

07,11,16

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

© К.П. Мелетов¹, А.В. Кузьмин¹, М.А. Фараонов²

¹ Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Москва, Россия

² 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 $B_0 = 9.68$ GPa и $B' = 6.1$ до давления 4 GPa. Барическая зависимость фононных частот при гидростатическом сжатии испытывает скачки при ~ 4 , ~ 8 и ~ 5 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 ~ 4 до ~ 10 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 ± 19) 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 цикlopентадиенильных колец C_5H_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 цикlopентадиенильные кольца Cr 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 триклинной 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 α (группа $Pnma$) переходит в орторомбиче-

скую фазу β (группа $Pcmb$) при давлении ~ 3.9 GPa, что сопровождается значительным ухудшением кристалличности [10]. Исследования фазы β рутеноцена в диапазоне давлений от 0.7 до 2.3 GPa были выполнены на монокристаллах, выращенных при давлении ~ 1 GPa из раствора рутеноцена в тетрагидрофуране [10]. Они показали, что обратный переход в орторомбическую фазу α происходит при давлении 0.7 GPa с большим гистерезисом, а изоструктурный переход из α в β фазу связан с изменением конфигурации коротких контактов $\text{Ru} \dots \text{H}$ 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 α (орторомбическая $Pnma$, $Z = 4$) с параметрами ячейки при нормальных условиях $a = 7.119$ Å, $b = 8.9899$ Å, $c = 12.8084$ Å, $V_0 = 819.73$ Å³. Изменение кристаллических параметров при высоком давлении описывается уравнением состояния Мурнагана $(V_0/V)^{B'} = \{1 + P \times B'/B_0\}$ с $B_0 = 9.68$ GPa и $B' = 6.1$ до давления 4 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 ~ 4 , ~ 5 и ~ 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 $23 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. 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 ~ 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 $1/k_B T$, 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, ω -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°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 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 Меррилла–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 cm^{-1} при комнатной температуре и давлении до ~ 11 ГПа приведены на рис. 1. Область до 100 cm^{-1} отвечает межмолекулярным фононам, а в области 300–490 cm^{-1} расположены полосы внутримолекулярных дыхательной (328 и 335 cm^{-1}) и (390, 400 и 406 cm^{-1}) изгибной колебательных мод циклопентадиенильных колец относительно оси молекулы. В области 1100 cm^{-1} и 3100 cm^{-1} расположены внутримолекулярные моды, отвечающие вибрационным C–C и C–H 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 C–H колебания, сдвиг которых близок к сдвигу межмолекулярных фононов как, например, в молекулярном кристалле нафталина [17]. На левой панели рис. 1 приведены спектры при увеличении давления, где начальный спектр идентичен спектру при нормальном давлении и азотной температуре, полученном ранее в работе [18]. С ростом давления частота полос монотонно растет до давления ~ 8 ГПа, при котором происходит скачкообразный сдвиг полос межмолекулярных фононов вниз по энергии, а внутримолекулярная мода 335 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

