

**N**ichtspinpolarisierte Zustandsdichte(DOS)- (oben) und M-M-Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse(COHP)-Kurven für die erste Übergangsmetallreihe. In den frühen Übergangsmetallen wie etwa Ti liegt das Fermi-Niveau  $\varepsilon_F$  in den COHP-Kurven tief genug, daß es in eine Region bindender M-M-Wechselwirkungen fällt.

Folglich existiert in den frühen Übergangsmetallen keine Triebkraft für den Ferromagnetismus. Bei Cr liegt  $\varepsilon_F$  in der COHP-Kurve am Übergang zwischen Bindung und Antibindung. Bei „Mn“ (kubisch raumzentriertes Mn) bis Ni fällt  $\varepsilon_F$  in den Bereich eindeutig M-M-antibindender Zustände: Fe, Co und Ni sind alle ferromagnetisch.

# Orbitale als Ausgangspunkt des Magnetismus: von Atomen über Moleküle zu ferromagnetischen Legierungen

Gregory A. Landrum und Richard Dronskowski\*

*Professor Arndt Simon zum 60. Geburtstag gewidmet*

Es wird eine chemische Betrachtung spinmagnetischer Phänomene in abgeschlossenen (Atome und Moleküle) und unendlich großen Systemen (Übergangsmetalle und ihre Legierungen) vorgestellt, die auf den Konzepten von Bindung und elektronischer Abschirmung basiert. Der Ansatz soll als halbquantitative Richtschnur für die Synthese neuer Ferromagnete dienen. Nach einem gestrafften Überblick der historischen Entwicklung verwandter Theorien aus der Physik werden die Auswirkungen der Spin-Spin-Kopplung, wie sie sich im Austausch- oder Fermi-Loch manifestieren, für Atome und Moleküle aufgezeigt. Beim Übergang in den paramagnetischen Zustand werden die Majoritäts- und Minoritätsspins stärker bzw. schwächer an den Atomkern gebunden, und es resultieren Unterschiede für die Energien und Raumbedürfnisse der zwei Sätze an Spinorbitalen. Das nur spärliche Auftreten ferromagnetischer Übergangsmetalle ergibt sich, nach Extrapolation gängiger Argumente aus der Ligandenfeldtheorie, wegen der Unterdrückung des Paramagnetismus freier Atome aufgrund der starken interatomaren Wechselwirkungen

im festen Zustand. Allerdings führen kritische Valenzelektronenkonzentrationen in Fe, Co und Ni wegen der Besetzung antibindender Zustände am Fermiplateau  $\varepsilon_F$  zu lokalen elektronischen Instabilitäten. Die Entfernung jener antibindenden Zustände aus der Nachbarschaft um  $\varepsilon_F$  ist der Ursprung des Ferromagnetismus; in den reinen Metallen führt dies zu einer Verstärkung der chemischen Bindung. In den 4d- und 5d-Übergangsmetallen sind die Valenz-d-Orbitale bereits zu stark vom Kern abgeschirmt, und deshalb führt der gedachte Übergang in den ferromagnetischen Zustand nicht zu genügend großen Energieänderungen. Insofern weist das außergewöhnliche Auftreten des Ferromagnetismus allein in der ersten Übergangsreihe Parallelen zur speziellen Hauptgruppenchemie der ersten Langperiode auf. Eine Verknüpfung des Ferromagnetismus der Übergangsmetalle mit Pearsons absoluter chemischer Härte  $\eta$  fällt leicht, und die Bedingung für das Auftreten des Ferromagnetismus in den nichtmagnetischen Rechnungen lautet  $\eta < 0.2$  eV. Wie man es vom Prinzip der maximalen Härte erwartet, werden Fe, Co und Ni beim Übergang in den

stabileren, ferromagnetischen Zustand durchgängig härter. Der Magnetismus intermetallischer Legierungen ist wesensgleich. Unabhängig davon, ob eine Legierung ein ferromagnetisches Element enthält, bedeutet die Anwesenheit antibindender Zustände an  $\varepsilon_F$  einen „Fingerabdruck“ für ferromagnetische Instabilität. Die Größenunterschiede der lokalen magnetischen Momente auf den konstituierenden Atomen einer ferromagnetischen Legierung können im Rahmen der relativen Beiträge zur Zustandsdichte an  $\varepsilon_F$  in den nichtmagnetischen Rechnungen verstanden werden. Sofern geschickt parametrisiert, erlauben auch nichtmagnetische, semiempirische Rechnungen das Aufzeigen ferromagnetischer Instabilitäten in Elementen und Legierungen. Darum können diese Techniken, die mittlerweile fast schon überall zu finden sind, den Synthetiker auf der Suche nach neuen ferromagnetischen Materialien anleiten.

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen • Elektronenstruktur • Intermetallische Phasen • Legierungen • Magnetische Eigenschaften

## 1. Einführung

*The magnetic and associated properties of substances which behave magnetically like iron have long provided a happy hunting ground if not for the “smoother pebble than ordinary” at least for the more curiously shaped one. The rich diversity of*

[\*] Prof. Dr. R. Dronskowski, Dr. G. A. Landrum  
Institut für Anorganische Chemie  
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule  
Prof.-Pirlet-Straße 1, 52056 Aachen (Deutschland)  
Fax: (+49) 241-8888-288  
E-mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de

*ferromagnetic phenomena, the perennial challenge to skill in experiment and to physical insight in coordinating the results, the vast range of actual and possible applications of ferromagnetic materials, and the fundamental character of the essential theoretical problems raised have all combined to give ferromagnetism a width of interest which contrasts strongly with the apparent narrowness of its subject matter, namely certain particular properties of a very limited number of substances.<sup>[1]</sup>*

*To understand an observable means being able to predict, albeit qualitatively, the result that a perfectly reliable calculation would yield for that observable.<sup>[2]</sup>*

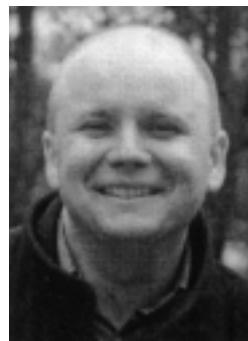
Das erste der vorangehenden Zitate, welches den Zustand der Ferromagnetismusforschung im Jahre 1946 beschreibt, hat fast schon prophetisches Ausmaß. Trotz massiver Unternehmungen seit mehr als einem Jahrhundert erscheint der Ferromagnetismus immer noch faszinierend, sogar ein bißchen mysteriös, zumindest für die meisten Chemiker. Außerdordentliche Anstrengungen zielen weiter darauf ab, ferromagnetische Verbindungen sowohl experimentell zu charakterisieren als auch ihre Eigenschaften theoretisch zu verstehen. Die festkörperphysikalische Zeitschrift *Physical Review B* veröffentlichte im Jahre 1998 beispielsweise mehr als 100 Arbeiten, die den Ferromagnetismus berührten.<sup>[3]</sup> Trotz ihrer Reife gibt sich die Thematik als enorm aktiv und kontrovers zu erkennen, besonders in der Physik und in den Materialwissenschaften. In Anbetracht der Wichtigkeit magnetischer Materialien (wie sähe unsere moderne „Informationsgesellschaft“ ohne die Möglichkeit aus, Daten magnetisch abzulegen und wieder auszulesen?), erscheint diese Faszination hinsichtlich des Magnetismus völlig verständlich.<sup>[4]</sup>

Wir wollen in diesem Aufsatz zunächst kurz die historischen Versuche zum Verständnis des Ferromagnetismus zusammenfassen. Obschon die Existenz des Ferromagnetismus heutzutage mit hochgenauen quantenmechanischen Rechenverfahren numerisch reproduziert werden kann, mag es viele überraschen, daß es immer noch schwierig zu verstehen ist, warum einige Materialien ferromagnetisch sind und es andere nicht sind. Dann stellen wir eine neue Denkweise auf, die aus den Ergebnissen voraussetzungsfreier Rechnungen gewonnen wurde und die das Auftreten (oder die Abwesenheit) des Ferromagnetismus in den Übergangsmetallen und ihrer Legierungen im Rahmen der chemischen Bindung erklärt. Es geht uns nicht darum, dieses Modell als die letztendliche Beschreibung des Ferromagnetismus zu proklamieren; das wäre vermessen. Im Gegenteil hoffen wir aber, daß das Modell ein klareres Verständnis des Phänomens erlauben möge, und zwar im Sinne des zweiten vorangehenden Zitats. Wichtiger noch: Unsere Intention ist die Vorgabe einer halbquantitativen Richtschnur für den geschickten Experimentator, der mit der Synthese neuer ferromagnetischer Materialien beschäftigt ist.

