

07,11,16

## Фононный спектр, кристаллическая структура и стабильность молекулы рутеноцена при высоком давлении

© К.П. Мелетов<sup>1</sup>, А.В. Кузьмин<sup>1</sup>, М.А. Фараонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
Черноголовка, Россия

E-mail: mele@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 25 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 25 сентября 2025 г.

Принята к публикации 2 октября 2025 г.

Изучены фононный спектр, кристаллическая структура и стабильность молекулы рутеноцена при нормальном и высоком давлении. Кристалл рутеноцена обладает орторомбической структурой *Pnma*,  $Z = 4$ , а изменение его кристаллических параметров при высоком давлении описывается уравнением состояния Мурнагана  $(V_0/V)^{B'} = \{1 + P \cdot B'/B_0\}$  с  $B_0 = 9.68 \text{ GPa}$  и  $B' = 6.1$  до давления  $4 \text{ GPa}$ . Барическая зависимость фононных частот при гидростатическом сжатии испытывает скачки при  $\sim 4$ ,  $\sim 8$  и  $\sim 5 \text{ GPa}$  в трех независимых сериях измерений. Результаты всех измерений при обратном ходе давления совпадают между собой, но отличаются от прямого хода. В негидростатических условиях эти изменения происходят плавно в диапазоне от  $\sim 4$  до  $\sim 10 \text{ GPa}$ . Молекула рутеноцена устойчива в конформации *eclipsed*, однако перескоки в конформацию *staggered* возможны при нагреве. Из зависимости ширины фононных полос от температуры определен барьер между конформациями  $(273 \pm 19) \text{ meV/mol}$ .

**Ключевые слова:** рутеноцен, фононный спектр, барическая зависимость, параметры Грюнайзена.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61976.265-25

### 1. Введение

Рутеноцен  $\text{RuC}_{10}\text{H}_{10}$  относится к семейству металлоорганических молекул, состоящих из двух расположенных друг над другом циклопентадиенильных колец  $\text{C}_5\text{H}_5$  с атомом металла между ними. Первый представитель металлоценов, ферроцен  $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ , был синтезирован в 1951 г. и положил начало активному изучению этих материалов [1]. Нижнее и верхнее циклопентадиенильные кольца Ср в металлоценах могут менять взаимную ориентацию относительно центральной оси пятого порядка молекулы, формируя две устойчивые конформации. В конформации *eclipsed* с симметрией  $D_{5h}$  верхнее кольцо расположено параллельно нижнему, а в конформации *staggered* с симметрией  $D_{5d}$  оно повернуто относительно нижнего на 36 градусов [2,3]. Свободная молекула ферроцена стабильна в конформации *eclipsed*, а в моноклинной кристаллической фазе представлены обе конформации молекулы и наблюдается конформационный беспорядок. В низкотемпературной триклинической фазе LT1, низкотемпературной орторомбической фазе LT2 и в моноклинной фазе высокого давления молекулы упорядочены в конформации *staggered* [4–8].

Кристалл рутеноцена при нормальных условиях имеет орторомбическую структуру (пространственная группа *Pnma*,  $Z = 4$ ), молекула стабильна в конформации *eclipsed* [9]. Недавние рентгеноструктурные исследования при высоком давлении показали, что орторомбическая фаза  $\alpha$  (группа *Pnma*) переходит в орторомбич-

скую фазу  $\beta$  (группа *Pcmh*) при давлении  $\sim 3.9 \text{ GPa}$ , что сопровождается значительным ухудшением кристалличности [10]. Исследования фазы  $\beta$  рутеноцена в диапазоне давлений от 0.7 до  $2.3 \text{ GPa}$  были выполнены на монокристаллах, выращенных при давлении  $\sim 1 \text{ GPa}$  из раствора рутеноцена в тетрагидрофуране [10]. Они показали, что обратный переход в орторомбическую фазу  $\alpha$  происходит при давлении  $0.7 \text{ GPa}$  с большим гистерезисом, а изоструктурный переход из  $\alpha$  в  $\beta$  фазу связан с изменением конфигурации коротких контактов Ru...H между молекулами рутеноцена [10].

В настоящей работе изучен фононный спектр и структура кристалла рутеноцена при нормальном и высоком давлении, определены барические коэффициенты сдвига и параметры Грюнайзена фононных мод, изучены изменения параметров кристаллической структуры при высоком давлении и устойчивость конформации молекулы. Подтверждена структура кристалла в фазе  $\alpha$  (орторомбическая *Pnma*,  $Z = 4$ ) с параметрами ячейки при нормальных условиях  $a = 7.119 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.9899 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.8084 \text{ \AA}$ ,  $V_0 = 819.73 \text{ \AA}^3$ . Изменение кристаллических параметров при высоком давлении описывается уравнением состояния Мурнагана  $(V_0/V)^{B'} = \{1 + P \times B'/B_0\}$  с  $B_0 = 9.68 \text{ GPa}$  и  $B' = 6.1$  до давления  $4 \text{ GPa}$ , выше которого дифракционная картина сильно ухудшается из-за резкого уширения дифракционных максимумов вследствие увеличения мозаичности. Барическая зависимость частот межмолекулярных и

внутримолекулярных фононов скачкообразно изменяется при гидростатическом сжатии в смеси метанол/этанол при  $\sim 4$ ,  $\sim 5$  и  $\sim 8$  ГПа в трех независимых сериях измерений спектров комбинационного рассеяния света (КРС). При обратном ходе давления она одинакова во всех сериях и отличается от исходной, что свидетельствует о необратимом фазовом переходе. С ростом давления частота фононных мод увеличивается: барические коэффициенты сдвига составляют от 1 до  $23 \text{ cm}^{-1}/\text{ГПа}$ . При обратном ходе давления частоты фононов уменьшаются, а барическая зависимость фононных мод и коэффициенты сдвига отличаются от исходных. При сжатии кристалла в квазигидростатических условиях в силиконовом масле отдельные полосы внутримолекулярных фононов расщепляются и происходит постепенное перераспределение интенсивности между расщепленными компонентами в диапазоне от 4 до 10 ГПа. Эти изменения необратимы и сохраняются при обратном ходе давления вплоть до  $\sim 0.8$  ГПа, при котором происходит скачкообразный переход в исходное состояние.