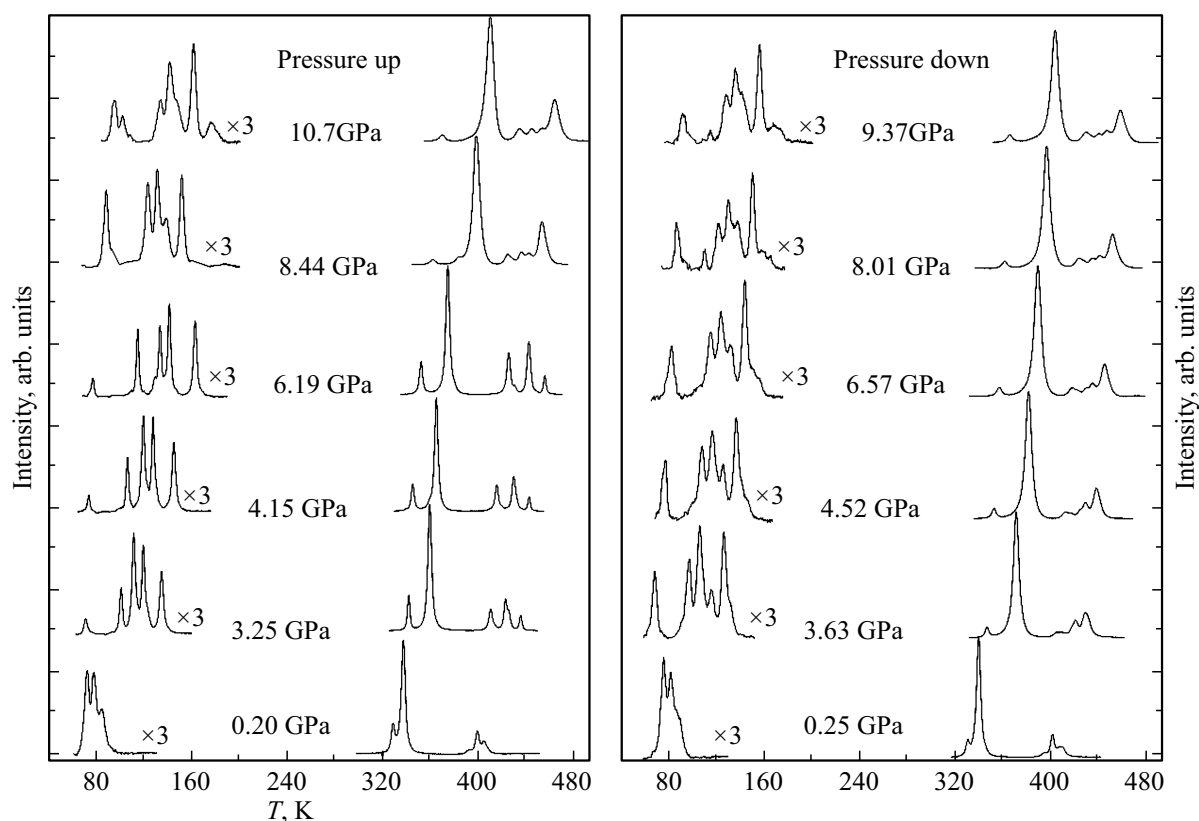


Рис. 1. Спектры КРС кристаллов рутеноцена в диапазоне $40\text{--}495\text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре и давлении до ~ 11 GPa.

вплоть до давления ~ 0.8 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 cm^{-1} , а в верхней части приведены данные для внутримолекулярных фононов 328 и 335 cm^{-1} . Скачкообразные изменения барической зависимости частот вблизи 4 и 8 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 ~ 5 GPa. Результаты двух серий измерений для прямого хода давления полностью совпадают до давления ~ 4 GPa, а данные второй серии между 4 и 8 GPa являются продолжением

барической зависимости первой серии измерений. В точках перехода частота межмолекулярных фононов скачкообразно уменьшается, а частота внутримолекулярной моды 335 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 $3050\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$, где расположены полосы C—H колебательных мод (вверху). В спектре наблюдается пять C—H полос, что свидетельствует о некотором различии длин C—H связей в цикlopentadiенильном 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 ~ 4 GPa в первой серии измерений и ~ 8 GPa во второй наблюдаются скачкообразные изменения. Отметим, что моды с частотами ~ 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 cm^{-1} .

Значения барических коэффициентов сдвига полос межмолекулярных фононов составляют от 18

