

кристаллов под давлением, тем более, что двойникование в кадмии идет чрезвычайно легко⁴⁷.

Фазовая $P - T$ -диаграмма ртути показана на рис. 10; видно, что граница между твердыми фазами α и β идет почти параллельно

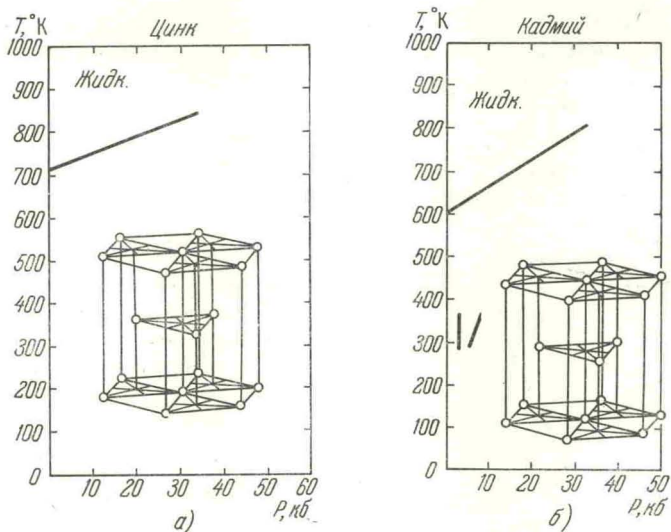


Рис. 9. $P - T$ -диаграммы Zn и Cd.

Кривые плавления получены методом ДТА⁴⁵. Участки границ между твердыми фазами Cd найдены по скачкам объема на монокристаллах⁴⁴.

кривой плавления. Так как модификация β -Hg устойчива при низких температурах и атмосферном давлении, ее исследовали с помощью низкотемпературной рентгеновской техники⁴⁹. Анализ показал, что фаза высокого давления β -Hg обладает структурой тетрагональной объемноцентрированной с двумя атомами в ячейке и отношением осей $c/a = 0,706$. В этой структуре каждый атом имеет двух ближайших соседей в направлении оси c , тем самым атомы как бы связываются в узкие вереницы, вытянутые вдоль этой оси. При исследовании электросопротивления у β -модификации ртути до 100 кбар полиморфизма³⁷ не было отмечено.

5. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Редкоземельные элементы отличаются большой близостью физических и химических свойств, что является следствием особенностей их электронного строения. Обычно эти металлы разделяют на две подгруппы — цериевую (от Ce до Gd) и иттриевую (от Tb до Lu); в пределах этих подгрупп свойства лантанидов сходны еще более. Мы рассмотрим лишь одно из этих свойств — полиморфизм.

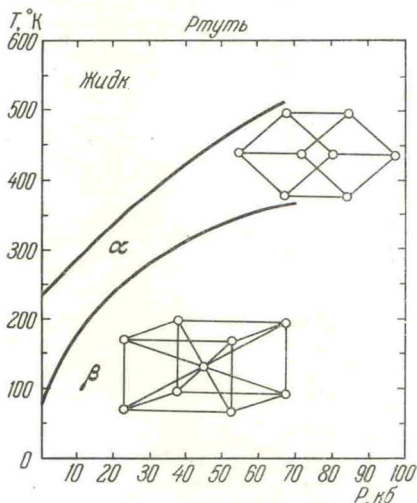


Рис. 10. Фазовая $P - T$ -диаграмма Hg (по данным работы⁴⁸).

При обычных условиях все элементы иттриевой подгруппы кристаллизуются со структурой гексагональной плотноупакованной типа магния (тип АЗ) с отношением осей $c/a = 1,6$. Исключение здесь составляет лишь иттербий, обладающий кубической гранецентрированной решеткой.

Среди элементов цериевой подгруппы наблюдается большее разнообразие кристаллических структур. α -лантан, α -празеодим и α -неодим имеют решетку гексагональную плотноупакованную (тип лантана АЗ') с отношением осей $c/a = 3,2$. Эта структура характеризуется сменой

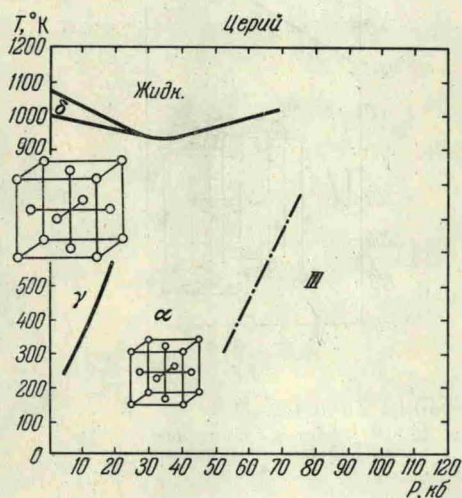


Рис. 11. Фазовая $P - T$ -диаграмма Ce (по работам ⁵¹ и ⁵³).

Граница $\gamma \rightarrow \alpha$ получена методом скачков объема, возможная граница фаз α -CeIII (штрих-пунктир) получена из кривых зависимости электросопротивления от давления.

Сейчас для всех лантанидов за весьма малым исключением установлен температурный полиморфизм, причем все высокотемпературные модификации имеют кубическую объемноцентрированную структуру. Для многих лантанидов известен полиморфизм и под действием высокого давления. Кажется весьма вероятным, что имеющие сходные свойства лантаниды будут обладать сходным полиморфизмом и проявят большое подобие в $P - T$ -диаграммах. К сожалению, мы располагаем сейчас слишком скудными сведениями относительно $P - T$ -диаграмм редких земель.

На рис. 11 показана $P - T$ -диаграмма церия. Превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ в церии — одно из самых примечательных хотя бы потому, что является изоморфным переходом; этот переход при комнатной температуре сопровождается значительным скачкообразным изменением объема, в то время как структура модификации высокого давления остается по-прежнему кубической гранецентрированной ⁴.

Обратный переход $\alpha \rightarrow \gamma$ с понижением давления идет с некоторым запозданием, гистерезисом, причем с ростом температуры этот гистерезис уменьшается. Уменьшается также ΔV (скачок объема при переходе) и ΔQ (теплота перехода). Это обстоятельство в свое время дало повод для предположения о том, что фазовая граница между α - и γ -модификациями закончится критической точкой с координатами 280°C , $18,5 \text{ кГ/см}^2$ ⁵⁰. Нужно сказать, что несколько позже увеличение точности эксперимента позволило продлить границу до координаты 400°C , 20 кГ/см^2 и дало возможность думать, что эта фазовая граница все же

слоев в упаковке вида АВАСА... Самарий также обладает гексагональной плотноупакованной решеткой, но с иной упаковкой слоев — АВАВСВСАСА... — и отношением осей $c/a = 7,25$; однако истинной структурой самария является ромбоэдрическая. Металлический церий при обычных условиях имеет две стабильные фазы: одна из них — γ -церий с решеткой кубической гранецентрированной, другая — метастабильная фаза β -церий с гексагональной плотноупакованной типа АЗ, область стабильности которой на $P - T$ -диаграмме еще не определена. Европий обладает структурой кубической объемноцентрированной.