Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 5

*ФИЗИКА*

Ю. Н. РЯБИНИН

# ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

*(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 IV 1955)*

Известно, что периодическая зависимость от атомного номера имеет место для тех свойств элементов, которые определяются внешними электронами. Путем сильного сжатия вещества можно воздействовать на внешние слои электронных оболочек атомов. При каких же давлениях свойства элементов, определяемые внешними электронами, могут начать заметно изменяться? Повидимому, существенных изменений периодических свойств химических элементов под действием давления можно ожидать тогда, когда энергия сжатого вещества окажется достаточно большой, скажем, порядка энергии возбуждения атомов.

Пользуясь данными Бриджмена (1) по измерению зависимости $p - V$ была рассчитана для ряда химических элементов изотермическая работа $A = \int pdV$ при сжатии до давления $p = 100\,000$ кГ/см². Полученные данные приведены в табл. 1, где для сравнения даны также значения $E$ — потенциалов возбуждения изолированных атомов. Эти данные показывают, что энергия веществ при $p = 100\,000$ кГ/см² достаточно велика. Она тем больше, чем бо́льшую сжимаемость имеет элемент при атмосферном давлении. Следовательно, уже при давлении $p = 100\,000$ кГ/см² периодические свойства наиболее сжимаемых элементов должны заметно изменяться.

Таблица 1

| | Cs | Rb | K | Ba | Sr | Ca | Na |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A$, эв/атом . . | 0,99 | 0,90 | 0,66 | 0,57 | 0,46 | 0,30 | 0,30 |
| $E$, эв/атом . . | 1,38 | 1,6 | 1,6 | 1,56 | 1,79 | 1,88 | 2,1 |

Для выяснения этого по данным Бриджмена (1) для зависимости $p - V$ были вычислены значения $V$ атомных объемов элементов при давлениях $p = 100\,000$ кГ/см². Они отложены на рис. 1 в зависимости от атомного номера $Z$; на том же рисунке приведены данные для атмосферного давления, полученные еще Майером. Как видно из графика, атомные объемы элементов под действием давления уменьшаются, причем наибольшие изменения происходят у щелочных и щелочно-земельных элементов. Если уже под действием давления $p = 100\,000$ кГ/см², атомные объемы элементов претерпевают заметные изменения, то дальнейшее увеличение давления должно привести к еще более сильным эффектам.

Чтобы рассчитать зависимости $p - V$ для элементов при давлениях выше 100 000 кГ/см², были использованы (2-4) уравнение состояния сильно сжатых веществ

$$(p + \pi)\, V^n = (p_1 + \pi)\, V_1^n \qquad (1)$$

и выражение для модуля объемного сжатия

$$K = n(p + \pi), \tag{2}$$

где

$$K = -V\left(\frac{\Delta p}{\Delta V}\right)_T = \frac{1}{\mu}. \tag{3}$$

Здесь $\mu$ — коэффициент объемного сжатия. Предварительно были найдены значения коэффициентов $n$ и $\pi$ для 43 элементов и проверена справедливость этих уравнений во всем обследованном на опыте интервале давлений (5000 — 100 000 кГ/см²). Таким образом была получена

