

Atomvolumen, Packungsdichte und Wertigkeit von Caesium unter Druck

Atomic Volume, Packing Density and Valence of Cesium under Pressure

Martin Trömel, Sven Hübner und Karlheinz Taxer

Institut für Anorganische Chemie der J. W. Goethe-Universität, Marie Curie-Straße 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. **58b**, 1147 – 1151 (2003); eingegangen am 26. September 2003

The volume changes of cesium under pressure are discussed with respect to the packing density of the atoms and valence. The element is univalent in densely packed Cs I and Cs II. Valence increases in Cs III (packing density $q = 0.973$), in Cs IV ($q = 0.943$), in Cs V ($q \approx 0.99$), and in close packed Cs VI. The diminution of volume beyond ≈ 15 GPa is caused by this increase only which implies that electrons of the fifth shell act as valence electrons.

Key words: Cesium, High Pressure, Atomic Volume, Packing Density, Valence

Einleitung

Caesium durchläuft schon bei niedrigen Drücken Phasenumwandlungen, bei denen ziemlich komplizierte Strukturen gebildet werden [vgl. 1]. Die seit kurzem gegebene Möglichkeit, die Packungsdichte der Atome in Elementstrukturen genauer zu ermitteln [2], gibt Anlass, die bisher vorliegenden Hochdruckdaten im Hinblick darauf zu analysieren.

Atomvolumen und Packungsdichte

Schätzt man die Dichte eines Elements unter der Annahme kugelförmiger Atome mit konstantem Radius a_b , so ergibt sich für die kubisch innenzentrierte Struktur eine um fast 10 % geringere Dichte als für die dichtesten Kugelpackungen. Tatsächlich sind jedoch die Dichten von Elementen in diesen Strukturen nahezu gleich [vgl. 3]. Wir haben deshalb in einer vorausgegangenen Arbeit [2] das Kugelmodell aufgegeben und nicht den Radius der Kugeln, sondern die Wertigkeit des Elements in den verschiedenen Strukturen als gleich angesetzt. Da nur Bindungen zwischen gleichen Atomen in Betracht kommen, handelt es sich dabei um die Bindungswertigkeit W , d. h. die Zahl der Bindungen, die jedes Atom ausbildet bzw. um die Zahl der Elektronen pro Atom, die die Kohäsion des Festkörpers bewirken. W ist die Summe der Bindungsgrade s aller Bindungen dieses Atoms, für die Pauling [4] als Abhängigkeit vom Bindungsabstand R die Beziehung

$$W = \sum s = \sum \exp[(R_1 - R)/b] \quad (1)$$

vorgeschlagen hat. Auf dieser Grundlage lässt sich aus der Häufigkeitsverteilung der Bindungsabstände in einer Elementstruktur das reduzierte Atomvolumen V_D des Elements berechnen, d. h. das Atomvolumen in einer der dicht gepackten Strukturen bei gleicher Wertigkeit. Dazu wird numerisch eine charakteristische Länge a_D , die dritte Wurzel aus dem reduzierten Atomvolumen, ermittelt:

$$\Sigma \exp(-6,7799 \cdot R/a_D) = 0,0060716 \quad (2)$$

Mit dem experimentell bestimmten Atomvolumen V_A berechnet sich daraus die Packungsdichte q [2] nach

$$q = V_D/V_A \leq 1 \quad (3)$$

Die Berechnung der Packungsdichte erfordert die vollständige Kenntnis der Kristallstruktur. Da nur Strukturdaten in die Berechnung eingehen, ist die Packungsdichte eine Eigenschaft der Kristallstruktur und hängt nicht von dem jeweiligen Element und dessen Elektronenkonfiguration ab. Das reduzierte Atomvolumen ist dagegen eine Eigenschaft der einzelnen Elemente, wie zahlreiche Beispiele zeigen [2, 5].

