

Genaue Schmelztemperaturen für Neon und Argon aus Ab-initio-Monte-Carlo-Simulationen**

Elke Pahl, Florent Calvo, Love Koči und Peter Schwerdtfeger*

Obwohl das Schmelzen von Festkörpern bereits seit Jahrhunderten experimentell untersucht wird, sind die zugrundeliegenden Mechanismen nach wie vor nicht zufriedenstellend geklärt, und die Untersuchung des Schmelzverhaltens bleibt ein faszinierendes Unterfangen.^[1] Die Vorhersage von Schmelzpunkten ist nicht trivial: Standard-Computerverfahren beruhen auf der Auswertung der freien Energien der festen und flüssigen Phasen, die unabhängig voneinander durch thermodynamische^[2] oder durch Gibbs-Duhem-Integration^[3] erhalten werden, was die Schwierigkeit einer exakten Kalibrierung mit sich bringt. Koexistenzmethoden müssen dagegen die Phasengrenze explizit beschreiben^[4] und zeigen oft Stabilitätsprobleme.^[5] Ein alternativer Zugang, den wir in dieser Arbeit wählen, beruht darauf, Informationen über das Schmelzen aus dem Studium endlicher Atomhaufen (Cluster) zu gewinnen, indem man die Clusterergebnisse auf unendlich ausgedehnte Systeme extrapoliert. Hier werden zum ersten Mal theoretisch berechnete Schmelztemperaturen gezeigt, die experimentelle Genauigkeit erreichen und durch Monte-Carlo(MC)-Simulationen an Ne_N - und Ar_N -Clustern mit „magischen Atomzahlen“ N ($N=13, 55, 147, 309, 561, 923$) sowie durch periodische Festkörperrechnungen erhalten wurden. Die hohe Genauigkeit wurde durch die Verwendung von sehr präzisen Wechselwirkungspotentialen erreicht, die an Ab-initio-Daten angepasst wurden und dieselbe computertechnische Effizienz wie die weitverbreiteten empirischen Lennard-Jones(LJ)-Potentiale aufweisen. Auf die Verwendung von experimentellen Daten konnte bei der Berechnung vollständig verzichtet werden.

Argon und Neon kristallisieren beide in der kubisch dichtesten Atompackung (fcc); die stabilsten Konfigurationen der Cluster mit $N < 1000$ Atomen sind dagegen vollständige Mackay-Ikosaeder. Die Zahl der Clusteratome ent-

spricht für die ersten sechs Schalen den „magischen Zahlen“ $N=1+2\sum_{k=1}^n(5k^2+1)=13, 55, 147, 309, 561$ und 923 .^[6] Diese

Clustergrößen findet man in Massenspektren von „Free-Jet“-Expansionen der Edelgascluster.^[7,8] Ihre außergewöhnliche Stabilität gründet darauf, dass die ersten 1–6 Schalen um das Zentralatom herum komplett gefüllt sind (siehe den Einschub in Abbildung 1).^[6]

Unter früheren Arbeiten auf dem Gebiet der Schmelzkurvenbestimmung von Edelgasclustern sind Monte-Carlo-Simulationen von Labastie und Whetten^[9] ($N=13, 55, 147$) zu nennen. Sie fanden wohldefinierte Maxima in der Wärmekapazität, die mit steigender Clustergröße an Intensität und Schärfe zunehmen. Die vermutete einfache Konvergenz zum Festkörper-Limes wurde allerdings von Noya und Doye^[10] infrage gestellt, die für den Cluster mit 309 Atomen ein zusätzliches Vorschmelzsignal fanden. Wie wir hier zeigen

