

## Packungsdichte und Wertigkeit von Lithium und Natrium unter Druck

Packing Density and Valence of Lithium and Sodium under Pressure

Martin Trömel und Karlheinz Taxer

Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität,  
Marie Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt am Main, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Trömel. Fax 069-798-29235.

E-mail: troemel@chemie.uni-frankfurt.de

Z. Naturforsch. **60b**, 139–142 (2005); eingegangen am 13. September 2004

The volume changes of lithium and sodium under pressure are discussed with respect to the packing density of the atoms and their valence. In densely packed Li I (bcc), Li II (fcc), and Li III ( $\alpha$ -Hg type), valence increases from 1 at  $\approx 5$  GPa to  $\approx 2.5$  at 40 GPa. The maximum valence 3 is attained in Li IV (body-centered cubic, 16 atoms per cell, packing density  $q = 0.965$ ) at 47 GPa. In densely packed Na I (bcc) a linear increase of valence from 1 at  $\approx 10$  GPa to 2.9 at 65 GPa is found which continues in Na II (fcc) up to 4.1 at 103 GPa.

*Key words:* Lithium, Sodium, High Pressure, Packing Density, Valence

Im folgenden werden neuere Druck-Volumen-Daten für Lithium bis 50 GPa [1,2] und für Natrium bis 100 GPa [3] in Hinblick auf die Packungsdichte und die Wertigkeit der Atome ausgewertet. Wertigkeit bezeichnet dabei die Zahl der Elektronen pro Atom, welche im räumlichen oder zeitlichen Mittel die chemischen Bindungen bilden bzw. die Kohäsion des Festkörpers bewirken. Die Daten sind den graphischen Darstellungen der jeweiligen Veröffentlichungen entnommen. Für Lithium sind die Atomvolumina bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen: bis 21,1 GPa bei Raumtemperatur [1]; zwischen 30 und 50 GPa bei Temperaturen, die 200 K nicht überstiegen [2]. Eine Korrektur entsprechend der thermischen Ausdehnung des Lithiums [4] verschlechterte jedoch die Übergänge zwischen den Teilkurven in den Abbildungen, so dass darauf verzichtet wurde.

### Methodik und Ergebnisse

Bei der Auswertung wird zunächst aus der Häufigkeitsverteilung der Atomabstände  $R$  eine charakteristische Länge  $a_D$  ermittelt, deren dritte Potenz das reduzierte Atomvolumen  $V_D$  ist:

$$\Sigma \exp(-6,7799 \cdot R/a_D) = 0,0060716 \quad (1)$$

Die Packungsdichte  $q$  ergibt sich als Quotient aus dem reduzierten Atomvolumen  $V_D$  [5] und dem experi-

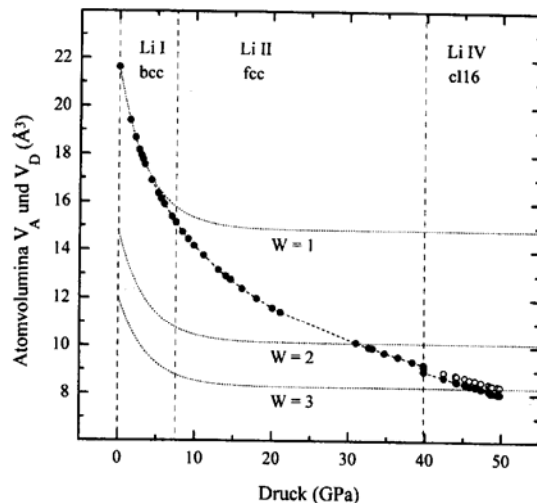


Abb. 1. Atomvolumina von Lithium gegen den Druck mit berechneten Kurven für verschiedene Wertigkeiten  $W$ .  $\bullet$ :  $V_D$ ,  $\circ$ :  $V_A$ , soweit von  $V_D$  verschieden.

mentellen Atomvolumen  $V_A$ :

$$q = V_D/V_A \quad (2)$$

Die Bindungswertigkeit  $W$  berechnet sich nach

$$W = \exp\{5,1042 \cdot \{[V_D(1)/V_D(W)]^{1/3} - 1\}\} \quad (3)$$

aus dem reduzierten Atomvolumen  $V_D(W)$  und dem für die Wertigkeit 1 berechneten reduzierten Atomvo-