## 2. Die Entstehung einer Auseinandersetzung: lokalisierter gegenüber delokalisiertem Ferromagnetismus

Um den Boden für alles Folgende zu bereiten, stellen wir nun einen knappen historischen Überblick über die theoretischen Arbeiten zum Magnetismus und besonders zum Ferromagnetismus vor. Notwendigerweise muß eine prägnante Behandlung von mehr als einem Jahrhundert Forschung

*Richard Dronskowski, geboren 1961 in Brilon, studierte von 1981 bis 1989 in Münster Chemie und Physik jeweils bis zum Diplom. Im Jahre 1990 promovierte er am Stuttgarter MPI für Festkörperforschung bei Prof. Arndt Simon über Verbindungen mit kondensierten Clustern. Nach einem Gastaufenthalt an der Universität Cornell bei Roald Hoffmann im Jahre 1991 habilitierte er sich 1995 an der Universität Dortmund für Anorganische Chemie und folgte dem 1996 ergangenen Ruf an die Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule als Nachfolger von Welf Bronger. Seine Forschungsinteressen liegen vor allem im Gebiet der Festkörperchemie, und zwar insbesondere hinsichtlich der Synthese und Strukturbestimmung von niedrigvalenten wie auch magnetischen und intermetallischen Verbindungen. Auf theoretischem Gebiet liegen ihm Konzepte zum Säure-Base-Verhalten und zur Reaktivität fester Stoffe am Herzen, aber auch Fragen zur chemischen Bindung und zur kristallchemischen Simulation.*



R. Dronskowski



G. A. Landrum

*Greg Landrum, geboren 1970 in Baltimore, schloß seine Studien der Chemie und Computerwissenschaften im Jahre 1992 mit einem Bakkalaureat der Universität Carnegie Mellon ab. Er promovierte im Jahre 1997 an der Universität Cornell bei Prof. Roald Hoffmann, wo er die elektronische Struktur und Bindung von metallorganischen, intermetallischen und Hauptgruppenverbindungen untersuchte. Während seines Postdoc-Aufenthalts an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen führte er Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen sowohl zur Behandlung von Nitriden und intermetallischen Phasen als auch zum Magnetismus im allgemeinen durch. Seine Forschungsinteressen liegen in der Anwendung ausgefeilter theoretischer Methoden zum Aufbau chemischer Erklärungsmuster für die Reaktivität und die Eigenschaften von Molekülen und Feststoffen.*

unvollständig bleiben. Eine viel umfassendere Beschäftigung mit der frühen Wissenschaftsgeschichte zum Magnetismus mag der interessierte Leser in Lit. [5] finden.

## 2.1. Curie und Langevin: frühe Experimente und Theorien

In Anbetracht der Ergebnisse einer ganzen Reihe von sorgfältigen Experimenten, die gegen Ende des 19. Jahrhunderts durchgeführt worden waren, teilte Pierre Curie Materialien aufgrund ihres magnetischen Verhaltens in drei Klassen ein: Diamagnete (mit kleinen, negativen, temperaturunabhängigen Suszeptibilitäten), Paramagnete (mit kleinen, positiven Suszeptibilitäten, die typischerweise umgekehrt proportional zur Temperatur sind) und Ferromagnete (Substanzen, die unterhalb einer kritischen Temperatur und ohne ein angelegtes Feld magnetisch sind und sich bei hohen Temperaturen wie starke Paramagnete verhalten).<sup>[6]</sup> Obwohl die Definitionen von Curie bezüglich der Arten des Magnetismus unzweifelhaft wichtig sind, basieren sie jedoch auf einem empirischen Vorgehen; Beobachtung und Beschreibung des beobachteten Verhaltens an Stelle einer Erklärung.

Paul Langevin, ein Schüler Curies, führte im Jahre 1905 die Idee des *magnetischen Moments* ein, um die experimentellen Daten diamagnetischer und paramagnetischer Materialien zu erklären.<sup>[7]</sup> Innerhalb der Langevin-Theorie wird die Magnetisierung  $M$  einer paramagnetischen Substanz, die aus  $N$  Molekülen oder Atomen besteht, ausgedrückt durch Gleichung (1), wobei  $a$  durch Gleichung (2) gegeben ist.

$$\frac{M}{M_0} = \coth a - \frac{1}{a} \quad (1)$$

$$a = \frac{\mu H}{kT} \quad (2)$$

In Gleichung (2) bedeutet  $\mu$  das magnetische Moment eines individuellen Moleküls oder Atoms,  $H$  die Stärke des angelegten Feldes,  $T$  die Temperatur,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $M_0 = Nu$  die Magnetisierung der Probe, wenn alle magnetischen Momente gleich ausgerichtet sind. Langevin erklärte den Ferromagnetismus also durch Rückgriff auf die Anwesenheit intermolekularer oder interatomarer Wechselwirkungen, die die individuellen magnetischen Momente zueinander parallel orientieren. Obwohl die klassische Theorie des Paramagnetismus im Grunde genommen fragwürdig war und fälschlicherweise diamagnetische und paramagnetische Suszeptibilitäten gleicher Größenordnung voraussagte, eröffnete sie doch einen Rahmen für die Arbeiten von Pierre Weiss.

## 2.2. Das Molekularfeld von Weiss: eine lokale Betrachtung

Nur zwei Jahre später entwickelte Weiss eine mutige Idee, die man immer noch in vielen Lehrbüchern finden kann. Nach den Vorstellungen von Weiss hängt der Ferromagnetismus von der Existenz eines „Molekularfeldes“ ab, also von einem unerhört großen, internen magnetischen Feld, das im Kristall

benachbarte magnetische Momente zueinander parallel stellt.<sup>[8]</sup> Dieses Vorgehen führt zu einem Extraterm  $h$  in Gleichung (2) [Gl. (3)].

$$a = \frac{\mu(H + h)}{kT} \quad (3)$$

Dieser Term, der gegeben ist durch  $h = qM$  ( $q$  ist die sogenannte Molekularfeldkonstante), spiegelt die Antwort des Molekularfelds auf die Magnetisierung der Probe wider. Weiss zeigte auf, daß das Molekularfeld selbst dann noch zu einer Magnetisierung der Probe führen kann, wenn das angelegte Feld  $H$  null ist. Diese „spontane Magnetisierung“,  $M_s$ , läßt sich graphisch durch Zeichnung von Langevins Gleichung (1) und der Form der Variablen  $a$  aus Gleichung (3) bestimmen. Für eine willkürliche Temperatur  $T$  ergibt sich die spontane Magnetisierung als Schnittpunkt von Langevins Gleichung mit der durch Gleichung (4) beschriebenen Geraden (Abbildung 1).

$$M = \left( \frac{k}{qu} T \right) a = (cT)a \quad (4)$$

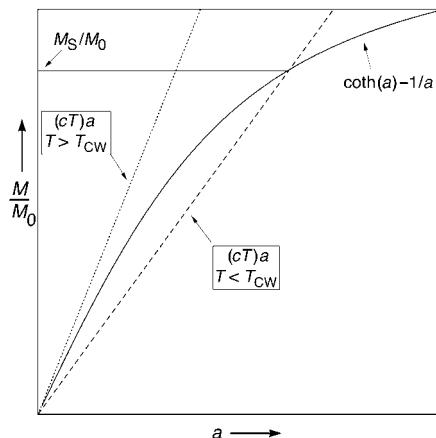


Abbildung 1. Graphische Lösung für die spontane Magnetisierung  $M_s$  eines Materials innerhalb der Weiss-Theorie des Ferromagnetismus; Einzelheiten siehe Text.

