УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.89/.183.3

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СЖИМАЕМОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Л. В. Альтиулер, А. А. Баканова

I. ВВЕДЕНИЕ

Успехи, достигнутые в физике высоких давлений в результате применения ударных волн^{1, 2}, позволили выявить кривые сжатия большого числа элементов и химических соединений до давлений в несколько мегабар. Особенно интересные результаты в последнее десятилетие получены при изучении металлов различной электронной структуры ³⁻¹⁹. К настоящему времени экспериментальная информация в области весьма высоких давлений получена примерно для 50 металлов, т. е. почти для всех элементов, обладающих металлической связью.

Накопление столь обширного материала делает целесообразным обобщение и сопоставление данных по сравнительной сжимаемости металлов и систематическое изложение эффектов изменения их электронной структуры при сжатии.

Объем проведенных исследований и общее представление о закономерностях, характеризующих сжимаемость металлов, демонстрируют кривые атомных объемов $\mathcal{V}(Z)$, приведенные на рис. 1 (\mathcal{V} — объем грамм-атома, Z — порядковый номер элемента), отвечающие нормальным условиям, приложению ударных давлений 1 *Мбар* и давлений 10 *Мбар*. Последняя кривая, относящаяся к температуре абсолютного нуля, как и в¹, получена экстраполяцией кривых «холодного» сжатия, найденных по экспериментальным данным, в область квантовостатистических давлений и плотностей, рассчитанных по наиболее точному варианту статистической теории атома²⁰.

Как показывают конфигурации кривых, для широкого диапазона давлений атомные объемы металлов являются периодическими функциями. Эта периодичность, отражающая оболочечную электронную структуру атомов, имеет место, несмотря на единообразие кристаллических структур металлов, в своем большинстве отвечающих плотным и плотнейшим атомным упаковкам. Наибольшими атомными объемами обладают щелочные металлы с заполненными *p*-оболочками и одним валентным *s*-электроном. В минимумах кривых атомных объемов коротких периодов располагаются элементы III—IV групп, а у длинных периодов — переходные металлы VIII группы с сильно взаимодействующими *d*-оболочками. На спадающих ветвях зависимостей $\mathcal{V}(Z)$ лежат щелочноземельные и переходные металлы с последовательно возрастающим числом связывающих *d*-электронов. Благородные и другие простые металлы Б-групп занимают на кривых $\mathcal{V}(Z)$ восходящие ветви.

1 УФН, т 96, вып. 2

Сжатие металлов в результате сближения атомов и увеличения энергии их обменного взаимодействия приводит к расширению и перекрытию энергетических электронных уровней. В конечном счете, при очень высоких давлениях индивидуальные оболочечные электронные структуры атомов исчезают — на смену им приходит статистическое распределение



Рис. 1. Зависимость атомных объемов элементов \mathscr{V}° (в см³/г-атом) от порядкового номера Z при нормальных условиях для давлений ударного сжатия $P_{\Gamma} = 1~M \delta a p$ и давлений «холодного» сжатия $P_{\chi} = 10~M \delta a p$.

●, ○ — элементы, исследовавшиеся динамическими методами; ● — металлы, у которых имеются особенности на кривых сжатия, связанные с электронными перестройками.

электронов в поле атомных ядер. В этих состояниях вещества атомные объемы элементов описываются монотонными, почти линейными функциями атомного номера.

Последовательное выглаживание кривых $\mathscr{V}(Z)$ с ростом давления свидетельствует о более сильной сжимаемости металлов, имеющих при нормальных условиях большие атомные объемы. На эту отмеченную в ²¹ и в более ранних работах Бриджмена закономерность накладываются очень существенные особенности, вызванные перестройками при сжатии электронной структуры металлов. Как показывают примеры цезия и церия ²², подобные перестройки могут происходить без изменения симметрии и типа кристаллической решетки и носить вместе с тем все черты фазовых превращений I рода.

Наиболее вероятны в экспериментально достижимом диапазоне давлений изменения электронной структуры у металлов длинных периодов, имеющих инверсию в заполнении энергетических уровней. При сближении атомов под действием давлений может происходить перемещение внешних s-электронов, находящихся на периферии электронного облака ^{23, 24}, на внутренние незаполненные *d*-уровни. Для щелочных металлов эти явления теоретически рассмотрены в ²⁵ и особенно подробно, на примере калия, в ²⁶ (рис. 2, *a*). В нормальных условиях поверхность Ферми проходит у калия по середине частично заполненной 4s-зоны и ниже пустой



Рис. 2. Электронный переход в К (по ²⁶). а) Энергетические спектры К при нормальной плотности и сжатии в 3 и 5 раз; б) расчетная кривая сжатия P (σ) К для $T = 0^{\circ}$ К (σ = V_0/V); 1 и 2 — устойчивые состояния при σ = 2,8 и 5,5, отвечающие незаполненным d- и s-полосам.

3*d*-зоны, состоящей из нескольких энергетических подполос. При сжатии относительное положение зон изменяется, приходя в конечном счете к последовательности, характерной для водородоподобных атомов.

Переход *s*-электронов на *d*-уровни сопровождается уменьшением граничной плотности электронов. Кривая сжатия калия (рис. 2, 6) в переходной области, подобно ван-дер-ваальсовым изотермам, содержит интервал неустойчивости. Фактически реализуются состояния, отвечающие двум находящимся в термодинамическом равновесии электронным фазам различного объема. В первой из них электроны находятся в *s*-полосе, во второй — в *d*-полосе. По ²⁷ скачком переселение электронов происходит всегда при пересечении достаточно узких зон.

Иной картины следует ожидать у всех типов переходных металлов, где при нормальных условиях стабильными являются состояния с частичным заполнением как *s*-, так и *d*-зон. Взаимное положение зон ^{24, 28, 29} схематически показано на рис. З. Приведенная схема удовлетворяет опытным данным по средним атомным магнитным моментам для ферромагнитных металлов, по данным электронной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости парамагнитных металлов. Здесь, при приложении давлений особенности на кривых сжатия ¹⁶⁻¹⁹ появляются, вероятно, в конце процесса перехода s-электронов на d-уровни, при отделении дна широкой s-полосы от поверхности Ферми.

Эффекты, связанные с перемещением s-электронов, являются наиболее распространенными и, как показывает рис. 1, характерны для металлов, расположенных на спадающих ветвях кривой атомных объемов. Они не исчерпывают, однако, всех ситуаций, возникающих при сжатии металлов вследствие пересечения энергетических полос и изменения топологии поверхности Ферми ³⁰.