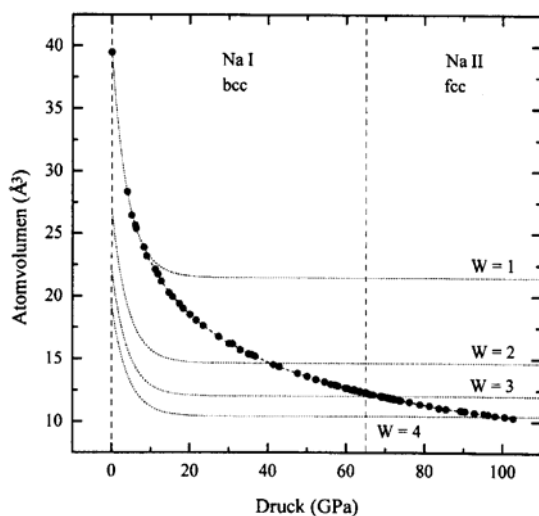


Abb. 2. Atomvolumen  $V_D = V_A$  von Natrium gegen den Druck (wie Abb. 1).

lumen  $V_D(1)$ , das aus der Druckabhängigkeit von  $V_D$  bei niedrigen Drücken ermittelt werden kann [6]. Für Lithium und Natrium, die unter normalem Druck einwertig sind und in der dicht gepackten kubisch innen-zentrierten Struktur mit  $q = 1$  kristallisieren, gilt in diesem Bereich die Beziehung

$$V_D(p) = V_A(p) = V_1 + V_2 \cdot \exp(-C \cdot p) \quad (4)$$

mit  $p$  = Druck, die auch in anderen Fällen, unter anderem für Caesium [6], bei konstanter Wertigkeit gefunden wurde. Infolge der hohen Kompressibilität der Alkalimetalle wird der Exponentialausdruck in (4) schon bei 20–30 GPa vernachlässigbar klein, so dass die berechneten Kurven für verschiedene Wertigkeiten praktisch horizontal verlaufen (Abb. 1 und 2).

#### Lithium

Wir bezeichnen die verschiedenen Formen von Lithium und Natrium in der Reihenfolge aufsteigenden Drucks mit römischen Zahlen, also die kubisch innen-zentrierte Form als Li I, die kubisch flächenzentrierte, die bei 7,5 GPa entsteht, als Li II, und entsprechend auch die jeweiligen Modifikationen des Natriums. Beide Formen sind mit  $q = 1$  dicht gepackt. Die kleinen relativen Volumenänderungen von  $1,6 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  bei den Umwandlungen Li I  $\rightarrow$  Li II bzw. Na I  $\rightarrow$  Na II [3] sind weitere Beispiele dafür, dass Elemente in kubisch innenzentrierter Struktur und in dichtesten Kugelpackungen in guter Näherung das gleiche minimale

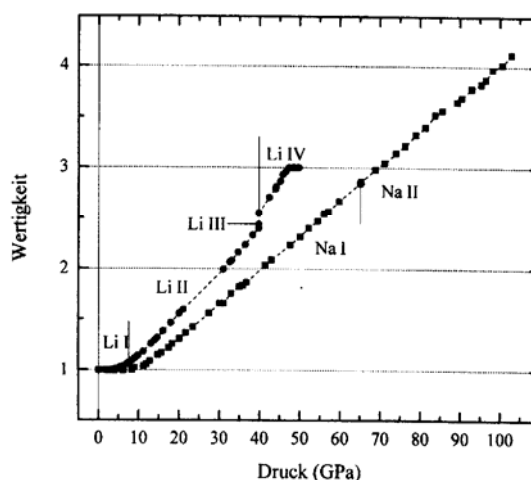


Abb. 3. Wertigkeit von Lithium (●) und Natrium (■) gegen den Druck.

Atomvolumen haben (Volumenregel [5]). Die Abb. 1 und 2 zeigen die Druck-Volumen-Kurven für Lithium bzw. Natrium, dessen reduziertes Atomvolumen sich bei höheren Drücken von dem experimentell ermittelten unterscheidet, ist auch dieses eingetragen (offene Kreise).