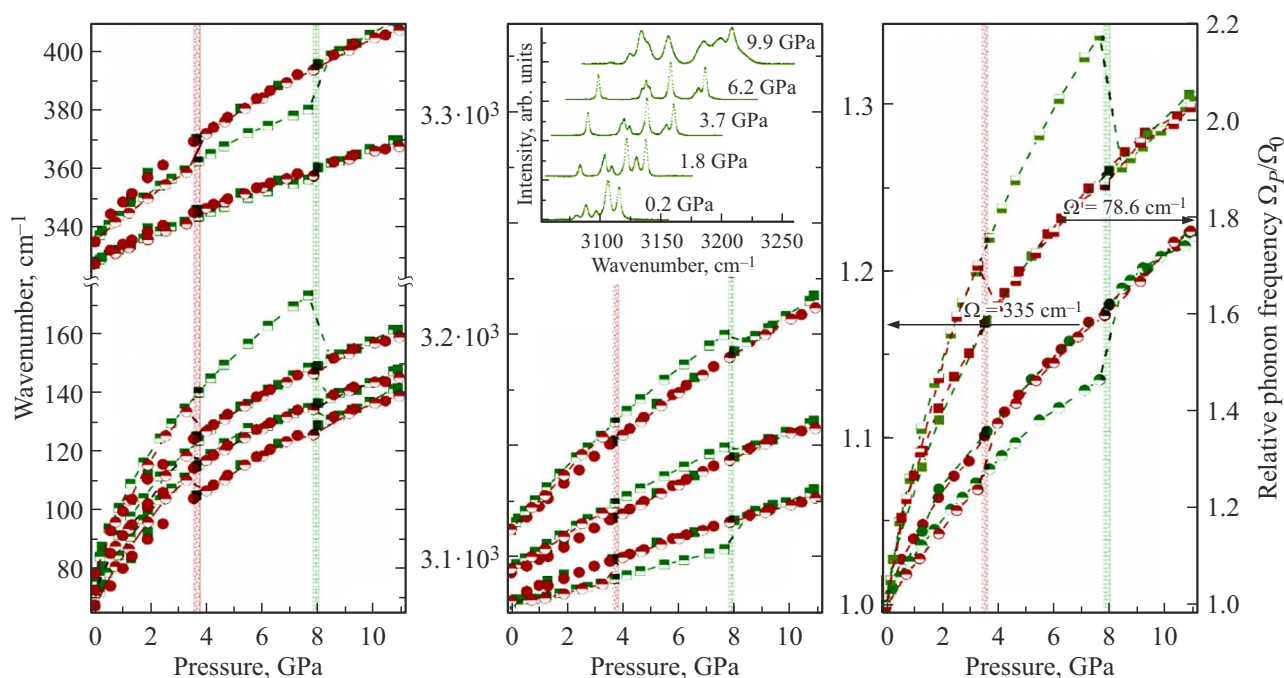


Рис. 2. Барическая зависимость межмолекулярных 78,6, 72,7 и 67,4 см^{-1} и внутримолекулярных 328 и 335 см^{-1} мод кристалла рутеноцена (слева). Спектры КРС рутеноцена в области С–Н колебаний и барическая зависимость частоты некоторых фононных мод (в центре). Барическая зависимость частоты Ω_p/Ω_0 мод 75 и 335 см^{-1} (справа). Круглые красные символы и штриховка — переход при ~ 4 ГПа, зеленые квадратные символы и штриховка — переход при ~ 8 ГПа. Наполовину и полностью закрашенные символы — это прямой и обратный ход давления соответственно.

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

Наконец, на правой панели рис. 2 показаны изменения относительной частоты Ω_p/Ω_0 для межмолекулярной моды 78.6 см^{-1} и внутримолекулярной моды 335 см^{-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, происходящего при двух разных значениях давления. При обратном ходе давления переход в исходную фазу происходит при $P \sim 0.8$ ГПа с гистерезисом, который составляет ~ 3.2 , ~ 4.2 и ~ 7.2 ГПа в трех независимых циклах измерений. Изменения в спектрах связаны, на наш взгляд, с необратимым изоструктурным фазовым

переходом из α -фазы $Pnma$ в β -фазу $Pcmb$, который впервые наблюдался в рентгеноструктурных исследованиях [10] при давлении 3.9 ГПа.

Большая часть измерений при высоком давлении проводилась в условиях гидростатического сжатия с использованием смеси метанол/этанол, но в части измерений использовалось силиконовое масло, которое затвердевает при $P > 3.5$ ГПа и в кристалле возникают напряжения. На рис. 3 приведены спектры КРС рутеноцена в области внутримолекулярного колебания 335 см^{-1} , полученные в этих условиях. В правой части рис. 3 красным цветом показаны спектры при прямом ходе давления до 10 ГПа, а синим цветом — при обратном ходе давления. До давления ~ 4 ГПа в спектре наблюдается полоса ν_1 с частотой 335 см^{-1} , а затем у нее появляется слабый спутник $\nu_2 = 370 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которого растет до максимума при $P \sim 10$ ГПа. При обратном ходе давления спектр сдвигается без изменений вниз по энергии до давления ~ 0.8 ГПа, а затем резко переходит в исходный. Отметим, что разность частот полос ν_1 и ν_2 в момент расщепления полосы при ~ 4 ГПа составляет $\sim 8 \text{ см}^{-1}$, также, как и скачок частоты при фазовом переходе в условиях гидростатического сжатия. На верхней правой вставке показан барический сдвиг моды $\nu_1 = 335 \text{ см}^{-1}$: наполовину заполненные красные и синие символы показывают сдвиг полос ν_1 и ν_2 , соответственно. При $P \geq 4$ ГПа сдвиг ослабленной полосы ν_1 показан затененными символами. Сплошными красными

