

С. С. КАБАЛКИНА, М. О. ЩЕРБАКОВ, академик Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН

К ВОПРОСУ О ПОЛИМОРФНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ В AgCl
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Обратимые фазовые превращения в хлористом и бромистом серебре при давлениях соответственно 88 и 84 кбар впервые обнаружил Бриджмен (1) при комнатной температуре по скачку объема. Согласно более поздним данным дифференциально-термического анализа (2, 3), полиморфный переход в AgCl происходит при 76 ± 2 кбар, если считать давление перехода в висмуте V—VI равным 88—89 кбар. Используя метод рентгеновской дифракции при высоком давлении, R. N. Schock и J. C. Jamieson (4) исследовали кристаллическую структуру фаз высокого давления AgCl II и AgBr II и предположили, что эти модификации имеют структуру типа киновари (B9). Параметры гексагональной элементарной ячейки AgCl II при 70—90 кбар: $a = 4,06$ Å, $c = 7,02$ Å; скачок объема 7,8%. Рентгенографические данные для AgCl II, приводимые в работе (4), согласуются с предполагаемой моделью структуры. Наряду с этим наблюдается заметное расхождение с объемными данными Бриджмена (1), согласно которым скачок объема при фазовых переходах в AgCl и AgBr составляет 1,6 и 1,1% соответственно. Авторы (4) связывают такое расхождение с впастью исследуемых процессов и предполагают, что объемные скачки, зафиксированные Бриджменом, относятся к незаконченному полиморфным превращениям. Работа В. А. Киркинского и Б. А. Фурсенко (5) содержит рентгенографические данные, полученные из дебаеграмм, для фаз высокого давления AgCl II и AgBr II; предположения о кристаллической структуре этих модификаций отсутствуют.

Таблица 1

Сравнение рентгенографических данных AgCl II, полученных разными авторами

(1), 70±90 кбар		(4), 110±10 кбар		Наши данные, 100 кбар	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
3,145	ср.	3,16	8	3,167	сильн.
2,832	сл.	2,78	2	2,852	сл.
		2,59	5		
2,482	сильн.	2,49	10	2,540	сильн.
2,288	ср. сл.	2,27	2	2,293	сл.
		2,16	2	2,137	оч. сл.
2,030	ср. сильн.	2,02	10	2,034	ср.
		1,91	3	1,878	оч. сл.
				1,782	оч. оч. сл.
1,702	ср. сл.	1,71	4	1,719	ср.
		1,68	2		
				1,649	оч. сл.
1,568	сл.	1,58	4	1,582	сл.
				1,521	оч. сл.
1,410	ср.	1,39	4	1,413	оч. сл.
		1,32	4	1,340	оч. сл.
1,300	ср.			1,305	оч. сл.
1,240	оч. сл.	1,24	4	1,264	оч. сл.
				1,185	оч. оч. сл.

Мы провели рентгенографическое исследование влияния высокого давления на кристаллическую структуру AgCl при помощи аппаратуры, близкой по типу к аппаратуре, которая использована в (4), и получили значительное количество рентгенограмм в интервале давлений 40—115 кбар. Полученная нами дифракционная картина фазы высокого давления AgCl II в основном согласуется с результатами предыдущих исследователей (4, 5) (табл. 1). В. А. Киркинский и Б. А. Фурсенко (5) дополнительно зафиксировали ряд слабых отражений, которые наблюдались также на наших снимках, но отсутствуют в таблице работы (4). Линию с $d = 2,59$ Å, обна-

руженную только в работе (5), по-видимому, следует отнести к исходной фазе AgCl.