Молекула рутеноцена при нормальных условиях стабильна в конформации *eclipsed*, однако при нагреве происходят перескоки в конформацию *staggered*. В спектрах КРС кристаллов рутеноцена при температуре до 373 К это приводит к уширению полос межмолекулярных фононов по сравнению с внутримолекулярными фононами. Перескоки уменьшают время жизни конформации молекулы вплоть до периода колебаний решетки, что приводит к потере когерентности межмолекулярных фононов и значительному уширению полос [4,6,11]. Энергетический барьер между *eclipsed* и *staggered* конформациями молекулы рутеноцена, определенный из зависимости Аррениуса ширины полос межмолекулярных фононов от обратной температуры  $1/k_{\text{B}}T$ , составляет  $(273 \pm 19) \text{ meV/молекулу}$  [3,11–13].

## 2. Методика эксперимента

Качественные монокристаллы рутеноцена выращивались из порошка, растворенного в гексане, в процессе медленного испарения растворителя при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился при нормальном и высоком давлении с использованием четырех-кружного дифрактометра Oxford Diffraction Gemini-R с двумерным CCD детектором Atlas S2 ( $\text{Mo } K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование) и камерой высокого давления с алмазными наковальнями типа Беллера.

Спектры КРС измерялись в геометрии обратного рассеяния на спектрографе Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до  $-70^{\circ}\text{C}$  CCD-детектором Pixis2K и микроскопом Olympus BX51 с использованием лазера  $\lambda = 532 \text{ nm}$  и краевого фильтра с  $\text{OD}=6$  и полосой пропускания от  $60 \text{ cm}^{-1}$ . Лазерный луч с интенсивностью  $\sim 2.1 \text{ mW}$  перед наковальнями фокусировался

на образец объективом Olympus  $50\times$  в пятно диаметром  $\sim 1.3 \mu\text{m}$ . Для измерений при высоком давлении и комнатной температуре использовалась камера с алмазными наковальнями типа Мао–Белла, а в температурном интервале 80–370 К использовалась камера типа Меррила–Бассета. Компактная камера в форме цилиндра диаметром/высотой 39 mm плотно размещалась в цилиндрической полости внутри теплообменника азотного криостата с температурным контроллером и резистивным нагревателем, который поддерживал температуру с точностью  $\pm 0.4 \text{ K}$  [14]. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь 4:1 метанол/этанол или силиконовое масло, а калибровка давления проводилась по спектральному положению R1-линии люминесценции микрокристаллов рубина [15,16].

## 3. Экспериментальные результаты

Спектры КРС кристалла рутеноцена в области энергий  $40$ – $495 \text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре и давлении до  $\sim 11$  ГПа приведены на рис. 1. Область до  $100 \text{ cm}^{-1}$  отвечает межмолекулярным фононам, а в области  $300$ – $490 \text{ cm}^{-1}$  расположены полосы внутримолекулярных дыхательной ( $328$  и  $335 \text{ cm}^{-1}$ ) и ( $390$ ,  $400$  и  $406 \text{ cm}^{-1}$ ) изгибной колебательных мод циклопентадиенильных колец относительно оси молекулы. В области  $1100$ – $3100 \text{ cm}^{-1}$  расположены внутримолекулярные моды, отвечающие вибрационным С–С и С–Н колебаниям циклопентадиенильного кольца, соответственно (не приведены на рисунке). С ростом давления спектр сдвигается вверх по энергии: полосы межмолекулярных фононов сдвигаются сильнее, чем внутримолекулярных, что характерно для кристаллов с ван-дер-ваальсовой связью [11,17].

Исключение составляют вибрационные С–Н колебания, сдвиг которых близок к сдвигу межмолекулярных фононов как, например, в молекулярном кристалле нафтилина [17]. На левой панели рис. 1 приведены спектры при увеличении давления, где начальный спектр идентичен спектру при нормальном давлении и азотной температуре, полученным ранее в работе [18]. С ростом давления частота полос монотонно растет до давления  $\sim 8$  ГПа, при котором происходит скачкообразный сдвиг полос межмолекулярных фононов вниз по энергии, а внутримолекулярная мода  $335 \text{ cm}^{-1}$  скачкообразно сдвигается вверх по энергии. При дальнейшем росте давления продолжается монотонный сдвиг всех полос спектра в сторону более высоких энергий. Следует отметить, что при  $P > 8$  ГПа несколько изменяется и соотношение интенсивности полос межмолекулярных фононов и вблизи полос появляются слабые спутники. В правой части рис. 1 показаны спектры при понижении давления, где наблюдается монотонный сдвиг полос в сторону меньших энергий без изменения структуры

