

Ein 3D-Netzwerk des vierbindigen Germaniums als Bindeglied zwischen offenen und dichten Elementstrukturen**

Ulrich Schwarz,* Aron Wosylus, Bodo Böhme, Michael Baitinger, Michael Hanfland und Yuri Grin

Festkörper mit dreidimensionalen Netzwerken, die wie intermetallische Clathrate oder substituierte Skutterudite überwiegend aus p-Elementen aufgebaut sind, werden gegenwärtig intensiv untersucht. Angestrebt wird die Präparation von Materialien, die neuartige Kombinationen physikalischer Charakteristika aufweisen.^[1,2]

Eine große Zahl offener Gerüststrukturen wird von elementarem Germanium gebildet. Bei Normaldruck sorgen kovalente Wechselwirkungen für ausreichend hohe Energiebarrieren, um Phasenumwandlungen zu hemmen, sodass die Phasenbildung kinetisch kontrolliert wird, z.B. in allo-Germanium Ge(*oP128*), Ge(*hP8*)^[3] und Ge(*cF136*). Dieses $\square_{24}\text{Ge}_{136}$ -Wirtgitter mit Clathrat-II-Struktur^[4] ist bei Temperaturen bis 693 K stabil (Abbildung 1). Zwei weitere Germaniummodifikationen, Ge(*tI12*) und Ge(*cI16*), können bei Druckentlastung erhalten werden.^[5,6] In diesen allotropen Formen ähneln die Abstände der vierbindigen Atome zu ihren nächsten Nachbarn denjenigen in Ge(*cF8*).

Bei zunehmendem Druck wandelt sich Ge(*cF8*) bei etwa 10.6 GPa in β -Sn-artiges Ge(*tI4*) mit einer (4+2)-Koordination um (Abbildung 1).^[7] Oberhalb von 75 GPa wird die *Imma*-Phase Ge(*oI4*)^[8] mit (4+2+2)-Koordination gebildet. Ab etwa 80 GPa ist das hexagonal-primitive Ge(*hP1*)^[9] mit der Koordinationszahl 8 stabil. Bei weiterer Kompression kristallisiert Ge(*oC16*) in einer Struktur, in der zwei Arten von Germaniumatomen mit 10 bzw. 11 Nachbarn vorliegen.^[10] Dieses Strukturmuster wandelt sich bei höherem Druck in die hcp-Anordnung von Ge(*hP2*) mit der Koordinationszahl 12 um.^[10]

Bisher wurden keine druckinduzierten Änderungen der Modifikation Ge(*cF136*) untersucht. Das Material für unsere Studie, $\square_{24}\text{Ge}_{136}$, wurde durch milde Oxidation von Na₁₂Ge₁₇ mit HCl erhalten.^[11] In-situ-Röntgenpulverbeugungsmessungen ergaben eine kontinuierliche Kompression des Clathraten-

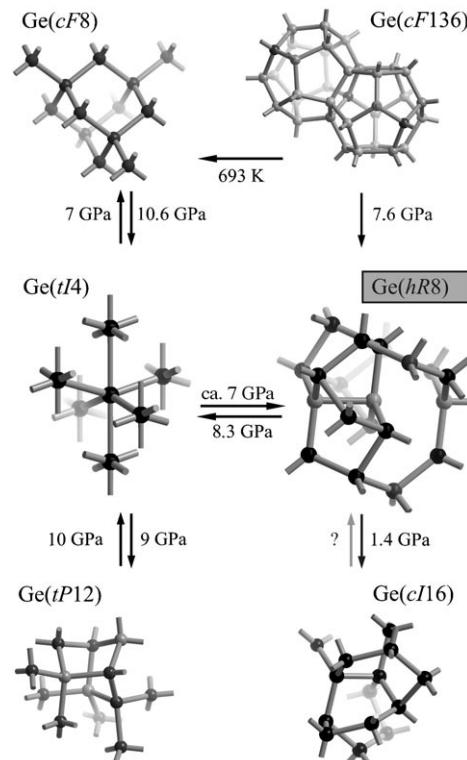


Abbildung 1. Germaniumnetzwerke in Kristallstrukturen des Elements: Die meisten Modifikationen, die bei moderatem Druck gebildet werden, stehen in Beziehung zu Ge(*tI4*) oder dem neuen Allotrop Ge(*hR8*) und nicht zu Ge(*cF8*) mit Diamantstruktur. Der systematische Name der neuen Phase ist grau unterlegt.

