

УДК 546.42:549.1+549.352.222

МИНЕРАЛОГИЯ

И. Н. ПЕНЬКОВ, Р. С. АБДУЛЛИН, С. Н. НЕНАШЕВА

**СПЕКТР Я. К. Р. И ОСОБЕННОСТИ КОНСТИТУЦИИ
СМИТИТА — AgAsS_2**

(Представлено академиком В. С. Соболевым 17 XII 1973)

Работа посвящена исследованию спектра ядерного квадрупольного резонанса в синтетическом смитите — AgAsS_2 , полученном пиросинтезом из элементарных Ag, As и S, взятых в стехиометрических количествах (серебро марки Ср-99,9; мышьяк ос.ч. 21—4; сера ос.ч. 16—5, предварительно обезвоженная под вакуумом). Синтез проводили в кварцевых эвакуированных ампулах. Режим его таков: нагрев до 500°C со скоростью $50^\circ/\text{час}$; выдержка при 500° в течение 12 час.; нагрев до 650°C и выдержка при этой температуре в течение суток; быстрое охлаждение до 400°C и отжиг в течение 2 суток; охлаждение до комнатной температуры. Контроль температуры проводили при помощи платино-платино-родиевых термопар с точностью до $+5^\circ$. Полученный слиток AgAsS_2 обладал радиально-лучистой структурой, сильным металлическим блеском, коричневатой (в порошке — оранжевой) окраской. Термографическое исследование показало, что смитит плавится при 415°C . Рентгенограмма образца близка к таковой природного смитита (1).

Интересной структурной деталью смитита являются трехъядерные радикалы $(\text{As}_3\text{S}_6)^{2-}$, имеющие форму кресла (рис. 1) (2). Радикалы состоят из тривиальных («зонтичных») групп AsS_3 . В моноклинной ячейке (пространственная группа $C2/c$) всего восемь таких кресел, которые, сочленившись посредством атомов Ag, образуют ажурные сетки, параллельные осям *b* и *c*. Атомы As в кресле кристаллохимически неравноценны. Ближайшими соседями атомов Ag являются четыре атома S, образующие искаженный тетраэдр. С учетом «вторых соседей» координация всех атомов дополняется до октаэдрической. Дополнительные связи играют роль «мостиков» (3).

Спектр я.к.р. ядер ^{75}As в смитите измеряли в интервале температур от 77 до 473°K . Параметры спектра приведены в табл. 1 и здесь же, для сопоставления, — соответствующие данные для прустита (Ag_3AsS_3), спектр которого получен ранее (4).

Таблица 1

Параметры спектров я.к.р. ^{75}As в смитите (AgAsS_2) и прустите (Ag_3AsS_3)

Минерал	Резонансное ядро	Функциональная группа	К.чМ	Частоты я.к.р. (77°K)	$\nu_{\text{рез}}$, МГц (293°K)	$\alpha = \nu^{-1} \frac{\partial \nu}{\partial T}$, кгц/град		T_1 , мсек.	
						до 155°K	после 155°K	77°K	293°K
Смитит	^{75}As	AsS_3	4	(I) 71,648	71,255	0,5	2,64	26,1	<4,0
				(II) 67,998	67,530	0,75	3,65	66,6	6,6
				(III) 68,642	68,114	0,75	3,08	45,2	5,0
Прустит	^{75}As	AsS_3	2	67,311	66,174	5,5	4,6	<1	

Из табл. 1 следует, что спектр я.к.р. ^{75}As в смитите состоит из трех линий. Поскольку спин ядра ^{75}As равен $3/2$, имеется лишь один разрешенный переход $m = \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$. Это означает, что наблюдаемая мультиплетность обусловлена неэквивалентностью положений атомов As в элементарной ячейке. Из деталей спектра отметим сближенность низкочастотных и заметную удаленность высокочастотной линии; соотношение ширин линий таково: $\Delta\nu_{\text{I}} \gg \Delta\nu_{\text{II}} \geq \Delta\nu_{\text{III}}$.

Показано ⁽⁵⁾, что в группах RS_3 (R—As, Sb, Bi) градиент электрического поля q_{zz} на ядре атома R создается в основном полярным характером связей R—S, s-гибридизацией p-орбиталей и высокой степенью заселенности орбитали неподеленной пары s-электронов, ориентированной вдоль оси C_3 тригональной пирамиды. Изменения этих факторов приводят к сдвигу константы квадрупольного взаимодействия e^2Qq_{zz} (к.к.в.).