Atomvolumen und Wertigkeit

Bei der Ermittlung des reduzierten Atomvolumens und der Packungsdichte wird die Wertigkeit konstant gehalten. Die Parameter R_1 und b in Gl. (1) hängen

jedoch von der Wertigkeit ab [6]. Mit den Beziehungen

$$b = 0,14749 \cdot a_D \quad (4)$$

und

$$R_1 = b \cdot (5,1042 + \ln W) \quad (5)$$

ergibt sich für die Abhängigkeit des reduzierten Atomvolumens von der Wertigkeit

$$V_D(W) = V_D(1)/(1 + 0,19592 \cdot \ln W)^3 \quad (6)$$

Dabei ist $V_D(1)$ das reduzierte Atomvolumen des einwertigen Elements [6]. Das Atomvolumen V_A enthält darüber hinaus noch die Packungsdichte:

$$V_A(W) = V_D(1)/[q \cdot (1 + 0,19592 \cdot \ln W)^3] \quad (7)$$

Caesium bei niedrigen Drücken

Caesium kristallisiert bei Normaldruck als Cs I kubisch innenzentriert und wandelt sich bei 2,4 GPa in das kubisch flächenzentrierte Cs II um [7]. In beiden Formen ist es einwertig und hat dicht gepackte Strukturen ($q = 1$). Sein Atomvolumen folgt als Funktion des Drucks p der Beziehung

$$V_A(p) = V_D(p) = V_1 + V_2 \cdot \exp(-C \cdot p) \quad (8)$$

mit $V_1 = 42,7 \pm 2,7 \text{ \AA}^3$, $V_2 = 75,0 \pm 2,7 \text{ \AA}^3$ und $C = 0,470 \pm 0,038 \text{ GPa}^{-1}$. Die gleiche Form der Druckabhängigkeit von V_D findet sich auch in anderen Fällen konstanter Wertigkeit, so bei Zinn, Phosphor, Tellur [8] und Silicium [5]. Für beliebige Werte von Packungsdichte und Wertigkeit ergibt sich

$$V_A(p, q, W) = [V_1 + V_2 \cdot \exp(-C \cdot p)] \cdot [q \cdot (1 + 0,19592 \cdot \ln W)^3]^{-1} \quad (9)$$

Dabei beziehen sich V_1 und V_2 auf das einwertige Element. Eine isotherme Zustandsgleichung dieser Form gilt z. B. für Cer [6].

Im Falle des Caesiums liegen der Bestimmung der Parameter V_1 , V_2 und C nur verhältnismäßig wenige experimentelle Daten zu Grunde. Daher ist die Extrapolation von $V_D(1)$ auf hohe Drücke, die für die Bestimmung der Wertigkeit von Bedeutung ist, nur mit geringer Genauigkeit möglich.

Caesium III

Für einen Druck von 4,25 GPa beschrieben Hall, Merrill und Barnett [7] Cs III als ebenfalls kubisch flächenzentriert, aber mit einer kleineren Gitterkonstante als Cs II bei 4,1 GPa. Die Bildung dieser Form wurde jedoch nicht bestätigt [9]. Vielmehr fanden sich Hinweise auf eine wesentlich größere Zelle. Die Einkristalluntersuchung dieser Modifikation, die nur in einem engen Druckbereich stabil ist [1], führte auf die Raumgruppe $C222_1$ mit $a = 9,272$, $b = 13,301$, $c = 34,203 \text{ \AA}$ und 84 Atomen in der Zelle. Vier davon in der Lage (4b) haben die Koordinationszahl $K = 14$ [10]. Für die übrigen, die zehnmals die Lage (8c) besetzen, liegt K zwischen 13 und 15. Die Packungsdichte der Atome ist $q = 0,973$, die mittlere Wertigkeit $W = 1,15$ mit Wertigkeiten der Einzelatome zwischen 1,08 und 1,30.

Caesium IV

Die Bildung von Caesium IV bei $\approx 4,3 \text{ GPa}$ ist seit langem bekannt [7], doch liegt eine vollständige Strukturuntersuchung nur für 8 GPa vor [11]. Demnach hat Cs IV die Raumgruppe $I4_1/amd$ mit $a = 3,349$, $c = 12,487 \text{ \AA}$ und Caesium in der Lage (4a). In der verhältnismäßig einfachen Struktur, die mit der Diamantstruktur verwandt ist [12], ist $K = 20$ und $W = 1,70$. Die Packungsdichte der Atome beträgt $q = 0,943$.