Многие интересные явления в поведении сжатых металлов были обнаружены, в частности, при вычислении их энергетических спектров в при-



Рис. 3. Схематическая диаграмма заполнения зон переходных металлов при нормальных условиях. n — главное квантовое число.

ближении сферических ячеек Вигнера — Зейтца по методике работы ³¹.

В настоящем обзоре главное внимание уделено экспериментальным исследованиям. Поскольку основная информация по сжимаемости металлов при наиболее высоких давлениях получена динамическими методами, в разделе II дано краткое изложение метода ударных волн и основных особенностей процессов ударного сжатия. Конспективный характер изложения этих вопросов объясняется наличием

обзора ¹ и других публикаций ^{2, 33}, посвященных ударным волнам и их использованию в физике высоких давлений. Последующие разделы обзора посвящены результатам исследований простых, переходных, щелочноземельных, щелочных и редкоземельных металлов.

II. МЕТОД УДАРНЫХ ВОЛН

Для проведения динамических исследований используются ударные волны, возникающие при торможении о преграды детонационных волн ³⁻⁵, при встрече тел, разогнанных продуктами взрыва с неподвижными образцами-мишенями ^{4-19, 34}, и расходящиеся волны, образующиеся при сильных подземных взрывах ^{35, 36}. Ударная волна является сильным возмущением, распространяющимся по среде со сверхзвуковой скоростью. Скорость фронта волны D и скорость u поступательного движения частиц среды за ее фронтом определяют ^{1, 4} искомые термодинамические параметры вещества, сжатого и нагретого ударной волной, — его удельный объем V, давление P и внутреннюю энергию E. Если в исходном состоянии (отмеченном индексом нуль) вещество покоится и не сжато, то за фронтом волны

$$V = V_0 (D-u) D^{-1}, \quad P = v_0^{-1} Du, \quad E = E_0 + \frac{u^2}{2} = E_0 + \frac{1}{2} P (V_0 - V).$$
(1)

Соотношения (1) выражают условия сохранения массы, количества движения и энергии. Состояния, возникающие при движении волн различной амплитуды, описываются ударной адиабатой вещества — адиабатой Гюгонию. На схематической P — V-диаграмме рис. 4, *а* ударная адиабата (верхняя кривая) изображена вместе с нулевой изотермой, характеризующей «холодное» сопротивление среды при температуре абсолютного нуля. С увеличением амплитуды ударных волн доля тепловых составляющих в давлении и энергии прогрессивно возрастает и в конечном счете становится доминирующей. Наоборот, при не очень больших сжатиях роль



Рис. 4. Схематические P - V-диаграммы ударного сжатия. P_{Γ} — ударные адиабаты; P_{χ} — нулевые изотермы, определяющие сопротивление среды «холодному» сжатию при $T = 0^{\circ}$ К; P_{S_1} , P_{S_2} — изэнтропы; 1-3 — состояния ударного сжатия для воли различной амплитуды. а) Плавные кривые сжатия; б) кривые сжатия с изломами; в) нулевые изотермы и адиабаты Гюгонио при наличии фазового перехода; — метастабильная ветвь адиабаты Гюгонио первой фазы, — неравновесная адиабата смеси фаз низкого и высокого давления.

тепла сравнительно невелика. Здесь форма адиабат в первую очередь определяется ходом кривых «холодного» сжатия, отражая все особенности, свойственные этим кривым.

Ударные адиабаты, описывающие процессы неизэнтропического разогрева, всегда идут круче изэнтроп (см. рис. 4, *a*). Существует простое соотношение ^{10, 19}, связывающее наклоны адиабат Гюгонио и изэнтроп в точках их пересечения. В переменных P, $\sigma = V_0/V$

$$(h-\sigma)\left(\frac{\partial P}{\partial \ln \sigma}\right)_{\Gamma} = (h-1)\left(\frac{\partial P}{\partial \ln \sigma}\right)_{S} - P(\sigma).$$
(2)

В (2) $\left(\frac{\partial P}{\partial \ln \sigma}\right)_{S}$ — изэнтропический модуль объемного сжатия; $h = 1 + \frac{2}{\gamma}$; γ — безразмерный коэффициент, определяющий отношение теплового давления к объемной концентрации тепловой энергии и характеризующий тепловую упругость вещества.

Если на адиабатах Гюгонио обнаруживаются точки, в которых значения $(dP/d \ln \sigma)_{\Gamma}$ испытывают разрывы (см. рис. 4, б), то согласно (2) соответствующие разности изэнтропических модулей

$$\Delta \left(\frac{\partial P}{\partial \ln \sigma}\right)_{S} = \frac{h - \sigma}{h - 1} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial \ln \sigma}\right)_{\Gamma}.$$
 (2a)

Так как дробный коэффициент в правой части уравнения (2a) меньше единицы, изломы адиабат всегда больше изломов изэнтроп.

При наличии на нулевых изотермах уступов (см. рис. 4, *e*), характерных для фазовых превращений I рода, имеет место обратная картина частичного сглаживания этих эффектов при регистрации их динамическими методами. Сглаживание происходит вследствие неизотермичности превращений при ударном сжатци ¹, из-за температурного размытия границ зон ²⁷ (при электронных превращениях) и, наконец, как результат инерционности фазовых переходов.

В последнем случае динамическими экспериментами при надкритических давлениях фиксируется последовательность неравновесных состояний (см. пунктир на рис. 4, в), отвечающих смеси фаз низкого и высокого давлений.

Как показывает рис. 4, a, при некоторых характерных степенях сжатия $\sigma_{np} = V_0/V_{np}$ на вертикальных участках адиабат повышение ударного давления целиком уравновешивается равным возрастанием теплового давления

$$\Delta P_T = \frac{\gamma}{V_{\rm np}} \, \Delta E_T = \frac{\gamma}{V_{\rm np}} \, \Delta P \frac{V_0 - V_{\rm np}}{2}$$

(см. уравнение (1)).

