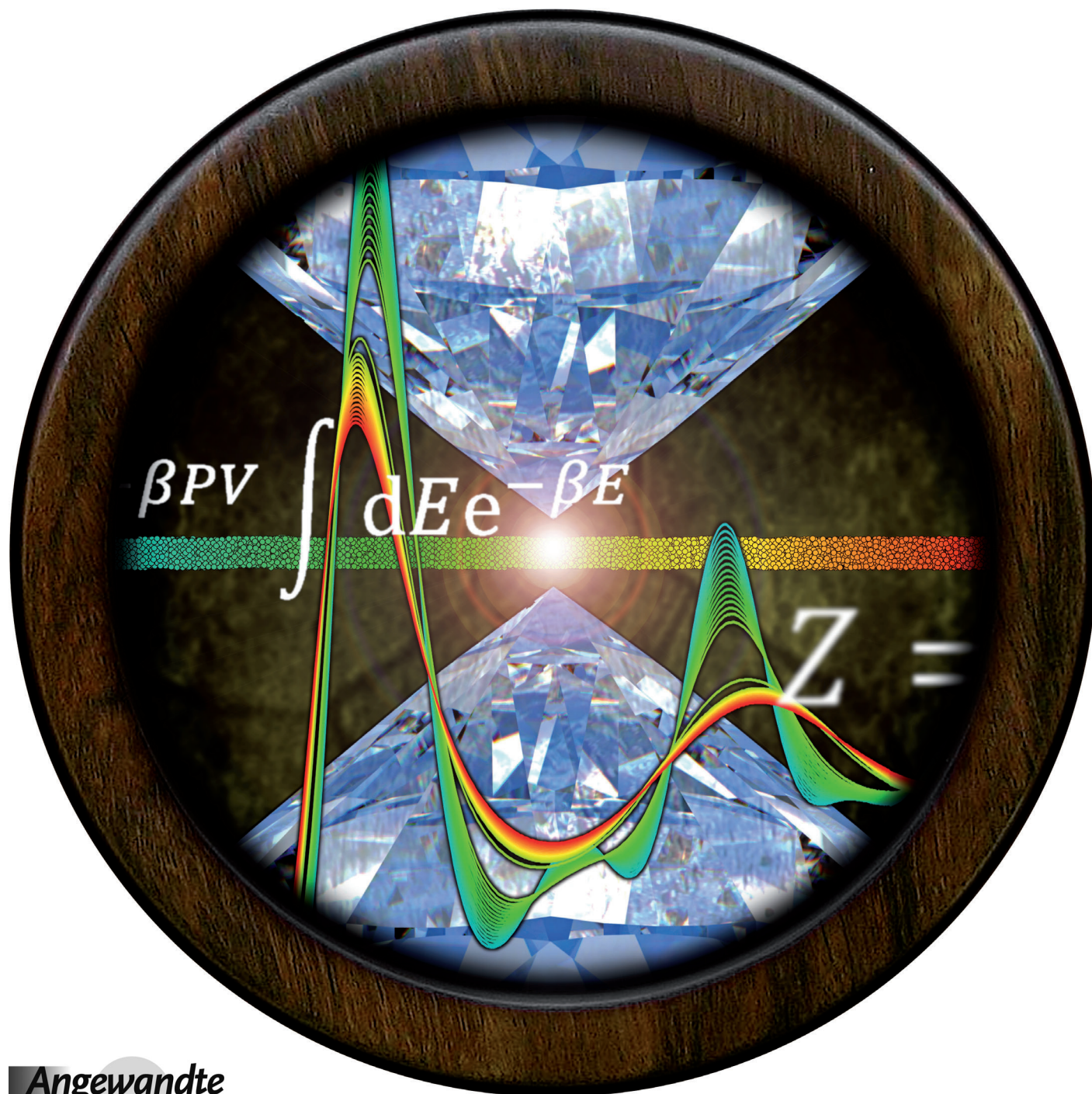


# Schmelzen unter Druck: Kann die Computerchemie einen Standard für Hochdruckexperimente setzen?\*

Jonas Wiebke,\* Elke Pahl\* und Peter Schwerdtfeger\*

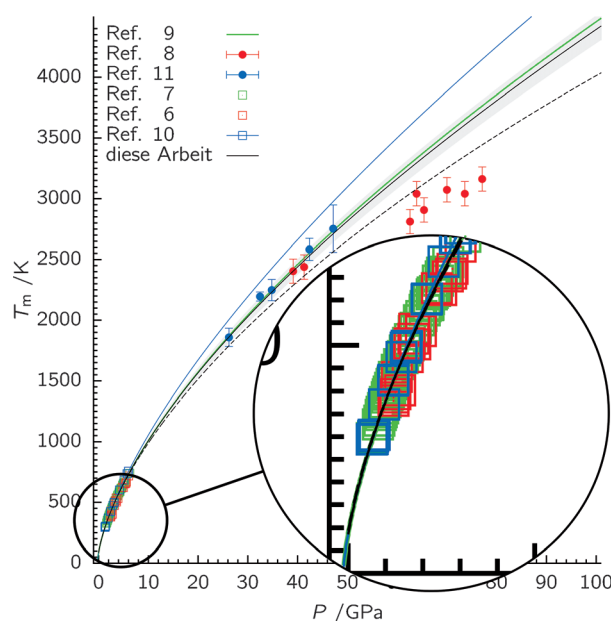
Professor Helmut Schwarz zum 70. Geburtstag gewidmet



Ein genaues Verständnis des Phasenverhaltens und der Eigenschaften von Materie unter Hochdruckbedingungen ist für eine Vielzahl von Fragestellungen<sup>[1]</sup> wichtig, wie sie in den Materialwissenschaften<sup>[2]</sup> bis hin zur Chemie und Physik des Innern von Planeten und Sternen auftreten.<sup>[3,4]</sup> So übersteigt etwa der Druck auf die Grenzfläche des Erdkerns 300 GPa (etwa das  $3 \times 10^6$ -fache des Atmosphärendrucks).<sup>[3]</sup> Die Eigenschaften der Kern-Mantel-Grenze – z.B. die Schmelztemperatur des Eisens, einer Größe von entscheidender Bedeutung für Struktur und Dynamik des Erdinneren – können unter solchen Bedingungen nur durch Extrapolation von Experimenten in Diamantstempelzellen (DACs, diamond-anvil cells) abgeschätzt werden.<sup>[3,5]</sup> Während die substanziellen Unstimmigkeiten in verschiedenen publizierten Schmelzkurven des Eisens oberhalb von 100 GPa als exemplarisch für die extreme Schwierigkeit der zugrundeliegenden Experimente angesehen werden können,<sup>[5]</sup> ist die Sachlage auch für