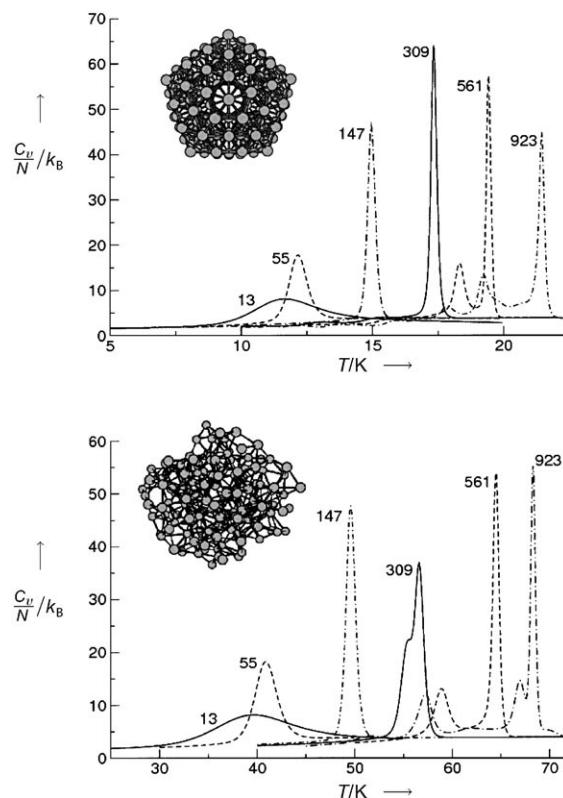


Abbildung 1. Atomare Wärmekapazitäten für Ne_N (oben) und Ar_N -Cluster (unten) mit den „magischen Atomzahlen“ $N=13, 55, 147, 309, 561$ und 923 . Die Einschübe zeigen typische Konfigurationen des Clusters mit 147 Atomen in der festen (oben) und flüssigen Phase (unten).

[*] Dr. E. Pahl, Prof. P. Schwerdtfeger

Center for Theoretical Chemistry and Physics and 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

Dr. F. Calvo
LASIM, Université Claude Bernard Lyon 1
Villeurbanne (Frankreich)

Dr. L. Koči
Condensed Matter Theory Group, Physics Department
Uppsala University (Schweden)

[**] Wir danken K. Szalewicz für die Routinen des SAPT-Dreikörperpotentials und A. Hermann für technische Unterstützung. Diese Arbeit wurde von der Royal Society of New Zealand (Marsden grant 07-MAU-016), vom Swedish Research Council (VR) und vom Durmont-d'Urville-PHC-Programm (15883VC) der französischen und der neuseeländischen Regierung unterstützt.

werden, bleibt das Maximum des Schmelzpunktes selbst aber wohldefiniert, obwohl komplizierte Vorschmelzphänomene für alle größeren Cluster gefunden werden. Soweit uns bekannt ist, stellt der Cluster mit 309 Atomen den größten bisher untersuchten Cluster dar. Wir werden demonstrieren, dass Cluster mit zwei weiteren Schalen notwendig sind, um den Schmelzpunkt des Festkörpers aus den Clusterdaten zu ermitteln.

Beide erwähnten Veröffentlichungen, wie überhaupt die meisten Literaturbeiträge auf dem Gebiet der Edelgas-Thermodynamik, nutzen das Lennard-Jones-Potential, um die Wechselwirkungen zwischen Atompaaren zu beschreiben. Das LJ-Potential ist computertechnisch sehr effizient, fußt aber auf empirischen Daten (in der Originalarbeit von Lennard-Jones wurden die r^{-6} - und r^{-12} -Terme rein empirisch eingeführt, um analytische Ausdrücke für experimentelle Festkörperergebnisse von Kohäsionsenergien zu erhalten). Es ist daher erstaunlich, dass das LJ-Potential zu einer guten Übereinstimmung mit experimentellen Messungen der Dampfdruck-Koexistenzkurve führt,^[11] insbesondere wenn man diese Ergebnisse mit sehr viel genaueren Rechnungen vergleicht, die auf dem Aziz-Potential^[12,13] mit Dreikörperkorrekturen^[14] beruhen. Dies ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Parametrisierung des LJ-Potentials mithilfe von Hochtemperatoreigenschaften erfolgt ist, könnte aber ebenso auf Unzulänglichkeiten in den zuletzt genannten Rechnungen zurückzuführen sein.^[11] Der Einsatz des LJ-Potentials wird noch deutlich fragwürdiger für Clusterberechnungen, in denen quantitative Genauigkeit angestrebt wird. Glücklicherweise konvergiert die Vielkörperentwicklung für Edelgase schnell in den wichtigen Bereichen der Teilchenwechselwirkungen bei Normaldruck und -temperatur.^[15,16] In der Tat ist die Cauchy-Identität $C_{12} = C_{44}$ für die Elastizitätskonstanten von Neon und Argon gut erfüllt. Für eine Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Edelgasatomen reichen daher im Allgemeinen Zweikörperwechselwirkungen aus, allenfalls ist die Einbeziehung von Dreikörpertermen notwendig.