Как нетрудно видеть, равенство величин ΔP_T и ΔP выполняется только при $\sigma_{np} = 1 + (2/\gamma) = h$, что следует также из выражения (2). Наличие предельных степеней сжатия ² является характерной особенностью ударных адиабат, не имеющей аналогов в изэнтропических и изотермических процессах, где увеличение давлений всегда приводит к уменьшению объема. Для связанных слабовырожденных электронов, находящихся в кулоновском поле ядер. предельное сжатие равно ~5. Дальнейшее повышение температур сообщает металлу свойства одноатомного идеального газа, для которого $\sigma_{np} = 4$. При еще более высоких температурах ударного сжатия, когда основная часть энергии переходит в излучение, $\sigma_{np} = 7$. Своего первого предельного состояния с $\sigma_{np} \approx 5,0$ металлы достигают при амплитудах ударных волн, равных нескольким сотням мегабар теплового давления.

В настоящем обзоре нас будут интересовать в первую очередь много меньшие давления нижних участков адиабат в той области, где их ход не слишком сильно отличается от хода нулевых изотерм.

Возможности экспериментального проникновения в область высоких давлений с помощью динамических методов иллюстрирует $P - \sigma$ -диаграмма рис. 5, на котором представлены адиабаты Гюгонио Fe и Pb. До давлений 10 *Мбар* определения сжимаемости Fe, Pb и других металлов носят абсолютный характер, так как основываются на независимом определении волновых и массовых скоростей ударных волн различной амплитуды ^{1, 4}.

Для получения экспериментальной информации в указанном диапазоне давлений в первую очередь находятся ударные адиабаты небольшого числа металлов-эталонов (Fe, Al, Cu) путем регистрации по схеме рис. 6 волновых скоростей в мишенях и скоростей тел, ударяющих по мишеням. Для проведения этих измерений советские исследователи с конца сороковых годов применяли разработанные ими взрывные системы, сообщавшие ударникам скорости, достигавшие 8—14 км/сек^{4, 7, 9, 11, 13}.

В 1962 г. ¹² скорости порядка 8 *км/сек* были получены английскими учеными на полусферических кумулятивных зарядах, разгонявших вложенные в них тонкосленные стальные оболочки, синхронно ударявшие по сегментам из исследуемых материалов.

Другим способом, с помощью небольших вольфрамовых снарядов, выстреливаемых из длинноствольной «легкогазовой» пушки, близкие



Рис. 5 Ударные адиабаты (*P*_Г) и кривые «холодного» сжатия (*P*_х) Рb и Fe.



результаты, 8,0 км/сек (6 Мбар), достигнуты в 1966 г. в США ³⁴ при изучении вольфрама и золота.

Параметры сжатия большинства металлов выявлялись



Рис. 6. Схема абсолютных определений динамической сжимаемости металлов-эталонов.

ПВ — продукты взрыва, разгоняющие ударник, У — ударник, М — мишень, сделанная из того же материала, что и ударник Экспериментально измеряются скорость ударной волны в мишени и сгорость полета ударника w = 2u, и — массовая скорость вещества за фронтом ударной волны.

дифференциальным способом ^{3, 5} — сравнением скоростей ударных волн при их последовательном прохождении через эталоны и исследуемые металлы. Дифференциальным методом была найдена и сравнительная сжимаемость Fe и Pb³⁶ при наиболее высоких давлениях 30 *Мбар*, далеко выходящих за область абсолютных измерений.

В этих пока уникальных экспериментах фиксировались скорости движения сильной ударной волны подземного взрыва, проходившей через слои Fe и Pb. При интерпретации полученных данных Pb рассматривался в качестве вещества-эталона, ударная адиабата которого при 30-40 *Мбар*, полученная экстраноляцией, принималась известной. Как показывает взаимное положение адиабат, сжимаемости Fe и Pb весьма различны. Одно и то же давление 30 *Мбар* увеличивает плотность Pb в 3,3 раза, а Fe только в 2,5 раза.

Подобно адиабатам расположены и кривые «холодного» сжатия Fe и Pb. Эти зависимости получены разделением общего ударного давления на тепловую и «холодную» составляющие способами, изложенными в ¹⁻³, ⁷⁻¹¹.

III. СРАВНИТЕЛЬНАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ПРОСТЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящем разделе рассматриваются изучавшиеся в ^{3, 5, 7-9, 11-12} металлы, принадлежащие к группам Б периодической системы элементов Менделеева. К ним относятся благородные металлы (Cu, Ag, Au) и металлы IIБ, IIIБ и IVБ групп. Большинство из них в исходном состоянии имеют плотно или почти плотноупакованные структуры. Исключением являются только Ga и Sn.

По общепринятым представлениям все перечисленные металлы, кроме Al, обладают заполненными d-полосами и различным числом валентных s — p-электронов, равным номеру группы, к которой принадлежит металл. В отличие от р-оболочек инертных газов и ионов шелочных металлов, завершенные d-оболочки ионных остовов благородных металлов обладают сильным обменным взаимодействием ^{28, 29}. Следствием этого являются высокие координационные числа металлов ІБ группы, их малые атомные объемы и малая сжимаемость. Увеличение числа s- и p-электронов у металлов IIБ-IVБ групп ослабляет взаимодействие между d-оболочками и приводит к появлению все более рыхлых и сжимаемых структур. Подобная последовательность в изменении свойств сохраняется и при высоких давлениях, как об этом свидетельствуют рис. 7-9. По оси абсцисс на них отложены относительные плотности о; по оси ординат — давления ударного сжатия. Рис. 7 характеризует сравнительную сжимаемость металлов IE, IIE и IVE групп до давлений 5 Мбар 3, 5, 7-9, 11. Наименее сжимаемы золото, медь и серебро, наиболее - свинец и олово. Если у золота приложение ударных давлений 5 Мбар увеличивает его плотность в 1,65 раза, то у свинца — в 2,29 раза. Промежуточное положение занимают металлы ПБ группы Cd и Zn.

Методами, изложенными в ³⁶, сравнительная сжимаемость Pb, Cd и Cu прослежена авторами ³⁶ до существенно более высоких давлений 14—16 *Мбар* (рис. 8). Обращает внимание плавный ход адиабат и сохранение их взаимного расположения в очень широком диапазоне давлений. Наряду с адиабатами Гюгонио штрих-пунктирными линиями показан ход кривых холодного сжатия для Cu и Cd по ^{9, 11}, полученных вычитанием из ударных давлений тепловых составляющих.

Сравнение кривых P_x (σ) и P_{Γ} (σ) показывает быстрое возрастание роли тепла. При 15 *Мбар* доля тепловых давлений составляет у Pb 55%, у Cd 53% и у Cu — 45%. В общей энергии ударного сжатия E_{Γ} относительная роль тепла еще более значительна, приближаясь к 70—90%.