Sofern die Temperatur  $T$  kleiner als die Curie-Weiss-Temperatur  $T_{CW}$  (die ferromagnetische Ordnungstemperatur) ist, siehe dazu die gestrichelte Gerade in Abbildung 1, wird  $M_s$  durch den Schnittpunkt der Langevin-Kurve und der Geraden  $(cT)a$  festgelegt. Wenn  $T$  größer als  $T_{CW}$  (gepunktete Gerade in Abbildung 1) ist, existiert kein solcher Schnittpunkt, und die spontane Magnetisierung ist null.

Die physikalische Ursache des für die Theorie von Weiss so zentralen Molekularfelds blieb für einige Jahre rätselhaft. In der Tat war Weiss selbst niemals in der Lage, irgendeine sinnvolle Erklärung für die enorme Stärke des Molekularfelds anzugeben. Allerdings zeigte Weiss mit seiner Hypothese auf, daß sich die intermolekularen oder interatomaren Kräfte in Kristallen nicht jenseits einer bestimmten „aktiven Region“ erstrecken. Eine Anzahl geradezu genialer Experimente mit intermetallischer Verdünnung ließ Weiss zusätzlich erkennen, daß das Molekularfeld in ferromagnetischem Eisen mit der sechsten Potenz des interatomaren Abstands fällt.<sup>[9]</sup>

### 2.3. Quantenmechanik: Heisenberg und Stoner

Das Rätsel des Molekularfelds wurde 1928 von Heisenberg<sup>[10]</sup> und nahezu zeitgleich von Dirac<sup>[11]</sup> gelöst. Schon vier Jahre später hatte von Vleck die meisten theoretischen Ausdrücke in eine selbstkonsistente Form gebracht, und zwar in seinem allerorts geschätzten Lehrbuch über Magnetismus.<sup>[12]</sup> Die Theorie zeigt, daß der Ferromagnetismus als Konsequenz quantenmechanischer Austauschwechselwirkungen verstanden werden kann, die zur parallelen Ausrichtung der Spins  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$  führen [Gl. (5)].

$$V_{ij} = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j \quad (5)$$

Hier ist  $J_{ij}$ , das Austauschintegral zwischen den Atomen  $i$  und  $j$ , *positiv* gewählt. Es ist entscheidend, sich vor Augen zu halten, daß diese Betrachtungsweise eine *lokale* ist, und das System wird so behandelt, als ob die für den Ferromagnetismus verantwortlichen Elektronen auf den Atomen fixiert wären. Insofern weist der Ansatz von Heisenberg eine starke Verwandtschaft mit der Behandlung des Wasserstoffmoleküls nach Heitler und London auf. In chemischer Sprachregelung ähnelt das Modell der Valence-Bond(VB)-Theorie.

Die meisten Chemiker werden unmittelbar spüren, welche Probleme sich bei der Anwendung des Heisenberg-Modells auf die archetypischen Ferromagnete Eisen, Cobalt und Nickel ergeben. In diesen Metallen sind die experimentellen magnetischen Momente (Zahl der ungepaarten Elektronen) durchgängig nichtganzzahlig: 2.21, 1.60 und 0.62 für Fe, Co bzw. Ni. Offensichtlich können die ungepaarten Spins nicht vollständig lokalisiert sein, da atomzentrierte magnetische Momente ansonsten ganzzahlige Werte annehmen sollten.<sup>[13]</sup> Es scheint auch zumindest etwas komisch zu sein, die Anwesenheit lokalisierter Spins in einem Metall anzunehmen, in dem die Leitungselektronen doch im wesentlichen *delokalisiert* (itinerant) sind.

Die itinerante Natur der Leitungselektronen in Metallen hatte man schon lange vor Heisenbergs Theorie des Ferromagnetismus erkannt. Eine frühe Theorie der Elektronenstruktur war durch Drude und Lorentz entwickelt worden und behandelte die Elektronen als ein innerhalb des Kristalls vollständig delokalisiertes ideales Gas. Obschon diese Theorie die Leitfähigkeit der Metalle sehr erfolgreich erklären konnte, ergaben sich doch Probleme hinsichtlich ihrer elektronischen Wärmekapazitäten; diese wurden viel zu groß vorhergesagt. Sommerfeld ersetzte schließlich die klassische Boltzmann-Statistik (geeignet für Gasmoleküle) des Drude-Modells durch die Fermi-Dirac-Statistik (geeignet für Elektronen) und berücksichtigte so implizit das Pauli-Ausschließungsprinzip. Der Erfolg der Sommerfeld-Theorie in der Beschreibung der experimentell beobachtbaren metallischen Eigenschaften ergab somit eine solide Unterstützung der Idee, daß die Leitungselektronen wirklich *itinerant* sind: vollständig delokalisiert innerhalb des Kristalls. In einer der möglicherweise ersten Anwendungen des Modells der starren Bänder auf die Elektronenstruktur von Feststoffen zog Slater die erste berechnete Elektronenstruktur von elementarem Kupfer<sup>[14]</sup> heran, um hinsichtlich des Ferromagnetismus von Ni im Sinne der itineraten Elektronen zu argumentieren. In

bezug auf das Heisenberg-Modell des Ferromagnetismus ging Slater sogar so weit, daß dieses seiner Meinung nach „unzweckmäßig für die Anwendung auf den Ferromagnetismus“ sei, „mit Ausnahme des allgemeinen Prinzips, welches die Energieabfolge bei der Orientierung der Elementarmagneten im Rahmen der Austauschenergie erklärt“.<sup>[15]</sup>

Vor diesem theoretischen Hintergrund wurde eine alternative Behandlung des Ferromagnetismus in den Jahren 1938/1939 durch Stoner vorgestellt.<sup>[16, 17]</sup> Unter Annahme eines gemittelten Spinfeldes, das mit einem einzelnen Spin wechseltwirkt (damit äquivalent zur „mean-field“-Behandlung der elektronischen Korrelation), und parabolischen Energiebändern präsentierte Stoner ein voraussagendes Modell zum Ferromagnetismus itineranter Elektronen. Es ist klar, daß solch eine delokalisierte Behandlung sehr stark mit dem Ansatz für das Wasserstoffmolekül nach Hund und Mulliken (dem Molekülorbital(MO)-Ansatz) verwandt ist. Die Stoner-Theorie des Ferromagnetismus ist sehr detailliert. Sie sagt nicht nur voraus, ob ein bestimmtes Metall ferromagnetisch ist oder nicht, sie umfaßt auch Methoden, die die Temperaturabhängigkeit von sowohl der magnetischen Suszeptibilität als auch der elektronischen spezifischen Wärme zu berechnen erlauben. An dieser Stelle wollen wir uns darauf beschränken, das sogenannte „Stonersche Kriterium“ für die Anwesenheit des Ferromagnetismus zu diskutieren.