Hier untersuchen wir das thermische Verhalten von Edelgasclustern mit „magischen Atomzahlen“ mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen, die im kanonischen Ensemble unter Verwendung der „Parallel-Tempering“-Methode^[17,18] durchgeführt werden. Abbildung 1 zeigt die Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur $C_v(T)$ für die Cluster Ne_N und Ar_N mit $N = 13\text{--}923$. Die Kurven ergeben Schmelztemperaturen im Bereich von 10–22 K für Ne und von 35–70 K für Ar, deutlich unter den experimentell ermittelten Festkörper-Schmelztemperaturen der beiden Elemente (24.56 bzw. 83.85 K). Das Maximum in der Wärmekapazität, das dem Schmelzen zugeordnet werden kann, wird mit steigender Clustergröße immer schärfer. Dieser Trend wird nur durch das Einsetzen von Vorschmelzphänomenen unterbrochen, die man deutlich am Auftreten zusätzlicher Maxima bei tieferen Temperaturen erkennen kann. Durch dieses Vorschmelzen konvergieren die gesamten $C_v(T)$ -Kurven langsam in den Simulationen. Glücklicherweise wird aber die Konvergenz der Schmelztemperatur selbst hiervon nicht wesentlich beeinflusst, wie bereits Noya und Doye in ihrer Untersuchung des LJ309-Clusters^[10] sowie Mandelsham und

Mitarbeiter im Fall von LJ75^[19] festgestellt hatten. In unserer Studie haben wir sichergestellt, dass die Position der Hauptmaxima in der Wärmekapazität bereits nach 10 Millionen MC-Zyklen so gut konvergiert ist, dass wir T_m mit einer Genauigkeit von ± 0.5 K erhalten.

Da der Anteil der Oberflächenatome mit wachsender Clustergröße abnimmt, erwartet man, dass die Schmelztemperatur linear mit dem Verhältnis aus Oberfläche und Volumen ansteigt, d.h. mit $N^{-1/3}$, dem Kehrwert des Clusterradius.^[20] Dies wurde bereits früh in Experimenten von Buffat und Borel an abgelagerten Goldclustern gezeigt^[21] und beruht auf der Tatsache, dass das Schmelzen an der Oberfläche einsetzt. Für die hier betrachteten ikosaedrischen Cluster fällt der Anteil von Oberflächenatomen vom kleinsten bis zum größten Cluster von 92 auf 39 %. In Abbildung 2 sind die aus den Simulationen abgeleiteten Schmelztemperaturen gegen $N^{-1/3}$ aufgetragen.