У элементов IIIБ группы (Al, Ga, In и Tl) начальный атомный объем In мало отличается от атомного объема Sn (см. рис. 1). Такое же соотношение объемов имеет место у таллия по отношению к Pb. Соответственно ход ударных адиабат In и Tl (рис. 9) близок к ходу адиабат Sn и Pb.

Вблизи них располагаются и кривые сжимаемости Al и Ga. У Al ударная адиабата имеет плавный ход только до 2 *Мбар*. Выше этих давлений, как показывают данные ¹² и авторов настоящего обзора, адиабата Al



Рис. 7. Динамическая сжимаемость простых металлов IE, IIE и IVE групп. Данные: ● — советских авторов ^{5, 7, 9, 11}; □ - ⁸, △ - ³, ▲ - ³⁴ (для Au).



Рис. 8. Сравнительная сжимаемость Сu, Cd и Pb до 15 *Мбар*. Обозначения те же, что на рис. 5 и 7.

испытывает перегиб. По²⁶ при нормальной плотности и при степенях сжатия $\sigma < 2$, помимо заполненной З*s*-полосы, электроны Al занимают уровни $3d_0$ -полосы с большими значениями квазиимпульсов. Дальнейшее



Рис. 9. Ударные адиабаты элементов IIIБ группы.

Данные: $(-2^{0})^{-1}$, $(-2^{0})^{-1}$; остальные собозначения те же, что на рис. 7. Ударные адиабаты по уравнению (4): для Al $D_{I}=5,35+1,33u$ при u < 6 км/сек, $D_{II}=5,73+1,165u$ при u > 6,5 км/сек; для Ga D=1,54+2,55u, для In D=2,62+1,468u.

сжатие приводит к сильному увеличению плотности уровней вблизи поверхности Ферми. Сжимаемость металла при этом возрастает, а на кривой холодного сжатия появляется перегиб, накладывающий свой отпечаток и на ход динамической адиабаты алюминия.

IV. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ И СЖИМАЕМОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Энергетические спектры переходных металлов при более детальном рассмотрении ²⁸ состоят из широкой *s*-полосы и двух подполос *d*-зоны тройной и двойной, связывающие части которых могут содержать по 3 и 2 электрона. При нормальных условиях *s*- и *d*-полосы взаимно перекрываются (см. рис. 3).

Целиком связывающие части *d*-зон заполнены у металлов VI группы (Cr, Mo, W), обладающих наибольшими энергиями сцепления. При дальнейшем заполнении «разрыхляющих» частей зон энергии сцепления падают, связь становится менее направленной, координационные числа возрастают, но атомные объемы уменьшаются, достигая минимума у элементов VIII группы. Как показывает эксперимент ^{3, 4, 8-13, 19}, в каждом из периодов сжимаемости переходных металлов находятся в прямой зависимости от их начальных атомных объемов и не зависят непосредственно от энергий сцепления. Наиболее ясно эта закономерность проявляется у металлов VI и V периодов (рис. 10 и 11), имеющих на кривой $\mathcal{V}(Z)$ довольно резко выраженные минимумы. Так, у переходных металлов VI периода (рис. 10)



Рис. 10. *Р* — *σ*-диаграммы переходных, щелочноземельных и щелочных металлов VI периода.

Данные: - ¹⁸, ¹⁷, ¹⁹; × - ¹⁴ (для Cs); • - ¹⁰, ¹³; остальные обозначения те же, что и на рис. 7. Для Re D = 4,03 + 1,414u; для Ir D = 3,93 + 1,58u.

наименее сжимаем Ir, за которым в строгой последовательности возрастания атомных объемов следуют Re, W, Ta и La, являющийся представителем трехвалентных лантанидов.

Большая сжимаемость W имеет место, несмотря на то, что его энергия сцепления (210 ккал/моль) почти в два раза превышает энергию сцепления Ir (120 ккал/моль). Аналогичная ситуация наблюдается (рис. 11) и в V периоде для Rh с энергией сцепления 110 ккал/моль и атомным объемом 8,3 см³/моль и Mo с энергией сцепления 160 ккал/моль и атомным объемом 9,34 см³/моль, за которыми располагаются адиабаты Nb, Zr и Y с начальными атомными объемами 10,83; 14,02 и 19,88 см³/моль.

Значительно труднее разграничиваются сжимаемости металлов групны железа (рис. 12) Сг, Fe, Co и Ni, имеющие близкие исходные атомные объемы. Адиабаты этих металлов накладываются и взаимно пересекают друг друга. Вслед за ними в обратной последовательности атомных номеров следуют все более полого идущие кривые для V, Ti и Sc.

По своей конфигурации адиабаты Гюгонио переходных металлов существенно отличаются друг от друга. У металлов, находящихся вблизи минимумов атомных объемов, они имеют форму плавных кривых параболического типа. Совершенно иная картина ¹⁹ наблюдается у элементов с малым



Рис. 11. Р — о-диаграммы переходных, щелочных и щелочноземельных металлов V периода. Обозначения те же, что на рис. 10. Для Rh D = 4,53 + 1,593и.

числом (1—3) *d*-электронов — у Sc, V, Y, Zr и Nb. Адиабаты этих металлов состоят из двух участков — нижнего пологого и верхнего, круто идущего вверх.

Особенно отчетливо изломы адиабат Гюгонио, свидетельствующие о прерывном увеличении упругости металла, фиксируются при их представлении в кинематических D - u-координатах.

Уравнениями (1) *D* — *и*-диаграммы определяют параметры ударного сжатия, а уравнением (3) — наклоны ударных адиабат

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_{\Gamma} = \frac{(D+D'_{u}u)(D-u)^{2}}{(D-D'_{u}u)V_{0}}$$
(3)

в переменных $P - \sigma$. При плавном ходе нулевых изотерм D - u-соотношения металлов, в отличие от параболических P - V- и $P - \sigma$ -диаграмм, описываются монотонными, почти линейными зависимостями. В областях монотонности они обычно хорошо аппроксимируются соотношениями вида

$$D = C_0 + \lambda u \tag{4}$$

с постоянным значением производной $D'_u = \lambda$. Выражения вида (4) представляют наиболее лаконичный способ описания ударных адиабат. Появление на D - u-кривых уступов, изломов или других отклонений от линейности свидетельствуют об изменении кристаллической или электронной структуры сжимаемого металла.