bei Drucksteigerung von Normaldruck auf 12.7(5) GPa (Abbildung 2). Zusätzliche Beugungslinien zeigen in diesen Experimenten die Entstehung einer neuen, zweiten Phase oberhalb von 7.6(5) GPa an, bevor bei 8.3(5) GPa die Bildung einer dritten Phase mit Ge(*tI4*)-Struktur einsetzt. Oberhalb von 12.7(5) GPa ist die Umwandlung in die Ge(*tI4*)-Struktur abgeschlossen. Bei Drucksenkung ergibt ein Gemisch aus dem Ge(*tI4*)-Typ und der neuen Phase (gebildet bei 9.8 GPa nach einigen Tagen) unterhalb von etwa 6 GPa im Wesentlichen ein Beugungsdiagramm der neuen Modifikation (Abbildung 2). Druckentlastung auf 1.4 GPa verursacht eine weitere Umwandlung zu hauptsächlich Ge(*cI16*). In diesen Experimenten kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Modifikationen geringe Wasserstoff-, Sauerstoff- oder Natriumverunreinigungen aufweisen, die aus dem Ausgangsmaterial stammen. Um die neue Phase eindeutig als Germaniumallotrop zu bestätigen, wurde daher eine zweite Ver-

[*] Dr. U. Schwarz, A. Wosylus, B. Böhme, Dr. M. Baitinger, Prof. Y. Grin
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-4646-4002
E-Mail: schwarz@cpfs.mpg.de

Dr. M. Hanfland
European Synchrotron Radiation Facility
6 rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble Cedex (France)

[**] Wir danken Dr. Horst Borrman, Dr. Yurii Prots, Dr. Raul Cardoso-Gil und Steffen Hückmann für hausinterne Röntgenbeugungsexperimente, Dr. Gudrun Auffermann, Ulrike Schmidt und Anja Völzke für chemische Analysen sowie Katrin Meier und Miriam Schmitt für Unterstützung bei den Synchrotronmessungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200800914> zu finden.

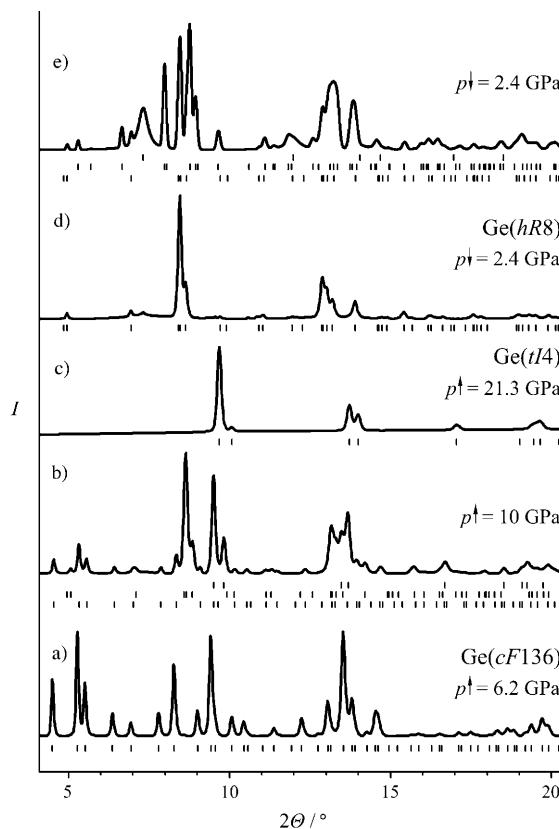


Abbildung 2. Röntgenpulverbeugungsdiagramme bei erhöhtem Druck: Bei Druckerhöhung (\uparrow) bleibt das Ausgangsmaterial Ge(cF136) bis 12.7(5) GPa erhalten (a); eine Phase, die isotyp zu Ge(hR8) ist, koexistiert mit dem Clathrat und einer Anordnung mit β -Sn-Struktur zwischen 8.3(5) und 12.7(5) GPa (b). Eine Modifikation, die isotyp zu Ge(tI4) ist, ist oberhalb von 12.7(5) GPa stabil (c). Bei Drucksenkung (\downarrow) wird die neue Phase bis hinunter zu etwa 2 GPa beobachtet (d). Wird Ge(tP12) als Ausgangsverbindung gewählt, so koexistiert das neue Allotrop mit Ge(cF8) und Ge(tP12) bei Druckentlastung (e). Reflexlagen sind durch Striche markiert.

