

541.12.034.2

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ P — T -ДИАГРАММ
И ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. В. Евдокимова

1. ВВЕДЕНИЕ

Различные свойства веществ, такие, как сжимаемость, температура плавления, коэффициент термического расширения и т. д., в обычных условиях обнаруживают периодическую зависимость от атомного номера элементов.

Как показали Верещагин и Лихтер¹ и затем Рябинин², общий характер периодичности сохраняется вплоть до давлений 500 *кбар*, однако с ростом давления идет постепенное сглаживание периодической кривой, так что при очень высоких давлениях она обратится в монотонную функцию от атомного номера³. Другими словами, при столь больших давлениях элементы перестанут отличаться друг от друга по химическим и физическим свойствам.

Известно, что 2/3 элементов периодической системы имеют атомы с незаполненными внутренними уровнями и, как показали эксперименты, давление способно переводить электроны на вакантные уровни с большими энергиями. Так как для осуществления подобных электронных переходов в различных элементах требуется различная энергия, то естественно, что происходят они при различных давлениях. Наименьшее давление электронного перехода известно сейчас для церия; переход электронов из состояния $4f$ в состояние $5d$ осуществляется всего при 7 *кбар*. Скачкообразная перестройка энергетического спектра электронов сопровождается скачкообразным изменением электропроводности вещества, поэтому скачки электросопротивления под давлением могут служить индикаторами электронных переходов. Однако нужно сказать, что скачкообразное изменение электропроводности сопутствует и полиморфному переходу в веществе — изменению кристаллической решетки. Распознать электронный переход нам помогает рентгеновский анализ, позволяющий оценивать атомный объем до перехода и после него. В случае церия, например, рентгеновский анализ показал, что при давлении 7 *кбар* скачкообразное изменение объема на 7,7% вовсе не сопровождается изменением кристаллической решетки, она по-прежнему остается гранцентрированной кубической. Оценка же ионных радиусов показала, что при этом переходе ионный радиус изменяется скачком с 1,85 до 1,71 Å⁴.

Вполне вероятно, что и в цезии при давлении 42,5 *кбар* осуществляется электронный переход. Цезий занимает особое место среди других элементов тем, что $6s$ -, $5d$ - и $4f$ -состояния его электронов чрезвычайно близки энергетически. Было подсчитано, что давление 45—50 *кбар* будет достаточно, чтобы перевести его единственный внешний электрон

из состояния $6s$ в состояние $4f$ и превратить тем самым цезий из металла в изолятор. При последующем увеличении давления появляется возможность перехода этого электрона в состояние $5d$, а в этом случае цезий снова должен стать металлом⁵. Как видно из рис. 2 (стр. 98), при давлении $42,5$ кбар действительно наблюдается внезапный рост электро-сопротивления, который сменяется резким падением при незначительном увеличении давления.

Принципиально электронные переходы возможны для всех элементов, имеющих незаполненные уровни. Теоретические расчеты оценивают давления электронных переходов в 10 — 100 кбар. Очевидно, что подобная перестройка атомов приведет к полному изменению химических свойств, поскольку химизм определяется электронным строением внешних оболочек. Можно ожидать, что в условиях высоких давлений мы получим несколько иную периодическую таблицу элементов, так как изменение свойств элементов скажется на положении их в периодической таблице⁶.

Дальнейшее увеличение давления приведет к разрушению электронных оболочек, вещество перейдет в состояние плазмы с фиксированным положением («голых») ядер или ядер с остатком электронной оболочки. Различные теоретические оценки дают различные значения для давлений, при которых происходит разрушение атомов и кристаллической решетки. Сравнительно недавние расчеты Абрикосова⁷ показали, что кристаллическая решетка обязательно сохраняется до давлений $100\ 000$ кбар, причем все элементы при столь сильном сжатии будут обладать одной кристаллической решеткой с наибольшей энергией связи. Сейчас трудно сказать, какой именно тип решетки будут иметь сильно сжатые элементы, но это будет решетка одного из наиболее симметричных типов: кубическая объемноцентрированная или гранецентрированная, либо гексагональная плотноупакованная, причем отношение осей последней должно отвечать условию максимальной энергии связи.

Итак, работая даже с максимально достигнутыми давлениями, мы имеем дело с кристаллическим веществом, веществом, обладающим кристаллической решеткой. Естественно, что выбор той единственной формы решетки, которой будет обладать сильно сжатое вещество, может быть основан на наблюдении последовательности, с которой одна кристаллическая решетка сменяет другую в каждом из рассматриваемых элементов периодической таблицы по мере роста давления.

Как известно, изменение внешних условий (давления или температуры) в определенных случаях приводит к изменению равновесного стабильного состояния вещества, соответствующего минимуму термодинамического потенциала. Дальнейшее изменение давления и температуры приведет к тому, что вещество займет состояние нового устойчивого равновесия, т. е. перейдет в другую фазу. Этот процесс происходит, скажем, при плавлении вещества либо при изменении его кристаллической структуры. Граница между двумя термодинамически устойчивыми фазами проходит по кривой равновесия, на которой они имеют равные термодинамические потенциалы. Таким образом, нанеся на плоскость кривые равновесия между различными фазами вещества в координатах: давление P и температура T , мы получаем фазовую P — T -диаграмму этого вещества.

Очевидно, что мы не можем оценить последовательность, с которой в элементах одна кристаллическая структура сменяет другую под действием давления, отвлекаясь от их P — T -диаграмм. Фазовые P — T -диаграммы сейчас построены уже для многих элементов. Рассматривая одну за другой P — T -диаграммы в той последовательности, в которой