

элементы стоят в периодической системе Менделеева, можно заметить ряд интересных особенностей *).

Первое, на что мы невольно обращаем внимание, это то обстоятельство, что фазовые $P - T$ -диаграммы элементов одной и той же группы весьма сходны по внешнему виду, причем по мере роста атомного номера наблюдается их постепенное изменение. Это изменение заключается в «стягивании» диаграмм в область меньших давлений и меньших температур; в некоторых случаях, например для элементов IV-B группы, происходит смещение диаграмм в поле отрицательных давлений. Это обстоятельство, общее для всех групп периодической таблицы, дает нам основание в целом ряде случаев представить себе возможный вид $P - T$ -диаграммы какого-либо элемента в том случае, если диаграммы его соседей по группе уже построены.

Рассматривая $P - T$ -диаграммы, мы можем заметить также, что многообразие элементов отвечает и многообразие форм фазовых границ между различными модификациями. Рассмотрение причин такого многообразия, особенно причин отрицательных наклонов кривых плавления и границ между твердыми фазами, может послужить темой специального исследования, нам же хотелось бы остановиться только на одном обстоятельстве.

Характер зависимости температуры плавления от давления обсуждался очень широко. По мнению авторов работ ⁸ и ⁹, кривые плавления должны завершаться в критической точке. Кроме того, было высказано предположение, что кривые плавления будут подниматься до известного температурного максимума, а затем падать. В этом случае может оказаться, что при достаточно высоких температурах никаким, даже самым высоким, давлением не удастся заставить вещество обрести кристаллическую структуру ¹⁰.

Бриджмен на основании рассмотрения своих экспериментальных данных заключил, что нормальным видом для кривой плавления является монотонное возрастание с давлением ¹¹. Этот характер зависимости удовлетворительно описывался уравнением Симона, имеющим вид

$$P + P_0 = bT^c,$$

где b и c — постоянные величины, а P_0 — внутреннее давление, которое необходимо преодолеть, чтобы твердое вещество расплавилось при абсолютном нуле ^{12, 13}.

Мнение Бриджмена было общепринятым очень долгое время, однако за последние годы был получен значительный экспериментальный материал в более широком диапазоне давлений. Рассматривая $P - T$ -диаграммы различных элементов, можно видеть, что отрицательный наклон кривой плавления уже нельзя считать аномалией: это явление столь же закономерно, как и ее положительный наклон. Уравнение Симона справедливо лишь при малых давлениях и совсем не соответствует истине в тех случаях, когда кривые плавления имеют отрицательный наклон (как это наблюдается у висмута, сурьмы, галлия, кремния, германия и других элементов) либо проходят через максимум (как в случае цезия, бария или теллура) или минимум (как это происходит у церия).

Необходимо отметить, что, по-видимому, монотонный характер кривой плавления является принадлежностью элементов, у которых под действием давления не происходит изменения упаковки атомов в твердой или жидкой фазе.

*) Обзор фазовых $P - T$ -диаграмм охватывает работы, опубликованные по май 1965 г.

Общей тенденцией в смене полиморфных модификаций элементов с ростом давления является переход к более плотно упакованным, к более упорядоченным структурам. Этот переход сопровождается возрастанием координационного числа и увеличением коэффициента заполнения пространства. Очень часто общей для всех элементов группы является последовательность, с которой кристаллическая структура одной полиморфной модификации сменяет другую по мере роста давления. В некоторых группах, например IV-Б, V-Б, эта последовательность совпадает с той, с которой при обычных условиях изменяется кристаллическая структура при переходе от элемента к элементу внутри группы. Эти тенденции тесно связаны с наблюдающимся подобием фазовых $P - T$ -диаграмм и вместе с ним могут служить основанием для предположений об еще не изученных кристаллических структурах или вообще труднодоступных модификаций высокого давления.

В практике высоких давлений для изучения структур полиморфных модификаций используются рентгеновские камеры давления различных конструкций¹⁴⁻¹⁹. Все они основаны на применении в качестве сосуда давления, содержащего испытуемое вещество, материалов, относительно прозрачных для рентгеновских лучей; чаще всего для изготовления сосуда высокого давления рентгеновской камеры используется аморфный бор, бериллий или алмаз. В этих случаях вместе с образцом в процессе рассеяния рентгеновских лучей принимает участие и сосуд давления, что приводит к увеличению общего фона на рентгенограмме и потере ряда рефлексов от образца, особенно рефлексов слабой интенсивности. Операция рентгеновской съемки в камерах давления имеет и ряд других трудностей, которых мы не будем касаться, однако все они ставят рентгеноструктурный анализ под давлением в разряд наиболее трудных физических экспериментов современности. Этими трудностями и объясняется сейчас отсутствие результатов для многих из известных полиморфных модификаций высокого давления различных веществ.

В свете изложенного становится очевидно, насколько важны обоснованные предположения относительно кристаллических структур фаз высокого давления. Рассмотрим теперь полиморфизм элементов периодической системы на основании фактического материала.

2. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ I-A ГРУППЫ

Все щелочные металлы при обычных условиях кристаллизуются в структуре кубической объемноцентрированной, типа $A2^*$), с коэффициентом заполнения (отношение объема, занимаемого атомами, к объему всей ячейки) $\varphi = 0,68$. При охлаждении либо под действием давления их кристаллическая структура изменяется. Это хорошо видно на фазовых $P - T$ -диаграммах, которые представлены на рис. 1.

Наиболее законченный вид в области давлений до 60 кбар **) имеет $P - T$ -диаграмма цезия. Изучая изменение объема цезия и его электросопротивление в зависимости от давления, Бриджмен установил существование двух полиморфных переходов—при 23 и 45 кбар^{20, 21}. Особо важными тогда казались результаты, найденные для перехода, идущего при 45 кбар, так как этот переход сопровождался удивительно большим скачком объема (12%) и изменением электросопротивления необычного вида — кривая имела вид пика. Впоследствии цезий послужил объектом

*) Здесь и далее мы используем обозначения структур, предложенные в «Strukturbericht». $A2$ — куб объемноцентрированный, тип вольфрама.

**) 1 бар — 10^6 дин/см² = 1,0197 кг/см² = 0,98692 норм. атм.