Das Stoner-Kriterium kann kompakt in Form von Gleichung (6) ausgedrückt werden, in der  $I$  ein Maß für die Stärke der Austauschwechselwirkung im Metall ist und  $DOS(\varepsilon_F)$  die Zustandsdichte an der Fermienergie  $\varepsilon_F$ .

$$IDOS(\varepsilon_F) > 1 \quad (6)$$

In der ursprünglichen Formulierung des Modells wurden  $I$  und  $DOS(\varepsilon_F)$  für die Übergangsmetalle angenähert. Sobald genaue Rechnungen zur elektronischen Struktur möglich waren, war auch  $DOS(\varepsilon_F)$  unmittelbar zugänglich. Eine Reihe von Autoren (siehe dazu beispielsweise Lit. [18, 19] und die darin enthaltenen Referenzen) schlugen verschiedene Wege ein, um  $I$  aus ihren Resultaten zu extrahieren. Die erste umfassende Wertetabelle von  $I$  und  $DOS(\varepsilon_F)$  wurde von Janak im Jahre 1977 vorgestellt.<sup>[19]</sup> Seine Ergebnisse sind in Abbildung 2 gezeichnet, darunter auch das Produkt  $IDOS(\varepsilon_F)$ . Unter Benutzung der Janak-Parameter werden Fe und Ni als ferromagnetisch vorhergesagt, und Pd ergibt sich als nahezu ferromagnetisch; Pd

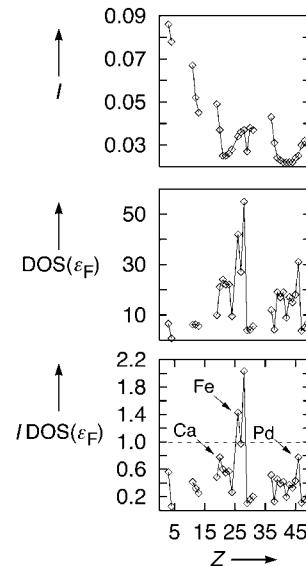


Abbildung 2. Darstellung des Stoner-Austauschparameters  $I$ , von  $DOS(\varepsilon_F)$  und von  $IDOS(\varepsilon_F)$  als Funktion der Ordnungszahl  $Z$  für einige metallische Elemente. Metalle, die in der unteren Darstellung oberhalb der gestrichelten Linie bei  $IDOS(\varepsilon_F)=1$  zu liegen kommen, werden als ferromagnetisch vorhergesagt. Die Daten wurden Lit. [19] entnommen.

ist tatsächlich als „beginnender Ferromagnet“ wohlbekannt. Co bildet einen Ausreißer ( $IDOS(\varepsilon_F) = 0.972$ ), und innerhalb dieses Modells dürfte es nicht magnetisch sein. Es erscheint auch etwas seltsam, daß der *schwächste* Ferromagnet, Ni, den *größten* Wert von  $IDOS(\varepsilon_F)$  aufweist.

In den Jahren nach ihrer Einführung kamen die Ansätze von Heisenberg und Stoner, je nach Zeitströmung, entweder in Mode oder verschwanden wieder, und dies natürlich als Funktion der behandelten Thematik und auch der beteiligten „Schulen“. Dieses kämpferische Hin und Her ist vielen Chemikern wahrscheinlich nur allzu bekannt, wenn man sich der langjährigen Auseinandersetzung zwischen VB- und MO-Theorie beim Studium der Bindung von Molekülen erinnert. Im Jahre 1966 konnte Herring schließlich zeigen, daß sich beide Beschreibungen nicht vollständig ausschließen.<sup>[20]</sup> Allerdings ist nach unserem Dafürhalten die delokalisierte Theorie sicher viel besser für die Übergangsmetalle geeignet.

Heutzutage werden die meisten Festkörperphysiker das Stoner-Kriterium zur Entscheidung bemühen, ob ein Metall oder eine Legierung ferromagnetisch sein sollte. Obwohl dieses Modell durchaus Aussagekraft besitzt (Co bildet eine Ausnahme), gibt es uns nicht viel nützliche Information zur Hand, um die eigentliche Natur des Ferromagnetismus zu verstehen; sicher liegt gar keine Information vor, wenn es um die Entwicklung eines chemischen Verständnisses geht. Durch die Annahme einer parabolischen Bandgestalt berücksichtigt das ursprüngliche Modell weder die Gestalt der DOS-Kurven noch die genaue Position von  $\varepsilon_F$  innerhalb dieser Kurven. In genau diesen beiden Punkten verbirgt sich die Chemie.

### 3. Magnetismus in Atomen und Molekülen

Das Studium von Spin-Spin-Kopplungen liefert den Schlüssel zum Verständnis des Magnetismus, dem makroskopischen Quanteneffekt. Die zugrundeliegende Antisymmetrie der Wellenfunktion des Systems hat tiefen Auswirkungen auf den Magnetismus und die Chemie von Atomen und Molekülen.

#### 3.1. Das Austauschloch und seine Auswirkungen

Da das Austauschloch, das auch andere Namen trägt (beispielsweise „Fermi-Loch“), für unsere Analyse des Ferromagnetismus von so zentraler Bedeutung ist, wollen wir es ganz kurz besprechen. Obwohl unsere Diskussion auf Ergebnissen basiert, die für idealisierte Systeme (das Gas freier Elektronen) erzielt wurden, werden wir aufzeigen, daß die allgemeinen Schlüsse auch auf reale Systeme wie etwa Atome, Moleküle und Kristalle übertragbar sind.

Werden zwei Elektronen in unmittelbare Nähe zueinander gebracht, so erfahren sie wegen ihrer negativen Ladungen eine Coulomb-Abstoßung. Da das Pauli-Prinzip untersagt, daß zwei Elektronen mit der gleichen magnetischen Spinzahl die gleiche Position im Raum einnehmen, existiert eine zusätzliche Abstoßung zwischen Elektronen gleichen Spins, die als Austauschabstoßung bekannt ist. Eine der bedeutenden Konsequenzen dieser Abstoßung ist die

Entstehung des Austauschlochs im Gas freier Elektronen. Wenn wir ein gegebenes  $\alpha$ -Elektron (spin up) betrachten, so spürt dieses Elektron eine effektive Elektronendichte, die durch alle anderen Elektronen des Gases hervorgerufen wird. Die effektive Dichte nahe an diesem Elektron ist relativ gering, denn die Coulomb-Abstoßung hält alle anderen Elektronen fern. Die Austauschabstoßung führt nun zu einer noch stärkeren Verarmung der  $\alpha$ -Elektronendichte, aber sie berührt die  $\beta$ -Spins gar nicht. Dieses „Loch“ in der effektiven  $\alpha$ -Elektronendichte ( $\alpha$ - $\alpha$ -Kurve in Abbildung 3) ist als Austauschloch bekannt. Ein solches Loch existiert in der  $\alpha$ - $\beta$ -Kurve nicht.

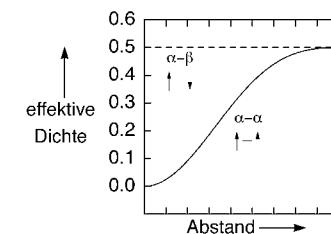


Abbildung 3. Schematische Darstellung des Austauschloches.

