

Рис. 1. Фазовые P — T-диаграммы Li, Na, K, Rb и Cs.

Кривые плавления получены методом ДТА в работе ²⁷. Точками на оси абсцисс диаграмм Li и Na отмечены температуры полиморфных переходов ²⁹, звездочками на всех диаграммах обозначены координаты полиморфных переходов, обнаруженные по скачкам электросопротивления ²⁸. По скачкам электросопротивления построена верхняя кривая плавления Rb и участок фазовой границы RbI — RbII, проведенный на диаграмме сплошной линией ³⁰. Диаграмма Cs до 60 кбар получена методом ДТА в работе ²³, полиморфные переходы при 175 кбар обнаружены по скачкам электросопротивления ²⁴. На этих диаграммах и далее предполагаемые фазовые границы нанесены пунктирными линиями.

очень многих исследований; недавно было показано, что кривая зависимости электросопротивления цезия от давления имеет скорее вид острого с плоской площадкой на вершине ²².

На рис. 2 представлена эта зависимость вместе с кривой, найденной Бриджменом. Такой вид зависимости дал возможность утверждать, что в очень узком интервале давлений (всего 0,5 кбар) существует еще одна модификация цезия CsIII.

Фазовая $P - T$ -диаграмма этого металла определена до 60 кбар и показывает границы областей стабильности трех модификаций — CsI, CsII и CsIV ²³. Штрих-пунктирной линией в районе 175 кбар

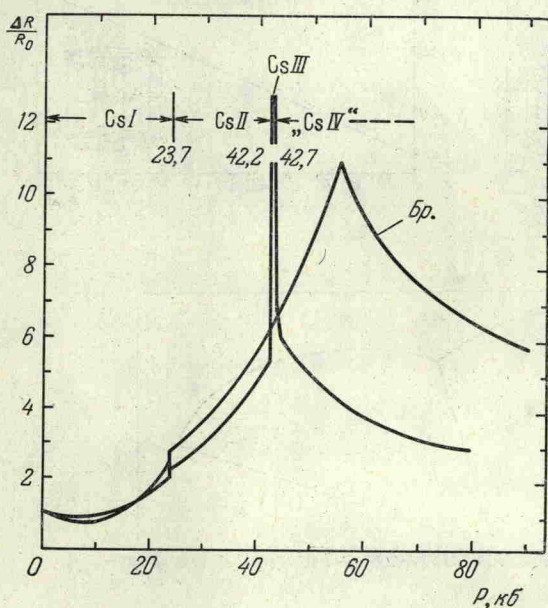


Рис. 2. Зависимость электросопротивления Cs от давления (по работе ²²).

Шкала давления должна быть поправлена для кривой Бриджмена ²¹: 100 кбар по старой шкале соответствует 80 кбар по новой.

Рентгеноструктурным анализом под давлением были определены кристаллические структуры модификаций CsII и CsIII ²². Оказалось, что исходная кубическая объемноцентрированная решетка под действием давления перестраивается в решетку более плотную — кубическую гранецентрированную типа меди (тип A1) с постоянной решетки $a = 5,984 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (при 41 кбар). Дальнейшее увеличение давления приводит к тому, что при 42,2 кбар появляется новая модификация, имеющая ту же кристаллическую структуру — кубическую гранецентрированную типа A1, но с меньшим параметром ячейки: $a = 5,800 \pm 0,007$ (для 42,5 кбар). Расчеты показывают, что изоморфный переход в цезии с сохранением кристаллической структуры может быть результатом внутренней перестройки атомов, а именно результатом перехода валентных электронов из 6s-состояния в состояние 5d ^{5, 32}.

Электронный переход, который внешне выражается изоморфным превращением типа A1 → A1, осуществляется еще у одного элемента — редкоземельного церия. В этом случае под действием давления происходит переход электронов из состояния 4f в состояние 5d.

В работе ²² были получены дебаеграммы и от модификации CsIV, однако в этом случае не было возможности провести уверенное индентирование дифракционных рефлексов. Полученные рентгенограммы дают основание предполагать наличие в структуре этой модификации дефектов упаковки или структуру со сдвоенными осями с гексагональной плотноупакованной решетки подобно тому, как это осуществляется для редких земель типа лантана (решетка типа A3').

В связи с этим следует отметить, что структуры: кубическая гранецентрированная типа A1, гексагональная плотноупакованная типа магния

на рис. 1, δ нанесен участок границы между фазами высокого давления, намеченный по скачкам электросопротивления в работе ²⁴.

Рентгеноструктурным анализом под давлением были определены кристаллические структуры модификаций CsII и CsIII ²². Оказалось, что исходная кубическая объемноцентрированная решетка под действием давления перестраивается в решетку более плотную — кубическую гранецентрированную типа меди (тип A1) с постоянной решетки $a = 5,984 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (при 41 кбар). Дальнейшее увеличение давления приводит к тому, что при 42,2 кбар появляется новая модификация, имеющая ту же кристаллическую структуру — кубическую гранецентрированную типа A1, но с меньшим параметром ячейки: $a = 5,800 \pm 0,007$ (для 42,5 кбар). Расчеты показывают, что изоморфный переход в цезии с сохранением кристаллической структуры может быть результатом внутренней перестройки атомов, а именно результатом перехода валентных электронов из 6s-состояния в состояние 5d ^{5, 32}.