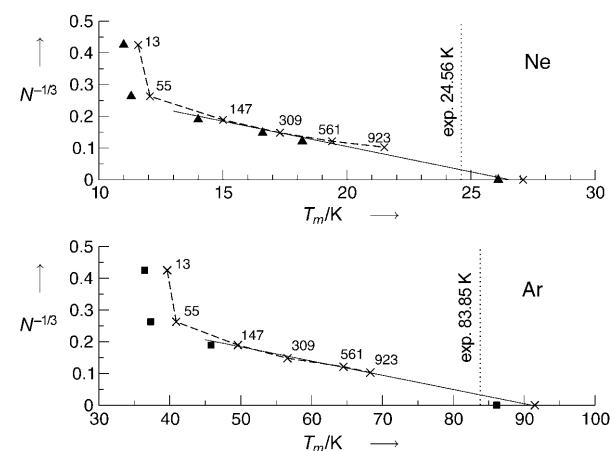


Abbildung 2. Abhängigkeit der Schmelztemperatur T_m von der Clustergröße für Neon (oben) und Argon (unten) unter Verwendung des klassischen ELJ-Zweikörperpotentials (Kreuze). Die Abbildung enthält ebenfalls Ergebnisse der Festkörpersimulationen von Zellen mit 256 Neon- und 108 Argonatomen. Für Neon sind quantenkorrigierte Ergebnisse als Dreiecke gezeigt, während die Ergebnisse mit Dreikörperkorrekturen von Argon durch Quadrate wiedergegeben werden. Die experimentellen Schmelzpunkte^[22] sind durch senkrechte gepunktete Linien dargestellt.

Wie nach den beschriebenen Skalierungsargumenten erwartet, finden wir sowohl für die Neon- als auch für die Argoncluster mit $N \geq 147$ ein fast lineares Verhalten des Produkts $T_m(N^{-1/3})$. Die Werte der kleinsten Cluster, insbesondere für $N = 13$, weichen stark von der linearen Angleichung ab. Dies ist auf Effekte höherer Ordnung zurückzuführen, d.h. auf den Einfluss von Kanten ($N^{-2/3}$ Korrektur) und Ecken (N^{-1} Korrektur), die in diesen Fällen eine wichtige Rolle spielen. Eine lineare Angleichung der Daten aus Abbildung 2 für die größeren Cluster und die Extrapolation zum Festkörper-Limes $N^{-1/3} \rightarrow 0$ führt zu Schmelztemperaturen von $T_m = 26.9$ K für Ne und $T_m = 90.6$ K für Ar. Diese Werte liegen bereits nahe an den experimentellen Daten von 24.56 K für Ne und 83.85 K für Ar.^[22]

Wir haben auch das Schmelzen von Argon- und Neonkristallen direkt unter Verwendung von fcc-Zellen mit ku-

bisch periodischen Randbedingungen simuliert. Da die untersuchten Cluster in der Gasphase vorliegen, wurde eine Variation des Zellvolumens unter konstantem Druck zugelassen, um einen angemessenen Vergleich zu ermöglichen. Typische $C_v(T)$ -Kurven sind in Abbildung 3 für Zellen mit 32

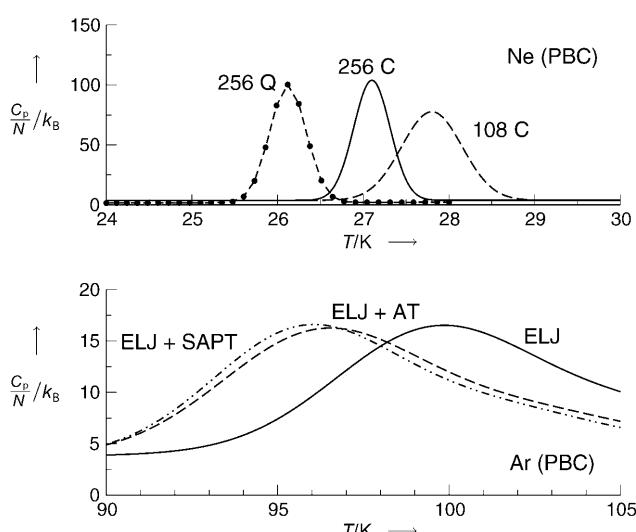


Abbildung 3. Wärmekapazitäten aus Festkörpersimulationen mit periodischen Randbedingungen und fcc-Gitter als Anfangskonfigurationen bei konstantem Druck ($p=0$). Im oberen Teil der Abbildung sind Ergebnisse für Neon mit $N=108$ bzw. 256, ohne (C) und mit (Q) Quantenkorrekturen gezeigt. Im unteren Teil finden sich die Resultate für eine Argonzelle mit 32 Atomen mit reiner Zweikörperwechselwirkung unter Verwendung des ELJ-Potentials (ELJ), unter zusätzlicher Berücksichtigung von Axilrod-Teller-Korrekturen (ELJ + AT, ---) bzw. von SAPT-Dreikörperwechselwirkungen (---•---).