Bei etwa 40 GPa und Temperaturen unter 200 K wandelt sich Li II um in Li III mit  $\alpha$ -Hg-Struktur [2], einer rhomboedrisch deformierten kubisch dichtesten Kugelpackung [7], in der die Atome die geometrische Koordinationszahl [8]  $18 = 6 + 6 + 6$  haben. Mit dem hexagonalen Achsenverhältnis  $c/a = 2,296$  ist die Packungsdichte  $q = 0,997 \approx 1$ , d. h. auch diese Struktur ist dicht gepackt.

Bei 39,8 GPa wandelt sich Li III weiter um in Li IV mit einer bis vor kurzem unbekanntem Struktur, Raumgruppe  $I\bar{4}3d$ , Pearson-Symbol cI16, Atome in (16c):  $(x,x,x)$  mit  $x = 0,045$  [2]. In dieser Struktur sind die Atome trigonal-bipyramidal mit Atomabständen von  $3 \times 2,213 \text{ \AA}$  und  $2 \times 2,283 \text{ \AA}$  koordiniert. Weitere Atome in Abständen von  $6 \times 2,379 \text{ \AA}$  und  $3 \times 3,146 \text{ \AA}$  erhöhen die geometrische Koordinationszahl auf 14. Mit abnehmendem Volumen steigt der Lageparameter an [2]. Zur Bestimmung des reduzierten Volumens wurde er entsprechend der von den Autoren angegebenen Ausgleichsgeraden aus dem Atomvolumen  $V_A$  zu Werten bis  $x = 0,058$  berechnet. Das führte auf Packungsdichten von 0,979 (bei 39,8 GPa) bis 0,963 (49,8 GPa).

Die Wertigkeit des Lithiums beginnt bereits bei 3,3 GPa anzusteigen (Abb. 3). In Li II verläuft sie ober-

Tab. 1. Lithium und Natrium unter Druck.

p (GPa)	V/V <sub>0</sub>	q	W	Phase(n)
Lithium:				
0,0001	1	1	1	Li I
3,3	0,812	1	> 1	Li I
7,5	0,700	1	1,07	Li I, Li II
39,8	0,427	1	2,40	Li II
39,8	0,425	0,997 ≈ 1	2,44	Li III
39,8	0,423	0,979	2,54	Li IV
47,1	0,397	0,965	3	Li IV
49,8	0,385	0,963	3	Li IV
Natrium:				
0,0001	1	1	1	Na I
8,96	0,595	1	> 1	Na I
65,1	0,311	1	2,85	Na I, Na II
102,8	0,261	1	4,12	Na II

halb von 30 GPa linear mit dem Druck. Bei den Umwandlungen Li II → Li III und Li III → Li IV steigt die Wertigkeit diskontinuierlich an. In Li IV nimmt sie weiter zu und erreicht bei ≈ 47 GPa ihren Maximalwert  $W = 3$ . Wie in anderen Fällen, z. B. bei Caesium [6], zeigt die gleichzeitige Abnahme von Packungsdichte und Atomvolumen einen Anstieg der Wertigkeit an [9]. Die Änderungen von Packungsdichte und Wertigkeit mit dem Druck sind gemeinsam mit denen für Natrium in Tab. 1 zusammengestellt.

#### Natrium

Natrium kristallisiert bei Drücken bis etwa 100 GPa nur in den dicht gepackten Strukturen von Na I (kubisch innen-zentriert) bzw. Na II (kubisch flächen-zentriert). Die Umwandlung dieser Formen erfolgt bei 65 GPa (Abb. 2).

Die Wertigkeit des Natriums beginnt bei ≈ 9 GPa zuzunehmen und geht rasch in einen linearen Anstieg über, der bis zu dem höchsten untersuchten Druck von ≈ 103 GPa anhält (Abb. 3). Oberhalb von 87 GPa zeigt die Gerade einen geringfügig anderen Verlauf. Dies geht darauf zurück, dass in einem überlappenden Bereich zwei Messreihen mit verschiedener Druckeichung aufgenommen wurden [3]. In den Abbildungen sind unterhalb bzw. oberhalb von 87 GPa nur Punkte dargestellt, die jeweils aus der gleichen Messreihe stammten.

