



# Erklärung des niedrigen Schmelzpunkts von Quecksilber mit relativistischen Effekten\*\*

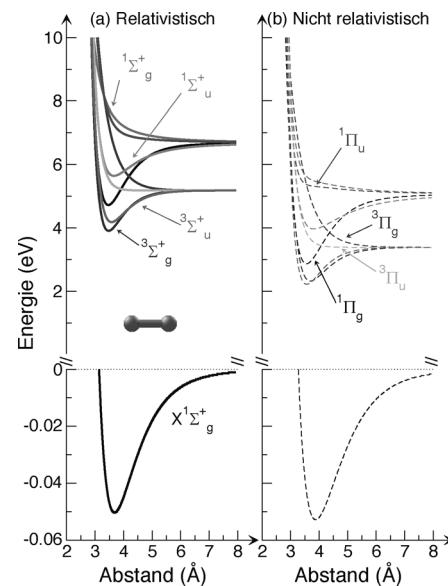
Florent Calvo,\* Elke Pahl, Michael Wormit und Peter Schwerdtfeger\*

Professor Friedrich Hensel zum 80. Geburtstag gewidmet

Quecksilber hat in jedem Aggregatzustand sehr ungewöhnliche physikalische und chemische Eigenschaften, die zu vielen bekannten Anomalien in der 12. Gruppe des Periodensystems führen. Zum Beispiel ist die Übergangstemperatur in den supraleitenden Zustand bei Quecksilber ( $T_c = 4.153\text{ K}$ ) ungewöhnlich hoch gegenüber den entsprechenden Übergangstemperaturen bei Zink (0.875 K) und Cadmium (0.56 K). Weiterhin kristallisiert Quecksilber in einer rhomboedrischen Struktur, während Zink und Cadmium als Kristall eine hexagonal-dichteste Kugelpackung annehmen. Auch der Schmelzpunkt von Quecksilber ( $T_m = 234.32\text{ K}$ ) ist viel niedriger als jene von Zink (692.68 K) und Cadmium (594.22 K).<sup>[1]</sup> Letzteres führt dazu, dass Quecksilber das einzige bei Raumtemperatur flüssige Metall ist. Gleichzeitig hat Quecksilber auch die höchste Dichte aller Flüssigkeiten unter Normalbedingungen. Als Ursache für all diese Anomalien werden seit langem starke relativistische Effekte vermutet,<sup>[2,3]</sup> was aber bisher noch nicht bewiesen werden konnte.

Zur Überprüfung der Hypothese sind numerische Simulationen des Schmelzvorgangs notwendig, die für alle Materialien eine anspruchsvolle Aufgabe sind. Besonders bei kristallinem Quecksilber haben die komplexen Vielkörperwechselwirkungen jahrelang die Durchführung solcher Simulationen verhindert. So ändert sich der Bindungscharakter von Quecksilber von van-der-Waals-ähnlichen Bindungen in kleinen Clustern zu metallischen Bindungen im Festkörper.<sup>[3]</sup> Weiterhin ist die exakte Simulation von Schmelzprozessen auf Basis quantentheoretischer Methoden erst seit kurzem möglich und wurde bisher nur für Edelgase verwendet.<sup>[4]</sup> Wir zeigen hier nun erstmals anhand von Monte-Carlo-Simulationen unter Verwendung eines quantenmechanischen Diatoms-in-Molecules(DIM)-Ansatzes zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Quecksilberatomen, dass die Schmelzkurven von kristallinem Quecksilber und Quecksilberclustern stark von der Relativistik beeinflusst werden. Unter anderem führen die relativistischen Effekte zur Absenkung des Schmelzpunkts von kristallinem Quecksilber um 105 K.

Abbildung 1 zeigt sowohl die nichtrelativistischen (NR-) als auch die relativistischen (R-)Potentialenergikurven des



**Abbildung 1.** Berechnete relativistische (links) und nichtrelativistische (rechts) Potentialenergikurven des elektronischen Grundzustands und der energetisch niedrigsten angeregten elektronischen Zustände von Quecksilber (die Aufspaltung der angeregten II-Zustände aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

[\*] Dr. F. Calvo

ILM, Université de Lyon and CNRS UMR 5306, 43 Bd du 11 Novembre 1918, F69622 Villeurbanne Cedex (Frankreich)

