

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН и А. И. ЛИХТЕР

**ЗАВИСИМОСТЬ СЖИМАЕМОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ АТОМНОГО
НОМЕРА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 VII 1952)

В 1915 г. был составлен график зависимости сжимаемости элементов от атомного веса (1) и показано, что эта зависимость имеет строго периодический характер. За последнее десятилетие диапазон измерений сжимаемости расширен до 100 000 кг/см². Для 51 элемента есть данные о сжимаемости до 30 000—50 000 кг/см², а для 34 элементов — до 100 000 кг/см² (7-9).

Нам представлялось интересным рассчитать для этих элементов сжимаемость при 30 000 и 100 000 кг/см² и составить для этих давлений графики зависимости сжимаемости от атомного номера. На рис. 1 полученные графики сопоставлены с графиком для сжимаемости при 1 атм., который мы дополнили и исправили по новейшим измерениям. По ординате отложен логарифм величины $\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ с прибавлением 7 единиц к характеристике, по абсциссе — атомный номер. Из этого сопоставления можно сделать некоторые интересные выводы.

При первом взгляде на рис. 1 видно, что общий характер периодичности сохраняется до самых высоких экспериментально доступных давлений. Это хорошо иллюстрируется ходом зависимости сжимаемости от атомного номера, например, для третьего короткого периода таблицы Менделеева от натрия до серы. Отсюда можно сделать вывод, что даже при 100 000 кг/см² сжимаемость определяется поведением внешних электронов атома.

Однако при переходе от 1 к 30 000 кг/см² и особенно от 30 000 к 100 000 кг/см² наблюдается ряд интересных явлений, на которые мы хотели бы обратить внимание. Во-первых, полоса значений сжимаемости сильно сужается. Так, при 1 кг/см² сжимаемость цезия, наиболее сжимаемого из всех элементов, приведенных на графике, в 310 раз больше сжимаемости алмаза. Сжимаемость алмаза ($1,8 \cdot 10^{-7}$) измерена в интервале до 10 000 кг/см² (10) и почти не зависит от давления. Мы можем считать ее не зависящей от давления до 100 000 кг/см² и обозначить ею нижнюю границу полосы значений сжимаемости. Логарифм сжимаемости цезия 2,75. При 30 000 кг/см² наибольшая сжимаемость наблюдается также у цезия, но логарифм ее равен 1,82 и она больше сжимаемости алмаза в 36 раз. При 100 000 кг/см² наибольшую сжимаемость имеет барий, логарифм сжимаемости бария 1,23, и она больше сжимаемости алмаза всего в 9 раз. Это показывает, что роль внешних электронов в сжимаемости уменьшается с ростом давления, и дает основание предположить, что при еще более высоких давлениях сжимаемость будет приближаться

к монотонной функции от атомного номера, как это следует из статистической теории атома для материи при высоких плотностях (¹¹).

Во-вторых, обращает на себя внимание изменение порядка расположения элементов на пиках при 100 000 кг/см². При 1 и 30 000 кг/см² наибольшей сжимаемостью обладают, как и полагается, щелочные металлы. Однако при 100 000 кг/см² сжимаемость щелочных металлов становится ниже сжимаемости щелочноземельных металлов, которые занимают вершины пиков. Это имеет место для К и Са, Rb и Sr и осо-

