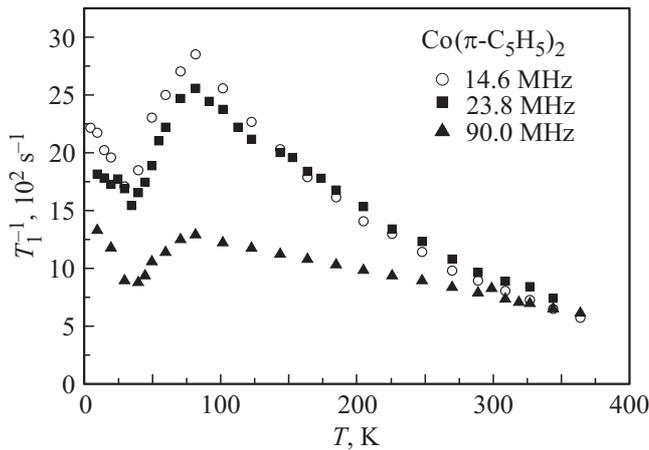
Изменение ширины линии в зависимости от температуры для этого соединения представлено на рис. 7.

Для кобальтоцена, интеркалированного в  $\text{TiSe}_2$ , можно выделить несколько участков изменения ширины линии в зависимости от температуры. Ширина линии

на участке 5–15 К практически не изменяется и равняется 32.6 kHz. Это значение можно рассматривать как дипольную ширину линии в „жесткой“ решетке. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается плавное сужение линии до 13 kHz при 100 К, переходящее в плато примерно до 200 К. Существование такого плато является характерным признаком локального движения атомов Н. Действительно, в отличие от диффузии на далекие расстояния, реориентационное (локальное) движение приводит лишь к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий. Заметим, что существенное сужение линии за счет движения должно наблюдаться тогда, когда частота перескоков  $\tau_d^{-1}$  становится сравнимой с шириной линии в „жесткой“ решетке. Поскольку дипольная ширина в „жесткой“ решетке на несколько порядков меньше резонансной частоты  $\omega$ , „ступенька“ на температурной зависимости ширины линии должна быть смещена в сторону низких температур по отношению к максимуму скорости спин-решеточной релаксации для того же процесса движения. Поэтому „ступеньку“ на рис. 7 в области температур около 50 К можно соотнести с быстрым реориентационным процессом, ответственным за максимум  $T_{1d}^{-1}(T)$  вблизи 100 К. Аналогично, небольшое сужение линии выше 200 К (рис. 7) можно соотнести с реориентационным процессом, ответственным за пик скорости релаксации вблизи комнатной температуры (рис. 5). Дополнительное сужение линии выше 300 К (рис. 7) может свидетельствовать о возбуждении еще одного типа движения (например, диффузии молекул кобальтоцена) на шкале частот порядка  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . Природу этого движения могли бы прояснить измерения при более высоких температурах; однако для сохранения устойчивости интеркалированного образца мы не проводили измерений при температурах, превышающих 360 К.

Наши данные по ширине линии ЯМР  $^1\text{H}$  сходны с результатами, полученными для кобальтоцена, интеркалированного в дисульфид тантала  $\text{TaS}_2$ , в работе [22]. В этой работе также наблюдались два типа реориентационного движения молекул кобальтоцена, соответствующих вращению вокруг осей симметрии пятого порядка (быстрый процесс) и второго порядка (медленный процесс). В работе [22] предложена также модель размещения молекул кобальтоцена в межслоевом пространстве с осями симметрии пятого порядка, параллельными слоям дихалькогенида. Следует отметить, однако, что такая ориентация не является единственно возможной, поскольку отношение высоты условного цилиндра, описывающего молекулу кобальтоцена, к его диаметру близко к единице (6.96 и 6.76 Å соответственно [18]). Для кобальтоцена, интеркалированного в  $\text{TaS}_2$ , возможно существование двух ориентаций молекул  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$  с осями симметрии пятого порядка, параллельными и перпендикулярными слоям дихалькогенида [23,26].

