

Ю. Н. РЯБИНИН

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 IV 1955)

Известно, что периодическая зависимость от атомного номера имеет место для тех свойств элементов, которые определяются внешними электронами. Путем сильного сжатия вещества можно воздействовать на внешние слои электронных оболочек атомов. При каких же давлениях свойства элементов, определяемые внешними электронами, могут начать заметно изменяться? Повидимому, существенных изменений периодических свойств химических элементов под действием давления можно ожидать тогда, когда энергия сжатого вещества окажется достаточно большой, скажем, порядка энергии возбуждения атомов.

Пользуясь данными Бриджмена (1) по измерению зависимости $p - V$ была рассчитана для ряда химических элементов изотермическая работа $A = \int p dV$ при сжатии до давления $p = 100\ 000$ кГ/см². Полученные данные приведены в табл. 1, где для сравнения даны также значения E — потенциалов возбуждения изолированных атомов. Эти данные показывают, что энергия веществ при $p = 100\ 000$ кГ/см² достаточно велика. Она тем больше, чем большую сжимаемость имеет элемент при атмосферном давлении. Следовательно, уже при давлении $p = 100\ 000$ кГ/см² периодические свойства наиболее сжимаемых элементов должны заметно изменяться.

Таблица 1

	Cs	Rb	K	Ba	Sr	Ca	Na
A , эв/атом . .	0,99	0,90	0,66	0,57	0,46	0,30	0,30
E , эв/атом . .	1,38	1,6	1,6	1,56	1,79	1,88	2,1

Для выяснения этого по данным Бриджмена (1) для зависимости $p - V$ были вычислены значения V атомных элементов при давлении $p = 100\ 000$ кГ/см². Они отложены на рис. 1 в зависимости от атомного номера Z ; на том же рисунке приведены данные для атмосферного давления, полученные еще Майером. Как видно из графика, атомные объемы элементов под действием давления уменьшаются, причем наибольшие изменения происходят у щелочных и щелочно-земельных элементов. Если уже под действием давления $p = 100\ 000$ кГ/см², атомные объемы элементов претерпевают заметные изменения, то дальнейшее увеличение давления должно привести к еще более сильным эффектам.

Чтобы рассчитать зависимости $p - V$ для элементов при давлениях выше $100\ 000$ кГ/см², были использованы (2-4) уравнение состояния сильно сжатых веществ

$$(p + \pi) V^n = (p_1 + \pi) V_1^n \quad (1)$$

и выражение для модуля объемного сжатия

$$K = n(p + \pi), \quad (2)$$

где

$$K = -V \left(\frac{\Delta p}{\Delta V} \right)_T = \frac{1}{\mu}. \quad (3)$$

Здесь μ — коэффициент объемного сжатия. Предварительно были найдены значения коэффициентов n и π для 43 элементов и проверена справедливость этих уравнений во всем обследованном на опыте интервале давлений (5000 — 100 000 кГ/см²). Таким образом была получена

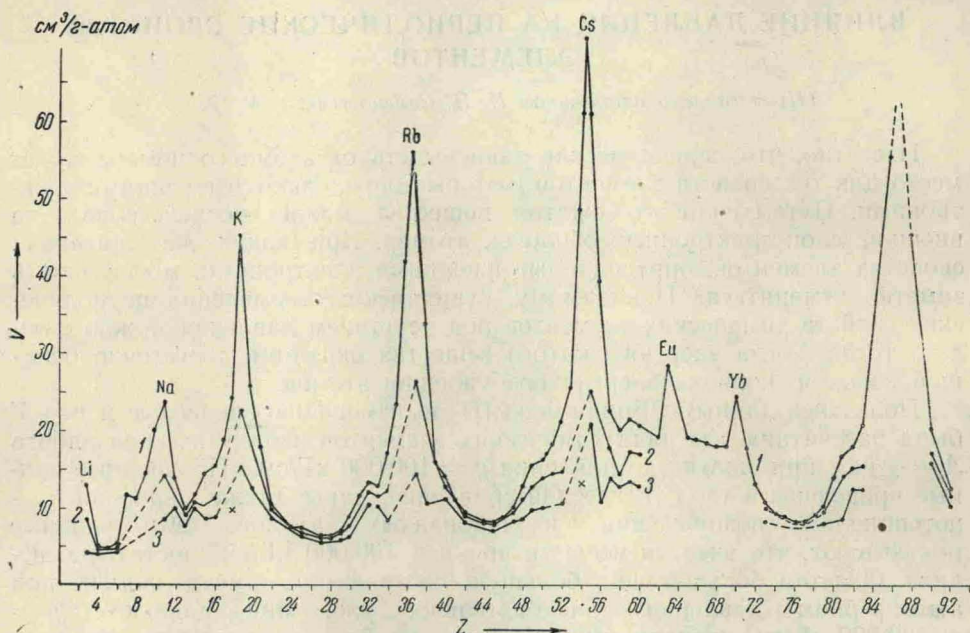


Рис. 1. Зависимость атомного объема от атомного номера элементов при разных давлениях. 1 — $p = 1$ кГ/см²; 2 — 100 000 кГ/см²; 3 — 500 000 кГ/см²

возможность проведения ориентировочных расчетов при давлениях выше 100 000 кГ/см² и рассчитаны значения атомных объемов элементов при давлениях $p = 500$ 000 кГ/см² (см. рис. 1).

Из рис. 1 видно, что уже при давлении $p = 500$ 000 кГ/см² атомные объемы элементов имеют слабо выраженную периодичность. Можно ожидать, что при еще больших давлениях грамм-атомы различных элементов будут занимать примерно одинаковый объем, лишь слегка возрастающий при увеличении атомного номера элемента. На рис. 1 крестики при $Z = 18$ и $Z = 54$ дают значения атомного объема при $p = 500$ 000 кГ/см², полученные Иенсенем⁽⁵⁾ путем теоретических расчетов.

Автор продолжил начатую Л. Ф. Верещагиным и А. И. Лихтером⁽⁶⁾ работу по выяснению зависимости сжимаемости элементов от атомного номера при высоких давлениях. Были вычислены по уравнениям (2) и (3) значения коэффициента объемного сжатия μ при давлениях от 30 000—100 000 до 200 000—500 000 кГ/см². «Мгновенный» коэффициент μ выражает сжимаемость элементов при заданном давлении p и объеме V . Желательно было проследить, как будет изменяться μ под действием высокого давления. (Для сравнения на рис. 2, приведена также кривая Ричардса⁽⁷⁾ для сжимаемости элементов при атмосферном давлении.) Отметим, что данные для $Z = 6$, помещенные на графике, при всех давле-