einfachste Stoffe wie Argon nicht unähnlich: Bei Standarddruck und 83.3 K gefriert Argon in ein einfaches kubisch-flächenzentriertes Gitter; über einen Druckbereich von wenigen Gigapascal folgt die Schmelzkurve einem Simon-Verhalten.<sup>[6–11]</sup> Jenseits davon aber weichen Datensätze und Extrapolationen zunehmend voneinander ab.<sup>[12]</sup>

Moderne Methoden der Computerchemie ermöglichen Strategien, die sich nicht auf Extrapolationen stützen. Ausgehend von hinreichend genauen, über die relevanten Druckbereiche konsistenten intermolekularen Wechselwirkungsmodellen können Hochdruckphasen direkt simuliert werden. Wir berichten hier über die Schmelzkurve von Argon, die mithilfe von Ab-initio-Monte-Carlo-Simulationen der festen (kubisch-flächenzentrierten) und flüssigen Phasen erhalten wurde. Unter Verwendung genauester analytischer Mehrkörperpotenziale, die durch strenge relativistische Elektronenstrukturrechnungen erhalten wurden, beobachten wir bis zu Drücken von 100 GPa ein Schmelzverhalten nach der Theorie korrespondierender Zustände (d.h. ein Simon-Verhalten) in quantitativer Übereinstimmung mit der Meta-studie von Ferreira und Lobo.<sup>[9]</sup> In Abbildung 1 ist zu erkennen, dass unsere Simulationen den bisher für das Schmelzen von Argon experimentell realisierten Druckbereich abdecken und sogar noch überschreiten.