Информация о геометрических аспектах реориентационного движения может быть, в принципе, получена из экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов (КУРН). Для металлоценов, интеркалированных



**Рис. 8.** Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации  $^1\text{H}$  в  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  на трех резонансных частотах.

в слоистые дихалькогениды, подобные эксперименты отсутствуют; измерения методом КУРН были проведены только для некоторых молекулярных металлоценов — ферроцена, никелоцена и рутеноцена [32–34]. Отметим, что из-за ограниченности разрешения по переданной энергии для имеющихся нейтронных спектрометров метод КУРН позволяет изучать только быстрое реориентационное движение (с частотами перескоков, превышающими  $10^9 \text{ s}^{-1}$ ). Исследования методом КУРН показали, что в ферроцене, никелоцене и рутеноцене кольца  $\text{C}_5\text{H}_5$  совершают реориентационные скачки на углы  $2\pi/5$  или  $2\pi/10$  вокруг оси симметрии пятого порядка [33,34]. Энергия активации для реориентационного движения в ферроцене, найденная этим методом в области температур выше 164 К, составляет 46 meV [33]. Для реориентаций вокруг оси пятого порядка в никелоцене энергия активации, определенная из экспериментов по КУРН в интервале температур 155–300 К, составляет 65 meV [34]. Эти значения энергий активации — того же порядка величины, что и найденная нами средняя энергия активации (60 meV) для быстрого реориентационного процесса в  $\text{TiSe}_2(\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_{1/4}$ .

Для сравнения с результатами, полученными для интеркалированного в  $\text{TiSe}_2$  кобальтоцена, мы провели также измерения параметров ЯМР  $^1\text{H}$  в молекулярном кобальтоцене. Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации,  $T_1^{-1}$ ,  $^1\text{H}$  в  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  в зависимости от температуры представлены на рис. 8.

Сравнение с данными, приведенными на рис. 3, показывает, что максимальные скорости релаксации для молекулярного кобальтоцена на 2–3 порядка величины превышают скорости релаксации в интеркалированном образце. Наблюдаемый максимум  $T_1^{-1}$  в молекулярном кобальтоцене не может быть связан с модуляцией диполь-дипольного взаимодействия между ядерными спинами. Действительно, расчет второго момента линии ЯМР  $^1\text{H}$  для статической молекулы кобальтоцена дает  $1.65 \cdot 10^9 \text{ s}^{-2}$ , что по формуле (1) для дипольного ме-

ханизма приводит к максимальному значению скорости спин-решеточной релаксации, равному  $12.8 \text{ s}^{-1}$  на частоте 23.8 MHz. Экспериментальное же значение в максимуме  $T_1^{-1}$  на этой частоте для молекулярного кобальтоцена превышает  $2500 \text{ s}^{-1}$ . Такое сравнение показывает, что доминирующий механизм спин-решеточной релаксации в молекулярном кобальтоцене связан с флуктуациями электронного магнитного момента, локализованного на Co. Измерения скорости спин-решеточной релаксации протонов в этом соединении не позволяют получить информацию о молекулярном движении. С другой стороны, при интеркаляции кобальтоцена в  $\text{TiSe}_2$  происходит его ионизация, приводящая к подавлению локализованного электронного магнитного момента.