suchsserie mit reinem Ge(tP12) als Ausgangsmaterial ausgeführt. Nach Bildung von Ge(tI4) bewirkt eine stufenweise Drucksenkung ausgehend von 15.4 GPa die Bildung der neuen Elementmodifikation Ge(hR8) neben Ge(cF8) und Ge(tP12) unterhalb von 7 GPa (Abbildung 2). Die Volumanteile der Phasen können aus den Beugungsintensitäten zu 1:2:2 bei 2.4 GPa abgeschätzt werden.

Trotz der ausgeprägten Unterschiede der Atomvolumina (Abbildung 3) sind die Kompressionsmoduln des Clathraten Ge(cF136) [$B_0 = 76(6)$ GPa, $B'_0 = 6(2)$] und der neuen Modifikation Ge(hR8) [$B_0 = 73(3)$ GPa, $B'_0 = 4$] dem Wert von 75 GPa^[12] sehr ähnlich, der für Ge(cF8) bestimmt wurde.

Die Kristallstruktur von Ge(hR8) besteht aus einem Netzwerk mit zwei Arten von Germaniumatomen. Oft ist eine derartige Besetzung nichtäquivalenter Positionen mit einer Differenzierung der Koordination verknüpft, z.B. in Metallen wie Mn(cI58),^[13] Ti(hP3),^[14] Ge(oC16)^[10] und isotypen Phasen^[15,16] oder in Hochdruckmodifikationen mit komplexerer Kristallstruktur.^[17,18] In Ge(hR8) haben beide Arten von Germaniumatomen vier Nachbarn: Ge1(Ge1)₁-(Ge2)₃ und Ge2(Ge1)₁(Ge2)₃. Zusätzlich hat eines der Ger-

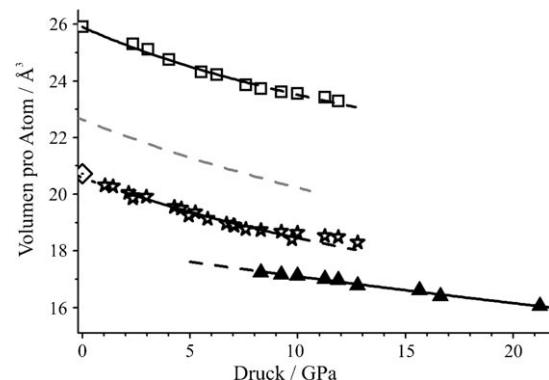


Abbildung 3. Volumina pro Germaniumatom in Abhängigkeit vom Druck: Ge(cI16) (Rauten^[5]), Ge(cF136) (Quadrat), Ge(tI4) mit β -Sn-Struktur (schwarze Dreiecke), Ge(hR8) (Sterne), Ge(cF8) mit Diamantstruktur (gestrichelte graue Linie^[10]). Phasenumwandlungen sind an sprungartigen Volumenänderungen zu erkennen.

maniatome einen fünften Kontakt mit $d(\text{Ge1-Ge1}) = 3.24 \text{ \AA}$ bei 2.4 GPa. Diese Aufweitung der Koordinationsphäre bei gleichzeitig signifikant reduzierter Dichte von Ge(hR8) spiegelt sich darin wider, dass die Abstände zu den nächsten Nachbarn größer sind als in Ge(cF8). Die räumliche Anordnung im neuen Allotrop kann von derjenigen des kubischen Ge(cI16)^[6] durch Symmetriereduktion ($t4$, translationsgleicher Übergang der Ordnung 4^[19]) hergeleitet werden und ist isotyp zur Hochdruckphase Si(hR8).^[20]