Рис. 12. Р — о-диаграммы переходных, щелочноземельных и щелочных металлов IV периода.

Обозначения те же, что на рис. 10. Данные: — для К¹⁵; О — Fe¹².

Для элементов V периода на рис. 13 приведены D - u-диаграммы шести исследованных переходных металлов. Для Мо, Rh и Pd D - u-зависимости на всем протяжении описываются едиными линейными соотношениями вида (4). Наоборот, у Y, Zr и Nb экспериментальные точки располагаются на двух пересекающихся отрезках разного наклона. Такой же вид имеют D - u-зависимости Sc, V¹⁹ и La¹⁶. При этом наклоны правых участков, отвечающие бо́льшим сжатиям и давлениям, всегда больше наклонов левых отрезков и для разных металлов примерно одинаковы. Характеристики точек излома находятся пересечением левых и правых отрезков D - u-диаграмм и последующим вычислением по уравнениям (1) и (3).

Результаты этих определений для Sc, V, Y, Zr, Nb и La приведены в табл. I. Для каждого металла здесь даны давления и относительные сжатия критических состояний и наклоны $\left(\frac{dP}{d\sigma}\right)_{\Gamma_1}$ и $\left(\frac{dP}{d\sigma}\right)_{\Gamma_2}$ ударных адиабат слева и справа от точек излома. Там же приведены вероятные фазовые состояния в критических точках и исходные кристаллические структуры рассматриваемых элементов. По абсолютной величине скачкообразные



изменения наклонов весьма различны, отличаясь друг от друга больше чем на порядок. По оценкам ¹⁹, сделанным на основании соотношения (2a),

они в 4,2—4,6 раза превышают разрывы производных изэнтроп, проходящих через точки излома. При наименьших давлениях 220 *кбар* переход в малосжимаемое состояние наблюдается у La и при наименьших степенях

Таблица I

Металл	р ₀ , г/смз	Тип ре- шетки	I						
			Р _к , кбор	σ _κ	$\left(\frac{dP}{d\sigma}\right)_{\Gamma_{1}},$ 102 roap	$\left(\frac{dP}{d\sigma}\right)_{\Gamma_2},$ 102 noap	Вероятное фазовое состояние		
Sc V Nb Zr Y La Ca Sr	$\begin{array}{r} 3,09\\ 6,08\\ 8,58\\ 6,51\\ 4,49\\ 6,15\\ 1,62\\ 2,60 \end{array}$	ГПУ КОЦ КОЦ ГПУ ГПУ ГПУ КГЦ КГЦ	910 1640 860 530 460 220 390 330	$1,90 \\ 1,58 \\ 1,35 \\ 1,44 \\ 1,74 \\ 1,51 \\ 2,15 \\ 2,40$	11,040,029,014,57,05,64,53,5	24,064,539,020,015,08,39,015,0	Ж Ж Т Т Ж Т Ж Ж		
Обозначения для типов решеток: ГПУ—гексагональная плотноупакованная, КГЦ—кубическая гранецентрированная, КОЦ—кубическая объемноцентриро- ваиная; для вероятных фазовых состояний: Т—твердое состояние, Ж—жидкое состояние.									

сжатия ($\sigma = 1,35$) у Nb. Оба металла при этом находятся в твердом состоянии. Наоборот, у остальных четырех металлов скачкообразное уменьшение сжимаемости наступает в области жидкой фазы. Сильнее

всего излом адиабат выражен у скандия и иттрия, имеющих наибольшее критическое значение $\sigma_{\rm R}$, слабее у лантана и ниобия. Как видим, критические параметры у рассмотренных металлов весьма различны. Общим у них является только одно обстоятельство — все металлы, имеющие изломы, расположены на спадающих ветвях атомных объемов, и, следовательно, у всех их переселение *s*-электронов на связывающие *d*-уровни связано с увеличением сил сцепления и уменьшением эффективных размеров атомов. Из этой общей схемы выпадающим является поведение титана, кривая сжатия которого имеет монотонно возрастающий наклон, вплоть до давлений 3 *Mбар*.

Эта закономерность позволяет с полным основанием связать наличие изломов на кривых сжатия с изменением электронной структуры переходных металлов. С этой точки зрения пологий ход начальных участков адиабат объясняется не только сильной сжимаемостью внешних s-электронов, но и непрерывным переходом их на d-уровни. Возникновение точек излома связано с завершением при определенных степенях сжатия процесса переселения s-электронов и образованием малосжимаемых электронных конфигураций. Электронные перестройки того же типа, вероятно, происходят при тех или иных давлениях и у переходных металлов VI — VIII групп. Поскольку здесь увеличение числа d-электронов почти не сказывается на плотности металлов, экспериментально эти переходы не фиксируются.

V. ДЕЙСТВИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ЩЕЛОЧНЫЕ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Взаимное положение ударных адиабат ^{3, 12, 17, 19} пяти щелочноземельных металлов изображено на P — о-диаграмме рис. 14. Среди них наименее сжимаемы Ве и Мg, обладающие при нормальных условиях небольшими атомными объемами. Значительная энергия сцепления этих металлов и меньшая сжимаемость связаны с существованием прочных ковалентных связей, образованных направленными s — p-орбиталями. У трех других щелочноземельных металлов ^{17, 19} — Са, Sr и Ва — сжимаемости намного бо́льшие и примерно одинаковые. На рис. 10—12 адиабаты Са, Sr и Ва располагаются ниже адиабат переходных металлов III группы и существенно выше кривых сжатия щелочных металлов.

Ве и Mg, как известно, имеют водородоподобную последовательность в размещении электронов. С этим связан плавный ход их адиабат. Как показывают рис. 14 и 15, совершенно четкие переходы в малосжимаемые состояния фиксируются у Са и Sr при давлениях 390 и 330 кбар соответственно *). Параметры их критических состояний приведены в табл. І. По классификации Делингера ²⁸ Са, Sr и Ва являются переходными металлами, поскольку металлические свойства у них возникают из-за частичного перекрытия их ns- и (n - 1) d-энергетических зон (n номер периода). Сжатие металлов приводит к расширению энергетических зон и к изменению их взаимных положений — их расположение приближается к последовательности водородоподобных атомов. Так же как у переходных металлов, образование малосжимаемых фаз связано у них с переселением s-электронов на d-уровни.