Auch wenn in modernen DACs routinemäßig Drücke von mehreren Gigapascal erreicht werden können, ist die Beobachtung von Schmelzübergängen unter Hochdruck extrem schwierig. Dies ist zum einen durch die Schwierigkeit einer eindeutigen Feststellung des Schmelzübergangs verursacht; zum anderen hängt es direkt mit den Eigenarten der Tem-



**Abbildung 1.** Schmelztemperatur  $T_m(P)$  von Argon als Funktion des Drucks  $P$  bis 100 GPa. Die hier berechnete Ab-initio-Schmelzkurve ist durchgehend schwarz gezeichnet, das graue Band kennzeichnet die geschätzte Unbestimmtheit von  $\pm 2.6\%$ . Die gestrichelt gezeichnete Linie stellt die Schmelzkurve dar, die in paarweiser additiver Näherung (d.h. unter Auslassung des Mehrkörperteils des Ab-initio-Modells) erhalten wurde.

peratur- (und der Druck-)Messungen zusammen. Veränderungen in der Struktur der Probe können zwar leicht durch Laser-Speckle-Methoden<sup>[3,8,11]</sup> verfolgt werden, nicht jedoch die Natur solcher Veränderungen. Röntgenbeugungsmuster<sup>[5a]</sup> zeigen nur periodische Strukturen im Probeninneren an. Vorschemelzphänomene, die etwa durch Scherkräfte in der DAC oder Verwendung von Druckmedien verstärkt werden können,<sup>[13a,b]</sup> verkomplizieren die Situation weiter. Zusätzlich wird eine Temperaturbestimmung im Allgemeinen durch Messung der spektralen Bestrahlungsstärke und Anpassung an Planck-Formen<sup>[3,11]</sup> und oft nur unter zusätzlichen Annahmen erreicht, die die Variabilität der Probenemissivität mit Wellenlänge, Temperatur, Druck und Oberflächenbeschaffenheit betreffen. Bei Verwendung optischer Drucksensoren können Ungenauigkeiten der Temperatur die Genauigkeit der Druckmessung wesentlich einschränken.<sup>[14]</sup> Schließlich bedeutet ein hoher Druck auch eine Herausforderung der chemische Intuition.<sup>[15]</sup> Unter den relevanten Bedingungen können Proben mit dem Diamantstempel Carbide bilden;<sup>[5b,13c]</sup> um 25 GPa reagiert Tantal sogar mit Argon.<sup>[13c]</sup> Vor diesem Hintergrund kann die Schwierigkeit des genauen Beobachtens von Hochdruck-Schmelzkurven kaum unterschätzt werden.

Demgegenüber müssen für die Simulation von Schmelzübergängen andere Probleme gelöst werden. Thermodynamische Integration setzt artifizielle Referenzzustände und stabile, reversibel miteinander verbindende Pfade voraus.<sup>[16]</sup> Moleküldynamische (MD) Methoden periodischer Systeme werden durch Hysterese-Effekte und, in Abwesenheit von Grenzflächen, Überhitzen auf Temperaturen  $T > T_m$  erschwert.<sup>[17]</sup> „Defektmethode“ vermeiden das Überhitzen