Während sich die Abstände Ge1-Ge2 und Ge2-Ge2 unter Druck nur geringfügig verändern, wird eine ausgeprägte Abnahme der Ge1-Ge1-Abstände beobachtet (Abbildung 4). Die stark anisotrope Kompressibilität deutet die Möglichkeit an, eine alternative Beschreibung des Strukturmotivs zu geben. Die Atome Ge2 sind zu Spiralen um die 3_1 -Schraubenachse kondensiert; diese Teilstruktur entspricht Motiven in elementarem α -Te oder α -Se, Te(hP3) und Se(hP3). Diese eindimensionalen Baueinheiten sind über Ge2-Ge2-Kontakte zu einem 3D-Wirtsgitter mit Kanälen entlang der *c*-Achse verknüpft. Die Atome Ge1 bilden Ketten mit alternierenden kurzen und langen Abständen innerhalb der Kanäle (Abbildung 5). Eine ähnliche Struktur wird in den tetragonalen

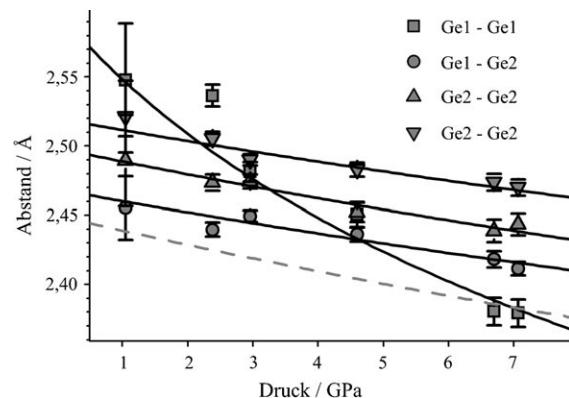


Abbildung 4. Druckabhängigkeit der Atomabstände in Ge(hR8): Die berechneten Werte von Ge(cF8) mit Diamantstruktur sind als graue, gestrichelte Linie eingezeichnet. Geschätzte Standardabweichungen sind als senkrechte Balken dargestellt.

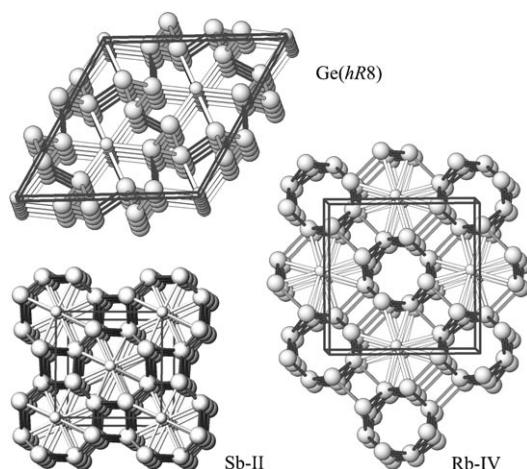


Abbildung 5. Anordnung der Atome in den Kristallstrukturen von Ge(hR8) (Ge1: kleinere Kugeln, Ge2: größere Kugeln), Sb-II und Rb-IV (K-III,^[17] Gastatome: kleinere Kugeln, Wirtatome: größere Kugeln). Kristallographische Elementarzellen werden durch graue Linien symbolisiert. Alle Darstellungen sind Projektionen entlang der jeweiligen *c*-Achsen.

Hochdruckmodifikationen von K-III (Rb-IV) und Sb-II (Abbildung 5) beobachtet, die inkommensurabile Identitätsperioden der Teilstrukturen in Kettenrichtung aufweisen.^[17]

Die spezielle Aufteilung der Kristallstruktur von Ge(hR8) impliziert unterschiedliche Gast-Gast-, Wirt-Gast- und Wirt-Wirt-Wechselwirkungen; daher wurde die chemische Bindung mithilfe des Elektronenlokalisierbarkeitsindikators (ELI^[21]) untersucht.