(Ar), 108 und 256 (Ne) Atomen gezeigt. Im Unterschied zu den Clustern führt hier die endliche Größe dazu, dass die Konvergenz gegen den Schmelzpunkt von höheren Temperaturen her erfolgt. Obwohl die untersuchbaren Zellgrößen noch keine Extrapolation zum makroskopischen Grenzwert von T_m hin zuließen, sind die Resultate der Zelle mit 256 Atomen konsistent mit den Ergebnissen der Clusterextrapolation: für Neon finden wir 27.1 K, für Argon 90.4 K unter Verwendung des erweiterten Lennard-Jones-Potentials (ELJ) [siehe Gl. (2)]. Die kleineren Zellen mit 108 Atomen überschätzen den Schmelzpunkt um weitere 0.7 und 1.1 K für die beiden Edelgase.

Die Konvergenz der aus den Clusterdaten gewonnenen Schmelzpunkte ist überraschend gut, wenn man bedenkt, dass die Cluster nicht die kubische Symmetrie des Kristalls aufweisen. Wir erklären uns die gute Übereinstimmung mit der Tatsache, dass beide Systeme dieselbe lokale Koordinationszahl von 12 aufweisen, obwohl die ikosaedrischen Cluster natürlich der langreichweiten Ordnung entbehren.

Trotz der hohen Genauigkeit der verwendeten Zweikörperpotentialkurven überschätzt das ELJ-Potential die Schmelzpunkte von Neon und Argon sowohl für die Clusterextrapolationen als auch für die periodischen Festkörperrechnungen. Ungenauigkeiten der klassischen Paarpotentiale

sind für Edelgase wohlbekannt und wurden unter anderem schon in den bahnbrechenden Arbeiten von Barker und Klein^[23] diskutiert. Andere wichtige, bisher vernachlässigte Effekte betreffen Vielkörperwechselwirkungen für schwerere Atome, während für leichtere Atome durch Schwingungslokalisierung hervorgerufene Quanteneffekte zu berücksichtigen sind.

Die wichtigsten Dreikörperkorrekturen $V^{(3)}$ werden durch die Tripeldipol-Axilrod-Teller(AT)-Wechselwirkungen^[24] beschrieben, deren Berücksichtigung im allgemeinen für Rechnungen mit niedrigen Drücken ausreichend ist. Genaue Formeln für Dreikörperwechselwirkungen wurden von Lotrich und Szalewicz mithilfe von symmetrieadaptierter Störungstheorie (SAPT)^[25] hergeleitet. Wir haben die Simulationen der Zelle mit 32 Atomen unter Verwendung des AT- sowie des SAPT-Potentials wiederholt. Für diese Rechnungen wurden die Dreikörperwechselwirkungen jeweils bis zu einem Atomabstand von 5.8 Å berücksichtigt. Die Kurven der Wärmekapazität im unteren Teil der Abbildung 3 zeigen deutliche Veränderungen, sobald Dreikörperwechselwirkungen einbezogen werden: der Schmelzpunkt sinkt um 3.8–4 K. Die beiden mit den AT- und SAPT-Potentialen berechneten Kurven zeigen keine nennenswerten Unterschiede, was darauf hinweist, dass AT-Wechselwirkungen für das vorliegende Problem hinreichend sind. Eine Begründung hierfür liegt in einer partiellen Kompensation von Beiträgen höherer Ordnung in der Mehrkörperentwicklung.^[26]