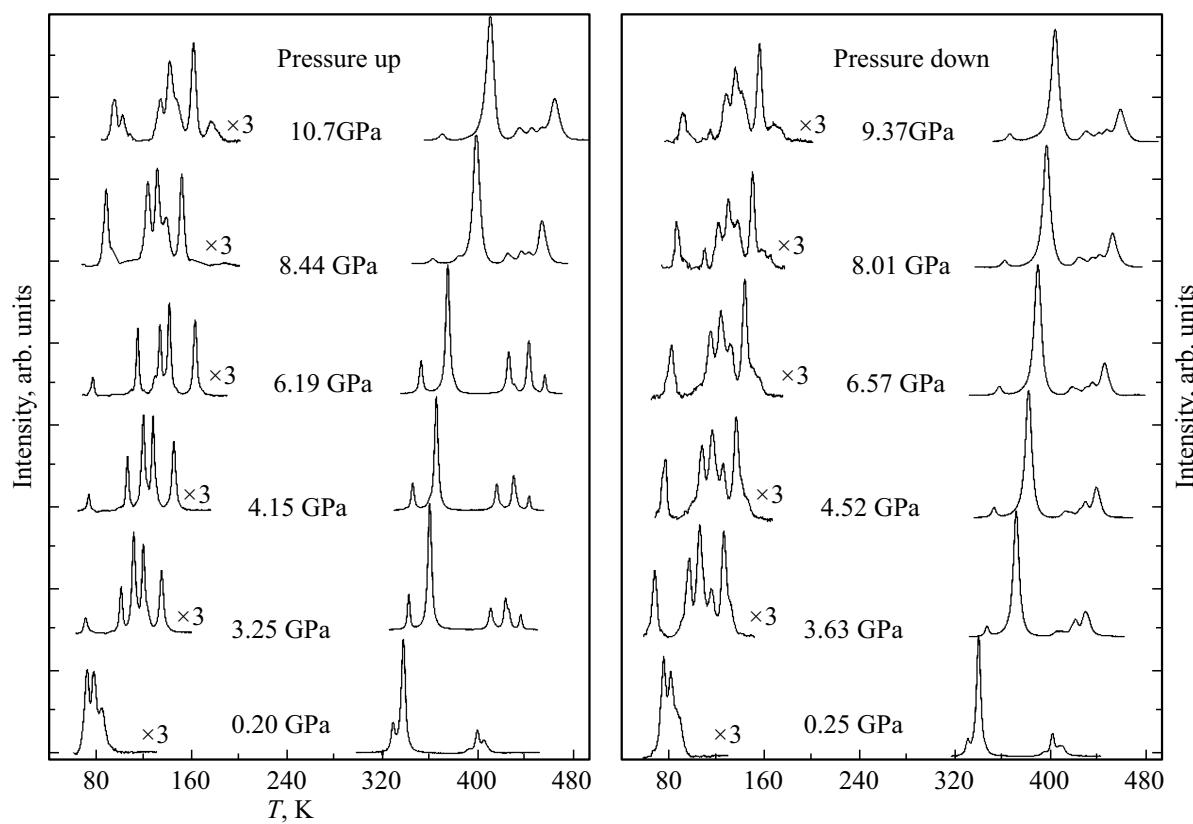


Рис. 1. Спектры КРС кристаллов рутеноцена в диапазоне  $40-495\text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре и давлении до  $\sim 11\text{ GPa}$ .

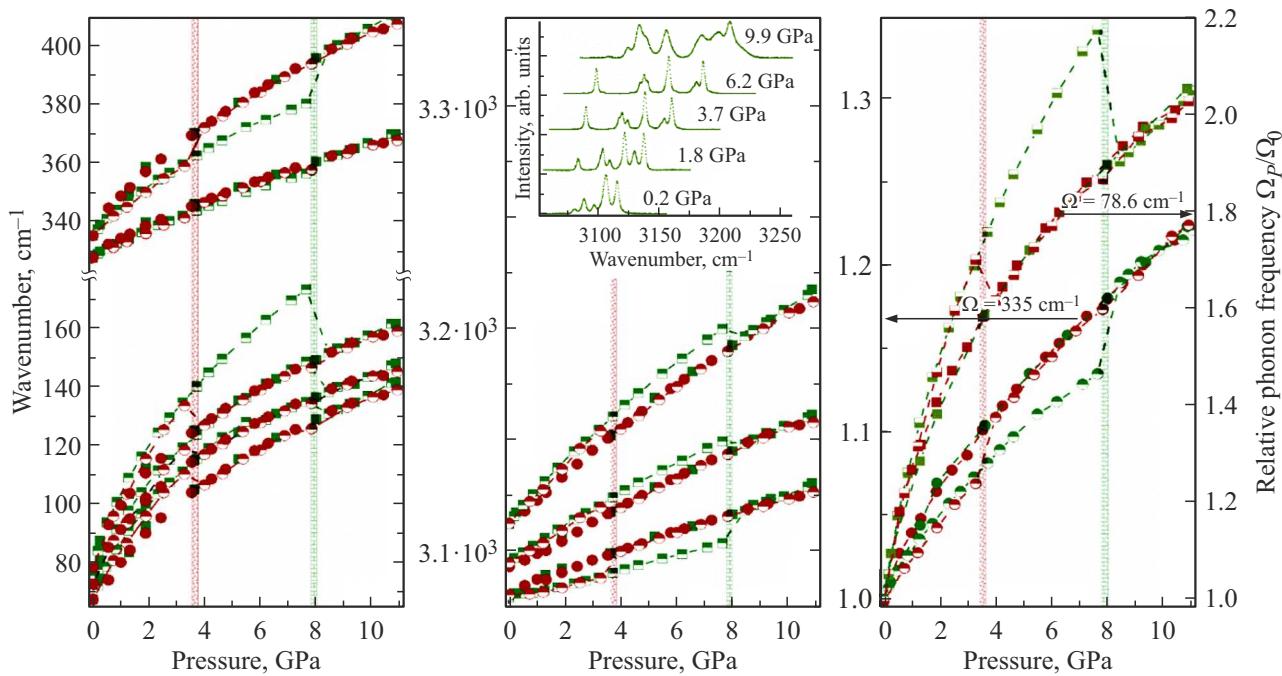
вплоть до давления  $\sim 0.8\text{ GPa}$ , когда спектр скачкообразно приобретает вид исходного в цикле прямого хода давления.

На рис. 2 приведена барическая зависимость частот фононных мод для прямого и обратного хода давления в двух независимых циклах измерений. Наполовину закрашенные символы отвечают прямому ходу давления, а полностью закрашенные символы — обратному ходу давления. Круглыми красными и квадратными зелеными символами показаны экспериментальные результаты для первой и второй серий измерений при высоком давлении, соответственно. Частота фононов определялась аппроксимацией профиля полос функцией Фойхта с точностью  $\pm 0.3\text{ cm}^{-1}$ . В левой нижней части рис. 2 приведена барическая зависимость трех полос межмолекулярных фононов с частотами  $78.6$ ,  $72.7$  и  $67.4\text{ cm}^{-1}$ , а в верхней части приведены данные для внутримолекулярных фононов  $328$  и  $335\text{ cm}^{-1}$ . Скачкообразные изменения барической зависимости частот вблизи  $4$  и  $8\text{ GPa}$  в первой и второй сериях измерений, соответственно, отмечены вертикальной красной и зеленой штриховкой. Для простоты на рисунке не приведены результаты третьей серии измерений, в которой аналогичные изменения наблюдались при давлении  $\sim 5\text{ GPa}$ . Результаты двух серий измерений для прямого хода давления полностью совпадают до давления  $\sim 4\text{ GPa}$ , а данные второй серии между  $4$  и  $8\text{ GPa}$  являются продолжением

барической зависимости первой серии измерений. В точках перехода частота межмолекулярных фононов скачкообразно уменьшается, а частота внутримолекулярной моды  $335\text{ cm}^{-1}$  увеличивается. Экспериментальные результаты для обратного хода давления в разных сериях измерений приведены сплошными круглыми красными и квадратными зелеными символами и полностью совпадают между собой во всей области давлений, но отличаются от данных прямого хода давления ниже точек перехода.