Obwohl die Störungen in der Elektronendichte, die durch den Austauschterm hervorgerufen werden, recht klein gegenüber denen der Coulomb-Wechselwirkung sind, können ihre Auswirkungen außerordentlich wichtig sein. Genau wegen des Austauschloches schirmen sich Elektronen mit gleichartigem Spin nicht so gut gegenüber der Kernladung ab, wie es Elektronen mit unterschiedlichem Spin tun, d.h., die  $\alpha$ - $\alpha$ -Abschirmung ist weniger effektiv als die  $\alpha$ - $\beta$ -Abschirmung. Insofern ergibt sich in Systemen mit ungepaarten Spins eine unterschiedliche Abschirmung für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elektronen. Wenn wir zur Vereinfachung einmal annehmen, daß die  $\alpha$ -Elektronen die Majoritätsspezies der Spins sind, dann werden sie im Durchschnitt weniger gut von der Kernladung abgeschirmt sein als die  $\beta$ -Elektronen. Zwangsläufig erfahren die  $\alpha$ -Elektronen eine höhere effektive Kernladung als die  $\beta$ -Elektronen. Der Unterschied in den effektiven Kernladungen für die beiden Spinspezies führt sofort zu Energieunterschieden für die mit jenen Spins verknüpften Orbitalen.

#### 3.2. Leichte Atome

Abbildung 4 zeigt die Änderungen der Energieniveaus von atomarem Sauerstoff beim Übergang vom Singulett- zum

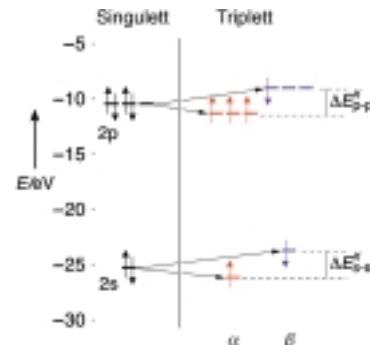


Abbildung 4. Diagramme der Energieniveaus für atomaren Sauerstoff im angeregten Singulett-Zustand (links) und im Triplet-Grundzustand (rechts). Auf der rechten Seite liegen *Spinorbitale* vor, von denen jedes maximal ein Elektron aufnehmen kann.

Tripletzustand. Sobald die Spins sich voneinander entpaaren dürfen (diesen Vorgang werden wir als Spinpolarisation bezeichnen), sinken die  $\alpha$ -Elektronen auf der Energieachse ab, da sie aufgrund der geringeren Zahl von  $\beta$ -Elektronen weniger gut abgeschirmt sind. Zur gleichen Zeit erfahren die  $\beta$ -Spins eine höhere Abschirmung, und die mit ihnen verbundenen Spinorbitale bewegen sich auf der Energieachse nach oben. Die resultierenden Aufspaltungen zwischen den entsprechenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinorbitalen (die Austauschaufspaltungen) betragen für atomaren Sauerstoff im Tripletzustand nach unseren Spindichtefunktionalrechnungen (siehe Anhang A) genau  $\Delta E_{s-s}^x = 2.43$  eV und  $\Delta E_{p-p}^x = 2.29$  eV.

Die wegen des Austauschloches unterschiedliche Abschirmung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elektronen hat Nachwirkungen noch jenseits der Austauschaufspaltung, weil die beiden unterschiedlichen Sätze von Spinorbitalen andere Raumbedürfnisse aufweisen (Abbildung 5). Die tiefliegenden  $\alpha$ -Spinorbitale sind räumlich stärker kontrahiert als die  $\beta$ -Spinorbitale. Diese graphische Analyse lässt sich noch etwas quantitativer fassen, wenn man die Zusammensetzung der Sauerstoff-2p-Atomorbitale und die Positionen der Maxima ihrer radialen Wellenfunktionen betrachtet. Für die in unseren Rechnungen benutzte Basis von Dreifach- $\zeta$ -Slater-Orbitalen (STO) lässt sich der radiale Anteil jedes Atomorbitals (AO)  $\psi$  als Linearkombination dreier STOs ( $\phi$ )<sup>[21]</sup> ausdrücken [Gl. (7)], wobei die individuellen STOs durch Gleichung (8) definiert werden.

$$\psi^{2p} = \sum_{i=1}^3 c_i^{2p} \phi_i^{2p} \quad (7)$$

$$\phi_i^{2p} = r e^{-\zeta_i^{2p} r} \quad (8)$$

Zur numerischen Veranschaulichung sind die Expansionskoeffizienten  $c_i^{2p}$  für die 2p-AOs sowohl des Singulett- als auch des Triplet-Sauerstoffs in Tabelle 1 angegeben. Das Triplettorbital  $\psi^{2p}(\alpha)$  weist erheblich größere Beiträge von den zwei stärker kontrahierten Basisfunktionen ( $\phi_2^{2p}$  und  $\phi_3^{2p}$ ) auf als das Triplettorbital  $\psi^{2p}(\beta)$ . Dagegen enthält  $\psi^{2p}(\beta)$  einen größeren Beitrag vom stärker diffusen  $\phi_1^{2p}$ -Orbital. Die nicht-spinpolarisierten (Singulett-) AOs liegen etwa in der

Tabelle 1. Expansionskoeffizienten ( $c$ ) und Ortsmaxima der Radialfunktionen ( $r_{\max}$ ) für die 2p-AOs des atomaren Sauerstoff. Die Orbitalexponenten der STO-Basisfunktionen (definiert in Gleichung (8)) betragen:  $\zeta_1^{2p} = 1.12$ ,  $\zeta_2^{2p} = 2.08$ ,  $\zeta_3^{2p} = 4.08$ .

	$c_1^{2p}$	$c_2^{2p}$	$c_3^{2p}$	$r_{\max}$ [Å]
Singulett- $\psi^{2p}(\alpha, \beta)$	0.289	0.574	0.243	0.292
Triplet- $\psi^{2p}(\alpha)$	0.255	0.602	0.245	0.284
Triplet- $\psi^{2p}(\beta)$	0.348	0.528	0.239	0.307

Mitte zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werten. Diese Änderungen werden von einer Positionsverschiebung für die radialem Maxima der Atomorbitale begleitet:  $r_{\max}(\text{Triplet-}\psi^{2p}(\alpha)) < r_{\max}(\text{Singulett-}\psi^{2p}(\alpha, \beta)) < r_{\max}(\text{Triplet-}\psi^{2p}(\beta))$ . Andere leichte Atome verhalten sich völlig analog.

Zusammengefaßt führt das Austauschloch in einem spinpolarisierten System zur unterschiedlichen Abschirmung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elektronen derart, daß 1) die  $\alpha/\beta$ -Elektronen einer höheren/niedrigeren effektiven Kernladung ausgesetzt sind, 2) die  $\alpha/\beta$ -Spinorbitale auf der Energieachse nach unten/oben wandern und 3) diese räumlich weniger/stärker diffus ausfallen als diejenigen eines nicht-spinpolarisierten Systems.

Die obigen Befunde erlauben eine einfache Interpretation des Ansatzes von Boyd, der die atomare Bevorzugung eines High-spin-Zustandes (erste Hundsche Regel) ursächlich mit dem Anwachsen der Elektron-Kern-Anziehung beim Übergang in den spinpolarisierten Zustand verknüpfte.<sup>[22]</sup> Die Argumente von Boyd laufen den fraglichen Erklärungen aus Lehrbüchern zuwider, nach denen die Hundsche Regel auf eine Abnahme der Elektron-Elektron-Abstoßung im High-spin-Zustand zurückgeführt wird; vielmehr kann die Hundsche Regel im Sinne der unterschiedlichen Abschirmung verstanden werden. Im Tripletzustand fällt die Elektron-Kern-Anziehung für Sauerstoff stärker aus, da die  $\alpha$ -Elektronen einer höheren effektiven Kernladung ausgesetzt sind; die  $\beta$ -Elektronen verspüren eine geringere effektive Ladung, aber sie sind in der Minderheit. Die Elektron-Elektron-Abstoßung hingegen verstärkt sich, da die  $\alpha$ -Elektronen räumlich stärker kontrahiert sind, also im Mittel näher beieinander liegen.