У Ва предполагаемый в ^{37, 33} электронный переход, фиксируемый по скачкам сопротивления, происходит в твердой фазе при давлениях 140 кбар. Экспериментальные точки динамических измерений, как

^{*)} При изотермическом сжатии при 20° С скачки электросопротивления отмечаются у Са при 380 кбар и у Sr при 50 кбар ²², ³³.



Рис. 14. *Р* — σ-диаграммы щелочноземельных металлов. Данные: >●



Рис. 15. *D* — *и*-диаграммы щелочных и³щелочноземельных металлов. Обозначения те же, что на рис. 14. × — для Rb и Cs ¹⁴.

показывает P - T-диаграмма Ва ^{19, 22}, лежит выше его кривой плавления и характеризует малосжимаемую фазу. Об этом свидетельствует наклон D - u-прямой и ее экстраполяция к нулевым давлениям (рис. 15). Ось ординат D - u-прямая Ва пересекает на 550 *м/сек* ниже его истинной скорости звука при нормальных условиях.

Для щелочных металлов характерен чисто металлический тип связи, осуществляемый *s*-электронами внешних оболочек. Эти одновалентные металлы характеризуются малыми энергиями сцепления и большими



Рис. 16. *Р* — σ-диаграммы щелочных металлов. Данные: × — ¹⁴;)●< - ¹⁶.

межатомными расстояниями. На кривой атомных объемов они занимают крайние верхние положения. По сравнению с металлами всех других типов щелочные металлы являются наиболее сжимаемыми как при низких. так и при высоких давлениях. Об этом свидетельствуют данные более ранних статических исследований ³⁸ и динамические эксперименты ^{1, 14, 15}, представленные на рис. 16, а для K, Rb и Cs, кроме того, на рис. 10—12. Как показывает ход адиабат с увеличением порядкового номера, из-за экранирующего влияния внутренних электронных слоев сжимаемость щелочных металлов возрастает. Особенно велико различие по этому признаку между Li и Na, с одной стороны, и K, Rb и Cs, с другой.

Среди щелочных металлов переходы, приводящие к перемещению s-электронов на d-уровни, возможны у K, Rb и Cs. У Cs изоморфное превращение электронного типа, сопровождающееся изменением объема, зафиксировано при 45 кбар³⁸. При более высоких динамических давлениях на адиабате Cs никаких дальнейших нарушений монотонности не обнаруживается (см. рис. 15 и 16). У Rb на основании теоретического рассмотрения вопроса в ²⁵ ожидаемое давление s - d-перехода приближенно равно 200 кбар. Примерно при тех же давлениях на D - u-диаграмме Rb (рис. 15), возможно, намечается не очень сильный излом, отмеченный авторами ¹⁴, а также наблюдается скачок в электросопротивлении ³³.

2 УФН, т. 96, вып. 2

Плавную форму в широком диапазоне плотностей, вплоть до $\sigma = 3,4$, имеет ¹⁵ адиабата К (см. рис. 16). Здесь имеет место определенное противоречие с изложенной во введении теорией ²⁶, согласно которой образование второй более плотной электронной фазы К должно начинаться при $\sigma = 2,8$. Возможно, наблюдаемое расхождение вызвано неточностью теоретических расчетов. Возможно также, что здесь сказывается влияние очень высоких температур ударного сжатия К, достигающих в энергетическом представлении нескольких электрон-вольт ¹⁵. При столь высоких температурах имеет место сильное размытие энергетических полос металла и, как следствие этого, затушевывание и сглаживание эффектов электронных переходов.

VI. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ У РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Среди 15 редкоземельных металлов, занимающих в периодической таблице элементов место между Ва и Hf, их поведение при высоких давлениях ударного сжатия выявлено в работах ^{16, 18, 19} для Pr, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er и Lu.

D — и-диаграммы этих металлов приведены на рис. 17 и р — одиаграммы (для восьми из них) на рис. 18 и 19. При нормальных условиях



Рис. 17. *D* — *и*-зависимости для лантанидов. • — экспериментальные данные ¹⁶ ¹³

редкоземельные металлы кристаллизуются в различны\ вариантах плотнейших упаковок и, за исключением Еu и Y, являются трехвалентными металлами с весьма сходными химическими свойствами.

С увеличением атомного номера в соответствии с эффектом «лантанидного сжатия» исходные атомные объемы редких металлов и их сжимаемости



Рис. 18. Ударные аднабаты Но, Се, Sm и Dy. Обозначения те же, что на рис. 17.



Рис. 19. Ударные аднабаты Ег, Lu, Nd n Gd. Обозначения те же, что на рис. 17.

несколько уменьшаются. Как показывает табл. II, приложение давлений 200 *кбар* к La увеличивает его плотность в 1,49 раза, а у Lu только в 1,31 раза.

	Т	a	б	Л	И	ц	а	1	I
--	---	---	---	---	---	---	---	---	---

	Эле- мент	Тип ре- шетки	7∕° ₀ , <u>см</u> 3 г-атом	б при давле- ний 200 кбар	Параметры критических состояний					
Z					Р _{кі} , кбар	σ _ĸ	$\left \left(\frac{dP}{d\sigma} \right)_{\Gamma_1}, \\ 10^2 \ \kappa 6ap \right $	$\left(\frac{dP}{d\sigma}\right)_{\Gamma_2},\\10^2 \kappa \delta ap$	ятное фазо- вое со- стоя- ние	
57 58	La	ГПУ	22,54	1,49	220	1,51	5,6	8,3	Т	
59	Pr	гпу	20,83	1,54 1.51	330	1.76	5.7	12.6	ж	
60	Nd	ГПУ	20,59	1,45	610	1,98	9,5	26,0	Ж	
62	Sm	Р	19,95	1,43	540	1,95	7,0	24,0	Ж	
64	Gd	гпу	19,94	1,38	545	1,78	10,0	15,0	Ж	
66	Dy	ГПУ	18,99	1,36	540	1,83	7,8	16,5	Ж	
67	Ho	ГПУ	18,75	1,35	720	1,94	10,5	26,0	Ж	
68	Er	ГПУ	18,46	1,34	1230	2,18	16,8	57,0	Ж	
71	Lu	ГПУ	17,77	1,31	750	1,85	12,8	34,5	Ж	
		l				1		1		
Обозначения для типов пешеток и вероятных фазовых состояний те же										
что и в табл. I (P—ромбоздрическая).										