Für die kleinsten Argoncluster mit bis zu 147 Atomen und für die Zelle mit 108 Atomen haben wir zusätzliche Simulationen unter Einbeziehung des AT-Potentials durchgeführt (siehe Abbildung 2). Bedingt durch zu großen Rechenaufwand konnten wir keine hinreichende Konvergenz für die Zelle mit 256 Atomen erreichen. Für die Cluster Ar₁₃, Ar₅₅ und Ar₁₄₇ fanden wir Schmelzpunktserniedrigungen von 3.2, 3.6 und 3.8 K; die lineare Extrapolation dieser Werte ergab eine Abweichung von $\Delta T_m = -4.3$ K für den makroskopischen Grenzfall, d.h. eine Schmelztemperatur von $T_m = 86.3$ K. Auch für die Festkörpersimulation fanden wir eine Verschiebung des Schmelzpunktes um ungefähr 4.1 K und damit eine Schmelztemperatur von $T_m = 87.4$ K, die ebenfalls deutlich näher am experimentellen Wert liegt.

Dreikörperwechselwirkungen sollten für das weniger polarisierbare Neon deutlich geringere Bedeutung haben. Dies wurde durch Rechnungen an Ne₁₃ und Ne₅₅ unter Berücksichtigung von AT-Beiträgen bestätigt, die nur zu einer sehr geringfügigen Veränderung des Schmelzpunktes um $|\Delta T_m| < 0.05$ K führen. Dasselbe Verhalten ist auch für die größeren Cluster zu erwarten. Dagegen sind beim leichteren Neon Einflüsse durch Schwingungslokalisierung nicht zu vernachlässigen. Der De-Boer-Parameter $\Lambda = \hbar/r_{eq}\sqrt{me}$ mit dem Gleichgewichtsabstand r_{eq} und der Potentialtiefe ε des Zweikörperpotentials erlaubt eine gute Abschätzung der Bedeutung von Quanteneffekten. Für Neon ergibt sich ein Wert von $\Lambda_{Ne} = 0.078$, was quasiklassisches Verhalten nahelegt, wohingegen Argon bedenkenlos rein klassisch behandelt werden kann ($\Lambda_{Ar} = 0.025$).

Neben dem exakteren Monte-Carlo-Ansatz unter Verwendung von Pfadintegralen^[27,28] und dem Näherungsschema der variationellen Methode beruhend auf Gauß'schen Wel-

lenpaketen von Mandelshtam und Frantsuzov^[29] bietet sich für die Behandlung von großen Systemen bei moderaten Temperaturen der Einsatz von einfachen quantenkorrigierten Potentialen an. In der vorliegenden Arbeit haben wir das quasiklassische Feynman-Hibbs-Potential $\tilde{V}_{\text{ELJ}}(r) = V_{\text{ELJ}}(r) + \hbar^2 \Delta V_{\text{ELJ}}(r) / 24 m k_B T$ verwendet, wobei ΔV_{ELJ} den Laplace-Operator des ELJ-Potentials darstellt. Unter Verwendung dieses Potentials wurde bereits für kleinere Cluster eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit Ergebnissen aus ausgfeilteren Monte-Carlo-Quantenrechnungen erzielt.^[30] Es ist zu beachten, dass dieses effektive Potential temperaturabhängig ist. Daher ist es nicht möglich, kontinuierliche kalorische Kurven mithilfe der Histogramm-Methode^[9] zu erhalten.

Die Bedeutung von Quanteneffekten wird aus dem oberen Teil der Abbildung 3 ersichtlich, in der die klassischen Wärmekapazitäten für Festkörperzellen mit 256 Atomen mit den Ergebnissen aus quantenkorrigierten Rechnungen verglichen werden. Die korrigierten Wärmekapazitäten zeigen eine Absenkung des Schmelzpunktes um ungefähr 1 K. Auch für die Neoncluster findet man eine vergleichbare Korrektur des Schmelzpunktes um 0.7–1 K (die Ergebnisse sind in Abbildung 2 enthalten). Dieser Temperaturunterschied stimmt mit Schätzungen aus anderen Arbeiten an kleinen Clustern mit weniger als 39 Atomen überein, die unter Verwendung des LJ-Potentials erhalten wurden.^[28,31,32] Da die thermische De-Broglie-Wellenlänge nicht zu stark von der Clustergröße abhängen sollte, können wir den Einflüssen der Schwingungsdelokalisierung ohne Bedenken eine generelle Verschiebung des Schmelzpunktes um $\Delta T_m = -1$ K zuordnen. Hiermit erhalten wir aus der Clusterextrapolation einen Schmelzpunkt von $T_m = 25.9$ K. Für Argon sind die zu erwartenden Quanteneffekte deutlich kleiner als der Fehler aus der Extrapolation.