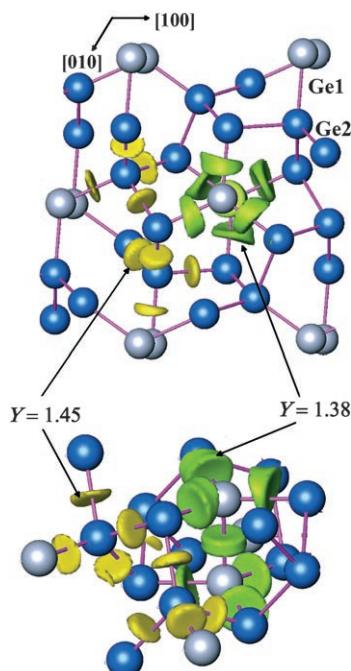


Abbildung 6. Isoflächen des Elektronenlokalisierbarkeitsindikators *Y* von Ge(hR8): Projektionen entlang [001] (oben) und [010] (unten). Maxima des ELI zeigen eindeutig den vierbindigen Charakter beider Arten von Germaniumatomen.

Trotz der unterschiedlichen Atomabstände im Germaniumgerüst weist jeder kurze Ge-Ge-Kontakt in der Kristallstruktur einen ELI-Attraktor auf (Abbildung 6). Dieses Ergebnis bestätigt eindeutig die Ausrichtung der Bindungen. Die Anordnung von vier Maxima in der unmittelbaren Umgebung der Ge2-Atome ähnelt sehr stark der topologischen Situation von Ge(cF8). Obwohl die ELI-Konfiguration um Ge1 davon verschieden ist, wird kein zusätzliches Maximum auf dem längeren Kontakt Ge1-Ge1 beobachtet. Das bedeutet für das Ge1-Atom, dass (3+1+1)-kontakte zu nächsten Nachbarn vorhanden sind, aber nur vier kovalente Bindungen gebildet werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die neue Germaniummodifikation strukturelle Ähnlichkeiten zu einigen kürzlich beschriebenen inkommensurablen Wirt-Gast-Strukturen von metallischen Elementen aufweist, die bei hohen Drücken gebildet werden. Dennoch haben beide Arten von Germaniumatomen die gleiche Bindungstopologie, die äquivalente Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Teilstrukturen von Ge(hR8) signalisiert. Die kovalenten Bindungen, die das Netzwerk aus Wirtatomen mit den in den Kanälen eingelagerten Gastatomen verknüpfen, stabilisieren eine kommensurable Organisation der Anordnung.

Experimentelles

Das synthetisierte Germanium mit Clathrat als Hauptphase enthält geringe Mengen Natrium (0.34 Gew.-%), Sauerstoff (1.1 Gew.-%) und Wasserstoff (0.27 Gew.-%). Zur detaillierten Diskussion von Verunreinigungen siehe Lit. ^[4,22]. Die Modifikation Ge(*tP12*) wurde aus 99.999% Germanium mit Halbleiterqualität in einer Vielstempelpressapparatur bei 10(1) GPa und 1000(100) K hergestellt. Für die In-situ-Hochdruckexperimente wurden zu Pulver zerkleinerte Proben in Stahldichtungen gefüllt und mit einer Methanol-Ethanol-Mischung im Verhältnis 4:1 als Druckmedium versehen. Die Diamantstempel-Druckzangen zur Druckerzeugung wiesen Diamantspitzen mit einem typischen Durchmesser von 0.4 mm auf. Zur Druckmessung wurde die Methode der Rubinlumineszenz eingesetzt.^[23]

Röntgenbeugungsmessungen an kristallinen Pulvern wurden bei hohen Drücken an der Undulator Beamline ID 09A der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) durchgeführt. Ein gebogener Si(111)-Monochromator ermöglicht die Auswahl von Strahlung mit $\lambda = 0.413 \text{ \AA}$ aus dem weißen (rosafarbenen) Strahl. Während der Belichtungen wurden die Proben um $\pm 3^\circ$ geschwenkt, um eine zufällige Orientierung der Pulverpartikel anzunähern. Die Erfassung der Beugungsintensitäten wurde mit Bildplatten (imaging plates) vorgenommen. Zur Kalibrierung von Detektorabstand und Wellenlänge wurde Siliciumpulver Si(cF8) verwendet. Die zweidimensionalen Beugungsintensitäten wurden mit dem Programm Fit2d integriert.^[24] Die Kristallstruktur wurde unter Verwendung von Atompositionen der isotypen Siliciummodifikation Si(hR8) verfeinert. In den Verfeinerungen nach der Methode kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programm Fullprof^[25] wurden die Auslenkungsfaktoren in isotroper Beschreibung auf den Wert $B_{\text{iso}} = 1 \text{ \AA}^2$ festgesetzt. Für Phasen mit schwachen Intensitätsbeiträgen wurde die Anpassung auf die Gitterparameter beschränkt. Zusätzliche Beugungsexperimente wurden in einer Debye-Scherrer-Anordnung mit Mo_{Kα}-Strahlung ausgeführt. Das Normaldruckvolumen von Ge(cF136) wurde mit einem fokussierenden Aufbau in Transmissionsanordnung (Huber Image Plate Guinier Camera G670) mit Cu_{Kα1}-Strahlung und LaB₆ als internem Standard bestimmt. Beugungsreflexe bis $2\theta = 100^\circ$ wurden mit dem Programm WinCSD ausgewertet.^[26] Zustandsgleichungen wurden mit dem Programm CRYSTAL14^[27] berechnet.