Как было уже показано (4), дифракционную картину новой модификации AgCl II можно расшифровать на основе структуры типа HgS, если не принимать во внимание очень слабых отражений. Наряду с этим оказалось возможным проиндексировать полученные данные той же фазы на основе ромбической элементарной ячейки, которой должна соответствовать менее плотная по сравнению с B9 кристаллическая структура. Параметры ром-

Таблица 2
Индексирование экспериментальных данных для AgCl II (на основе гексагональной B9 и ромбической ячеек)

Тип B9 $a=4,07 \text{ \AA}, c=7,2 \text{ \AA}$		Экспериментальные данные		Ромбическая, ячейка $a=6,90 \text{ \AA},$ $b=5,08 \text{ \AA}, c=4,05 \text{ \AA}$			
$d_{\text{выч.}} \text{ \AA}$	hkl	$d_{\text{набл.}} \text{ \AA}$	I	$d_{\text{выч.}} \text{ \AA}$	hkl		
3,167	101	3,167	сильн.	3,167	011		
		2,852	сл.	2,848	210		
2,523	102	2,540	сильн.	2,875	111		
		2,415	003	2,540	сл.	2,540	020
				2,329		2,329	211
2,034	110	2,292		2,292	300		
		2,137	оч. сл.	2,152	021		
		2,034	ср.	2,026	002		
1,959	111	1,878	оч. сл.	1,995	301		
1,989	103			1,857	311		
1,772	112	1,781	оч.оч.сл.	1,815	112		
1,712	201	1,745		1,745	202		
		1,719	ср.	1,719	400		
1,608	104	1,649	оч. сл.	1,629	410		
				1,651	212		
1,584	202	1,582	сл.	1,584	022		
1,555	113			1,569	321		
		1,521	оч. сл.	1,519	230		
				1,523	131		
1,422	203	1,413	оч. сл.	1,422	231		
1,351	114	1,340	оч. сл.	1,325	103		
1,334	105			1,305	013		
1,310	211	1,305	оч. сл.	1,303	322		
				1,311	402		
				1,270	040		
1,261	204	1,264	оч. сл.	1,257	203		
1,174	300	1,185	оч.оч.сл.	1,175	123		
1,179	115						

бической элементарной ячейки: $a=6,90 \text{ \AA}, b=5,08 \text{ \AA}, c=4,05 \text{ \AA}$. В табл. 2 приведены результаты индексирования экспериментальных данных для AgCl II на основе гексагональной (B9) и ромбической ячеек.

Известно, что существуют две полиморфные модификации HgO (6): более плотная, изоструктурная с HgS (тип B9) и менее плотная ромбическая с параметрами элементарной ячейки $a=6,068 \text{ \AA}; b=5,518 \text{ \AA}; c=3,519 \text{ \AA}; z=4$. Пространственная группа $D_{2h}^{19} (Pnma)$; атомы находятся на плоскостях m в положении $\pm(x^{1/4}z, 1/2 + x^{1/4}1/2 - z)$ с координатами $x_{\text{Hg}} \approx 0,115; z_{\text{Hg}} \approx 0,245; x_{\text{O}} \approx 0,365; z_{\text{O}} \approx 0,585$. Кристаллическую структуру каждой из этих фаз можно получить из NaCl путем ее искажения. В результате появляются бесконечные цепочки Hg—O, простирающиеся по спирали вдоль оси c в фазе B9 и плоские зигзагообразные цепочки Hg—O вдоль оси

a в ромбической модификации. Связь между структурными типами HgS и NaCl рассматривалась Н. В. Беловым (7). На рис. 1 схематически представлен возможный способ превращения структуры NaCl в структуру ромбической фазы HgO.

Естественно предположить, что представленная выше «ромбическая» ячейка для AgCl II должна соответствовать кристаллической структуре, близкой к структуре ромбической фазы HgO. В пользу подобного предположения говорит близость осевых отношений $a:b:c$ в обоих случаях, которые равны 1:0,83:0,53 для HgO и 1:0,76:0,58 для AgCl II. Кроме того, параметры кубической ячейки фазы AgCl I и «ромбической» AgCl II связаны между собой соотношением, которое соответствует представленной на рис. 1 структурной перестройке NaCl в ромбический тип HgO: $a_{\text{ромб}} \sim a_{\text{куб}}\sqrt{2}; b_{\text{ромб}} \sim a_{\text{куб}}; c_{\text{ромб}} \sim a_{\text{куб}}/\sqrt{2}$.