Zusammenfassend möchten wir festhalten, dass wir Schmelzpunkte von Neon und Argon ohne jegliche experimentelle Vorgaben unter Verwendung von Ab-initio-Potentialen sowohl durch Extrapolation von Clusterdaten als auch durch direkte Festkörpersimulationen mit periodischen Randbedingungen berechnet haben. Beide Methoden führen zu übereinstimmenden Ergebnissen. Die Einbeziehung von Quanteneffekten bei Neon und von Dreikörperbeiträgen bei Argon führte zu berechneten Schmelztemperaturen von 25.9–26.0 K für Ne und 86.3–87.0 K für Ar, die sehr gut mit den experimentellen Werten von 24.56 K bzw. 83.85 K übereinstimmen.^[22] Den verbleibenden Unterschied führen wir zurück auf Ungenauigkeiten im zugrundeliegenden Potential, auf noch zu geringe Größen der betrachteten Systeme (sowohl für die Cluster- als auch für die Festkörperrechnungen) und auf die Extrapolationsprozedur an sich, deren Ungenauigkeit wir auf ± 1 K schätzen.

Methoden

Im Rahmen der von uns eingesetzten Monte-Carlo-Methode^[17,18] werden gleichzeitig 32 Trajektorien propagiert, die den Temperaturbereich des Schmelzens abdecken. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 10% wird nach jedem MC-Zyklus ein Austausch (hinsichtlich der Temperatur) benachbarter Trajektorien zugelassen. Als Ausgangs-

konfigurationen der Clustersimulationen haben wir jeweils die entsprechenden Grundzustandskonfigurationen der Cluster, d.h. die Mackay-Ikosaeder, verwendet. Verdampfung und Fragmentierung der Cluster wurden dadurch verhindert, dass die Cluster in einer harten Kugel mit dem Radius $R_N + r_e$ gehalten werden. R_N ist dabei der Radius des Grundzustands und r_e der Gleichgewichtsabstand des Dimers.

In ergänzenden Festkörpersimulationen unter Verwendung periodischer Randbedingungen und der „Minimum-Image“-Konvention wurden kubische Zellen mit 32, 108 und 256 Atomen betrachtet. Zu Beginn waren die Atome auf einem fcc-Gitter verteilt. Eine Variation des Zellvolumens unter konstantem Druck ($p = 0$) wurde zugelassen. Die Wechselwirkungen zwischen den Atomen wurden bei der halben Zellenlänge abgeschnitten, und langreichweitige Wechselwirkungen wurden auf übliche Weise einbezogen.^[2]

Unsere Ergebnisse haben wir sorgfältig auf Konvergenz hinsichtlich der Zahl an MC-Zyklen überprüft; falls notwendig wurde die Zahl der Zyklen erhöht. Alle Simulationen wurden mit 20% zusätzlichen Äquilibrierungszyklen ausgeführt. Die Schmelztemperaturen wurden aus der Wärmekapazitätskurve $C_v(T)$ gewonnen, die beim Phasenübergang ein Maximum aufweist. Die Breite des zugehörigen Schmelzpeaks wird durch Effekte der endlichen Systemgrößen bestimmt. Mithilfe von Histogrammtechniken^[9] wurden kontinuierliche Funktionen in Abhängigkeit von der Temperatur aus den Simulationsdaten erhalten.