На центральной панели рис. 2 приведены спектры КРС рутеноцена в области  $3050-3250\text{ cm}^{-1}$ , где расположены полосы С—Н колебательных мод (вверху). В спектре наблюдается пять С—Н полос, что свидетельствует о некотором различии длин С—Н связей в циклопентадиенильном кольце, что наблюдалось ранее и в кристалле ферроцена [4,6]. С увеличением давления все полосы плавно сдвигаются в сторону более высоких энергий, а при давлении  $\sim 4\text{ GPa}$  в первой серии измерений и  $\sim 8\text{ GPa}$  во второй наблюдаются скачкообразные изменения. Отметим, что моды с частотами  $\sim 3095$  и  $\sim 3113\text{ cm}^{-1}$  сдвигаются в коротковолновую сторону, подобно межмолекулярным фононам, а низкочастотная мода  $\sim 3080\text{ cm}^{-1}$  в длинноволновую, как и внутримолекулярная мода  $335\text{ cm}^{-1}$ .

Значения барических коэффициентов сдвига полос межмолекулярных фононов составляют от 18



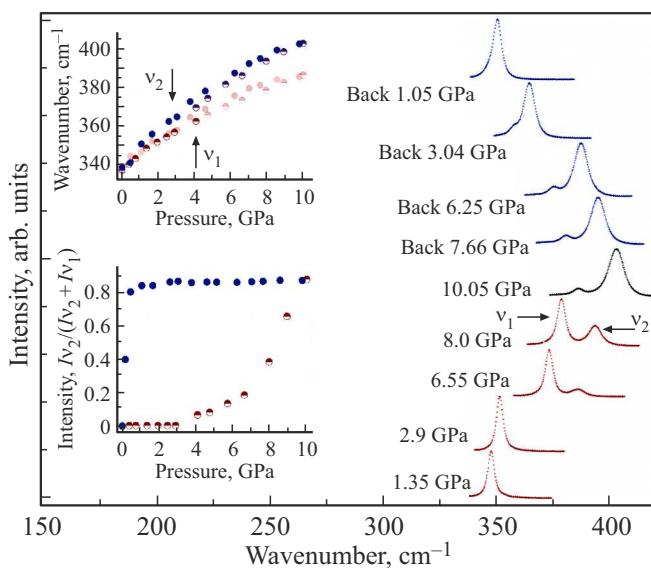
**Рис. 2.** Барическая зависимость межмолекулярных  $78.6, 72.7$  и  $67.4\text{ cm}^{-1}$  и внутримолекулярных  $328$  и  $335\text{ cm}^{-1}$  мод кристалла рутеноцена (слева). Спектры КРС рутеноцена в области С–Н колебаний и барическая зависимость частоты некоторых фононных мод (в центре). Барическая зависимость частоты  $\Omega_p/\Omega_0$  мод  $75$  и  $335\text{ cm}^{-1}$  (справа). Круглые красные символы и штриховка — переход при  $\sim 4\text{ GPa}$ , зеленые квадратные символы и штриховка — переход при  $\sim 8\text{ GPa}$ . Наполовину и полностью закрашенные символы — это прямой и обратный ход давления соответственно.

до  $23.2\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  для прямого хода давления и от  $13.9$  до  $19.9\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  для обратного хода давления. Для внутримолекулярных фононов они составляют  $2.4$ – $14.2\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  при прямом ходе давления и  $5.5$ – $13.3\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  при обратном ходе. Уменьшение коэффициентов сдвига для обратного хода давления связано, вероятнее всего, с изоструктурным фазовым переходом [10]. Интересно, что для мод  $\sim 335$  и  $\sim 3080\text{ cm}^{-1}$  коэффициенты увеличиваются, а для мод  $\sim 3095$  и  $\sim 3113\text{ cm}^{-1}$  они уменьшаются, при этом первые испытывают скачки частоты вверх, а вторые вниз. Отметим, что барические коэффициенты сдвига моды  $328\text{ cm}^{-1}$ , не испытывающей скачкообразных изменений, одинаковы для прямого и обратного хода давления и составляют  $\sim 5.5\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ .

Наконец, на правой панели рис. 2 показаны изменения относительной частоты  $\Omega_p/\Omega_0$  для межмолекулярной моды  $78.6\text{ cm}^{-1}$  и внутримолекулярной моды  $335\text{ cm}^{-1}$  при прямом и обратном ходе давления. Рисунок отражает детали скачкообразного смягчения и ужесточения этих мод при критических значениях давления и свидетельствует о необратимом фазовом переходе, происходящем при двух разных значениях давления. При обратном ходе давления переход в исходную фазу происходит при  $P \sim 0.8\text{ GPa}$  с гистерезисом, который составляет  $\sim 3.2, \sim 4.2$  и  $\sim 7.2\text{ GPa}$  в трех независимых циклах измерений. Изменения в спектрах связаны, на наш взгляд, с необратимым изоструктурным фазовым

переходом из  $\alpha$ -фазы  $Pnma$  в  $\beta$ -фазу  $Pcm\bar{b}$ , который впервые наблюдался в рентгеноструктурных исследованиях [10] при давлении  $3.9\text{ GPa}$ .

Большая часть измерений при высоком давлении проводились в условиях гидростатического сжатия с использованием смеси метанол/этанол, но в части измерений использовалось силиконовое масло, которое затвердевает при  $P > 3.5\text{ GPa}$  и в кристалле возникают напряжения. На рис. 3 приведены спектры КРС рутеноцена в области внутримолекулярного колебания  $335\text{ cm}^{-1}$ , полученные в этих условиях. В правой части рис. 3 красным цветом показаны спектры при прямом ходе давления до  $10\text{ GPa}$ , а синим цветом — при обратном ходе давления. До давления  $\sim 4\text{ GPa}$  в спектре наблюдается полоса  $\nu_1$  с частотой  $335\text{ cm}^{-1}$ , а затем у нее появляется слабый спутник  $\nu_2 = 370\text{ cm}^{-1}$ , интенсивность которого растет до максимума при  $P \sim 10\text{ GPa}$ . При обратном ходе давления спектр сдвигается без изменений вниз по энергии до давления  $\sim 0.8\text{ GPa}$ , а затем резко переходит в исходный. Отметим, что разность частот полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$  в момент расщепления полосы при  $\sim 4\text{ GPa}$  составляет  $\sim 8\text{ cm}^{-1}$ , также, как и скачок частоты при фазовом переходе в условиях гидростатического сжатия. На верхней правой вставке показан барический сдвиг моды  $\nu_1 = 335\text{ cm}^{-1}$ : наполовину заполненные красные и синие символы показывают сдвиг полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , соответственно. При  $P \geq 4\text{ GPa}$  сдвиг ослабленной полосы  $\nu_1$  показан затененными символами. Сплошными красными



**Рис. 3.** Спектры КРС кристалла рутеноцена вблизи полосы  $\nu_1 = 335 \text{ cm}^{-1}$  при сжатии в силиконовом масле. Красный и синий цвет — прямой и обратный ход давления, соответственно. При  $P \geq 4 \text{ GPa}$  появляется спутник  $\nu_2 = 370 \text{ cm}^{-1}$ , при снижении давления спектр переходит в исходный при  $\sim 0.8 \text{ GPa}$ . Верхняя вставка — барический сдвиг мод  $\nu_1 = 335 \text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_2 = 370 \text{ cm}^{-1}$ , красные и синие символы соответственно. Нижняя вставка — изменение доли новой фазы при прямом и обратном ходе давления.