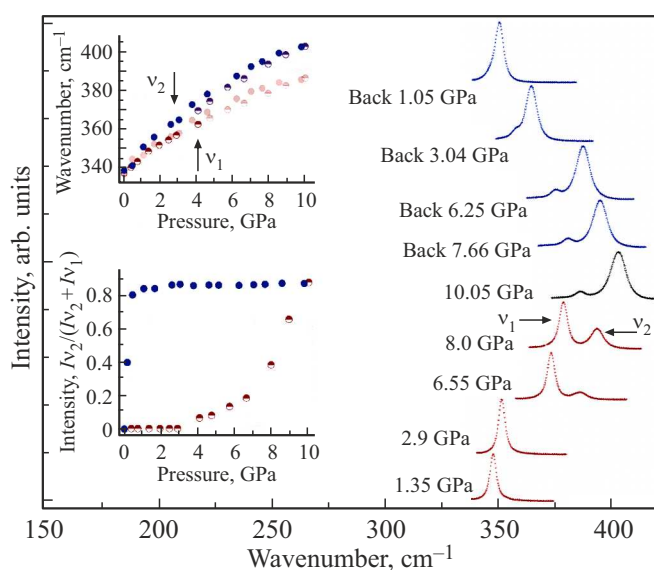


Рис. 3. Спектры КРС кристалла рутеноцена вблизи полосы $\nu_1 = 335 \text{ cm}^{-1}$ при сжатии в силиконовом масле. Красный и синий цвет — прямой и обратный ход давления, соответственно. При $P \geq 4 \text{ GPa}$ появляется спутник $\nu_2 = 370 \text{ cm}^{-1}$, при снижении давления спектр переходит 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 ν_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 ν_1 и ν_2 полос. На нижней вставке приведена зависимость относительной интенсивности полосы ν_2 от давления (наполовину заполненные красные символы), которая показывает постепенное увеличение доли новой фазы до $\sim 83\%$ при увеличении давления до 10 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 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 α и β фазах

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

настоящей работы, а круглыми символами показаны аналогичные данные, пересчитанные из опубликованной ранее зависимости удельного молекулярного объема от давления для α -фазы [10]. Звездочками показана такая же зависимость для β -фазы, пересчитанная из зависимости удельного молекулярного объема от давления в диапазоне от 2 до 0.9 GPa [10]. Обе зависимости для α -фазы гладкие и хорошо согласуются между собой, также, как и немногочисленные данные для β -фазы. На вставке в правой части рисунка показана ширина дифракционного пятна $\langle 060 \rangle$, полученная в наших экспериментах при давлении до 6 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 α -фазы $Pnma$ в β -фазу $Pcmb$, сопровождающемся 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 α и β 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 начинают перескоки в конформацию staggered, обладающую большей энергией. Перескоки между двумя конформациями