#### Diskussion

Für Lithium wurde schon vor einiger Zeit für hohe Drücke bzw. starke Volumenreduktion die Bildung von nicht dicht gepackten Strukturen vorhergesagt [10]. Bei einem Radienverhältnis von 2,1/3,25 (entspre-

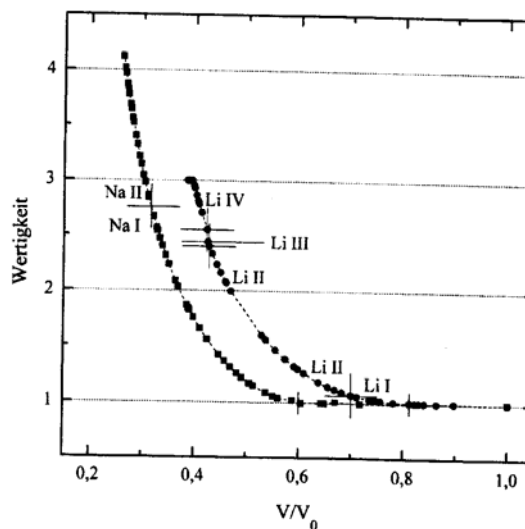


Abb. 4. Wertigkeiten gegen das relative Atomvolumen  $V/V_0$  (Symbole wie Abb. 3). Phasengrenzen markiert als Kreuze, Anstieg der Wertigkeit als Striche.

chend einem Volumenverhältnis  $V/V_0$  von 0,27 gegenüber Normaldruck) wäre demnach eine orthorhombische Struktur, Raumgruppe  $Cmca$ , mit zweiatomigen Gruppen wie die von  $\alpha$ -Gallium, Chlor, Brom oder Iod stabil. Tatsächlich entsteht jedoch schon bei  $V/V_0 = 0,43$  Li IV [2], dessen damals noch unbekannt Struktur bei den theoretischen Berechnungen [10] nicht in Betracht gezogen wurde. Li IV enthält keine zweiatomigen Gruppen, und die Packungsdichte der Atome ist mit  $q = 0,979$  bei 39,8 GPa höher als die in  $\alpha$ -Ga (0,864) [5] oder im metallischen Iod (0,954 bei 20,6 GPa) [11].

Zum Vergleich von Lithium und Natrium ist in Abb. 4 die Wertigkeit gegen das relative Atomvolumen  $V/V_0$  dargestellt, dieses berechnet aus den experimentell bestimmten Atomvolumina  $V_A$  mit  $V_0 = 21,6225 \text{ \AA}^3$  für Lithium [1] bzw.  $V_0 = 39,499 \text{ \AA}^3$  für Natrium (vgl. [3]).

In Lithium setzt der Wertigkeitsanstieg bereits bei einer Volumenreduktion um 19 % ein; die Umwandlung Li I → Li II findet statt, wenn das Volumen um 30 % reduziert ist. In Natrium betragen die entsprechenden Werte 40 % bzw. 69 %, erfordern aber auch um ein Vielfaches höhere Drücke (Tab. 1).

Mit dem Anstieg der Wertigkeit von Lithium über den Anfangswert von 1 hinaus treten die 1s-Elektronen der Atomrümpfe in Wechselwirkung und bilden zusätzliche nichtlokalisierete Bindungen aus. Be-

reits unter diesen Bedingungen dürfte der  $s \rightarrow p$ -Übergang einsetzen, auf den theoretische Rechnungen schließen lassen [2]. Mit Erreichen der Wertigkeit 3 bei  $V/V_0 \approx 0,4$  sind alle Elektronen an den metallischen Bindungen beteiligt bzw. in das Elektronengas übergegangen. Lithium ist damit bereits bei verhältnismässig niedrigem Druck ( $< 50$  GPa) im festen Zustand vollständig ionisiert. Die Wertigkeit kann dann nicht mehr weiter steigen, und Gl. (3) verliert ihre Bedeutung. Lithium erreicht diesen Zustand vollständiger Ionisation in einer nicht dichten Struktur ( $q = 0,965$ ), und bei weiterer Verminderung des Volumens nimmt die berechnete Packungsdichte weiter ab (Tab. 1). Von einer Atompäckung und ihrer Dichte kann jedoch nicht mehr die Rede sein. Atomrümpfe mit positiver Ladung sind nicht mehr vorhanden, sondern nur noch Dichtemaxima der Valenzelektronen in der Nähe der Atomkerne. In diesem Zustand stellt Lithium ein verhältnismässig leicht zugängliches Modell für den metallischen Wasserstoff dar [vgl. 12], jedoch bei dreifacher Kernladungs- und Elektronenzahl und wesentlich größerem relativem Atomvolumen. Für dicht gepackten metallischen Wasserstoff wurde ein Atomvolumen von weniger als  $1 \text{ \AA}^3$  abgeschätzt, was gegenüber dem Atomvolumen in  $\alpha\text{-H}_2$  von  $19,013 \text{ \AA}^3$  [13] einer Reduktion um  $\geq 95\%$  entspricht [11, 14].