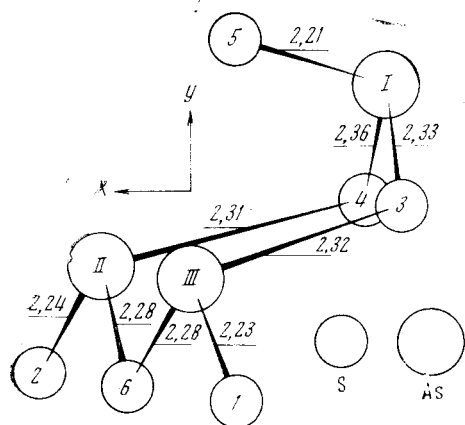


Рис. 1. Радикал As_3S_6 . Римские цифры — положения атомов As в элементарной ячейке смитита. Указаны межатомные расстояния (Å)

В сульфосолях величина к.к.в. зависит также от индукционного эффекта атомов M (Cu, Ag и др.) и полимеризации групп AsS_3 . Первый эффект обычно повышает к.к.в.; косвенным признаком его усиления служит увеличение координационного числа атома M (к.ч.м), второй — понижает ее; признаком усиления эффекта служит увеличение числа мономерных групп (RS_3) в радикале. В смитите

оба эффекта проявляются совместно. Благодаря их конкуренции средняя величина градиента q_{zz} здесь не столь велика, как можно было ожидать исходя из к.ч. As_3 . В прустите второй эффект исключен, а действие первого ограничено малой величиной к.ч. As_3 . Все вместе взятое обуславливает близость частот я.к.р. в обоих минералах.

На рис. 2 показаны температурные зависимости частот я.к.р. Ход кривых $\nu_{\text{рез}} = f(T)$ отвечает байеровской модели ⁽⁶⁾ усредняющего действия на градиент поля тепловых колебаний решетки. Все три кривые обнаруживают излом в точке, соответствующей температуре 155°K . На участках до и после этой точки зависимость носит почти прямолинейный характер. Наличие излома сигнализирует о проявлении в смитите фазового перехода. Поскольку при этом не отмечается сколько-нибудь заметного скачка частоты, можно полагать, что переход не сопровождается существенной реконструкцией структуры, т. е. он не является переходом первого рода. По отсутствию аномалий в величинах ширин линий $\Delta\nu$ можно судить о том, что он не относится к типу порядок — беспорядок. Вероятнее всего, он вызван ослаблением координационных связей атомов As. Известно ⁽⁷⁾, что в соединениях со структурой типа антимонита подобные переходы могут иметь сегнетоэлектрическую природу. Спонтанная поляризация в них связывается с наличием полярных групп RS_3 . Косвенным признаком, указывающим на проявление дипольного момента в группах, могут служить большие величины квадрупольной константы e^2Qq_{zz} , которая суммирует вклады градиентов полей от трех полярных связей R—S в направлении главной оси z. Для установления истинной природы перехода необходимо дополнительное исследование минерала при помощи других методов.

Величины температурных коэффициентов частоты α могут служить качественным показателем относительной подвижности соответствующих

Функциональных групп в структуре. Из анализа этих величин (табл. 1) следует, что в позициях II и III подвижность групп AsS_3 практически одинакова и заметно больше, чем в позиции I. Кристаллохимически это означает, что в позиции I атом As имеет более прочные координационные связи с «вторыми соседями», чем два других его партнера.

В молекулярных кристаллах спин-решеточная релаксация осуществляется главным образом посредством механизма крутильных колебаний⁽⁶⁾. В силу этого величина времени спин-решеточной релаксации T_1 коррелирует с величиной температурного коэффициента частоты α . Близкая ситуация обнаруживается⁽⁵⁾ при исследовании я.к.р. в цепочечно-слоистых кристаллах, содержащих в своем составе группы RS_3 .

Времена T_1 определяли из последовательности 90–180-градусных импульсов по обычной методике. Результаты изучения температурной зависимости T_1 отражены на графиках (рис. 3). Можно видеть, что для положений II и III времена T_1 коррелируют с соответствующими значениями коэффициента α . Отсюда можно заключить, что преобладающим механизмом релаксации ядер