У всех редкоземельных металлов, кроме Се, на $p - \sigma$ - и D - u-диаграммах зафиксированы прерывные изменения сжимаемости при параметрах, указанных в правой части табл. II. У La оно происходит при $\sigma_{\rm K} = 1.51$, у всех других р. з. м. при $\sigma_{\rm K}$, близких к 1.9.

У Се все динамические экспериментальные данные относятся к малосжимаемой α -фазе высокого давления. Как известно ^{22, 39}, $\gamma - \alpha$ -электронный переход в церии происходит при сравнительно малых давлениях 7 кбар. Друг от друга обе изоморфные фазы отличаются удельными объемами. Разделяющая их на P - T-диаграмме линия фазового равновесия при 18 кбар и 280° С заканчивается критической точкой, выше которой сильные разрывы на дилатометрических кривых и кривых электросопротивления не фиксируются. Как установлено методами нейтронной дифракции ⁴⁰, а также измерениями эффекта Холла ³⁹, образование плотной α -фазы вызвано переходом его единственного *f*-электрона в *d*-полосу и увеличением вследствие этого валентности Се с 3 до 3,67.

Чтобы понять причины, вызвавшие электронные изменения у Се, вспомним ^{24, 41}, что электронная структура атомов редкоземельных элементов имеет следующий вид: замкнутая оболочка Хе, недостроенный 4f-слой и, наконец, валентные электроны $6s^2$ и $5d^1$. 4f-электроны надежно заэкранированы наружным замкнутым слоем оболочки Хе $5s^2$ $5p^6$, поскольку 4f-слой имеет много меньший средний радиус. Все это заставляет ожидать, что 4f-электроны в кристалле в невозбужденном состоянии практически не коллективизируются, не влияют на силы связи, валентность и граничную плотность электронов.

Сравнение межатомных расстояний у двухвалентных р. з. м. (Eu, Yb), трехвалентных и четырехвалентных (γ-Ce), показывает, что при нормальных условиях атомные объемы уменьшаются, с возрастанием числа валентных электронов ⁴¹. Поэтому приложение внешних давлений может стимулировать переход 4*f*-электронов в зону проводимости, образованную *s* — *d*электронами.

 $\hat{\Pi}$ ричины того, почему подобные f - d-переходы при низких давлениях происходят только у Се, в настоящее время не выяснены. У Lu, имеющего

устойчивую конфигурацию заполненного *f*-слоя, разрывное уменьшение сжимаемости однозначно объясняется перемещением внешних б*s*-электронов на *d*-уровни пятого слоя. По-видимому, и у других редких металлов образование малосжимаемых электронных конфигураций в первую очередь связано с перемещением *s*-электронов на энергетически близко расположенные 4*f*- и 5*d*-уровни.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате широко проведенных исследований, осуществленных с помощью ударных волн, были обнаружены основные закономерности, определяющие сжимаемость металлов различной электронной структуры при высоких давлениях. Как оказалось, сопротивление металлов сжатию

при высоких дымокилях. Теки ок зависит главным образом от величины их атомных объемов или, иными словами, от средней электронной плотности на границах сжимаемых атомов. Непосредственной корреляции между энергией связи и сжимаемостью не существует, и упругость металлов связана с силами сцепления лишь в той мере в какой эти силы определяют межатомные расстояния и атомные объемы.

У многих металлов в экспериментах с ударными волнами на кривых ударного сжатия при увеличении плотности в 1,5—2,5 раза были обнаружены резкие изломы, свидетельствующие о разрывном увеличении упругости металла. Как показывают данные, приведенные в настоящем обзоре, эти особенности наблюдаются почти у всех металлов больших периодов,



Рис. 20. Экстраполяция ударной адиабаты и нулевой изотермы Sm.

— · — интерполированный участок динамической адиабаты; — — интерполированный участок нулевой изотермы; ТФ — ударная адиабата, рассчитанная по теории Томаса — Ферми «?; ТФП — — нулевая изотерма, рассчитанная по теории ТФП.

относящихся к первым пяти А-группам, т. е. у щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и переходных металлов, занимающих на кривой атомных объемов ее верхние положения и спадающие ветви. Атомы этих элементов при нормальных условиях имеют незанятые или мало заполненные внутренние *d*-оболочки. Переселение внешних *s*-электронов на *d*-уровни вызывает образование более плотных и малосжимаемых электронных конфигураций с увеличенным числом связывающих *d*-электронов. Завершение процесса переходов электронов естественно ассоциируется с точками излома, в которых имеет место пересечение двух плавных участков динамических адиабат. Большая сжимаемость в первой фазе сжатия объясняется не только малой плотностью наружных *s*-электронов, но и их постепенным перемещением при сжатии в глубь атома, дополнительно уменьшающим граничную плотность электронного облака.

Существуют указанные в гл. II причины, нарушающие в области электронных переходов адекватное соответствие между конфигурацией ударных адиабат и равновесных нулевых изотерм. Одна из этих причин высокая температура динамического сжатия, вызывающая возбуждение электронов и дополнительное размытие энергетических полос. Другая причина связана с возможной инерционностью электронных переходов. имеющих, по-видимому, некоторую энергию активации 33.

Явления гистерезиса, характеризующие кинетику электронных превращений и представляющие самостоятельный интерес, были обнаружены рентгенографически при изучении Се⁴², а также Rb⁴³ (по кривым его электросопротивления). Сильное несовпадение критических давлений перехода в волнах сжатия и разгрузки было зафиксировано в ¹⁹ для Са. Эти факторы ведут к сглаживанию на адиабатах особенностей, характерных для равновесных нулевых изотерм. В частности, под их влиянием может стать менее заметной в динамических экспериментах и ступенчатая форма кривой сжатия, изображенная на рис. 2, б и характерная для фазовых переходов I рода.

Существенным результатом динамических экспериментов является определение в широком диапазоне давлений верхних ветвей адиабат, характеризующих видоизмененную электронную структуру металла. Знание адиабат Гюгонио в этой области позволяет довольно точно экстраполировать их к «квантовостатистическим» давлениям в сотни мегабар, при которых статистическая теория атома становится справедливой. Результат подобных экстраноляций приведен на рис. 20 для динамической адиабаты и нулевой изотермы Sm.