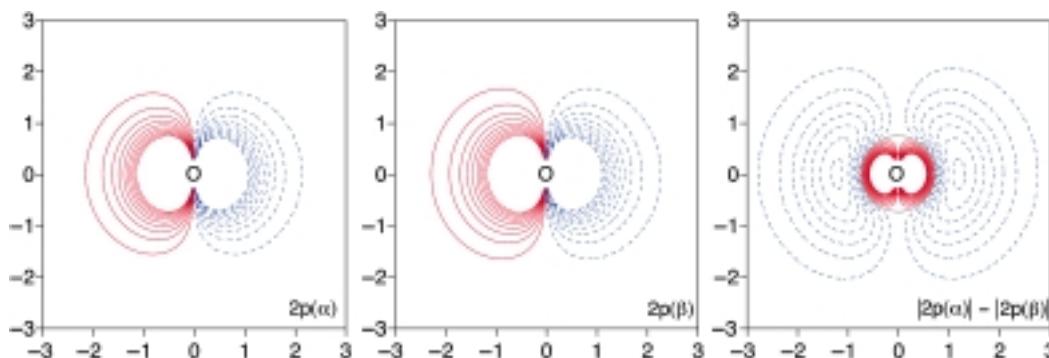


Abbildung 5. Höhenliniendarstellung der 2p-Spinorbitale des atomaren Sauerstoffs im Tripletzustand: Auf der linken Seite ist ein  $\alpha$ -Orbital und in der Mitte ein  $\beta$ -Orbital gezeigt. Da es fast unmöglich ist, diese beiden mit dem unbewaffneten Auge voneinander zu unterscheiden, zeigt die rechte Teilabbildung eine AO-Differenzdarstellung, also das Resultat der Subtraktion  $|2p(\alpha)| - |2p(\beta)|$ . In den AO-Darstellungen verlaufen die Höhenlinien von  $-0.1$  bis  $0.1$  in Schrittweiten von  $0.01$ ; negative Werte sind mit gestrichelten Linien gezeichnet. Die Höhenlinien in der Differenzdarstellung verlaufen von  $-0.01$  bis  $0.01$  in Schrittweiten von  $0.001$ , wobei negative Werte mit gestrichelten Linien gezeichnet sind und die gepunktete Linie das Nullniveau anzeigen. Alle Abstände sind in Å angegeben.

### 3.3. Schwerere Atome

Wenn man im Periodensystem hinabsteigt, ändert sich die Situation erheblich. Zwar bevorzugen beispielsweise Schwefel und Selen immer noch den Triplettzustand, ihre Austauschaufspaltungen sind aber schon viel geringer: Beim Durchschreiten der Gruppe (O, S, Se) fällt  $\Delta E_{s-s}^x$  von 2.43 über 1.19 auf schließlich 0.91 eV, und  $\Delta E_{p-p}^x$  ändert sich von 2.29 über 1.00 auf endlich 0.78 eV. Zusätzlich fallen die Änderungen in den Raumbedürfnissen viel kleiner aus (Abbildung 6). Man findet also eine deutliche Größenabnahme sowohl der Austauschaufspaltung und der Unterschiede in den Raumbedürfnissen der Spinorbitale, wenn man von der ersten Langperiode zur zweiten überwechselt; von der zweiten zur dritten läßt sich ebenfalls eine Veränderung feststellen, die aber noch geringer ist.

Wir glauben, daß die Unterschiede zwischen der ersten und zweiten Langperiode des Periodensystems und die Ähnlichkeiten zwischen der zweiten und dritten Langperiode als Funktion der Anwesenheit bzw. Abwesenheit von p-Orbitalen in der Nichtvalenzregion (Rumpfbereich) des Atoms verstanden werden können. Bevor wir diese Erklärung vorstellen, die große Ähnlichkeit mit der von Kutzelnigg aufweist,<sup>[23]</sup> hier noch eine nützliche Information zur Festlegung von STO-Exponenten.

Innerhalb des Slater-Originalschemas<sup>[24]</sup> zur Erfassung der Valenzelektronenabschirmung durch Rumpfelektronen wurden die Arten der Rumpf- und Valenzorbitale<sup>[25]</sup> nicht explizit erfaßt; tatsächlich haben ja die 2s- und 2p-Orbitale des Sauerstoffs den gleichen Orbitalexponenten. In späteren Arbeiten von Clementi und Raimondi wurde eine Reihe von Anpassungen von STOs genau so vorgenommen, um atomare Gesamtenergien numerischer SCF-Rechnungen zu reproduzieren; damit resultierte eine modifizierte Version der Slater-Regeln.<sup>[26]</sup> In einer weniger bekannten Veröffentlichung stellte Burns eine weitere Formulierung der Slater-Regeln vor.<sup>[27]</sup> Burns paßte die STOs direkt an eine atomare Wellenfunktion an, und er verzichtete insofern auf die energetische Anpassung. Auf diese Weise konnte Burns mit einem gegenüber dem von Clementi und Raimondi unterschiedlichen Satz an Orbitalexponenten aufwarten, und dieser Satz ist möglicherweise besser zum Studium von Molekülen geeignet, da er den inneren und äußeren Teil der Wellenfunktion gleichmäßiger gewichtet.<sup>[28]</sup> Wichtiger noch:

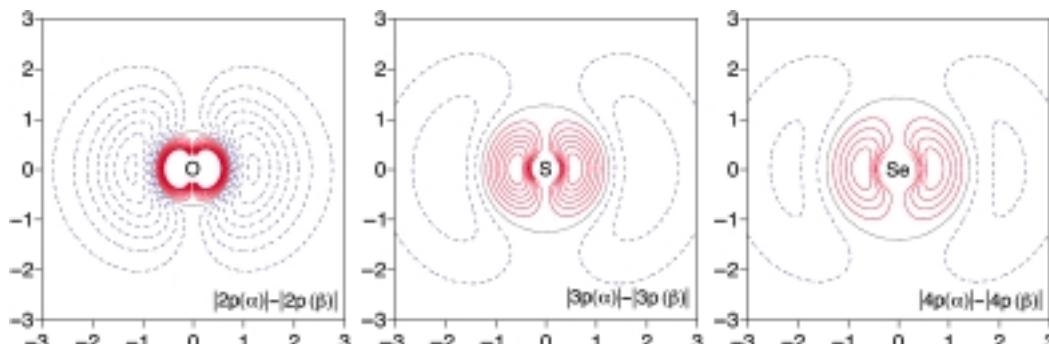


Abbildung 6. AO-Differenzdarstellungen für die p-Orbitale des Triplett-O (links), des Triplett-S (Mitte) und des Triplett-Se (rechts). Die Art der Höhenlinien und der Strichkodierung sind mit denen aus dem rechten Teilbild der Abbildung 5 identisch.

Burns erkannte, daß ein noch effektiverer Satz an Regeln zur Berechnung von STO-Abschirmparametern zur Verfügung steht, wenn die Art des Orbitals im Abschirmausdruck berücksichtigt wird. Nach den Regeln von Burns wird beispielsweise ein p-Valenzelektron durch ein p-Rumpfelektron effektiver abgeschirmt als durch ein s-Rumpfelektron. Damit ergibt sich, daß die 2p-Orbitale des Sauerstoffs erheblich stärker kontrahiert sind (kleinere Abschirmung resultiert in größerem Exponenten) als die 2s-Orbitale, da es ja keine 1p-Orbitale im Rumpf gibt. Dieses Resultat ist natürlich sehr gut aus der Theorie der Pseudopotentiale bekannt: Das erste Auftreten eines bestimmten Orbitaltyps (also 2p, 3d, 4f) ist immer mit starker Kontraktion verbunden.