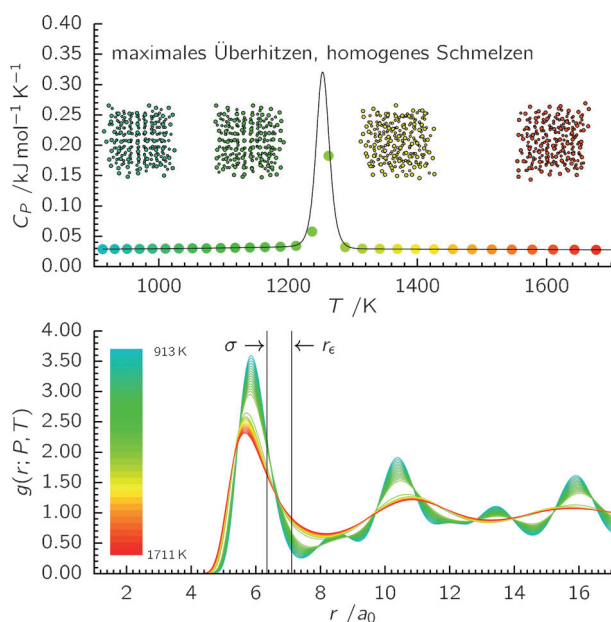
[\*] Dr. J. Wiebke, Dr. E. Pahl, Prof. Dr. P. Schwerdtfeger  
Centre for Theoretical Chemistry and Physics (CTCP), The New Zealand Institute for Advanced Study, IAS, and  
The Institute of Natural and Mathematical Sciences, INS, Massey University Albany  
Private Bag 102904, Auckland 0745 (Neuseeland)  
E-Mail: j.wiebke@massey.ac.nz  
e.pahl@massey.ac.nz  
p.a.schwerdtfeger@massey.ac.nz

[\*\*] J.W. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für Förderung und Unterstützung. Wir danken Dr. Florian Senn für hilfreiche Diskussionen.



durch Nukleation der Schmelze an Gitterfehlstellen,<sup>[18]</sup> jedoch ist die Generierung solcher Defekte im Allgemeinen unsystematisch. Eine explizite Modellierung der Phasengrenzfläche ist möglich,<sup>[18c]</sup> aber rechnerisch sehr aufwändig.

Wir wählen hier einen alternativen Ansatz und leiten die Schmelztemperatur  $T_m$  direkt aus den Eigenschaften des überhitzten Festkörpers ab. Dazu benutzen wir Parallel-Tempering-Monte-Carlo-Simulationen<sup>[19]</sup> einer  $\text{Ar}_{256}$ -Superezelle für ein Temperaturintervall, das  $T_m$  enthält und über die Temperatur des Fest-flüssig-Übergangs hinausgeht. Die periodische Fortsetzung der Superezelle bedingt, dass das System auf  $T > T_m$  überhitzt, bevor am Punkt des kritischen Überhitzens  $T^+$  die Festkörperstruktur schließlich zusammenbricht. Wir beobachten diesen Übergang als wohldefiniertes Maximum in der Wärmekapazität  $C_P$  wie es in Abbildung 2



**Abbildung 2.** Oben: Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität  $C_P$  von Argon bei 10 GPa. Ebenfalls gezeigt sind Momentaufnahmen von Konfigurationen der  $\text{Ar}_{256}$ -Superezelle unter- und oberhalb des kritischen Überhitzens bei  $T^+ = 1254$  K. Unten: Entsprechende Paarverteilungsfunktionen  $g(r; P, T)$  zwischen 913 und 1711 K. Um  $T^+$  bricht das kubisch-flächenzentrierte Gitter unter Ausbildung einer nahgeordneten flüssigen Phase zusammen. In der Abbildung sind auch der Van-der-Waals-Radius  $\sigma$  und der Minimumsabstand  $r_e$  des Paarpotenzials gekennzeichnet.

zu sehen ist. Die Interpretation dieses Maximums als latente Wärme des homogenen, d. h. defektfreien Schmelzens wird durch das Verhalten der Paarverteilungsfunktion  $g(r; P, T)$  gestützt, das ein Aufbrechen der Fernordnung anzeigt. Überhitzen und homogenes Schmelzen ist in Shock-Heating-Experimenten<sup>[17a,20]</sup> und MD-Simulationen beobachtet worden.<sup>[17a,c,18a]</sup> Insbesondere legen mikrokanonische Betrachtungen<sup>[17c]</sup> einen Zusammenhang zwischen den Temperaturen des Schmelzens und des Fest-flüssig-Übergangs nach Gleichung (1) nahe.

