

выходит на кривую плавления<sup>5</sup>. Однако недавние рентгеновские исследования показали, что при движении вдоль фазовой границы с увеличением температуры можно наблюдать постепенное сближение рефлексов (111) обеих фаз. Экстраполяция дала для координаты их полного слияния, т. е. для параметров возможной критической точки, значения  $350 - 400^\circ \text{C}$  и  $20 - 22 \text{ кбар}$ <sup>52</sup>.

В случае  $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода в церии мы имеем пока единственный пример, когда граница между двумя твердыми фазами заканчивается критической точкой.

Интересно отметить, что экстраполяция фазовой границы в этом случае приводит к широкому минимуму на кривой плавления, существование которого наблюдается только для церия.

На рис. 11 штрих-пунктирной линией обозначена граница между фазами  $\alpha$  и CeIII; она замечена в работе<sup>51</sup> по нерегулярностям зависимости электросопротивления церия от давления. Можно предположить, что структура модификации CeIII будет компактной, скорее всего гексагональной плотноупакованной.

Весьма близкими свойствами обладают лантан, празеодим и неодим. Как мы уже говорили, при обычных условиях они имеют кристаллическую структуру типа лантана ( $A3'$ ) — гексагональную плотноупакованную с отношением осей  $c/a = 3,2$ , т. е. приблизительно вдвое большим, чем у обычных металлов, обладающих решеткой типа  $A3$ . При нагревании решетка типа  $A3'$  изменяется в кубическую объемноцентрированную, как это чаще всего и наблюдается для металлов. У лантана при атмосферном давлении отмечена еще одна модификация  $\beta$ -La, имеющая структуру кубическую гранецентрированную типа  $A1$ . Высокотемпературная модификация, как это можно видеть из фазовой  $P - T$ -диаграммы, которая дается на рис. 12,  $a$ , устойчива и при высоких давлениях. Исследование ее кристаллической структуры еще раз подтвердило идентичность высокотемпературной фазы фазе высокого давления и показало, что структура типа лантана ( $A3'$ ) под давлением перестраивается в структуру кубическую гранецентрированную типа  $A1$ <sup>55</sup>.

Точно таким же полиморфизмом обладают соседи лантана — празеодим и неодим. Полиморфизм празеодима ранее был установлен по скачку напряжения сдвига<sup>56</sup> и по скачку электросопротивления<sup>21</sup> при  $50 \text{ кбар}$ , а у неодима никаких аномалий в свойствах не было найдено до  $100 \text{ кбар}$ <sup>20</sup>. Рентгеновская дифракция позволила с очевидностью показать, что у обоих этих металлов под давлением осуществляется перестройка кристаллической структуры по схеме  $A3' - A1$ , как и у лантана<sup>55</sup>. К сожалению,  $P - T$ -диаграмм для этих металлов не построено, но нам кажется весьма вероятным, что эти близкие аналоги лантана будут иметь очень сходные с ним  $P - T$ -диаграммы. Эти гипотетические диаграммы с фазовыми границами, проведенными пунктирными линиями, мы приводим на рис. 12,  $b$  и  $c$ . Вполне вероятно, что отрицательный наклон между фазами  $A3' - A1$  сохранится, но будет изменяться от элемента к элементу, и поэтому, если тройную точку между фазами  $A3' - A2 - A1$  у лантана можно вообразить себе в поле отрицательных давлений, аналогичные тройные точки у Pr и Nd будут лежать уже в поле реальных давлений, причем у последнего — при больших давлениях. Такой вид  $P - T$ -диаграмм может объяснить нам, почему у празеодима и неодима при атмосферном давлении не наблюдается модификация со структурой кубической гранецентрированной.

Далее встает вопрос: будет ли в этих металлах осуществляться изоморфный переход, аналогичный тому, который происходит в церии

при давлении всего 7 кбар и который сопровождается перестройкой решетки типа А1 в решетку гранцентрированную кубическую — сокращенную? Пока для подтверждения такого предположения нет данных, хотя осуществление такого перехода у La, Pr и Nd кажется вполне возможным.