Da die 2p-Orbitale des Sauerstoffs stärker kontrahiert sind als etwa die 3p-Orbitale des Schwefels oder die 4p-Orbitale des Selens, verbringen die p-Elektronen des O erheblich mehr Zeit in Kernnähe als jene des S oder des Se. Deshalb müssen geringe Änderungen für die Abschirmungen der O-2p-Elektronen, beispielsweise solche aus der Spinpolarisation, einen größeren Einfluß haben als für die 3p- oder 4p-Elektronen. Genau deshalb fallen die Störungen, die aus dem Übergang in den Triplettzustand resultieren, für S kleiner als für O aus. Die Störungen für Se, welches immerhin zwei p-Schalen im Rumpf aufweist, sind noch geringer.

### 3.4. Zweiatomige Moleküle

Wie bei Atomen lassen sich auch für Moleküle mit ungepaarten Elektronen die gleichen Argumente hinsichtlich Austauschloch und Abschirmung anführen. Beispielsweise ändern sich die Energieniveaus von O<sub>2</sub> völlig analog zu denen des atomaren O, wenn man dem Molekül erlaubt, aus dem Singulett- in den Triplettzustand überzuwechseln (Abbildung 7). Wenn wir uns nur auf das HOMO – das antibindende 2π(π\*)-Orbital – beziehen, so beträgt die Austauschaufspaltung in O<sub>2</sub> ( $\Delta E_{2\pi-2\pi}^x$ ) genau 1.85 eV. Beim Abstieg nach S<sub>2</sub> und Se<sub>2</sub> fällt auch  $\Delta E_{2\pi-2\pi}^x$  über 0.81 bis auf 0.63 eV ab. Die Austauschaufspaltung verringert sich also erwartungsgemäß in der Gruppe.

Die α- und β-Spinorbitale von Triplett-Q<sub>2</sub> (Q = O, S, Se) zeigen im Trend das gleiche Verhalten wie für Triplett-Q (Abbildung 8). Das 2π-Spinorbital der Majoritäts-Spinspezies (α) ist stärker kontrahiert als das der Minoritätsspezies (β).

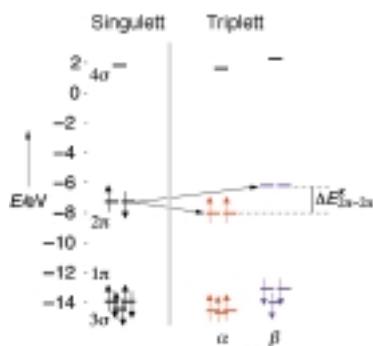


Abbildung 7. Diagramme der Energieniveaus für molekularen Sauerstoff im angeregten Singulettzustand  $^1\Delta_g$  (links) und im Triplet-Grundzustand  $^3\Sigma_g^-$  (rechts).

Die Unterschiede sowohl der Austauschaufspaltungen als auch der Raumbedürfnisse der  $2\pi(\alpha)$ - und  $2\pi(\beta)$ -Spinorbitale fallen beim Wechsel von der ersten zur zweiten Reihe ( $O_2 \rightarrow S_2$ ) wieder größer aus als von der zweiten zur dritten Reihe ( $S_2 \rightarrow Se_2$ ).

Vor der Beschäftigung mit dem Feststoff hier noch ein abschließendes Wort zu den molekularen Ergebnissen. In allen drei zuvor besprochenen zweiatomigen Molekülen vergrößert der Prozeß der Spinpolarisation die Aufspaltung zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO).<sup>[29]</sup> Diese Energiedifferenz kann im Kontext der Theorie der chemischen Härte interpretiert werden,<sup>[30]</sup> die ihrerseits aufs engste mit Fragen der chemischen Reaktivität verknüpft ist. Tatsächlich ergibt sich innerhalb der Dichtefunktionaltheorie, daß die chemische Härte  $\eta$  eines Moleküls nach Gleichung (9) definiert werden kann.<sup>[31]</sup>

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (9)$$

Es ist bemerkenswert, daß  $O_2$ ,  $S_2$  und  $Se_2$  um einige Prozent chemisch *härter* (weniger reaktiv) werden, wenn sie aus dem angeregten Singulett- in den Tripletgrundzustand überwechseln. Die Absenkung ihrer Gesamtenergien aufgrund einer Störung wird durch ein Anwachsen der chemischen Härte begleitet; in diesem Fall ist die Störung elektronischer Natur. Dieser Befund paßt prima in das Prinzip der maximalen Härte, denn im allgemeinen sind stabile Spezies auch chemisch härter.<sup>[30]</sup>

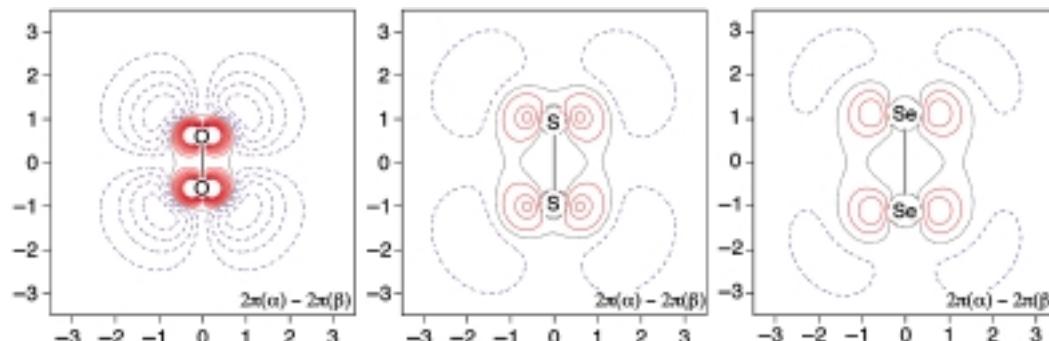


Abbildung 8. MO-Differenzdarstellungen für die  $2\pi(\pi^*)$ -Orbitale des Triplet-O<sub>2</sub> (links), des Triplet-S<sub>2</sub> (Mitte) und des Triplet-Se<sub>2</sub> (rechts). Die Art der Höhenlinien und Strichkodierung sind mit denen im rechten Teilbild der Abbildung 5 identisch.

## 4. Ferromagnetismus in den Elementen der Übergangsmetalle

Es geht auch anders, doch so geht es auch.<sup>[32]</sup>

### 4.1. Das Phänomen

Obwohl Übergangsmetallatome in der Gasphase paramagnetisch sind, zeigen nur einige wenige kooperative magnetische Erscheinungen wie etwa den Ferromagnetismus im festen Zustand (Abbildung 9). Die einzige wirklich „magnetischen“ Übergangsmetalle tauchen gegen Ende der ersten Übergangsreihe auf. Während Fe, Co und Ni durchgehend ferromagnetisch sind, weisen Cr und Mn antiferromagnetische Grundzustände auf. Wir wollen unsere Aufmerksamkeit zunächst den ferromagnetischen Metallen zuwenden, weil die antiferromagnetischen Strukturen von Cr (inkommensurabile Spin-dichtewelle) und Mn (mit 58 Atomen in der magnetischen Elementarzelle) rechentechnisch zu vertrackt sind. Abbildung 9 macht klar, daß der Ferromagnetismus nicht allein eine Konsequenz der Struktur oder der Elektronenzahl sein kann. Beispielsweise weisen sowohl Pt als auch Pd die gleiche kubisch flächenzentrierte (kFz) Struktur auf und haben auch die gleiche Zahl von Valenzelektronen, dennoch ist keines der beiden ferromagnetisch. Der Ferromagnetismus muß also auf besondere elektronische Umstände zurückgehen.<sup>[4]</sup>