$$\lim_{P \rightarrow \infty} T^+ / T_m = 1 + \ln 2^{1/3} \quad (1)$$

Wir benutzen diesen Zusammenhang hier, um  $T_m \approx T^+ / 1.231$  direkt aus der Temperatur des kritischen Überhitzens  $T^+$  abzuleiten. Gleichung (1) gilt zwar nur näherungsweise,<sup>[17c]</sup> stellt sich aber über weite Druckbereiche als bemerkenswert genau heraus.

Aus Simulationen bei Drücken bis zu 100 GPa leiten wir für die Schmelzkurve von Argon die glatte Kechin-Form ab:

$$T_m(P) = (80.4 \text{ K})(P/0.201 \text{ GPa} + 1)^{1/1.552} \exp(-0.634 \text{ kPa}^{-1} P) \quad (2)$$

Wir schätzen die Unbestimmtheit in  $T_m$  auf  $\pm 2.6\%$ . Gleichung (1) ist eine Hochdrucknäherung und sollte bei Standarddruck das am wenigsten genaue Ergebnis liefern. Trotzdem erhalten wir für die Schmelztemperatur des Argons einen Wert von  $80.4 \pm 2.1$  K, nur geringfügig unterhalb der NIST-Empfehlung<sup>[22]</sup> von  $83.3 \pm 0.3$  K. Ähnliche Simulationen der Schmelzpunkte endlicher  $\text{Ar}_N$ -Cluster mit nachfolgender Extrapolation führen auf 86.3–87.0 K.<sup>[23]</sup> Mit wachsendem Druck stimmt die hier berichtete Schmelzkurve hervorragend mit den experimentellen Daten von Datchi et al. überein.<sup>[7]</sup> Der Trend der jüngsten DAC-Experimente<sup>[10]</sup> zu höheren Schmelztemperaturen ist erst bei höheren Drücken deutlich zu erkennen. Um und jenseits von 40 GPa stimmt unsere Ab-initio-Schmelzkurve mit Jephcoats und Besedins Datensatz<sup>[11]</sup> überein, ist aber mit den Beobachtungen von Boehler et al.<sup>[8]</sup> nicht vereinbar. Mit einem Kechin-Exponenten von nur  $0.634 \times 10^{-6} \text{ GPa}^{-1}$  weist unsere Schmelzkurve im gesamten Druckbereich effektiv ein Simon-Verhalten auf. Tatsächlich sind die von Boehler et al. gefundenen Abweichungen von diesem Verhalten mutmaßlich experimentelle Artefakte.<sup>[12]</sup>

In Abbildung 1 ist zu erkennen, dass unsere Ab-initio-Schmelzkurve über den gesamten Druck- und Temperaturbereich hervorragend mit dem angepassten Verlauf der Metastudie von Ferreira und Lobo<sup>[9]</sup> übereinstimmt. Bei 100 GPa berechnen wir  $T_m$  zu  $4409 \pm 132$  K; Ferreira und Lobo extrapolieren zu 4357 bis 4451 K.<sup>[9]</sup> Wir betonen, dass wir diesen Grad an Übereinstimmung nicht durch Extrapolation hinreichend genauer Niedrigdruck-Datensätze, sondern durch Interpolation von direkt berechneten Hochdruck-Schmelztemperaturen erhalten.