E-Mail: florent.calvo@univ-lyon1.fr

Dr. E. Pahl, Prof. Dr. P. Schwerdtfeger

Center of Theoretical Chemistry and Physics, The New Zealand Institute for Advanced Study, Massey University Auckland, Private Bag 102904, North Shore City, 0745 Auckland (Neuseeland)

E-Mail: p.a.schwerdtfeger@massey.ac.nz

Prof. Dr. P. Schwerdtfeger

Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 35032 Marburg (Deutschland)

Dr. M. Wormit

Interdisciplinary Center for Scientific Computing, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 368, 69120 Heidelberg (Deutschland)

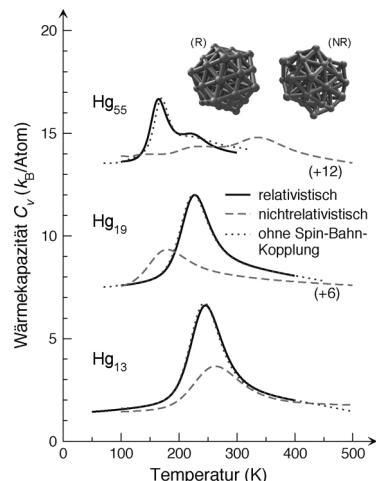
[\*\*] P.S. ist der Alexander von Humboldt-Stiftung (Bonn) dankbar für die finanzielle Unterstützung in Form eines Humboldt-Forschungspreises. Unsere Arbeit zum Schmelzpunkt von Quecksilber begann vor genau 20 Jahren auf Anregung von Prof. Friedrich Hensel (Marburg), der unsere Aufmerksamkeit auf die vielen ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von flüssigem und festem Quecksilber gelenkt hat. M.W. dankt für die Finanzierung durch die Alexander von Humboldt-Stiftung (Bonn) in Form eines Feodor-Lynen-Stipendiums. P.S. würdigt die anfängliche Finanzierung dieses Forschungsprojekts durch einen Marsden Grant (UOA911) der Royal Society of New Zealand.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302742> zu finden.

Quecksilber-Dimers. Die beiden Grundzustandskurven sind sehr ähnlich und unterscheiden sich nur in der Kontraktion der Bindung im relativistischen Fall um 0.20 Å, die durch die bekannte energetische Stabilisierung der äußeren 6s-Elektronen aufgrund relativistischer Effekte hervorgerufen wird. Daher könnte man argumentieren, dass die vergleichbaren Tiefen der Potentialtäler beider Kurven (49 meV im R-Fall und 53 meV im NR-Fall)<sup>[5]</sup> auch zu vergleichbaren Resultaten für den hypothetischen (nichtrelativistischen) und den experimentellen (relativistischen) Schmelzpunkt von kristallinem Quecksilber führen. Wie jedoch schon vor einiger Zeit gezeigt wurde, reicht es nicht aus, kristallines Quecksilber allein durch Zweikörperwechselwirkungen (z.B. durch ein Lennard-Jones-Potential) zwischen den Quecksilber-Atomen zu beschreiben.<sup>[6]</sup> Diese grundlegende Eigenschaft hängt mit der Änderung des Bindungscharakters in Quecksilberclustern zusammen, der bei größer werdenden Clustern (von einigen wenigen zu hunderten Atomen) von Van-der-Waals-Bindung über kovalente Bindung zu metallischer Bindung übergeht.<sup>[7]</sup> Entsprechend konvergiert die Entwicklung der Wechselwirkungsenergie von Quecksilber in flüssiger oder fester Phase als Summe der Zwei-, Drei- und Mehrteilchenwechselwirkungen nicht, wodurch die Simulation von Phasenübergängen im Falle von Quecksilber (und Metallen im Allgemeinen<sup>[8]</sup>) so schwierig wird.

Im hier verwendeten quantenmechanischen DIM-Ansatz überträgt sich die Komplexität in den Wechselwirkungen der Quecksilber-Atome auf den Einfluss der Kopplungselemente zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen in Abbildung 1. Im nichtrelativistischen Fall sind die angeregten elektronischen Zustände um ca. 2 eV niedriger als im relativistischen Fall, sodass sie stärker aneinander und an den Grundzustand koppeln und damit die Wechselwirkungsenergie erhöhen. Bei Berücksichtigung der relativistischen Effekte vergrößert sich der Energieabstand wegen der starken Kontraktion der 6s-Orbitale erheblich. Dies zeigt sich schon bei atomarem Quecksilber, wo der elektronische Übergang  $^1S_0(6s^2) \rightarrow ^3P_0(6s^16p^1_{1/2})$  bei 4.67 eV<sup>[9]</sup> zu finden ist, während nichtrelativistische Coupled-Cluster-Rechnungen ihn bei 3.40 eV<sup>[10]</sup> vorhersagen.