и синими символами показаны эти две полосы при обратном ходе давления, при этом красные символы также затенены из-за ослабления полосы  $\nu_1$ . Можно предположить, что при давлении  $\sim 4 \text{ GPa}$  образец частично переходит в новую фазу и становится двухфазным, а доля каждой фазы пропорциональна интенсивности  $\nu_1$  и  $\nu_2$  полос. На нижней вставке приведена зависимость относительной интенсивности полосы  $\nu_2$  от давления (наполовину заполненные красные символы), которая показывает постепенное увеличение доли новой фазы до  $\sim 83\%$  при увеличении давления до  $10 \text{ GPa}$ . При обратном ходе давления (сплошные синие символы) доля новой фазы не меняется вплоть до  $\sim 0.8 \text{ GPa}$ , после чего весь образец переходит в исходную фазу.

Исследования кристаллической структуры рутеноцена при нормальных условиях и при высоком давлении были выполнены методом РСА на монокристаллах высокого качества. По полученным данным, структура при нормальных условиях орторомбическая  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 7.119 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.9899 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.8084 \text{ \AA}$ ,  $V_0 = 819.73 \text{ \AA}^3$ , что хорошо согласуется с полученными ранее данными [9,10]. Измерения при высоком давлении показали, что кристаллическая структура хорошо определяется до давления  $4 \text{ GPa}$ , при превышении которого качество дифракционной картины резко ухудшается. В левой части рис. 4 различными символами показана барическая зависимость объема кристаллической ячейки от давления. Квадратами показаны результаты

значения для межмолекулярных фононных мод в  $\alpha$  и  $\beta$  фазах

$\Omega_i^0, \text{cm}^{-1}$ , давление увеличивается	$\gamma_i, \alpha\text{-фаза}$	$\Omega_i^0, \text{cm}^{-1}$ , давление уменьшается	$\gamma_i, \alpha\text{-фаза}$
67.6	$2.25 \pm 0.32$	67.4	$1.74 \pm 0.24$
72.2	$2.18 \pm 0.31$	74.1	$2.12 \pm 0.3$
75.3	$2.48 \pm 0.35$	77.6	$2.09 \pm 0.29$
67.6	$2.25 \pm 0.32$	67.4	$1.74 \pm 0.24$
72.2	$2.18 \pm 0.31$	74.1	$2.12 \pm 0.3$
75.3	$2.48 \pm 0.35$	77.6	$2.09 \pm 0.29$

настоящей работы, а круглыми символами показаны аналогичные данные, пересчитанные из опубликованной ранее зависимости удельного молекулярного объема от давления для  $\alpha$ -фазы [10]. Звездочками показана такая же зависимость для  $\beta$ -фазы, пересчитанная из зависимости удельного молекулярного объема от давления в диапазоне от 2 до  $0.9 \text{ GPa}$  [10]. Обе зависимости для  $\alpha$ -фазы гладкие и хорошо согласуются между собой, также, как и немногочисленные данные для  $\beta$ -фазы. На вставке в правой части рисунка показана ширина дифракционного пятна  $\langle 060 \rangle$ , полученная в наших экспериментах при давлении до  $6 \text{ GPa}$ . Зависимость от давления полной ширины дифракционного пятна на полувысоте приведена в нижней части рисунка: она мало изменяется до  $\sim 3.5 \text{ GPa}$ , а затем начинает резко увеличиваться. Уширение рефлекса связано с ухудшением качества кристалла при переходе из  $\alpha$ -фазы  $Pnma$  в  $\beta$ -фазу  $Pcm\bar{b}$ , сопровождающимся скачкообразным изменением кристаллических параметров [10]. Изменение объема ячейки с давлением хорошо описывается уравнением состояния Мурнагана:

$$(V_0/V)^{B'} = \{1 + P \cdot B'/B_0\}, \quad (1)$$

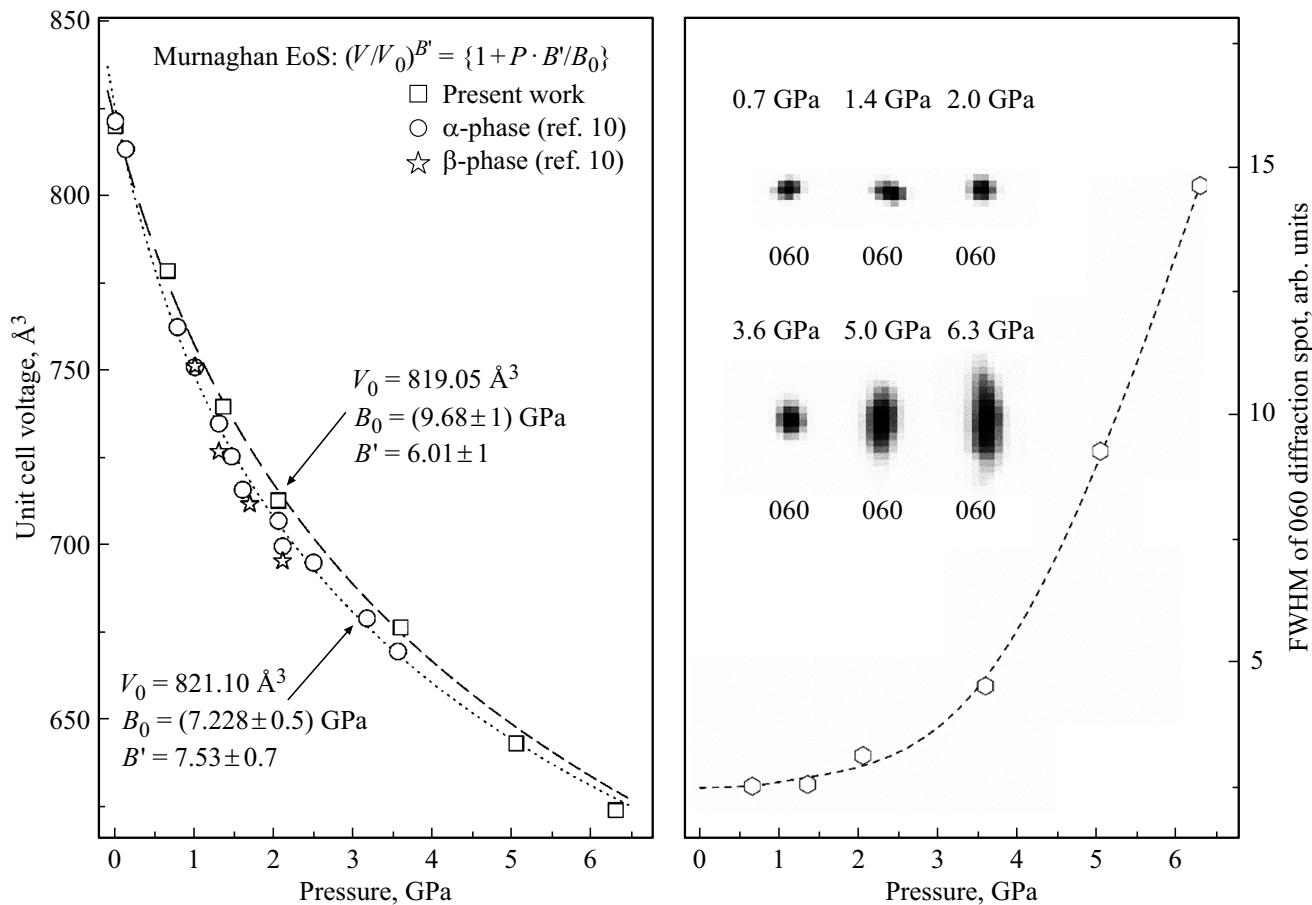
где  $B_0 = 9.68 \text{ GPa}$  — объемный модуль, а  $B' = 6.1$  его производная. Пунктирные линии на левой части рисунка — аппроксимация наших экспериментальных данных и данных работы [10] уравнением состояния (1) до давления  $\sim 4 \text{ GPa}$ .