Die Wechselwirkung von Edelgasatomen wird oft durch ein Lennard-Jones-Potenzial,  $\Phi_{LJ}(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ , mit Potenzialtopftiefe  $\epsilon$  und Van-der-Waals-Radius  $\sigma$  beschrieben. Im Gegensatz zu diesem ist der Erfolg unserer Strategie der Genauigkeit des zugrundeliegenden Ab-initio-Mehrkörperpotenzials zuzuschreiben,<sup>[24,25]</sup> das aus hochgenauen, mit relativistischen wellenfunktionsbasierten Elektronenstrukturechnungen bestimmten Potenzialhyperflächen abgeleitet worden ist. Diese Rechnungen werden nicht durch empirische Parameter gestützt. Die hier angestellten Simulationen des Schmelzens unter hohem Druck illustrieren sowohl die hohen Anforderungen an das Wechselwirkungsmodell als auch die Reichweite der Voraussagen, die solche Ab-initio-Modelle erlauben. In Abbildung 1 ist an der Schmelzkurve, die ohne den Mehrkörperanteil des Ab-initio-Modells erhalten wurde, dessen Notwendigkeit für quantitative Betrachtungen auch bei vergleichsweise kleinen Drücken zu erkennen. Noch größer ist die Bedeutung des repulsiven Zweigs  $r <$

$\sigma$  des Paarpotenzials: Bei 100 GPa und 4000 K finden wir eine drastisch verringerte fcc-Gitterkonstante von  $7.037a_0$  im Vergleich mit einem Wert von  $10.024a_0$ , der im Nulltemperaturlimit die Gitterenergie minimiert. Dies entspricht einer etwa dreifachen Kompression des Volumens. Integration der Paarverteilungsfunktion  $g(r;P,T)$  bis zum Van-der-Waals-Radius des Paarpotenzials,  $\sigma = 6.345a_0$ , zeigt dann mehr als 12 Atome im repulsiven Bereich der Wechselwirkung an. Das „Zusammenquetschen des Van-der-Waals-Raums“ stellt tatsächlich besondere Anforderungen an die Genauigkeit der Beschreibung der kurzreichweitigen, stark repulsiven Komponenten der Wechselwirkung.<sup>[15]</sup> So wird unter Verwendung eines Lennard-Jones-Potenzials, dessen repulsiver  $1/r^{12}$ -Term nur qualitativ richtig ist, bei 100 GPa eine Schmelztemperatur von deutlich über 7000 K erhalten.

Vor dem Hintergrund der sehr guten Übereinstimmung mit einer Reihe von experimentellen Datensätzen für niedrige und moderate Drücke und der parameterfreien Natur unseres Wechselwirkungsmodells sind wir von der quantitativen Genauigkeit der hier berichteten Ab-initio-Schmelzkurve des Argons überzeugt. Wir erwarten weitere Verbesserungen unseres rechnerischen Protokolls durch Ansätze, die Schmelztemperatur strenger und genauer als nach Gleichung (1) abzuleiten,<sup>[26]</sup> sowie durch Berücksichtigung von hexagonal dichtest-gepackten<sup>[27]</sup> und kubisch-raumzentrierten Phasen<sup>[12a,b]</sup> als Startkonfigurationen. Zwar erwarten wir keine wesentlichen Unterschiede der hcp- und bcc-Schmelzkurve gegenüber der hier berichteten,<sup>[12a]</sup> jedoch kann eine Voraussage der Fest-flüssig-Koexistenzlinie in Unkenntnis des Verhaltens aller kristallinen Phasen im gesamten relevanten Druckbereich kaum endgültig sein. Andererseits wird das Hochdruckphasendiagramm des Argons – insbesondere die Lagen der fcc-hcp- oder fcc-bcc-flüssig-Tripelpunkte, wenn diese überhaupt existieren<sup>[9,12a,b]</sup> – noch immer sehr kontrovers diskutiert.

Auch dort, wo wir gezeigt haben, dass die Eingangsfrage tatsächlich zugunsten der Computerchemie zu beantworten zu sein scheint, bleibt anzuerkennen, dass Argon den vielleicht einfachsten denkbaren Anwendungsfall darstellt. Die leichteren Edelgase Neon und Helium sind nur schwer bis unmöglich mit klassischer Dynamik zu beschreiben; der größte Teil des verbleibenden Periodensystems sind elektronendefiziente Elemente, die stark korrelierte Halbleiter oder Metalle ausbilden und durch reiche Phasendiagramme gekennzeichnet sind. Trotz erster Erfolge für einige Edelgase<sup>[23a,28]</sup> und auch für Quecksilber<sup>[29]</sup> – die wirklichen Herausforderungen stehen der Computerchemie noch bevor.