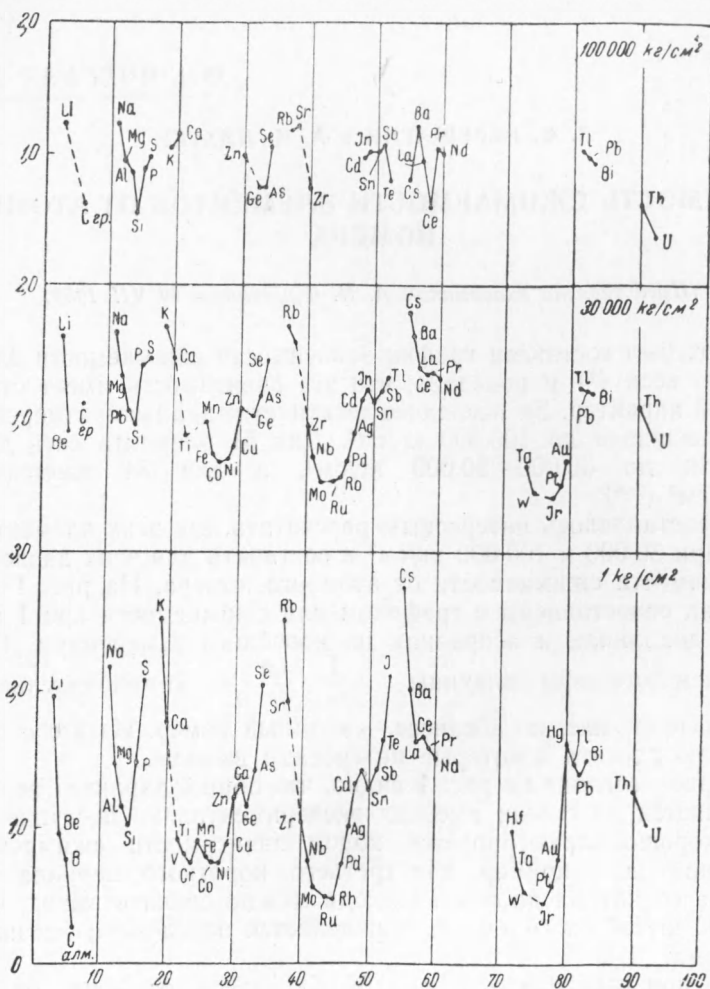


Рис. 1

бенно сильно выражено для Cs и Ba. Иными словами, максимумы сжимаемости смещаются вправо на единицу в атомном номере.

Сжимаемость церия при 1 атм. несколько выше сжимаемости других редкоземельных металлов: La, Pr и Nd, при 30 000 кг/см² она несколько ниже, зато при 100 000 кг/см² церий расположен на глубоком минимуме.

Естественно предположить, что эти изменения в порядке расположения элементов связаны не просто с уменьшением объема при повышении давления, а с какой-то перестройкой, происходящей в электронной оболочке атома. Церий обнаруживает полиморфный переход при 12 430 кг/см² с большим скачком объема 7,7% (⁵). Рентгеновскими измерениями показано, что тип решетки церия при этом переходе не изменяется (¹²), да и трудно было бы себе представить, во что может перейти гранцентри-

рованная кубическая решетка при уменьшении объема. Значит, приходится делать вывод, что переход в цезии связан с какими-то изменениями электронной структуры. Цезий имеет, как и другие щелочные металлы, объемноцентрированную решетку. Первый полиморфный переход в цезии при 23 300 кг/см² со скачком объема 0,6% может быть связан с переходом решетки в гранецентрированную. Тогда неясно, с чем же связан второй переход в цезии при 45 000 кг/см² со скачком объема 5,6% (9). Квантовомеханические расчеты показали, что при уменьшении объема цезия энергетически выгоден переход 6s-электрона на уровень 5d, происходящий около давления 50 000 кг/см² (13). В этом случае естественно объясняется резкое падение сжимаемости цезия, так как он уже не имеет электронной структуры щелочных металлов, а скорее аналогичен переходным металлам, сжимаемость которых значительно ниже.

Большой интерес представляет с этой точки зрения исследование переходов в щелочноземельных металлах, которые при 100 000 кг/см² располагаются на максимумах сжимаемости. Так, кальций, имеющий структуру с плотной упаковкой, обнаруживает слабо заметный переход около 25 000 или 30 000 кг/см² и хорошо выраженный переход при 64 000 кг/см² со скачком объема 1,3%. Стронций, имеющий гранецентрированную кубическую структуру, обнаруживает переход при 25 000 кг/см² со скачком объема 0,9% и переход при 65 000 кг/см² со скачком объема 0,8%. Барий с объемноцентрированной кубической структурой имеет небольшой переход при 15 000 кг/см² со скачком объема 0,6% и переход при 60 000 кг/см² со скачком объема 1,9%.

Здесь также нужно предположить наличие перестройки в структуре электронной оболочки, т. е. электронные переходы. С повышением давления за 100 000 кг/см² число таких переходов должно возрастать. В пределе при давлениях порядка десятков и сотен миллионов атмосфер, существующих в звездах, будет происходить переход к так называемому «полностью раздавленному атому» (14).

Поступило
7 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. W. Richards, J. Am. Chem. Soc., 37, 1643 (1915). ² P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., 72, 207 (1938). ³ P. W. Bridgman, *ibid.*, 74, 21 (1940). ⁴ P. W. Bridgman, *ibid.*, 76, 9 (1945). ⁵ P. W. Bridgman, *ibid.*, 76, 71 (1948). ⁶ P. W. Bridgman, *ibid.*, 77, 187 (1949). ⁷ P. W. Bridgman, *ibid.*, 74, 425 (1942). ⁸ P. W. Bridgman, *ibid.*, 76, 1 (1945). ⁹ P. W. Bridgman, *ibid.*, 76, 55 (1948). ¹⁰ L. H. Adams, J. Wash. Acad. Sci., 11, 45 (1921). ¹¹ П. Гамбош, Статистическая теория атома и ее применение, М., 1951. ¹² A. W. Lawson, Ting-Yuan-Tang, Phys. Rev., 76, 301 (1949). ¹³ R. Sternheimer, *ibid.*, 78, 235 (1950). ¹⁴ С. Чандрасекар, Введение в учение о строении звезд, 1950.