chungen wurden durch Anpassungen von Murnaghan-Gleichungen an experimentelle Daten nach der Methode kleinster Fehlerquadrate erhalten.^[27]

Berechnungen der Elektronenstruktur und der chemischen Bindung erfolgten mit dem Programm paket TB-LMTO-ASA.^[28] Austausch und Korrelation in diesen LDA-Rechnungen wurden in Form eines Barth-Hedin-Potentials berücksichtigt.^[29] Zur Berechnung der Partialwellen wurden radiale, skalar-relativistische Dirac-Gleichungen gelöst. Die Rechnungen nutzen die Näherung von Atomkugeln (atomic sphere approximation, ASA) und beinhalten Korrekturen zur Berücksichtigung der Zwischenräume und der Partialwellen höherer Ordnung. Leerkugeln wurden hinzugefügt und folgende Radien der Atom- und Leerkugeln verwendet: $r(\text{Ge}1) = 1.398 \text{ \AA}$, $r(\text{Ge}2) = 1.398 \text{ \AA}$, $r(\text{E}1) = 1.065 \text{ \AA}$, $r(\text{E}2) = 1.024 \text{ \AA}$. In den selbstkonsistenten Rechnungen wurde ein Basissatz mit Ge(4s,4p)-Orbitalen und heruntergefalteten Ge(4d)-Funktionen verwendet. Der Elektronenklassifizierbarkeitsindikator (ELI, Y) wurde gemäß Lit. [30] mit einem ELI-Modul ausgewertet, das im TB-LMTO-ASA-Paket integriert ist. Die Topologie des ELI wurde mit dem Programm Basin analysiert.^[31]

Eingegangen am 25. Februar 2008,
veränderte Fassung am 8. Mai 2008
Online veröffentlicht am 31. Juli 2008