## Rechnerische Methoden

Wir verwenden eine Parallel-Tempering-Monte-Carlo-Methode,<sup>[19]</sup> um den Phasenraum im isobar-isothermen Ensemble unter periodischen Randbedingungen abzutasten.<sup>[16]</sup> Dabei wird das Volumen der Superzelle unter konstantem Druck und konstanter Temperatur variabel gehalten. Typische Simulationen propagieren 32 Trajektorien für  $\text{Ar}_{256}$  bei verschiedenen, geometrisch verteilten Temperaturen in einem Temperaturintervall, das  $T_m$  und  $T^+$  einschließt. Wir legen eine Mehrkörperentwicklung des Potenzials der Wechselwirkung zugrunde, die nach den Dreikörperbeiträgen  $\Phi_3$  abgebrochen und innerhalb der Minimum Image Convention bis zu Abständen von  $12.5a_0$  (we-

niger als die halbe mittlere Länge der Superzelle für die größte erreichte Kompression) ausgewertet wird. Wir benutzen Patkowskis und Szalewicz's Paarpotenzial<sup>[24]</sup> mit üblichen langreichweitigen Korrekturen<sup>[16]</sup> sowie unser Ab-initio-Dreikörperpotenzial für  $\Phi_3$ .<sup>[25]</sup> Dessen Extended-Axilrod-Teller-Muto-Form ist für kristallines Neon und sehr hohe Drücke und Temperaturen erprobt.<sup>[30]</sup> Glatte  $C_P(T)$ -Kurven werden durch Aufbau von Histogrammen der isobar-isothermen Boltzmann-Verteilungen und anschließende Neugewichtung erhalten;<sup>[31]</sup> für  $T^+$  wird das Argument des Maximums von  $C_P(T)$  genommen. Gleichung (2) wurde durch einen Angleich an berechnete Schmelztemperaturen für 1 bar und 1, 5, 10, 50 und 100 GPa erhalten. Die genannte Fehlerabschätzung von  $\pm 2.6\%$  ist eine 2-Standardabweichung über vier stochastisch unabhängige Simulationen. Innerhalb dieser Genauigkeit ist unser rechnerisches Protokoll robust gegenüber der Anzahl an Monte-Carlo-Zyklen für Äquilibration und Abtastung des Phasenraums, der Kappung des Potenzials sowie der gewählten Größe der Superzelle.