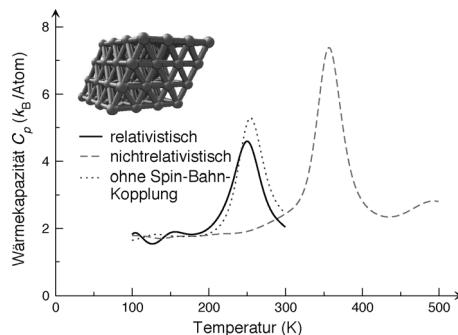
Die nicht vorhandene Konvergenz der Vielkörperentwicklung ist eindeutig an unseren Simulationen des Schmelzens von Clustern zu erkennen, wie in Abbildung 2 für die Cluster mit 13, 19 und 55 Atomen gezeigt. Die Zahlen der Atome in den Clustern entsprechen dabei den für Van-der-Waals-Cluster besonderen stabilen primären und sekundären magischen Zahlen.<sup>[11]</sup> Hier lässt sich keine klare Tendenz bezüglich der relativistischen Effekte erkennen. Während für  $Hg_{13}$  das nichtrelativistische Maximum der Wärmekapazität bei konstantem Volumen bei 265 K über dem relativistischen von 245 K zu finden ist, ist der nichtrelativistische Schmelzpunkt von  $Hg_{19}$  bei 181 K unterhalb des relativistischen (227 K). Für den größten Cluster  $Hg_{55}$  zeigt das  $C_V(T)$ -Diagramm im nichtrelativistischen Fall eine starke Verbreiterung des Schmelzpeaks, was auf Vorschmelzen hindeutet.<sup>[12]</sup> Der eigentliche Schmelzpunkt liegt mit ca. 340 K oberhalb des relativistischen Schmelzpunkts von 164 K. Für noch größere Cluster war computerzeitlich keine Simulation des Schmelzvorgangs mehr möglich. Gleichwohl wird anhand der Diffe-



**Abbildung 2.** Wärmekapazität von verschiedenen Hg-Clustern bei konstantem Volumen als Funktion der Temperatur im Bereich der jeweiligen Schmelztemperatur. Die Diagramme mit mehreren Peaks oder breiten Flanken deuten auf Vorschmelzen hin. Ebenso gezeigt sind die stabilsten Strukturen von  $Hg_{55}$ , die mit den relativistischen (R-) und nichtrelativistischen (NR-)DIM-Modellen berechnet wurden.

renzen der NR/R-Schmelztemperaturen von  $\Delta_R T_m = +20\text{ K}$  für  $Hg_{13}$ ,  $\Delta_R T_m = -46\text{ K}$  für  $Hg_{19}$  und  $\Delta_R T_m = +176\text{ K}$  für  $Hg_{55}$  klar, dass es hier keine monotonen Abhängigkeiten gibt. Die beobachteten Unterschiede lassen sich teilweise auf die verschiedenen globalen Energieminima bei relativistischer oder nichtrelativistischer Betrachtung zurückführen. So entspricht die Struktur des relativistischen  $Hg_{55}$ -Clusters einem zweialigen Mackay-Ikosaeder, während im nichtrelativistischen Fall das globale Minimum eine weniger symmetrische, polytetraedrische Struktur mit einer Anti-Mackay-Außenschicht ist. Bei einer solchen Struktur ist das Auftreten des Vorschmelzens viel wahrscheinlicher, wodurch sich auch die Flanke im  $C_V(T)$ -Diagramm dieses Clusters bei 220 K erklären lässt. Aber auch die stabilen Strukturen der 13- und 19-atomigen Cluster sind in geringerem Ausmaß durch relativistische Effekte beeinflusst und verlieren ihre hoch symmetrische (poly)ikosaedrische Form. Es wäre interessant, wenn man diese berechneten Strukturen mithilfe der Photoelektronen-Spektroskopie<sup>[13]</sup> experimentell verifizieren könnte.