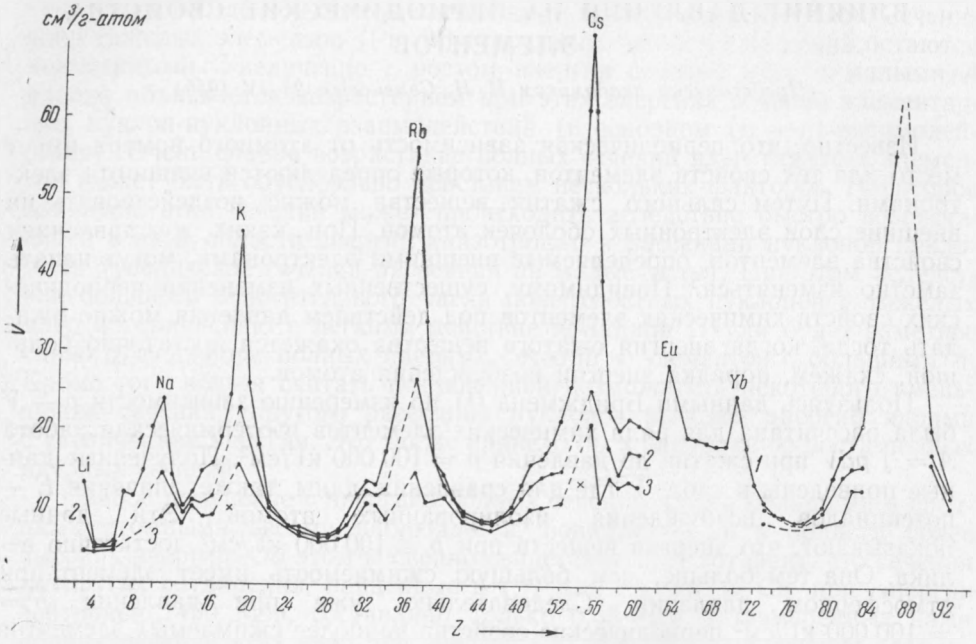


Рис. 1. Зависимость атомного объема от атомного номера элементов при разных давлениях. *1* — $p = 1$ кГ/см²; *2* — 100 000 кГ/см²; *3* — 500 000 кГ/см²

возможность проведения ориентировочных расчетов при давлениях выше 100 000 кГ/см² и рассчитаны значения атомных объемов элементов при давлениях $p = 500\,000$ кГ/см² (см. рис. 1).

Из рис. 1 видно, что уже при давлении $p = 500\,000$ кГ/см² атомные объемы элементов имеют слабо выраженную периодичность. Можно ожидать, что при еще бо́льших давлениях грамм-атомы различных элементов будут занимать примерно одинаковый объем, лишь слегка возрастающий при увеличении атомного номера элемента. На рис. 1 крестики при $Z = 18$ и $Z = 54$ дают значения атомного объема при $p = 500\,000$ кГ/см², полученные Иенсеном [5] путем теоретических расчетов.

Автор продолжил начатую Л. Ф. Верещагиным и А. И. Лихтером [6] работу по выяснению зависимости сжимаемости элементов от атомного номера при высоких давлениях. Были вычислены по уравнениям (2) и (3) значения коэффициента объемного сжатия $\mu$ при давлениях от 30 000—100 000 до 200 000—500 000 кГ/см². «Мгновенный» коэффициент $\mu$ выражает сжимаемость элементов при заданном давлении $p$ и объеме $V$. Желательно было проследить, как будет изменяться $\mu$ под действием высокого давления. (Для сравнения на рис. 2, приведена также кривая Ричардса [7] для сжимаемости элементов при атмосферном давлении.) Отметим, что данные для $Z = 6$, помещенные на графике, при всех давле-

ниях относятся к графиту. Все приведенные данные получены при комнатной температуре.

Из рис. 2 видно, как сжимаемость элементов уменьшается по мере возрастания давления. Резкая периодическая зависимость, имеющая место при атмосферном давлении, с повышением давления становится все менее ярко выраженной. Наибольшей сжимаемостью при атмосферном давлении обладают щелочные металлы, наименьшую сжимаемость имеет алмаз ([8], $1{,}8 \cdot 10^{-7}$). Сжимаемость цезия при атмосферном давлении в