В последнее время появились сообщения о полиморфизме под давлением у гадолиния<sup>57</sup> и самария<sup>58</sup>. Как мы уже упоминали,

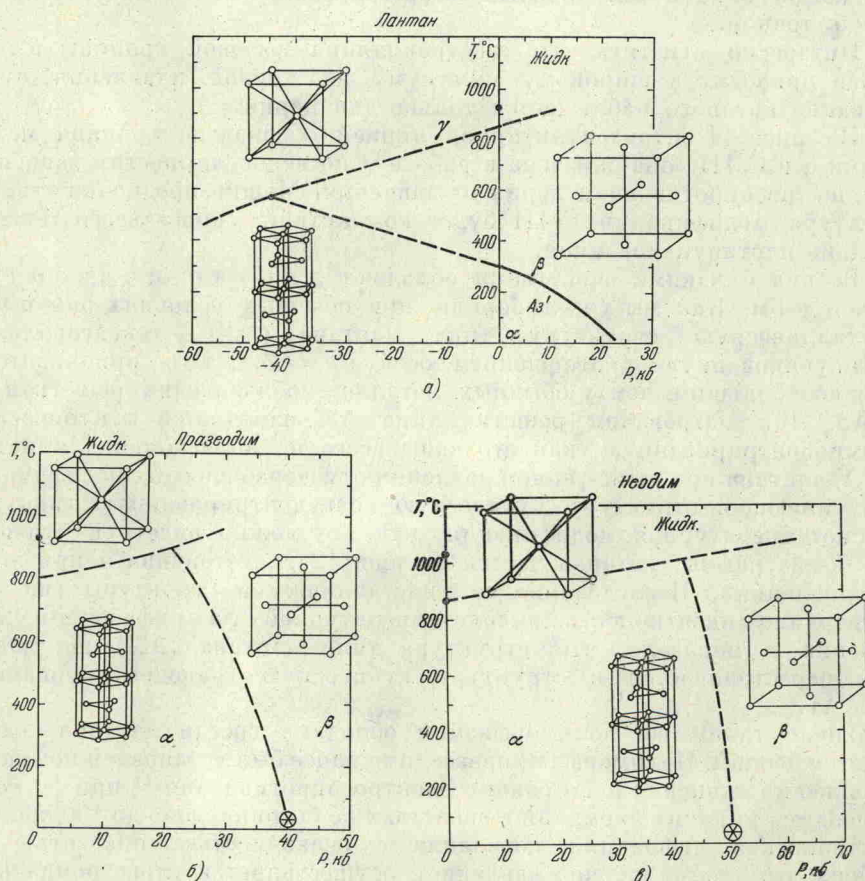


Рис. 12. P — T-диаграммы La, Pr и Nd.

Граница между фазами α и β лантана найдена по скачкам электросопротивления<sup>54</sup>. P — T-диаграммы Pr и Nd — гипотетические. Достоверными являются  $T_{пл}$  температуры перехода α → γ и координаты перехода из фазы α в фазу высокого давления<sup>55</sup>.

самарий при обычных условиях обладает весьма примечательной кристаллической структурой. Если ее рассматривать в гексагональных осях, то эта ячейка оказывается очень сильно вытянутой в направлении оси c; ее заполняют атомы, расположенные в десяти чередующихся слоях. Авторы работы<sup>58</sup> получили при давлении 40 кбар и температуре 300° С новую фазу, которая в метастабильном состоянии сохранилась и после снятия давления и была исследована с помощью рентгеновских лучей. Анализ дебаеграммы показал, что новая форма имеет структуру гексагональную плотноупакованную типа лантана АЗ'.

Однако вопрос о стабильности этой модификации самария под давлением будет разрешен окончательно только тогда, когда при данных