Eingegangen am 12. September 2013

Online veröffentlicht am 7. November 2013

**Stichwörter:** Argon · Hochdruck · Monte-Carlo-Simulationen · Schmelzen · Überhitzen

- [1] *Industrial High Pressure Applications* (Hrsg.: R. Eggers), Wiley-VCH, New York, **2012**.
- [2] a) P. F. McMillan, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 19–25; b) J. S. Schilling, J. J. Hamlin, *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *5*, 052006.
- [3] R. Boehler, *Rev. Geophys.* **2000**, *38*, 221–245.
- [4] T. S. Duffy, *Nature* **2008**, *451*, 269–270.
- [5] a) S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre, G. Morard, *Science* **2013**, *340*, 464–466; b) S. Tateno, K. Hirose, Y. Ohishi, Y. Tatsumi, *Science* **2010**, *330*, 359–361.
- [6] C. S. Zha, R. Boehler, D. A. Young, M. Ross, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1034–1036.
- [7] F. Datchi, P. Loubeyre, R. LeToullec, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 6535–6546.
- [8] R. Boehler, M. Ross, P. Söderlind, D. B. Boercker, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5731–5734.
- [9] A. G. M. Ferreira, L. Q. Lobo, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 618–624.
- [10] E. H. Abramson, *High Pressure Res.* **2011**, *31*, 549–554.
- [11] Interessanterweise schmelzen sowohl Fe als auch Ar um 47 GPa bei  $2750 \pm 200$  K; siehe A. P. Jephcoat, S. P. Besedin, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1996**, *354*, 1333–1360.
- [12] a) F. Saija, S. Prestipino, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 024113; b) A. B. Belonoshko, S. Davis, A. Rosengren, R. Ahuja, B. Johansson, S. I. Simak, L. Burakovsky, D. L. Preston, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 054114; c) E. Pechenik, I. Kelson, G. Makov, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 134109.
- [13] a) U. Tartaglino, T. Zykova-Timan, F. E. Ercolessi, E. Tosatti, *Phys. Rep.* **2005**, *411*, 291–321; b) S. V. Starikov, V. V. Stegailov, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 220104; c) A. Dewaele, M. Mezouar, N. Guignot, P. Loubeyre, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 255701.
- [14] Der weit verbreiteten Rubinsonde liegt der Fluoreszenzübergang vom  $^2E_g$ -Multiplett zum High-Spin- $^4A_{2g}$ -Grundzustand der  $(3d^3-)\text{Cr}^{3+}$ -Dopanten im Korundgitter zugrunde. Während Breite und Lage der resultierenden  $R_1$ -Linie druck- und temperaturabhängig sind, ist die wechselseitige Beeinflussung dieser Abhängigkeiten weitestgehend unbekannt. Vergleiche: a) A. F. Goncharov, J. M. Zaug, J. C. Crowhurst, E. Gregoryanz, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 094917; b) K. Syassen, *High Pressure Res.* **2008**, *28*, 75–126.
- [15] W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, N. W. Ashcroft, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3694–3717; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3620–3642.

- [16] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego, **2002**.
- [17] a) S. N. Luo, T. J. Ahrens, T. Cagin, A. Strachan, W. A. Goddard III, D. C. Swift, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 134206; b) L. Gómez, C. Gazza, H. Dacharry, L. P. Penaranda, A. Dobry, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 134106; c) A. B. Belonoshko, N. V. Skorodumova, A. Rosengren, B. Johansson, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 012201.
- [18] a) J. Solca, A. J. Dyson, G. Steinebrunner, B. Kirchner, H. Huber, *Chem. Phys.* **1997**, *224*, 253–261; b) P. M. Agrawal, B. M. Rice, D. L. Thompson, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9680–9688; c) Y. Zhang, E. J. Maginn, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 144116.
- [19] a) R. H. Swendsen, J. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2607–2609; b) D. J. Earl, M. W. Deem, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3910–3916.
- [20] a) B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, R. J. D. Miller, *Science* **2003**, *302*, 1382–1385; b) Q. S. Mei, K. Lu, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52*, 1175–1262.
- [21] V. V. Kechin, *Phys. Rev. B* **2001**, *65*, 052102.
- [22] P. Van't Zelfde, M. H. Omar, H. G. M. LePair-Schroten, Z. Dokoupil, *Physica* **1968**, *38*, 241–251.
- [23] a) E. Pahl, F. Calvo, L. Koči, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8329–8333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8207–8210; b) E. Pahl, F. Calvo, P. Schwerdtfeger, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 1812–1819.
- [24] K. Patkowski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 094304.
- [25] P. Schwerdtfeger, B. Assadollahzadeh, A. Hermann, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 205111.
- [26] G. Orkoulas, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 111104.
- [27] a) D. Errandonea, R. Boehler, S. Japel, M. Mezouar, L. R. Benedetti, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 092106; b) Y. A. Freiman, A. F. Goncharov, S. M. Tretyak, A. Grechnev, J. S. Tse, D. Errandonea, H.-K. Mao, R. J. Hemley, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 014301.
- [28] F. Senn, J. Wiebke, O. Schumann, S. Gohr, P. Schwerdtfeger, E. Pahl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] F. Calvo, E. Pahl, M. Wormit, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7731–7734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7583–7585.
- [30] A. Hermann, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 064106.
- [31] A. M. Ferrenberg, R. H. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1195–1198.