Какова же истинная кристаллическая структура фазы высокого давления AgCl II: B9, ромбическая HgO или какая-либо другая? Чтобы попы-

таться ответить на этот вопрос, следовало получить надежные данные $V(p)$ для AgCl до и после полиморфного перехода, сравнить их с результатами Бриджмена (1) и попробовать установить истинную величину скачка объема.

С этой целью была получена серия рентгенограмм смеси AgCl—NaCl в интервале давлений 40—120 кбар, причем хлористый натрий служил в ка-

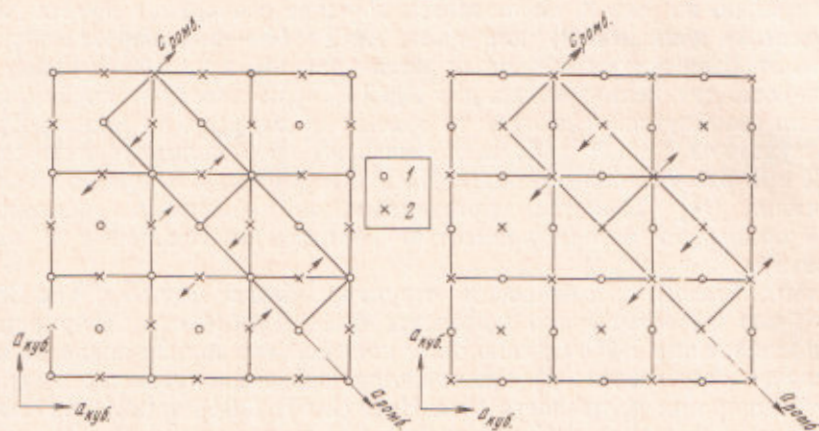


Рис. 1. Схема перестройки структуры NaCl в ромбическую структуру типа HgO. 1 — атомы Na; 2 — атомы Cl. Стрелками показано направление смещения анионов

честве внутреннего стандарта для оценки давления в каждом опыте при помощи полуэмпирического уравнения состояния-Деккера (2). Таким образом, были получены значения $V(p)$ для исходной кубической модификации AgCl I при 45—65 кбар. При давлениях ≥ 74 кбар на рентгенограммах наблюдались отражения только фазы высокого давления, объем которой был вычислен в предположении ромбической структуры*. При определении величин $V(p)$ для кубической фазы AgCl I оказалось, что в интервале давлений 45—65 кбар дифракционные картины AgCl I и NaCl сливаются**. При обычных условиях такого слияния не наблюдалось. Факт слияния можно доказать так: пренебрегая вкладом NaCl в интенсивность линий (111), (311) — ввиду того, что на рентгенограммах NaCl они практически отсутствуют (разная рассеивающая способность атомов Ag и Na), можно сравнить параметр кубической ячейки для чистого AgCl I и «смеси» NaCl и AgCl I***.

* Точность определения давления до перехода ± 1 кбар, после перехода ± 2 —3 кбар.

** Съемка велась на молибденовом излучении. Диаметр кассеты 114 мм, диаметр образца $\sim 0,12$ мм.

*** При вычислениях a_0 использовались для AgCl I отражения (111) и (311); для смеси AgCl I + NaCl (200), (220), (222) и (400).

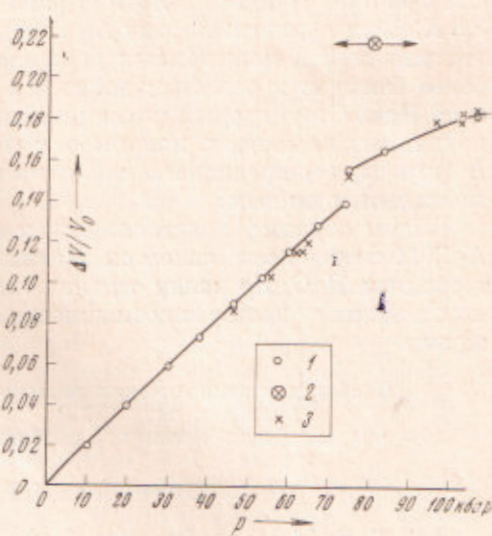


Рис. 2. Изменение объемной сжимаемости AgCl с давлением. 1 — данные Бриджмена (1), 2 — данные работы (4); 3 — наши данные