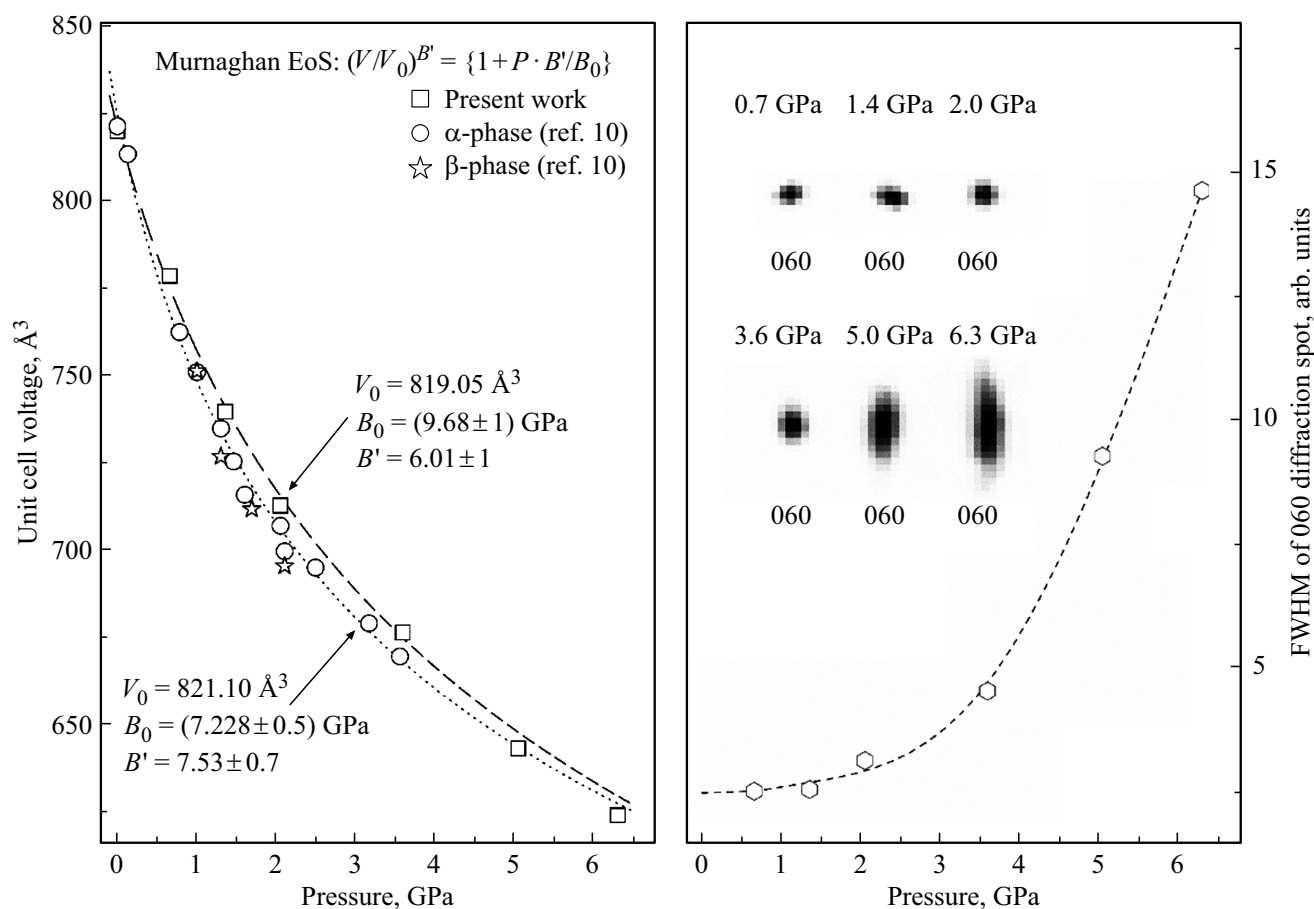


Рис. 4. Слева: барическая зависимость объема кристаллической ячейки от давления. Квадратные и круглые символы — результаты настоящей работы и данные работы [10] для α -фазы, соответственно, звездочки — зависимость для β -фазы [10]. Справа: сверху — дифракционное пятно $\langle 060 \rangle$ при увеличении 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 фонона $\Omega = 78.6 \text{ cm}^{-1}$ и внутримолекулярного фонона $\Omega = 335 \text{ cm}^{-1}$: нагрев приводит к их смягчению. На вставке рис. 5 светлыми кругами и квадратами показана зависимость ширины полосы межмолекулярного фонона $\Omega = 78.6 \text{ cm}^{-1}$ и полосы внутримолекулярного фонона $\Omega = 335 \text{ cm}^{-1}$ от

обратной температуры $1/k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана. Ширина полосы фонона $\Omega = 335 \text{ cm}^{-1}$ линейно увеличивается от 4.1 cm^{-1} при комнатной температуре до 5.5 cm^{-1} при 373 К. В то же время, ширина полосы фонона $\Omega = 78.6 \text{ cm}^{-1}$ растет экспоненциально от 4.9 cm^{-1} при комнатной температуре до 10.1 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 Γ_0 — не зависящая от температуры начальная ширина полосы фонона.