Für Cluster mit N Atomen nutzten wir eine abgeschnittene Entwicklung des Mehrkörperwechselwirkungspotentials, die im Rahmen einer exakten Ab-initio-Theorie abgeleitet wurde [Gl. (1)].

$$V_{\text{int}}(N) = \sum_n V^{(n)}(N) = \sum_{i < j}^N V^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i < j < k}^N V^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) + \dots \quad (1)$$

Die von uns eingesetzten Zweikörperpotentiale $V^{(2)}(r_{ij})$ wurden durch eine Angleichung an hochgenaue Ab-initio-Daten auf CCSD(T)-Niveau (mit einem erweiterten aug-cc-pV5Z-Basisatz)^[33] gewonnen. Ein einfaches ELJ-Potential [Gl. (2)] wurde als Angleichungsfunktion in Abhängigkeit des Atomabstands r gewählt.^[15]

$$V_{\text{ELJ}}^{(2)}(r) = \sum_{k=3}^8 c_k r^{-2k} \quad (2)$$

Hierbei sind c_k die Angleichungsparameter. Details können Lit. [15] entnommen werden. Das ELJ-Potential erreicht sowohl im kurz- als auch im langreichweitigen Bereich die Genauigkeit des Aziz-Potentials,^[12,13] erhält aber zugleich die computertechnische Effizienz des einfachen LJ-Potentials.^[34] Hierdurch wurden die MC-Simulationen der relativ großen Cluster ermöglicht.

Eingegangen am 10. Juni 2008
Online veröffentlicht am 26. September 2008

Stichwörter: Edelgase · Monte-Carlo-Simulationen · Quanteneffekte · Schmelzprozesse

- [1] C. Caleman, D. van der Spoel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1417.
- [2] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, 2. Aufl., Academic Press, San Diego, **2002**.
- [3] D. A. Kofke, *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 1331.
- [4] A. Ladd, L. Woodcock, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *51*, 155.
- [5] J. R. Errington, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3130.
- [6] K. Russel, T. P. Martin, *Phys. Rep.* **1996**, *273*, 199.
- [7] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1121.
- [8] I. A. Harris, R. S. Kidwell, J. A. Northby, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2390.

- [9] P. Labastie, R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 1567.
- [10] E. G. Noya, J. P. K. Doye, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 104503.
- [11] M. A. van der Hoef, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8142.
- [12] R. A. Aziz, M. J. Slaman, *Chem. Phys.* **1989**, *130*, 187.
- [13] R. A. Aziz, M. J. Slaman, *Mol. Phys.* **1986**, *58*, 679.
- [14] J. H. Kim, T. Ree, F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 3133.
- [15] P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R. P. Krawczyk, R. Tonner, G. E. Moyano, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 064112.
- [16] A. Hermann, R. P. Krawczyk, M. Lein, P. Schwerdtfeger, I. P. Hamilton, J. J. P. Stewart, *Phys. Rev. A* **2006**, *73*, 064112.
- [17] R. H. Swendsen, J.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2607.
- [18] G. Geyer in *Computing Science and Statistics: Proceedings of the 23rd Symposium on the Interface* (Hrsg.: E. K. Keramidas), Interface Foundation, Fairfax Station, **199**, S. 156.
- [19] V. A. Mandelshtam, P. A. Frantsuzov, F. Calvo, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5326.
- [20] T. L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems*, Parts I and II, Dover, New York, **1994**.
- [21] P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 2287.
- [22] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85. Aufl., CRC, Boca Raton, FL, **2005**.
- [23] J. A. Barker, M. L. Klein, *Phys. Rev. B* **1973**, *7*, 4707.
- [24] B. M. Axilrod, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 299.
- [25] V. Lotrich, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9688.
- [26] R. Bukowski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9518.
- [27] C. Predescu, P. A. Frantsuzov, V. A. Mandelshtam, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 154305.
- [28] J. P. Neirotti, D. L. Freeman, D. L. Doll, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3990.
- [29] P. Frantsuzov, V. A. Mandelshtam, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9247.
- [30] F. Calvo, J. P. K. Doye, D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 7312.
- [31] C. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 956.
- [32] P. A. Frantsuzov, D. Meluzzi, V. A. Mandelshtam, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 113401.
- [33] S. M. Cybulski, R. R. Tocylowski, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10520.
- [34] G. E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewski, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 024101.