Теоретические ветви холодной кривой рассчитывались по теории ТФП²⁰, а адиабаты по теории «горячего Томаса — Ферми»⁴⁴ с учетом теплового вклада ионов, трактуемых как идеальный газ, и «холодных» составляющих из²⁰.

Несмотря на большой разрыв, отделяющий теорию от эксперимента, неопределенность проведения интерполяционных участков кривых невелика. В еще большей мере это утверждение справедливо для металлов с плавными кривыми сжатия 1, 9, 11, 32, 45

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Л. В. Альтшулер, УФН 85 (2), 197 (1965).
 Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, М., Физматгиз, 1963.
 I. М. Walsh, М. Н. Рісе, R. G. McQueen, F. L. Yarger, Phys. Rev. 100, 402 (4057) (2017).
- 1. М. Watsh, М. Н. Рісе, К. G. МсQueen, F. L. Yarger, Phys. Rev. 108, 196 (1957) (см. перевод: Динамические исследования твердых тел при высо-ких давлениях, М., «Мир», 1965).
 Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников, Б. Н. Леденев, В. И. Жучи-хин, М. И. Бражник, ЖЭТФ 34, 874 (1958).
 Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников, М. И. Бражник, ЖЭТФ 34, 886 (1958).
- 886 (1958).
- 6. Л. В. Альтшулер, С. Б. Кормер, М. И. Бражник, Л. А. Владими-ров, М. П. Сперанская, А. И. Фунтиков, ЖЭТФ 38, 1061 (1960).
 7. Л. В. Альтшулер, С. Б. Кормер, А. А. Баканова, Р. Ф. Тру-нин, ЖЭТФ 38, 790 (1960).
 8. В. G. МсQueen, S. P. Marsh, J. Appl. Phys. 31, 1253 (1960) (см. перевод ³).
 9. Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, Р. Ф. Трунин, ЖЭТФ 42, 91
- (1962).
- 10. К. К. Крупников, М. И. Бражник, К. К. Крупникова, ЖЭТФ 42, 675 (1962).
- 11. С. Б. Кормер, А. И. Фунтиков, В. Д. Урлин, А. Н. Колеснико-ва. ЖЭТФ 42, 686 (1962).

- ва. ЖЭГФ 42, 686 (1962). 12. С. Skidmore, Е. Morris, Proceedings of Symposium, Vienna, May 1962. 13. К. К. рупников, А. А. Баканова, М. И. Бражник, Р. Ф. Тру-нин, ДАН СССР 148, 1302 (1963). 14. М. Н. Rice, J. Phys. and Chem. Solids 26, 483 (1965). 15. А. А. Баканова, И. П. Дудоладов, Р. Ф. Трунин, ФТТ 7, 1615 (1965). 16. Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, И. П. Дудоладов, Письма ЖЭТФ 3, 483 (1966). 17. А. Баканова, И. П. Дудоладов, Письма ЖЭТФ 5, 322 (1967).
- 17. А. А. Баканова, И. П. Дудоладов, Письма ЖЭТФ 5, 322 (1967).

- 18. R. E. Duff, W. H. Gust, E. B. Royce, A. C. Mitchell, R. N. Keeler, W. G. Hoover, Symposium High Dinamic Pressure, Paris, September 1967.
- 19. Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, И. П. Дудоладов, ЖЭТФ **53** (1967).
- 20. Н. М. Калиткин, ЖЭТФ 38, 1534 (1960).

- Н. М. Калиткин, ЖЭТФ 38, 1534 (1960).
 Л. Ф. Верещатин, А. И. Лихтер, ДАН СССР 86 (4), 745 (1952).
 В. Евдокимова, УФН 88 (1), 93 (1966).
 А. С. Компанеец, Теоретическая физика, 2-е изд., М., Гостехиздат, 1957.
 С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, УФН 77 (3), 377 (1962).
 Е. С. Алексеев, Р. Г. Архипов, ФТТ 4, 1077 (1962).
 Г. М. Гандельман, ЖЭТФ 51, 147 (1966).
 Р. Г. Архипов, ЖЭТФ 49, 1601 (1965).
 У. Делингер, Теоретическое металловедение, М., Гос. науч. тех. изд. лит. порной и претной металловедение, М., Гос. науч. тех. изд. лит. по черной и цветной металлургии, 1960.

- 4ерной и настной металлургий, 1960.
 Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела, М.—Л., ИЛ, 1949.
 П. М. Лифшиц, ЖЭТФ 38 (5), 1569 (1960).
 Г. М. Гандельман, ЖЭТФ 43, 131 (1962).
 R. L. Rosenberg, B. J. Alder, Metallurgy at High Pressures and High Temperatures, New York London, 1964.
 Solids under Pressure. Ed. William Paul, Douglas M. Warschauer, New York, 1963
- (см. перевод: Твердые тела под высоким давлением, М., «Мир», 1966).
- 34. A. H. Jones, W. M., Isbell, C. J. Maiden, J. Appl. Phys. 37, 3493 (1966). 35. T. R. Butkowich, Geophys. Rev. 70 (1965).
- 35. 1. К. Биткоwтсп, Geophys. Rev. 76 (1993).
 36. Л. В. Альтшулер, Б. Н. Мопсеев, Л. В. Попов, Г. В. Симаков, Р. Ф. Трунин, ЖЭТФ 54 (3), 785 (1968).
 37. R. A. Stager, H. G. Drickamer, Phys. Rev. 131, 2524 (1963).
 38. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. 81, 165 (1952).
 39. C. T. D. C. T. L. T. V. F. Acad. I. L. Intern. Conf. on Physics of Solids.
- 39. A. Blandin, B. Cogblin, Y. Fridel, I. Intern. Conf. on Physics of Solids
- at High Pressures, Tiscon. Arisona, crp. 233, 1965. 40. M. K. Wilkinson, H. R. Child, C. J. McHargue, W. C. Koehler, E. O. Wollan, Phys. Rev. 122, 1409 (1961).
- 41. В. К. Григорович, Перподический закон Менделеева и электронное строение металлов, М., «Мир», 1965. 42. В. Евдокимова, Рентгеновские исследования некоторых веществ при
- давлениях до 20 кбар, Диссертация (Институт физики высоких давлений АН СССР, Москва, 1966 г.). 43. F. P. Bundy, Phys. Rev. 115, 274 (1959). 44. R. Latter, Phys. Rev. 99, 1854 (1955).

- 45. Н. М. Калиткин, И. А. Говорухина, ФТТ 7, 355 (1965).