Einfacher als bei Lithium liegen die Verhältnisse bei Natrium, das im Druckbereich bis 100 GPa nur die kubisch innen-zentrierte und die kubisch flächen-zentrierte Struktur bildet. Seine Änderungen unter Druck (Tab. 1)

erfordern durchweg höhere Drücke und stärkere Volumenabnahmen. Der Anstieg der Wertigkeit setzt bei etwa 9 GPa ein und verläuft dann bis über 100 GPa mit dem Druck linear (Abb. 3). Die Phasenumwandlung  $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$  erfolgt erst bei  $V/V_0 = 0,311$ . Bei 100,6 GPa und  $V/V_0 = 0,264$  ist die Wertigkeit gleich 4, d. h. neben dem 3s-Elektron sind drei 2p-Elektronen in das Elektronengas übergegangen, entsprechend einer  $2s^2p^3$ -Konfiguration der Atomrümpfe.

Ganz anders als bei den leichten Alkalimetallen Lithium und Natrium ändern sich unter Druck die Eigenschaften des Caesiums [6]. Die Umwandlung  $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$  bei 2,4 GPa ( $V/V_0 = 0,576$ ) geht dem Anstieg der Wertigkeit voraus. Dieser setzt erst bei ca. 4,25 GPa mit der Bildung von Cs III ein. Dabei fällt  $V/V_0$  von 0,449 auf 0,426; die Packungsdichte geht von 1 auf 0,973 zurück, und die Wertigkeit springt von 1 auf 1,15. Cs III erscheint ähnlich wie Li III als eine Übergangsform zu dem weniger dicht gepackten Cs IV ( $q \leq 0,944$ ). Der Anstieg der Wertigkeit wird darauf zurückgeführt, dass neben dem 6s-Elektron auch 5p-Elektronen in das 5d-Band übergehen [6]. Bei höheren Drücken steigt die Wertigkeit im Stabilitätsbereich von Cs V und Cs VI linear mit dem Druck an, wobei die Steigung sich nahe der Wertigkeit 4 ändert, d. h. bei der  $5s^2p^3$ -Konfiguration der Atomrümpfe (Halbbesetzung der 5p-Unterschale). Die wenigen Daten für Natrium oberhalb von 100 GPa, wo die  $2s^2p^3$ -Konfiguration vorliegt (Abb. 3), lassen nichts Vergleichbares erkennen.

- 
- [1] M. Hanfland, I. Loa, K. Syassen, U. Schwarz, K. Takemura, *Solid State Comm.* **112**, 123 (1999).  
 [2] M. Hanfland, K. Syassen, N. E. Christensen, D. L. Novikov, *Nature* **408**, 174 (2000).  
 [3] M. Hanfland, I. Loa, K. Syassen, *Phys. Rev. B* **65**, 184109 (2002).  
 [4] M. S. Anderson, C. A. Swenson, *Phys. Rev.* **B31**, 668 (1985).  
 [5] S. Hübner, M. Trömel, *Z. Naturforsch.* **55b**, 1137 (2000).  
 [6] M. Trömel, S. Hübner, K. Taxer, *Z. Naturforsch.* **58b**, 1147 (2003).  
 [7] S. Hübner, M. Trömel, *Z. Kristallogr.* **218**, 519 (2003).  
 [8] H. Alig, M. Trömel, *Z. Kristallogr.* **201**, 213 (1992).  
 [9] M. Trömel, S. Hübner, *Z. Naturforsch.* **56b**, 364 (2001).  
 [10] J. B. Neaton, N. W. Ashcroft, *Nature* **400**, 141 (1999).  
 [11] M. Trömel, S. Hübner, K. Taxer, *Z. Naturforsch.* **59b**, 44 (2004).  
 [12] R. M. Martin, *Nature* **400**, 117 (1999).  
 [13] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73. Auflage, D. R. Lide (Herausg.), S. 12-11, CRC Press, Boca Raton (1992).  
 [14] S. Hübner, Dissertation, Frankfurt a.M. (2000).