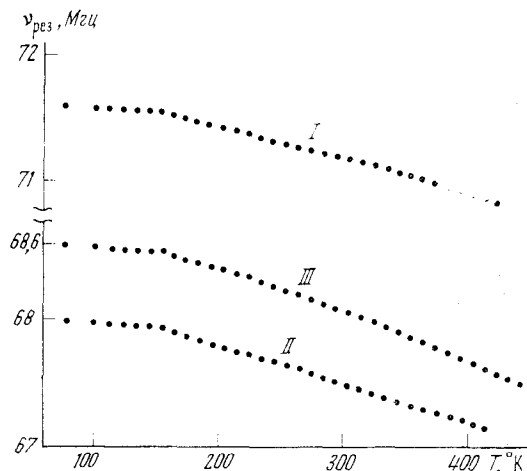


Рис. 2. Температурная зависимость частот я.к.р. в смитите

^{75}As в смитите являются малоамплитудные колебания групп AsS_3 относительно их положения равновесия в кресле As_3S_6 . Отсутствие четкой корреляции этих величин для ядер As_I указывает на действие иного механизма релаксации. Есть основания полагать, что им является колебательное разупорядочение атомов в группе As_1S_3 . Этим же можно объяснить и значительно большую величину ширины линии для As_I . Некоторый вклад в релаксацию вносят также колебания самого кресла относительно его центра масс.

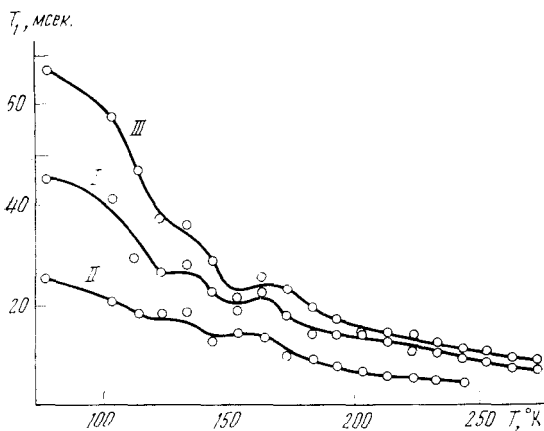


Рис. 3. Температурная зависимость времен спин-решеточной релаксации T_1 в смитите

Перегиб кривых $T_1=f(T)$ в области с максимумом, отвечающим температуре $155^\circ K$, подтверждает сделанный выше вывод о проявлении в смитите фазового перехода. Характер поведения кривых отражает особенности движений фрагментов решетки при изменении температуры.

Различие в величинах T_1 для смитита и прустита обусловлено деталями их структуры. В смитите времена T_1 длиннее, так как группы AsS_3 находятся в пределах относительно жесткой конструкции — кресла As_3S_6 . В прустите группы AsS_3 локализованы и имеют к тому же меньшее число мостиков S—Ag.

Исследовали поведение огибающих амплитуд сигналов квадрупольного

эха в зависимости от интервала времени τ между двумя зондирующими импульсами согласно соотношению $A=A_0 \exp(-\tau^2/T_2^2)$ (⁸). Это выражение позволяет оценивать время спин-спиновой релаксации T_2 . Измерения показали, что при температурах ниже комнатной огибающие имеют тенденцию к слиянию в одну пологую экспоненту (времена T_2 удлиняются). При более высоких температурах релаксационные кривые обособляются и становятся более крутыми (времена T_2 укорачиваются). Такое поведение огибающих амплитуд связано с действием полупроводникового механизма спин-спиновой релаксации (⁹), что, по-видимому, является общей чертой халькогенидов.

Таким образом, впервые получен и исследован (в интервале температур 77–473° К) спектр я.к.р. ⁷⁵As в смитите — AgAsS₂. Спектр представлен тремя линиями, соответствующими трем кристаллографически неэквивалентным положениям атомов As в элементарной ячейке. Изучение температурной зависимости частот я.к.р. и времен спин-решеточной релаксации позволило выявить фазовый переход при температуре 155° К.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
3 XI 1973

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. G. Berry, R. M. Thompson, X-Ray Powder Data for Ore Minerals. The Peacock Atlas, N. Y., 1962. ² E. Hellner, H. Burclaff, Naturwiss., v. 51, № 2 (1964). ³ Y. Takeuchi, R. Sadanaga, Zs. Kristallogr., В. 130, 346 (1969). ⁴ И. Н. Пеньков, И. А. Сафин, ФТТ, т. 7, 2859 (1965). ⁵ И. П. Пеньков, Докторская диссертация, ГЕОХИ АН СССР, 1970. ⁶ H. Bayer, Zs. Phys., В. 130, 227 (1951). ⁷ К. А. Верховская, И. П. Григас, В. М. Фридкин, ФТТ, т. 10, 2015 (1968). ⁸ T. P. Das, E. L. Hahn, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, N. Y., 1958. ⁹ Б. И. Кочелав, ФТТ, т. 7, 2859 (1965).