Der Schmelzpunkt des Festkörpers bei konstantem Druck  $p=0$  und geeigneten periodischen Randbedingungen verringert sich erheblich von 355 K (82 °C) zu 250 K (-23 °C), sobald relativistische Effekte berücksichtigt werden (Abbildung 3). Während das relativistische Modell den experimentellen Schmelzpunkt bei 234.32 K (-38.83 °C) korrekt vorhersagt, würde die Vernachlässigung der relativistischen Effekte dazu führen, dass Quecksilber bei Raumtemperatur fest wäre und somit Ga ( $T_m = 302.92\text{ K}$ ) oder Cs ( $T_m = 301.59\text{ K}$ ) zu den elementaren Metallen mit dem niedrigsten Schmelzpunkt würden. Interessanterweise beeinflussen die relativistischen Effekte auch die Dichte des Aggregatzustands. Bei Raumtemperatur ergibt sich für das relativistische Modell eine Dichte von  $\rho \approx 14.09\text{ g cm}^{-3}$  der flüssigen Phase, die die experimentell gefundene Dichte von  $13.6\text{ g cm}^{-3}$  nur wenig übersteigt. Mit dem nichtrelativistischen Modell hingegen ist



**Abbildung 3.** Wärmekapazität von kristallinem Quecksilber bei konstantem Druck  $p=0$  als Funktion der Temperatur. Die rhomboedrische Struktur des Kristalls ist links oben ebenso eingeblendet.

Quecksilber bei Raumtemperatur ein Festkörper und hat daher eine erheblich höhere Dichte von ca.  $16.1 \text{ g cm}^{-3}$ .

Um mehr über die Gründe für die Verschiebung der Schmelzpunkte zu erfahren, sind zusätzliche Simulationen durchgeführt worden, um die verschiedenen relativistischen Effekte unabhängig betrachten zu können. Anhand des etwas tieferen Minimums der Potentialenergikurve des nichtrelativistischen Dimers lassen sich die großen Unterschiede der berechneten Schmelzkurven nicht erklären. Spezielle Simulationen des Festkörpers, die ausschließlich Zweikörperwechselwirkungen einbeziehen, zeigen nur eine sehr geringe Variation des Schmelzpunktes bei konstantem Druck  $p=0$ , wenn man vom relativistischen ( $T_m = 292 \text{ K}$ ) zum nichtrelativistischen Potential ( $T_m = 305 \text{ K}$ ) übergeht. Sobald Mehrkörpereffekte mithilfe des DIM-Ansatzes berücksichtigt werden, lassen sich die relativistischen Effekte in skalar-relativistische Beiträge, die in den Potentialenergikurven enthalten sind, und in intrinsische Effekte durch die relativistische Spin-Bahn-Kopplung aufteilen. Ohne Spin-Bahn-Kopplung, aber mit den relativistischen Potentialenergikurven des Hg-Dimers sind die Schmelzkurven sowohl der Cluster als auch des Festkörpers den voll relativistischen Ergebnissen sehr ähnlich (siehe Abbildungen 2 und 3). Daher kann die Spin-Bahn-Kopplung als Ursache für die erhaltenen Resultate ausgeschlossen werden. Die Änderung des Schmelzpunkts um  $-105 \text{ K}$  wird durch skalar-relativistische Effekte in den Vierteilchenwechselwirkungen verursacht. Die vorliegende Studie zeigt eindeutig, dass die die chemische Bindung beeinflussenden relativistischen Effekte, die innerhalb der 11. und 12. Gruppe des Periodensystems erheblich verstärkt sind,<sup>[14]</sup> den thermodynamischen Zustand von Quecksilber grundlegend beeinflussen.

## Methoden

Die Simulationen der Schmelzprozesse wurden auf Basis von quantenmechanischen Potentialflächen durchgeführt, die in den DIM-Ansatz<sup>[15]</sup> eingebaut wurden. Alle Bestandteile für das ursprünglich von Kitamura<sup>[16]</sup> vorgeschlagene relativistische Modell, bei dem die Energiekurve des Grundzustandes durch eine bessere ersetzt wurde, waren schon aus einer vorherigen Publikation verfügbar.<sup>[17]</sup> Die Spin-Bahn-Kopplung wurde mithilfe atomarer Beiträge in die Hamilton-Matrix integriert. Für das nicht relativistische Modell wurden Berechnungen des Grundzustandes und der angeregten Zustände<sup>[18]</sup> von