Caesium V

Cs IV wandelt sich bei $\approx 10 \text{ GPa}$ in Cs V um [13], dessen Struktur bei 12,0, 19,6 und 25,8 GPa vollständig bestimmt wurde [9]. Die Raumgruppe ist $Cmca$ mit $a = 11,205$, $b = 10,879$, $c = 10,641 \text{ \AA}$ bei 12 GPa und Atomen in den Lagen (8d) und (8f) mit K zwischen 13 und 17. Während sich die Packungsdichte in dem angegebenen Druckbereich nicht signifikant ändert, steigt die mittlere Wertigkeit mit dem Druck linear von 1,89 auf 2,54 an. Auf der selben Geraden liegt auch $W = 1,70$ für Cs IV bei 8 GPa. Die Wertigkeiten der Atome in der Lage (8d) betragen bei den angegebenen drei Drücken 1,83, 2,14 bzw. 2,48 sowie in der Lage (8f) 1,94, 2,30 bzw. 2,60.

Caesium VI

Cs VI, das sich bei $\approx 70 \text{ GPa}$ bildet [14], kristallisiert mit einer doppelt hexagonalen Kugelpackung, d. h. mit Lanthan-Struktur [15]. Bei den angegebenen hexagonalen Achsenverhältnissen c/a zwischen

3,2 und 3,3 ist diese Struktur im gesamten untersuchten Druckbereich bis 184 GPa dicht gepackt. Die Wertigkeit des Caesiums steigt linear von $W = 4,4$ bei 74 GPa auf $W \approx 7$ bei 184 GPa an, doch kann der letzte Wert wegen des hohen Fehlers von V_1 nur noch grob abgeschätzt werden.

Diskussion

Die reversible Volumenabnahme des Caesiums bei etwa 4,5 GPa ist schon frühzeitig als Problem erkannt worden [16], da für Cs II zutreffend die dicht gepackte kubisch flächenzentrierte Struktur angenommen wurde. Während die Umwandlung Cs II \rightarrow Cs III zunächst als Volumenabnahme ohne Strukturänderung wie im Falle des Cers erschien [7], stellt sie sich nach der Strukturaufklärung von Cs III [1] als Bildung einer weniger dichten Struktur ($q = 0,973$) mit kleinerem Atomvolumen dar. Ein solcher Vorgang, wie er auch von anderen Elementen bekannt ist, zeigt einen Anstieg der Wertigkeit an [6]. Er erfordert im Falle des Caesiums die Beteiligung von Elektronen der fünften Schale an den Bindungen bzw. deren Übergang in das Elektronengas. Ohne einen solchen Übergang ist auch die Hochdruck-Umwandlung von festem Xenon in eine metallische Form gleicher Struktur [17, 18] nicht zu verstehen. Bei Caesium nimmt der Raumbedarf der Atome mit steigender Wertigkeit zunächst ungleichmäßig ab, so dass die dicht gepackte Struktur von Cs II unter Erniedrigung der Symmetrie zusammenbricht. Trotz des relativ geringen Drucks, bei dem dies geschieht, ist das Atomvolumen dabei bereits auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen reduziert.

Die gleichzeitige Abnahme von Packungsdichte und Atomvolumen setzt sich auch bei dem Übergang Cs III \rightarrow Cs IV fort, wobei sich eine sehr viel einfachere Struktur mit gleicher Wertigkeit aller Atome bildet. Abb. 1 zeigt für Drücke bis 40 GPa die experimentell ermittelten und die reduzierten Atomvolumina der Proben mit vollständig bekannter Struktur. Eingetragen sind auch Kurven gleicher Wertigkeit nach (6) sowie die Kurve $V_A(p)$, die isotherme Zustandsgleichung des Caesiums in diesem Druckbereich. Da bereits ab etwa 12 GPa $V_D(1) = V_1$ ist, vereinfacht sich (9) bei höheren Drücken zu

$$V_A(W, q) = V_1 / [q \cdot (1 + 0,19592 \cdot \ln W)^3] \quad (10)$$

Für die Berechnung der Kurven liegt die linear vom Druck abhängige Wertigkeit für Cs IV und Cs V zu Grunde. Wo dieser Verlauf nur extrapoliert werden

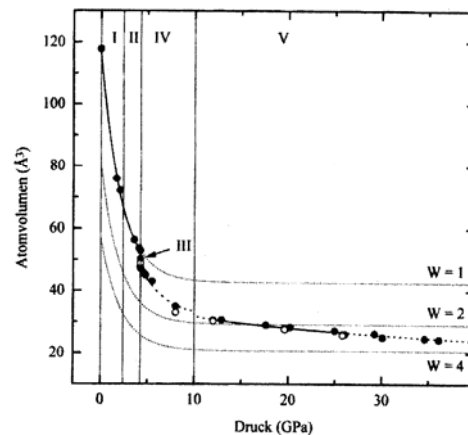


Abb. 1. Atomvolumina V_A (●) und V_D (○) des Caesiums bei Drücken bis 40 GPa. Ausgezogene Kurve berechnet nach (9) bzw. (10).