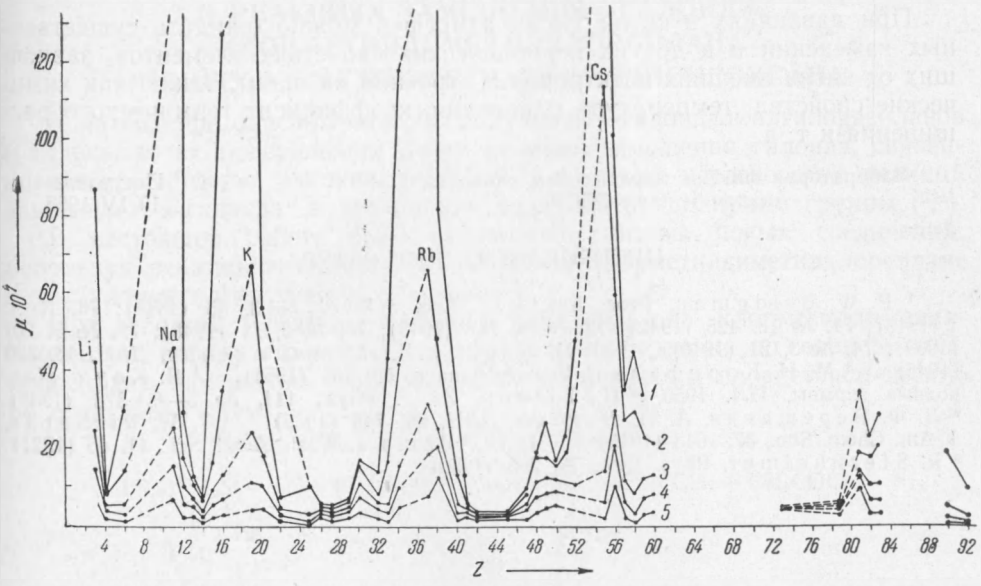


Рис. 2. Зависимость сжимаемости от атомного номера элементов при разных давлениях. *1* — $p = 1$ кГ/см²; *2* — 30 000 кГ/см²; *3* — 100 000 кГ/см²; *4* — 200 000 кГ/см²; *5* — 500 000 кГ/см²

340 раз больше, при $p = 30\,000$ кГ/см² в 63 раза, при 100 000 кГ/см² в 7,8 раза, при 200 000 кГ/см² в 3,6 раза, а при 500 000 кГ/см² всего в 1,4 раза больше, чем сжимаемость алмаза при атмосферном давлении. При давлении 500 000 кГ/см² ряд элементов будет иметь сжимаемость, близкую к сжимаемости алмаза. При этом давлении сжимаемость элементов еще имеет периодичность, но уже с некоторыми существенными изменениями. Под действием высокого давления, как на это впервые обратили внимание Л. Ф. Верещагин и А. И. Лихтер ([6]), максимумы сжимаемости смещаются вправо на единицу в атомном номере, и при очень высоких давлениях наиболее сжимаемыми оказываются уже не щелочные, а щелочноземельные элементы. При давлении 30 000 кГ/см² максимальную сжимаемость имеет цезий, а при 100 000 кГ/см² сжимаемость бария оказывается уже больше сжимаемости цезия. При 200 000 кГ/см² сжимаемость стронция больше сжимаемости рубидия и при 500 000 кГ/см² сжимаемость кальция больше сжимаемости калия. Заметим однако, что данные для $p = 200\,000$ и $p = 500\,000$ кГ/см² являются результатом экстраполяции.

Из рассмотрения зависимостей $K = f(p)$ и рис. 1 и 2 можно сделать предположение, что у бария, стронция, селена и таллия следует ожидать внутренних переходов при давлениях выше 100 000 кГ/см².

Указанные изменения атомных объемов и сжимаемости элементов, повидимому, являются следствием некоторой деформации внешних электронных оболочек под действием очень высоких давлений. Возможность такого воздействия на внешние электронные оболочки атомов

была показана при сильном сжатии цезия. Чтобы объяснить обнаруженное Бриджменом скачкообразное изменение объема ($\Delta V/V_0 = 5{,}6\%$), происходящее у цезия при давлении 45 000 кГ/см$^2$, Ферми предположил, что под действием сверхвысокого давления валентный электрон цезия переходит на свободную орбиту. Штернгеймер ([9]) теоретическим расчетом доказал, что у цезия действительно возможен электронный переход с орбиты $6s$ на орбиту $5d$ при давлении около 50 000 кг/см$^2$. Он также рассчитал, что у рубидия и калия электронные переходы могут произойти только при давлениях выше 100 000 кГ/см$^2$.

При давлениях в сотни тысяч атмосфер можно ожидать существенных изменений и в других периодических свойствах элементов, зависящих от числа внешних электронов и строения их орбит, таких, как химические свойства, температура плавления, коэффициент термического расширения и т. д.

Лаборатория физики сверхвысоких давлений
Академии наук СССР

Поступило
19 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., **76**, № 3, 55 (1948); **75**, № 1, 1 (1945); **74**, № 13, 425 (1942); **77**, № 6, 187 (1949); **76**, № 3, 71 (1948); **72**, № 5, 207 (1938); **74**, № 3, 21 (1940). [2] Л. Д. Ландау, К. П. Станюкевич, ДАН, **46**, 399 (1945). [3] М. И. Корнфельд, Усп. физ. наук, **54**, 285 (1954). [4] Я. Коул, Подводные взрывы, ИЛ, 1950. [5] H. Jensen, Zs. f. Phys., **111**, № 5—6, 373 (1938). [6] Л. Ф. Верещагин, А. И. Лихтер, ДАН, **86**, 745 (1952). [7] T. W. Richards, J. Am. Chem. Soc., **37**, 1643 (1915). [8] L. H. Adams, J. Wash. Acad. Sci., **11**, 45 (1921). [9] R. Sternheimer, Phys. Rev., **78**, 235 (1950).