Эти данные близки друг к другу, также, как и получаемые параметры уравнения состояния Мурнагана. Используя полученные ранее барические коэффициенты сдвига фононных мод  $\partial\Omega_i/\partial P$  можно определить параметры Грюнайзена:

$$\gamma_i = (\partial\Omega_i/\Omega_i)/(\partial V/V) = (B_0/\Omega_i^0)/(\partial\Omega_i/\partial P). \quad (2)$$

Их значения для межмолекулярных фононных мод в  $\alpha$  и  $\beta$  фазах, рассчитанные по формуле (2) для прямого и обратного хода давления и объемного модуля  $B_0 = 9.68 \text{ GPa}$  приведены в таблице.

Молекула рутеноцена в свободном состоянии и в кристалле при нормальных условиях имеет конформацию eclipsed [9,10], но при нагреве начинаются перескоки в конформацию staggered, обладающую большей энергией. Перескоки между двумя конформациями

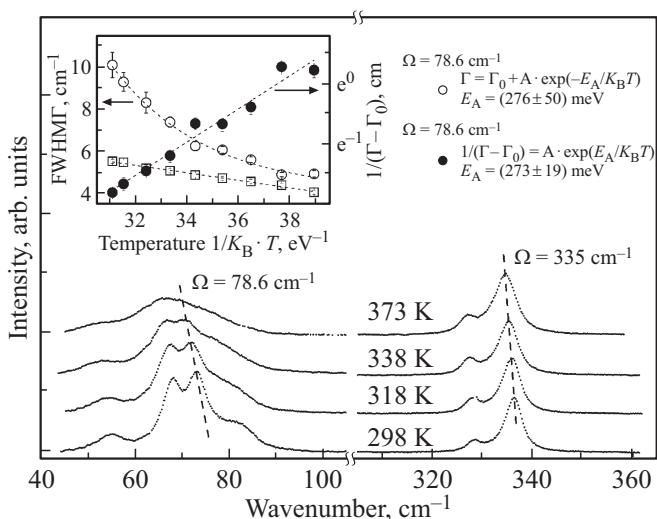


**Рис. 4.** Слева: барическая зависимость объема кристаллической ячейки от давления. Квадратные и круглые символы — результаты настоящей работы и данные работы [10] для  $\alpha$ -фазы, соответственно, звездочки — зависимость для  $\beta$ -фазы [10]. Справа: наверху — дифракционное пятно  $\langle 060 \rangle$  при увеличении давления, внизу — зависимость ширины пятна на половине высоты от давления.

молекулы уменьшают время жизни межмолекулярных фононов до времени жизни конформации и приводят к уширению полос в спектре КРС. Так, в кристалле ферроцена конформационный беспорядок приводит к нарушению трансляционной симметрии и уширению полос межмолекулярных фононов, величина которого зависит от давления и температуры [4,6,11]. В спектрах КРС кристаллов рутеноцена при нормальных условиях полосы межмолекулярных и внутримолекулярных фононов имеют практически одинаковую ширину. Ширина полос межмолекулярных фононов в кристалле рутеноцена практически не зависит от давления, но заметно увеличивается при нагреве. В нижней части рис. 5 показаны спектры КРС межмолекулярных фононов в области  $45\text{--}105 \text{ cm}^{-1}$  и внутримолекулярной дыхательной моды в области  $310\text{--}360 \text{ cm}^{-1}$  при нагреве до 373 К. Пунктирной линией отмечен сдвиг максимумов полос межмолекулярного фона  $\Omega = 78.6 \text{ cm}^{-1}$  и внутримолекулярного фона  $\Omega = 335 \text{ cm}^{-1}$ : нагрев приводит к их смягчению. На вставке рис. 5 светлыми кругами и квадратами показана зависимость ширины полосы межмолекулярного фона  $\Omega = 78.6 \text{ cm}^{-1}$  и полосы внутримолекулярного фона  $\Omega = 335 \text{ cm}^{-1}$  от

обратной температуры  $1/k_B T$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Ширина полосы фона  $\Omega = 335 \text{ cm}^{-1}$  линейно увеличивается от  $4.1 \text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре до  $5.5 \text{ cm}^{-1}$  при 373 К. В то же время, ширина полосы фона  $\Omega = 78.6 \text{ cm}^{-1}$  растет экспоненциально от  $4.9 \text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре до  $10.1 \text{ cm}^{-1}$  при 373 К. Пунктиром показана аппроксимация этой зависимости функцией  $\Gamma = \Gamma_0 + A \exp(-E_A/k_B T)$ , где  $\Gamma_0 = (4.1 \pm 0.4) \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_A = (276 \pm 50) \text{ meV}$ . Такая зависимость характерна для термоактивационных процессов и отражает уширение полосы межмолекулярных фононов из-за уменьшения времени жизни, обусловленного перескоками между конформациями. Здесь  $E_A$  является энергией активации перескоков между конформациями и фактически определяет барьер между ними, а  $\Gamma_0$  — не зависящая от температуры начальная ширина полосы фона.