Следует отметить, что температура максимума  $T_1^{-1}$  в молекулярном кобальтоцене приблизительно совпадает с температурой структурного фазового перехода в этом соединении [8,9] и не зависит от резонансной частоты. Эти факты могут служить дополнительным подтверждением того, что данный максимум не связан с молекулярным движением. Дополнительный рост скорости спин-решеточной релаксации ниже 35 К (рис. 8) может быть обусловлен антиферромагнитным упорядочением [7]. С магнитным упорядочением при низких температурах согласуется также очень большая ширина спектра ЯМР  $^1\text{H}$  в молекулярном кобальтоцене. При  $T = 5 \text{ K}$  ширина спектра на половине высоты превышает 100 kHz; такая ширина не может быть объяснена только диполь-дипольными взаимодействиями между ядерными спинами. Данные по ширине линии ЯМР  $^1\text{H}$  в молекулярном кобальтоцене в области температур выше 30 К включены в рис. 7. Как видно из этого рисунка, поведение ширины линии в молекулярном кобальтоцене при температурах выше 50 К напоминает аналогичные данные для кобальтоцена, интеркалированного в  $\text{TiSe}_2$ , и может быть связано с реориентационным движением молекул.

#### 4. Заключение

Измерения параметров ЯМР  $^1\text{H}$  для кобальтоцена, интеркалированного в слоистый диселенид титана, показали, что скорость спин-решеточной релаксации протонов в этой системе определяется флуктуациями диполь-дипольного взаимодействия между ядерными спинами, возникающими при реориентационном движении молекул кобальтоцена. Обнаружено существование, по крайней мере, двух типов реориентационного движения молекул  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ . Более быстрый реориентационный процесс, связанный с поворотами колец  $\text{C}_5\text{H}_5$  вокруг оси симметрии пятого порядка, характеризуется энергией активации 60 meV. Для этого процесса частота реориентаций достигает приблизительно  $10^8 \text{ s}^{-1}$  уже при температуре 100 К. Медленный процесс, связанный с реориентациями молекул кобальтоцена вокруг оси симметрии второго порядка, характеризуется энергией активации 155 meV; для этого процесса частота реориентаций достигает  $10^8 \text{ s}^{-1}$  вблизи комнатной температуры.

В отличие от кобальтоцена, интеркалированного в  $\text{TiSe}_2$ , в молекулярном кобальтоцене спин-решеточная релаксация протонов определяется флуктуациями электронного локального магнитного момента на кобальте.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Функция“ № 122021000035-6.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