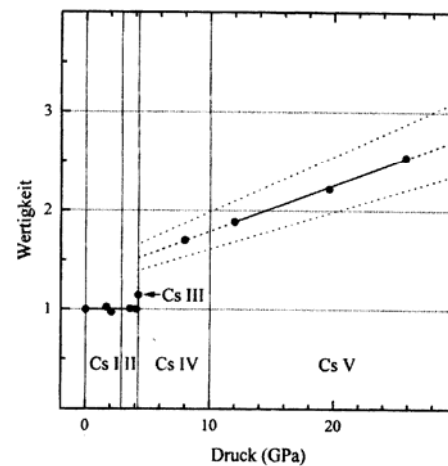


Abb. 2. Wertigkeit des Caesiums bei Drücken bis 30 GPa aus vollständigen Strukturdaten

konnte (4,25–8 GPa und $p > 25,8$ GPa), ist die Kurve punktiert eingezeichnet. Die Packungsdichte wurde in diesen Bereichen aus den Volumendaten berechnet. Sie steigt demnach für Cs IV von 0,880 bei 4,25 GPa auf 0,943 bei 8 GPa an. Bis zur Umwandlung in Cs V wurde als Packungsdichte dieser Struktur der nur wenig abweichende Maximalwert von 0,944 [12] angesetzt.

Den Verlauf der Wertigkeit mit dem Druck zeigt Abb. 2 (extrapolierte Teile der Geraden und Fehlergrenzen im Bereich von Cs IV und Cs V unterschiedlich punktiert). Abb. 3 und Abb. 4 geben die Atomvolumina und die Wertigkeiten bei höheren Drücken wie-

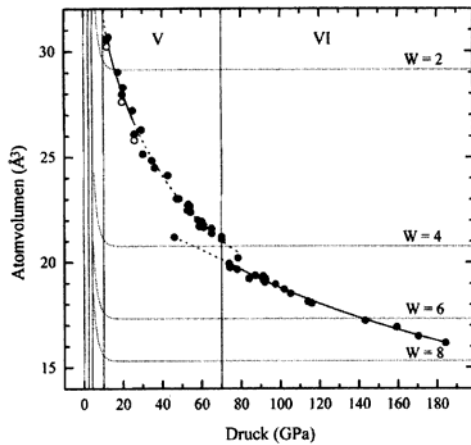


Abb. 3. Atomvolumina des Caesiums bei höheren Drücken (wie Abb. 1).

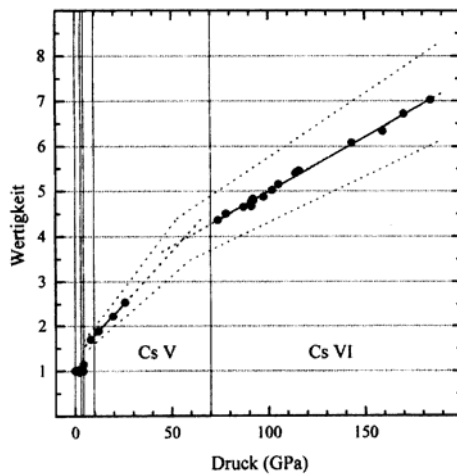


Abb. 4. Wertigkeit des Caesiums bei höheren Drücken (wie Abb. 2).

der. Für Cs V berechnet sich bei linearer Extrapolation der Wertigkeiten (punktierte Kurven in Abb. 3 und 4) oberhalb von 25,8 GPa ein Abfall der Packungsdichte von 0,989 auf 0,926 bei 70 GPa. Die lineare Zunahme der Wertigkeit kann beim Fehlen vollständiger Strukturbestimmungen jedoch nur vermutet werden, und die verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen

Tab. 1. Packungsdichten q und Fehler der mittleren Wertigkeiten W (Zahlenwerte für die jeweils letzten angegebenen Stellen in Klammern).