Stichwörter: Allotropie · Chemische Bindung · Germanium · Wirt-Gast-Systeme

-
- [1] „New materials and performance limits for thermoelectric cooling“: G. A. Slack in *Handbook of Thermoelectrics* (Hrsg.: D. M. Rowe), CRC, Boca Raton, **1995**, S. 407.
 - [2] S. Paschen, W. Carrillo-Cabrera, A. Bentien, V. H. Tran, M. Baenitz, Yu. Grin, F. Steglich, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 214404.
 - [3] A. Grüttner, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 912.
 - [4] A. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Yu. Grin, *Nature* **2006**, 443, 320.
 - [5] F. P. Bundy, J. S. Kasper, *Science* **1963**, 139, 340; C. H. Bates, F. Dachille, R. Roy, *Science* **1965**, 147, 860; J. S. Kasper, S. M. Richards, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 752; A. Wosylus, Yu. Prots, W. Schnelle, M. Hanfland, U. Schwarz, *Z. Naturforsch. B* **2008**, 63, 608.
 - [6] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, D. R. Allen, J. S. Loveday, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 9883.
 - [7] C. S. Menoni, J. Z. Hu, I. L. Spain, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 362.
 - [8] R. J. Nelmes, H. Liu, S. A. Belmonte, J. S. Loveday, M. I. McMahon, D. R. Allan, D. Häusermann, M. Hanfland, *Phys. Rev. B* **1996**, 53, R2907.
 - [9] Y. K. Vohra, K. E. Brister, S. Desgreniers, A. L. Ruoff, K. J. Chang, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 1944.
 - [10] K. Takemura, U. Schwarz, K. Syassen, M. Hanfland, N. E. Christensen, D. L. Novikov, I. Loa, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, R10603.
 - [11] Die Synthese wurde analog zu der angegebenen Referenz mit MgCl₂ und n-Dodecyltrimethylammoniumchlorid als HCl-Quelle bei 550 K für 12 Tage durchgeführt; B. Böhme, A. Guloy, Z. Tang, W. Schnelle, U. Burkhardt, M. Baitinger, Yu. Grin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5348.
 - [12] M. W. Guinan, D. J. Steinberg, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, 35, 1501; K. A. Gschneidner, *Solid State Phys.* **1964**, 16, 275.
 - [13] F. M. Walters, C. Wells, *Trans. Am. Soc. Met.* **1935**, 23, 727; U. Zwicker, E. Jahn, K. Schuber, *Z. Metallkd.* **1949**, 40, 433; S. Setz, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **1968**, 99, 730; J. A. Obersteuffer, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 1499; R. Benz, J. F. Elliott, J. Chipman, *Metall. Trans.* **1973**, 4, 1449; A. Cely, L. E. Tergenius, T. Lundström, *J. Less-Common Met.* **1978**, 61, 193.
 - [14] J. C. Jamieson, *Science* **1963**, 140, 72.
 - [15] U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland, K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2711.
 - [16] M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen, K. Takemura, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 1197; U. Schwarz, K. Syassen, A. Grzechnik, M. Hanfland, *Solid State Commun.* **1999**, 112, 319.
 - [17] U. Schwarz, L. Akselrud, H. Rosner, A. Ormeci, Yu. Grin, M. Hanfland, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 214101; M. I. McMahon, R. J. Nelmes, U. Schwarz, K. Syassen, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 140102.
 - [18] Neuere Übersichten: U. Schwarz, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 376; M. I. McMahon, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 742; Originalveröffentlichungen: U. Schwarz, A. Grzechnik, K. Syassen, I. Loa, M. Hanfland, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4085; M. I. McMahon, S. Rekhi, R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 055501; M. I. McMahon, T. Bovornratanaarak, D. R. Allen, S. A. Belmonte, R. J. Nelmes, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 3135; R. J. Nelmes, D. R. Allan, M. I. McMahon, S. A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4081; M. I. McMahon, O. Degtyareva, R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4896; H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Gotoh, H. Yamawaki, M. Sakashita, S. Takeya, K. Honda, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 132103; M. I. McMahon, L. F. Lundsgaard, C. Hejni, S. Falconi, R. J. Nelmes, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 134102.
 - [19] H. Bärnighausen, *Math. Chem.* **1980**, 9, 139.
 - [20] R. O. Piltz, J. R. Maclean, S. J. Clark, G. J. Ackland, P. D. Hatton, J. Crain, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 4072; P. D. Hatton, J. Crain, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 4072.
 - [21] M. Kohout, K. Pernal, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, 112, 453.
 - [22] Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Siliciumclathrats Cs₈Si₁₃₆ zeigt, dass Wasserstoff an der Oberfläche adsorbiert und nicht in das Material eingebaut ist: I. Veremchuk, F. Haarmann, T. Goebel, R. Ramlau, S. Hoffman, W. Schnelle, M. Baitinger, Yu. Grin, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [23] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **1975**, 46, 2774; H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **1978**, 49, 3276.
 - [24] A. Hammersley, Computer program Fit2d, ESRF, Grenoble, **1996**; A. P. Hammersley, S. O. Svenson, M. Hanfland, A. N. Fitch, D. Häusermann, *High Pressure Res.* **1996**, 14, 235–248.
 - [25] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **1993**, 192, 55.
 - [26] L. G. Akselrud, P. Y. Zavalij, Yu. Grin, V. K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wölfel, *Mater. Sci. Forum* **1993**, 133–136, 335.
 - [27] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1944**, 30, 244.
 - [28] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 3060; O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *The TB-LMTO-ASA Program, Version 4.7*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1999**.
 - [29] U. Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629.
 - [30] M. Kohout, *Int. J. Quantum. Chem.* **2004**, 97, 651.
 - [31] M. Kohout, *BASIN. Version 2.3*, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, **2001**.