Она включает в себя ширину щели спектрального прибора  $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ , а также неоднородную и однородную ширину полос. Неоднородная ширина в кристаллах связана с рассеянием фононов на дефектах кристаллической решетки и примесях, а однородная — с фонон-фононным рассеянием. При нормальных усло-



**Рис. 5.** Спектры КРС кристалла рутеноцена в области 45–360  $\text{cm}^{-1}$  при температуре до 373 К. Пунктир — сдвиг полос фононов  $\Omega = 78.6 \text{ cm}^{-1}$  и  $\Omega = 335 \text{ cm}^{-1}$ . На вставке — светлые круглые и квадратные символы — зависимость ширины полос межмолекулярного фонона  $\Omega = 78.6 \text{ cm}^{-1}$  и внутримолекулярного фонона  $\Omega = 335 \text{ cm}^{-1}$  от обратной температуры  $1/k_B T$ . Темные круглые символы — эксперимент, пунктирная линия — аппроксимация Аррениуса для полосы фонона  $\Omega = 78.6 \text{ cm}^{-1}$ .

виях они на порядок меньше спектральной ширины щели прибора, но увеличиваются с ростом дефектности кристалла и температуры [19]. Нарушение трансляционной симметрии из-за конформационного беспорядка приводит к потере когерентности межмолекулярных колебаний и уширению полос, при этом когерентность внутримолекулярных колебаний не нарушается, и их ширина слабо зависит от температуры [11]. Круглыми темными символами на вставке приведена зависимость  $1/(\Gamma - \Gamma_0)$  от обратной температуры, а пунктир — зависимость Аррениуса  $1/(\Gamma - \Gamma_0) = A \exp(E_A/k_B T)$ , где  $E_A = (273 \pm 19) \text{ meV}$  — энергия активации перескоков между конформациями. Отметим, что таким образом ранее описывалось уширение фононных полос в спектрах КРС кристаллов  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , обусловленное либрацией  $\text{NH}_4^+$  ионов в кристаллической решетке [19,20]. Время жизни кристаллических фононов  $\tau$ , обусловленное перескоками между конформациями, можно оценить по ширине  $(\Gamma - \Gamma_0)$ . По соотношению неопределенности в квантовой механике  $\Delta E \cdot \Delta t = \hbar$  время жизни фононов равно  $\tau = \hbar/(\Gamma - \Gamma_0)$ , где  $(\Gamma - \Gamma_0)$  — ширина фононных полос, обусловленная перескоками между конформациями,  $\hbar$  — постоянная Планка [21,22]. Подобным образом ранее оценивалось время жизни фононов в кристаллах нитридов алюминия, индия и галлия [19,22,23]. В нашем случае время перескоков между конформациями, ограничивающее время жизни фононов и определяющее ширину полос межмолекулярных фононов, уменьшается

с ростом температуры в семь и составляет  $\sim 1 \text{ ps}$  при 373 К.

#### 4. Обсуждение результатов

Спектры КРС кристаллов рутеноцена при высоком давлении указывают на необратимый фазовый переход с огромным гистерезисом, который предполагает существование двух фаз. Фононные спектры этих фаз близки, однако частота фононных мод скачкообразно изменяется при переходе. В трех циклах измерений в гидростатических условиях сжатия переход наблюдался при значениях давления 4, 5 и 8 GPa, соответственно. Результаты для обратного хода давления отличаются от прямого, но совпадают между собой во всех циклах измерений. Минимальное давление 4 GPa, при котором наблюдаются скачкообразные изменения в фононном спектре, совпадает с давлением 3.9 GPa для изоструктурного фазового перехода из  $\alpha$ -фазы  $Pnma$  в  $\beta$ -фазу  $Pcm\bar{b}$ , обнаруженного впервые в [10]. Этот переход связан с перестройкой взаимодействия между молекулами, когда появляются дополнительные координационные Ru—H связи атомов водорода циклопентадиенильного кольца одной молекулы с атомом рутения соседней молекулы. Согласно [10], длина этих контактов в  $\alpha$ -фазе одинакова для нижнего и верхнего колец и составляет 3.369 Å, а после перехода в  $\beta$ -фазу она уменьшается до 3.169 Å для нижнего кольца и увеличивается до 3.699 Å для верхнего кольца. Эти изменения увеличивают эффективную массу и жесткость молекулы, что приводит к скачкообразному уменьшению частоты межмолекулярных фононов и увеличению частоты внутримолекулярной дыхательной моды. Обратный переход в исходную фазу происходит при давлении 0.7 GPa по данным РСА [10] и при давлении  $\sim 0.8 \text{ GPa}$  по нашим данным КРС. Фазовый переход имеет значительный гистерезис, величина которого составляет от  $\sim 3.2$  до  $7.2 \text{ GPa}$ . Это предполагает возможность возникновения двухфазных состояний в области давлений, где устойчивы обе фазы. Такая ситуация наблюдается в экспериментах по спектроскопии КРС и рентгеноструктурному анализу при квазигидростатическом сжатии в силиконовом масле, когда при его затвердевании в кристалле возникают механические напряжения. Об этом свидетельствует расщепление полосы внутримолекулярного фонона  $335 \text{ cm}^{-1}$ , увеличение интенсивности новой компоненты и, соответственно, доли второй фазы до 83 % при 10 GPa. При обратном ходе давления это соотношение сохраняется до давления  $\sim 0.8 \text{ GPa}$ , при котором происходит скачкообразный переход в исходную фазу. Гистерезис и существование фаз является довольно частым явлением: например, такое наблюдалось при фазовом переходе нематик-холестерик в жидких кристаллах [24], или при электрокристаллизации переохлажденной воды, заключенной между графеновыми слоями в условиях конфайнмента [25]. Полученные в настоящей

работе значения объемного модуля, барического сдвига фононных мод и параметров Грюнайзена типичны для молекулярных кристаллов и коррелируют с данными для других кристаллов такого типа [13,26–29]. Рентгеноструктурные данные работы [10] недостаточны для точного определения объемного модуля  $\beta$ -фазы, но если предположить, что он близок к значению для  $\alpha$ -фазы, то параметры Грюнайзена для  $\beta$ -фазы несколько меньше из-за уменьшения коэффициентов сдвига фононных мод в этой фазе.