Hg<sub>2</sub> für verschiedene Werte des Hg-Hg-Abstandes durchgeführt, um so die Potentialkurven entlang des Quecksilber-Abstands zu erhalten. An die berechneten Kurven wurden analytische Funktionen angepasst, die anschließend mit dem DIM-Ansatz verwendet wurden. Die Parallel-Tempering-Monte-Carlo-Simulationen wurden an Quecksilberclustern und -kristallen bei konstanter Temperatur durchgeführt. Die Simulationen wurden mittels der Methode verschachtelter Markov-Ketten verbessert. Hierfür wurde die genäherte Energiefläche verwendet, die aus der Störungstheorie erster Ordnung des DIM-Modells hervorgeht.<sup>[17]</sup> Bei den Simulationen des Festkörpers wurde das isotherme-isobare Ensemble beim Druck  $p=0$  verwendet. Für weitere Details siehe Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 3. April 2013  
Online veröffentlicht am 18. Juni 2013

**Stichwörter:** Monte-Carlo-Simulation · Quecksilber · Relativistische Effekte · Schmelzen

- [1] A. M. James, M. P. Lord, *MacMillan's chemical and physical data*, Macmillan, Basingstoke, UK, **1992**.
- [2] a) K. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271–276; b) P. Pykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276–281; c) P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594; d) J. A. Moriarty, *Phys. Lett. A* **1988**, *131*, 41–46; e) L. J. Norrby, *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 110–113; f) P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, J. S. McFeaters, M. Dolg, M. S. Liao, W. H. E. Schwarz, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 233–246; g) S. Deng, A. Simon, J. Köhler, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 664–666; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 640–643.
- [3] E. Pahl, P. Schwerdtfeger in *Handbook of Nano-Physics*, Vol. 2 (Hrsg.: K. Sattler), Taylor & Francis, London, **2010**, Kap. 3, S. 1–13.
- [4] E. Pahl, F. Calvo, L. Kočí, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8329–8333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8207–8210.
- [5] E. Pahl, D. Figgen, A. Borschovsky, K. A. Peterson, P. Schwerdtfeger, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 651–656.
- [6] B. Paulus, K. Rosciszewski, H. Stoll, N. Gaston, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 165106.
- [7] B. von Issendorff, O. Cheshnovsky, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 549–580.
- [8] a) A. Hermann, R. P. Krawczyk, M. Lein, P. Schwerdtfeger, I. P. Hamilton, J. J. P. Stewart, *Phys. Rev. A* **2007**, *76*, 013202; b) H. Kitamura, *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *98*, 052010.
- [9] „Atomic Energy Levels“: C. E. Moore, *Natl. Bur. Stand. Circ. (U. S.)* **1958**, *3*, 467; reprinted as *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U. S. Natl. Bur. Stand.)* **1971**, *35*.
- [10] Die verwendeten nicht relativistischen, korrelationskonsistenten Basissätze (erweitert um f- bis i-Funktionen) und Pseudopotentiale stammen aus: P. Schwerdtfeger, R. Wesendrup, G. E. Moyano, A. J. Sadlej, J. Greif, F. Hensel, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7401–7412; Corrigendum: P. Schwerdtfeger, R. Wesendrup, G. E. Moyano, A. J. Sadlej, J. Greif, F. Hensel, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6881.
- [11] a) J. A. Northby, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6166–6177; b) G. E. Moyano, R. Wesendrup, T. Söhnle, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 103401; c) H. Kitamura, *Eur. Phys. J. D* **2007**, *43*, 33–36.
- [12] F. Calvo, F. Spiegelmann, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2888–2908.
- [13] a) B. Kaiser, K. Rademann, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3204–3207; b) R. Busani, M. Folkers, O. Cheshnovsky, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 3836–3839.
- [14] J. Autschbach, S. Siekierski, M. Seth, P. Schwerdtfeger, W. H. E. Schwarz, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 804–813.

- [15] a) G. V. Pfeiffer, N. T. Huff, E. M. Greenawalt, F. O. Ellison, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 821–822; b) E. Steiner, P. R. Certain, P. J. Kuntz, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 47–55.  
[16] H. Kitamura, *Chem. Phys.* **2006**, *325*, 207–219.  
[17] F. Calvo, E. Pahl, P. Schwerdtfeger, F. Spiegelman, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 639–648.  
[18] J. H. Starcke, M. Wormit, A. Dreuw, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 144311.
-