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-

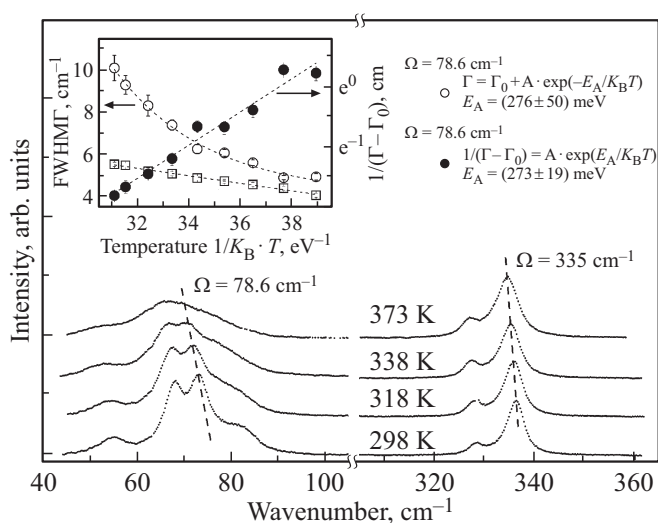


Рис. 5. Спектры КРС кристалла рутеноцена в области $45\text{--}360\text{ cm}^{-1}$ при температуре до 373 K . Пунктир — сдвиг полос фононов $\Omega = 78.6\text{ cm}^{-1}$ и $\Omega = 335\text{ cm}^{-1}$. На вставке — светлые круглые и квадратные символы — зависимость ширины полосы межмолекулярного фонона $\Omega = 78.6\text{ cm}^{-1}$ 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 NH_4ClO_4 , обусловленное либрацией NH_4^+ ионов в кристаллической решетке [19,20]. Время жизни кристаллических фононов τ , 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 K .

4. Обсуждение результатов

Спектры КРС кристаллов рутеноцена при высоком давлении указывают на необратимый фазовый переход с огромным гистерезисом, который предполагает сосуществование 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 α -фазы $Pnma$ в β -фазу $Pcmb$, обнаруженного впервые в [10]. Этот переход связан с перестройкой взаимодействия между молекулами, когда появляются дополнительные координационные Ru-H связи атомов водорода цикlopentadiенильного кольца одной молекулы с атомом рутения соседней молекулы. Согласно [10], длина этих контактов в α -фазе одинакова для нижнего и верхнего колец и составляет 3.369 \AA , а после перехода в β -фазу она уменьшается до 3.169 \AA для нижнего кольца и увеличивается до 3.699 \AA 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 PCA [10] и при давлении $\sim 0.8\text{ GPa}$ по нашим данным КРС. Фазовый переход имеет значительный гистерезис, величина которого составляет от ~ 3.2 до 7.2 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 свидетельствуют расщепление полосы внутримолекулярного фонона 335 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 сосуществование 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 β -фазы, но если предположить, что он близок к значению для α -фазы, то параметры Грюнайзена для β -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, линейно зависящее от обратной температуры $1/k_B T$, и значительное уширение полос межмолекулярных 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 $E_A = (273 \pm 19)$ meV. Он значительно превосходит величину барьера 16.9 meV в кристалле ферроцена при нормальных условиях и величину 80 meV при 4.9 GPa [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 $B_0 = 9.68$ GPa и $B' = 6.1$ при давлении 4 GPa, 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 ~ 4 , ~ 5 и ~ 8 GPa в трех независимых сериях измерений. Изменение частоты фононов связано с характерным изменением геометрии координационных Ru—H связей атомов водорода цикlopentаденильного 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 ~ 4 GPa дыхательная мода 335 cm^{-1} расщепляется на две компоненты и образец становится двухфазным. Доля новой фазы растет до максимума 83 % при 10 GPa и остается неизменной при обратном ходе давления до ~ 0.8 GPa, 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 ± 19) meV/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. Szafranski. *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* **29**, 9, 1733 (1973).
- [19] J.W. Pomeroy, M. Kuball, H. Lu, W.J. Shaff, X. Wong, A. Yoshikava. *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