Молекула рутеноцена в свободном состоянии и в кристалле стабильна в конформации eclipsed [9,10], но перескоки между конформациями возможны при нагреве кристалла, что приводит к уширению полос межмолекулярных фононов. Уменьшение времени жизни конформации из-за перескоков приводит к потере трансляционной симметрии кристалла, уменьшению времени жизни межмолекулярных фононов и уширению полос. Спектры КРС при температуре до 373 К показывают слабое уширение полос внутримолекулярных фононов, экспоненциально зависящее от  $1/k_B T$ . Последнее характерно для термоактивационных процессов и отражает уменьшение времени жизни фононов из-за перескоков между конформациями молекулы. Энергия активации перескоков — барьер между конформациями — составляет  $E_A = (273 \pm 19)$  мeV. Он значительно превосходит величину барьера 16.9 мeV в кристалле ферроцена при нормальных условиях и величину 80 мeV при 4.9 ГПа [11].

## 5. Заключение

Таким образом, изменение кристаллических параметров рутеноцена при высоком давлении хорошо описывается уравнением состояния Мурнагана  $(V_0/V)^{B'} = \{1 + P \cdot B'/B_0\}$  с параметрами  $B_0 = 9.68$  ГПа и  $B' = 6.1$  при давлении 4 ГПа, выше которого дифракционная картина ухудшается из-за резкого уширения дифракционных максимумов. Барическая зависимость фононных частот в спектрах КРС демонстрирует скачкообразные изменения при гидростатическом сжатии вблизи  $\sim 4$ ,  $\sim 5$  и  $\sim 8$  ГПа в трех независимых сериях измерений. Изменение частоты фононов связано с характерным изменением геометрии координационных Ru–Н связей атомов водорода циклопентадиенильного кольца одной молекулы с атомом рутения соседней молекулы [10]. Наблюдаемые изменения в спектрах КРС свидетельствуют о необратимом фазовом переходе и подтверждают результаты работы [10]. В квазигидростатических условиях при  $\sim 4$  ГПа дыхательная мода  $335\text{ cm}^{-1}$  расщепляется на две компоненты и образец становится двухфазным. Доля новой фазы растет до максимума 83 % при 10 ГПа и остается неизменной при обратном ходе давления до  $\sim 0.8$  ГПа, когда происходит

скачкообразный переход в исходное состояние. Энергетический барьер между eclipsed и staggered конформациями молекулы рутеноцена, определенный по зависимости Аррениуса ширины полос межмолекулярных фононов, на порядок больше чем в кристалле ферроцена и составляет  $(273 \pm 19)$  мeV/молекулу.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН. Монокристаллы рутеноцена были получены в Институте Проблем Химической Физики РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 124013100858-3).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] T.J. Kealy, P.L. Pauson. *Nature* **168**, 1039 (1951).
- [2] A. Haaland, J.E. Nilsson. *Acta Chem. Scand.* **22**, 2653 (1968).
- [3] Zh.-F. Xu, Ya. Xie, W.-L. Feng, H.F. Shaefer III. *J. Phys. Chem. A* **107**, 15, 2716 (2003).
- [4] D. Paliwoda, K. Kowalska, M. Hanfland, A. Katrusiak. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 23, 4032 (2013).
- [5] D. Paliwoda, M. Hanfland, A. Katrusiak. *J. Phys. Chem. C* **123**, 42, 25719 (2019).
- [6] A.V. Kuzmin, K.P. Meletov, M.A. Faraonov. *J. Phys. Chem. C* **126**, 7, 3688 (2022).
- [7] A. Katrusiak, M. Rusek, M. Dušek, V. Petříček, M. Szafrański. *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 13, 3111 (2023).
- [8] I. Moszcynska, D. Palivoda, A. Katrusiak. *J. Phys. Chem. C* **128**, 45, 19392 (2024).
- [9] G.L. Hardgrove, D.H. Templeton. *Acta Crystallogr.* **12**, 28 (1959).
- [10] I. Moszcynska, A. Katrusiak. *J. Phys. Chem. C* **126**, 10, 5028 (2022).
- [11] K. Meletov. *J. Raman Spectrosc.* **55**, 10, 1105 (2024).
- [12] C.H. Holm, J.A. Ibers. *J. Chem. Phys.* **30**, 4, 885 (1959).
- [13] A.B. Gardner, J. Howard, T.C. Waddington, R.M. Richardson, J. Tomkinson. *Chem. Phys.* **57**, 3, 453 (1981).
- [14] K.P. Meletov. *Instrum. Exp. Techn.* **63**, 2, 291 (2020).
- [15] J.D. Barnett, S. Block, G.J. Piennarini. *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1, 1 (1973).
- [16] A. Jayaraman. *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 6, 1013 (1986).
- [17] К.П. Мелетов. *ФТТ* **55**, 3, 527 (2013).
- [18] J.S. Bodenheimer, W. Low, Spectrochim. Acta *bf* 29, 9, 1733 (1973).
- [19] J.W. Pomeroy, M. Kuball, H. Lu, W.J. Shaff, X. Wong, A. Yoshikawa. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 22, 223501 (2005).
- [20] T. Chakraborty, S.S. Khatri, A.L. Verma. *J. Chem. Phys.* **84**, 12, 7018 (1986).
- [21] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика*. Наука, М. (1974). 66 с.

- [22] M. Kuball, J.M. Hayes, Ying Shi, J.H. Edgar. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 13, 1958 (2000).
- [23] T. Beechem, S. Graham. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 9, 093507 (2008).
- [24] Y. Yabe, D.-Sh. Seo. *Liq. Cryst.* **17**, 6, 847 (1994).
- [25] R.M. Khusnutdinov, A.V. Mokshin. *JETP Lett.* **110**, 8, 557 (2019).
- [26] L. Pintschovius, O. Blaschko, G. Krexner, N. Pyka. *Phys. Rev. B* **59**, 11020 (1999).
- [27] K.P. Meletov, D.V. Konarev, A.O. Tolstikova. *JETP* **120**, 6, 989 (2015).
- [28] K.P. Meletov, A.V. Kuzmin, M.A. Faraonov. *J. Phys. Chem. C* **128**, 1, 597 (2024).
- [29] K.P. Meletov, A.V. Kuzmin, S.S. Khasanov, D.V. Konarev. *J. Polym. Res.* **28**, 38 (2021).

Редактор А.Н. Смирнов