Form	p (GPa)	q	W
Cs I	< 2,4	1	1,00(1)
Cs II	< 4,25	1	1,00(1)
Cs III	\approx 4,25	0,973	1,15(3)
Cs IV	8	0,943	1,70(16)
Cs V	12	0,988	1,89(21)
	25,8	0,989	2,54(34)
Cs VI	74	1	4,4(6)
	184	1	7(1)

gemessenen und berechneten Volumendaten (Abb. 1 und 3) zeigt nur an, dass sie im Bereich des Möglichen liegt. Bemerkenswert ist, dass Cs VI nach Druckentlastung noch bei 46 GPa beobachtet wurde [14], also weit unterhalb des Umwandlungsdrucks von \approx 70 GPa. Die Berechnung der Wertigkeit wird bei hohen Drücken sehr ungenau (Tab. 1). Die Ursache, der hohe Fehler von V_1 in (8) bzw. (10), wirkt sich als systematischer Fehler aus, der alle berechneten Werte in gleichem Sinne verschiebt. Daher sind die Absolutwerte von W unsicher, während ihre relative Lage zu einander nicht betroffen ist.

Der Übergang Cs V \rightarrow Cs VI (Abb. 3 und 4) erfolgt bei einer Wertigkeit von etwa 4, und die geringere Steigung der Geraden in Abb. 4 zeigt, dass ab dieser Wertigkeit höhere Drücke erforderlich sind, um weitere Elektronen aus den Atomrümpfen in das Elektronengas abfließen zu lassen. $W = 4$ entspricht einer $5s^2p^3$ -Konfiguration der Atomrümpfe, d. h. der energetisch günstigen Halbbesetzung der 5p-Unterschale.

Das Verhalten des Caesiums unter Druck einschließlich der Phasenumwandlungen wird auf einen $s \rightarrow d$ -Übergang der Valenzelektronen zurückgeführt, bei dem Leitungselektronen aus dem 6s- in das 5d-Band übergehen [15, 19–25]. Änderungen der Wertigkeit werden in diesem Zusammenhang nicht diskutiert. Da die Wertigkeit eines Metalls lediglich die mittlere Anzahl der Leitungselektronen pro Atom angibt, aber deren Zustand nicht charakterisiert, lassen sich die hier beschriebenen Befunde mit den Berechnungen der elektronischen Struktur durch die Annahme vereinbaren, dass unter Druck neben 6s- auch 5p-Elektronen in das 5d-Band überführt werden.

[1] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, S. Reki, Phys. Rev. Lett. **87**, 255502 (2001).

[2] S. Hübner, M. Trömel, Z. Naturforsch. **55b**, 1137 (2000).

- [3] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry of Metals and Alloys*, New York (1972).
- [4] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542 (1947).
- [5] M. Trömel, S. Hübner, *Z. Kristallogr.* **217**, 591 (2002).
- [6] M. Trömel, S. Hübner, *Z. Naturforsch.* **56b**, 364 (2001).
- [7] H. T. Hall, L. Merrill, J. D. Barnett, *Science* **146**, 1297 (1964).
- [8] S. Hübner, *Dissertation*, Frankfurt am Main (2000).
- [9] U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland, K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2711 (1998).
- [10] H. Alig, M. Trömel, *Z. Kristallogr.* **201**, 213 (1992).
- [11] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1772 (1982).
- [12] S. Hübner, M. Trömel, *Z. Kristallogr.* **218**, 519 (2003).
- [13] K. Takemura, K. Syassen, *Phys. Rev. B* **32**, 2213 (1985).
- [14] K. Takemura, O. Shimomura, H. Fujihisa, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2014 (1991).
- [15] K. Takemura, N. E. Christensen, D. L. Novikov, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland, *Phys. Rev. B* **61**, 14399 (2000).
- [16] P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* **72**, 533 (1947).
- [17] K. A. Goettel, J. H. Eggert, I. F. Silvera, W. C. Moss, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 665 (1989).
- [18] R. Reichlin, K. E. Brister, A. K. McMahan, M. Ross, S. Martin, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 669 (1989).
- [19] R. Sternheimer, *Phys. Rev.* **78**, 235 (1950).
- [20] D. B. McWhan, G. Parisot, D. Bloch, *J. Phys. F* **4**, L 69 (1974).
- [21] S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **10**, 3237 (1974).
- [22] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [23] A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **17**, 1521 (1978).
- [24] D. Glötzel, A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **20**, 3210 (1979).
- [25] A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **29**, 5982 (1984).