В обоих случаях в пределах погрешности опыта ($\pm 0,1\%$) a_0 имеет одно и то же значение. Полученные из рентгенографических данных объемные сжимаемости для обеих модификаций AgCl при разных p представлены на рис. 2. Там же приведены данные Бриджмена (¹) с учетом корреляции между шкалой давления NaCl и объемной шкалой Бриджмена, выполненной на основании результатов работы (²).

Как видно из рис. 2, наблюдается хорошее совпадение наших данных с объемными данными (¹) для фазы AgCl I (45—65 кбар). Результаты рентгенографических и объемных исследований при $p > 74$ кбар полностью совпадут, если принять для AgCl II «ромбическую» ячейку, и значительно разойдутся, если считать объем той же фазы по модели В9. Так как результаты данной работы показывают, что полиморфный переход в AgCl при $p \approx 74$ кбар по шкале NaCl (²) (88 кбар в объемной шкале Бриджмена (¹)) является законченным, то наблюдаемое расхождение нельзя объяснить незавершенностью процесса превращения в опытах Бриджмена.

Таким образом, «ромбическая» структура ближе к опыту, чем В9. Поэтому было бы естественно приписать фазе AgCl II структуру ромбической модификации HgO. Однако опыт показал, что полная аналогия в данном случае отсутствует: 1) Различаются дифракционные картины; сильные отражения на рентгенограммах HgO (210), (201) и (221) на снимках AgCl II либо совсем не наблюдаются, либо очень слабы. 2) Из анализа межатомных расстояний следует, что положение атомов в обеих структурах не может быть одинаковым; в противном случае расстояния между соседними атомами Ag и Cl в AgCl II были бы 2,25 Å в цепочке, 2,7 и 3,4 Å в разных цепочках. Соответствующие значения между атомами Hg и O в HgO равны 2,03; 2,86 и 2,86 Å (первое характерно для ковалентной связи, два других для ван-дер-ваальсовской). При полном структурном сходстве следовало бы ожидать в AgCl II одно расстояние 2,3 Å и два других 3,1—3,3 Å. Если приписать атому Ag координаты $x = 0$; $z = 0,25$, то анализ интенсивностей и межатомных расстояний (2,3; 3,1 и 3,2 Å) даст картину более близкую к опытным данным и характеру связи в модели ромбической HgO. Структурный мотив ромбической HgO можно представить в моноклинных вариантах, например, в пространственных группах C_{2h}^4 и C_{2h}^2 . В этом случае предполагаемая нами модель будет еще ближе к экспериментальным данным.

Таким образом, кристаллическая структура фазы высокого давления AgCl II скорее всего является искаженным вариантом ромбической структуры типа HgO. Но ввиду ограниченного числа рентгенографических данных пока не существует возможности определить истинный характер искажения.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

п. о. Академгородок Подольск. р-на Моск. обл.

Поступило
7 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., **76**, 1 (1945). ² P. W. Montgomery, Am. Soc. Mech. Eng., paper, 64, WA/PT-18 (1964). ³ Ф. Ф. Воронов, С. Б. Григорьев, ДАН, **182**, № 2 (1968). ⁴ R. H. Schock, J. C. Jamieson, J. Phys. Chem. Solids, **30**, 1527 (1969). ⁵ В. А. Киркинский, Б. А. Фурсенко, Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.), Новосибирск, 1969, стр. 115. ⁶ Ralph W. G. Wyckoff, Crystal Structures, 1, N. Y.—London, 1963. ⁷ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, 1947. ⁸ D. L. Decker, J. Appl. Phys., **36**, 157 (1965); **37**, 5012 (1966). ⁹ R. N. Jeffrey, J. D. Barnett et al., J. Appl. Phys., **37**, № 8, 3172 (1966).