### Список литературы

- [1] J.D. Dunitz, L.E. Orgel. *Nature* **171**, 4342, 121 (1953).
- [2] M.Yu. Antipin, K.A. Lyssenko, R. Boese. *J. Organometal. Chem.* **508**, 1–2, 259 (1996).
- [3] W. Bünder, E. Weiss. *J. Organometal. Chem.* **92**, 1, 65 (1975).
- [4] R.D. Rogers, J.L. Atwood, D. Foust, M.D. Rausch. *J. Crystal. Molecular Structure* **11**, 5, 183 (1981).
- [5] A. Haaland. *Acc. Chem. Res.* **12**, 11, 415 (1979).
- [6] T.B. Woldeamanuale. *J. Phys. Chem. Biophys.* **6**, 5, 1000226 (2016).
- [7] J.H. Ammeter, J.D. Swalen. *J. Chem. Phys.* **57**, 2, 678 (1972).
- [8] I.B. Rabinovich, V.P. Nistratov, M.S. Sheiman, G.V. Burchalova. *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 6, 523 (1978).
- [9] M.Yu. Antipin, R. Boese, N. Augart, G. Schmid. *Struct. Chem.* **4**, 2, 91 (1993).
- [10] M.B. Dines. *Sci.* **188**, 4194, 1210 (1975).
- [11] M. Rajapakse, B. Karki, U.O. Abu, S. Pishgar, M.R.K. Musa, S.M.S. Riyadh, M. Yu, G. Sumanasekera, J.B. Jasinski. *npj 2D Mater. Appl.* **5**, 1, 30 (2021).
- [12] D.-Y. Kuo, P.S. Rice, S. Rauegi, B.M. Cossairt. *J. Phys. Chem. C* **126**, 32, 13994 (2022).
- [13] D. O'Hare, J.S.O. Evans. *Comments. Inorg. Chem.* **14**, 2–3, 155 (1993).
- [14] R.H. Friend, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **36**, 1, 1 (1987).
- [15] D. O'Hare, J.S.O. Evans, P.J. Wiseman, K. Prout. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 9, 1156 (1991).
- [16] D. O'Hare, W. Jaegermann, D.L. Williamson, F.S. Ohuchi, B.A. Parkinson. *Inorg. Chem.* **27**, 9, 1537 (1988).
- [17] L. Hernán, J. Morales, L. Sánchez, J.L. Tirado, J.P. Espinós, A.R. González Elípe. *Chem. Mater.* **7**, 8, 1576 (1995).
- [18] H.-V. Wong, J.S.O. Evans, S. Barlow, S.J. Mason, D. O'Hare. *Inorg. Chem.* **33**, 24, 5515 (1994).
- [19] A. Ibarz, E. Ruiz, S. Alvarez. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **9**, 1463 (2000).
- [20] A. Ibarz, E. Ruiz, S. Alvarez. *J. Mater. Chem.* **8**, 8, 1893 (1998).
- [21] A.V. Skripov, A.V. Solonin, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov. *Molecules* **25**, 12, 2940 (2020).
- [22] B.G. Silbernagel. *Chem. Phys. Lett.* **34**, 2, 298 (1975).
- [23] S.J. Heyes, N.J. Clayden, C.M. Dobson, M.L.H. Green, P.J. Wiseman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **20**, 1560 (1987).
- [24] C. Grey, J.S.O. Evans, D. O'Hare, S.J. Heyes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **19**, 1380 (1991).
- [25] S.J. Mason, S.J. Heyes, D. O'Hare. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **16**, 1657 (1995).
- [26] J.S.O. Evans, D. O'Hare. *Chem. Mater.* **7**, 9, 1668 (1995).
- [27] О.Н. Суворова, Г.А. Домрачев, Е.А. Щупак, Г.С. Кудрявцева, Г.К. Фукин, С.Ю. Кетков, И.Л. Василевская. *Изв. АН. Сер. хим.* **56**, 5, 876 (2007). [O.N. Suvorova, G.A. Domrachev, E.A. Shchupak, G.S. Kudryavtseva, G.K. Fu-kin, S.Yu. Ketkov, I.L. Vasilevskaya. *Rus. Chem. Bull., Intern. Ed.* **56**, 5, 910 (2007).]
- [28] А.Н. Титов, О.Н. Суворова, С.Ю. Кетков, С.Г. Титова, А.И. Меренцов. *ФТТ* **48**, 8, 1385 (2006). [A.N. Titov, O.N. Suvorova, S.Yu. Ketkov, S.G. Titova, A.I. Merentsov. *Phys. Solid State* **48**, 8, 1466 (2006).]
- [29] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, A.N. Titov, Y. Uwatoko. *Physica Status Solidi (b)* **244**, 1, 174 (2007).
- [30] А.Н. Титов, Н.А. Шайдарова, С.В. Овсянников, В.В. Щенников, Г.С. Кудрявцева, С.Ю. Кетков. *ФТТ* **50**, 5, 901 (2008). [A.N. Titov, N.A. Shaidarova, S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, G.S. Kudryavtseva, S.Yu. Ketkov. *Phys. Solid State* **50**, 5, 941 (2008).]
- [31] А. Абрагам. *Ядерный магнетизм. Иностранная литература*, М. (1963). 537 с. [A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press (1961).]
- [32] J.T. Markert, E.J. Cotts, R.M. Cotts. *Phys. Rev. B* **37**, 11, 6446 (1988).
- [33] A.B. Gardner, J. Howard, T.C. Waddington, R.M. Richardson, J. Tomkinson. *Chem. Phys.* **57**, 3, 453 (1981).
- [34] C. Sourisseau, G. Lucazeau, A.J. Dianoux, C. Poinignon. *Mol. Phys.* **48**, 2, 367 (1983).

Редактор Е.В. Толстякова