Um diese zu erfassen, wollen wir den Standpunkt annehmen, daß der nichtmagnetische Zustand für den Festkörper „normal“ ist und der Ferromagnetismus vielmehr ein ungewöhnliches Phänomen ist. Mit diesem Ansatz werden wir zunächst verstehen, warum die meisten elementaren Metalle

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
hdphdphd	krz	krz	X	krz	krz	krz	krz	krz
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Pd	Ag	
hdphdphd	krz	krz	hdphdphd	krz	hdphdphd	krz	krz	krz
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
hdphdphd	krz	krz	hdphdphd	krz	hdphdphd	krz	krz	krz

Abbildung 9. Ein Ausschnitt aus dem Periodensystem mit den Strukturen und den magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalle. Elemente mit gelbem Hintergrund sind antiferromagnetisch und jene mit orangefarbenem Hintergrund ferromagnetisch. Die Strukturabkürzungen bedeuten: hdp: hexagonal dicht gepackt; krz: kubisch raumzentriert; kfz: kubisch flächenzentriert; X: der  $\alpha$ -Mn-Strukturtyp.

nicht ferromagnetisch sind. Der direkteste Weg dazu verläuft über eine Analogie mit Molekülkomplexen der Übergangsmetalle und ihrer Ionen.

Die erste Hundsche Regel besagt, daß die stabilste Form eines freien Atoms oder Ions der High-spin-Zustand ist; deshalb verfügt ein  $d^6$ -Übergangsmetallion über genau vier ungepaarte Elektronen (Abbildung 10a). Wenn wir mit

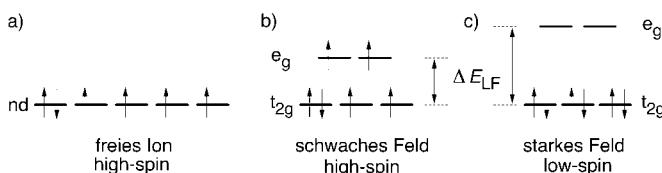


Abbildung 10. Diagramme der Energieniveaus und Elektronenfüllungen für die d-Orbitale von a) einem freien  $d^6$ -Übergangsmetallion, b) einem  $d^6$ -Übergangsmetallion in oktaedrischer Umgebung schwacher Liganden, c) einem  $d^6$ -Übergangsmetallion in oktaedrischer Umgebung starker Liganden. Aus Gründen der Einfachheit beschränken wir uns auf das Einelektronenbild, vernachlässigen die Spin-Bahn-Kopplung und ignorieren ebenfalls den sphärisch-energetischen Teil des Ligandenfelds.

oktaedrisch koordinierenden Liganden eine Störung einbringen, wird die Entartung der d-Orbitale gebrochen, und sie spalten in die Sätze  $t_{2g}$  und  $e_g$  auf. Sofern die Metall-Ligand-Wechselwirkungen schwach sind und die Störung gering (Abbildung 10b), so fällt auch die Aufspaltung zwischen  $e_g$  und  $t_{2g}$  ( $\Delta E_{LF}$ ) gering aus; die sechs Elektronen füllen die Energieniveaus genau wie im freien Ion entsprechend einer High-spin-Anordnung auf. Wenn jedoch die Metall-Ligand-Wechselwirkungen einer starken Störung gleichkommen (Abbildung 10c), dann ist auch  $\Delta E_{LF}$  groß genug, um alle Elektronen in den  $t_{2g}$ -Orbitalen zu paaren, so daß der Komplex nichtmagnetisch ausfällt. Man könnte durchaus davon sprechen, daß das starke Ligandenfeld den Magnetismus des freien Ions vollständig ausgelöscht (gequencht) hat.

In den Elementstrukturen der Übergangsmetalle ist die Situation sehr ähnlich: Der Magnetismus der freien Atome wird ausgelöscht, wenn diese zum Kristall kondensieren. Wie schon viele andere Konzepte in der Bändertheorie der Festkörper läßt sich auch dieses Problem am deutlichsten mit einem einfachen Modell illustrieren: einer eindimensionalen Kette aus H-Atomen (Abbildung 11). Natürlich ist ein freies H-Atom mit einem ungepaarten Elektron im s-Orbital ein Curie-Paramagnet. Bei der Entstehung einer eindimen-

sionalen Kette verbreitern sich aber die Energieniveaus der Atome und bilden ein Band. Sofern die Wechselwirkungen zwischen den Atomen in der Kette schwach sind (eine kleine Störung), fällt die Breite des resultierenden Bandes,  $\Delta E_{BW}$ , gering aus, und jedes Kristallorbital ist halb gefüllt (Abbildung 11a). Dies ist das kristalline Äquivalent zum Fall des schwachen Ligandenfeldes in Abbildung 10b. Eine große Störung aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen den Kettenatomen führt jedoch dazu, daß sich alle Elektronen paaren (Abbildung 11b). Der Magnetismus der freien Atome wird also genau dann im Kristall ausgelöscht, wenn die interatomaren Wechselwirkungen und deshalb auch die Bandbreiten groß sind.

Die Seltenerdmetalle weisen vorwiegend den Magnetismus geringer Bandbreiten auf, der in Abbildung 11a skizziert ist. Der größte Teil der interatomaren Bindung in diesen Kristallen verläuft über die 5d- und 6s-Elektronen. Die räumlich hochgradig kontrahierten 4f-Orbitale werden durch benachbarte Atome nur geringfügig gestört und bilden deshalb sehr schmale Bänder. Der Magnetismus lokalisierter Elektronen in den Seltenerdmetallen ist durch komplizierte Magnetstrukturen und magnetische Momente, die denen in den freien Atomen ähneln, gekennzeichnet.<sup>[33]</sup> Der Ursprung dieses Magnetismus lokalisierter Elektronen ist eigentlich einfach zu verstehen: Die f-Bänder sind derartig schmal, daß der Energieverlust, der aus der Besetzung des gesamten Bandes mit Elektronen resultiert, gering ist gegenüber dem Energieverlust, der durch Elektronenpaarung entsteht.<sup>[34]</sup> Deshalb wird das Band derart aufgefüllt, wie es die Hundschen Regeln für das Füllen atomarer Energieniveaus fordern, und es resultieren ungepaarte Spins und magnetische Momente. Erheblich schwieriger zu verstehen ist dagegen, welche Ursachen für die Strukturen verantwortlich zeichnen, die diese ungepaarten f-Elektronen annehmen. Die magnetischen Strukturen der Seltenerdmetalle weisen vielerlei Kapriolen auf, angefangen vom einfachen Ferromagnetismus in Gd bis hin zu den sinusförmigen Spinstrukturen von Er und Tm.<sup>[33]</sup>

Da der Magnetismus lokalisierter Elektronen hier nicht in unserem Brennpunkt steht, verlassen wir dieses komplizierte Kapitel und kehren zum Ferromagnetismus itineranter Elektronen in den Übergangsmetallen zurück. Dort befinden sich die für den Magnetismus verantwortlichen Elektronen in d-Orbitalen. Im Unterschied zu den f-Orbitalen der Seltenerdelemente sind aber die d-Orbitale der Übergangsmetalle sehr wohl an starken interatomaren Wechselwirkungen beteiligt, und damit resultieren für die elementaren Übergangsmetalle recht breite Bänder. Abbildung 11b ist ein weitaus geeigneteres Modell ihrer Bänder als Abbildung 11a. Genau deshalb sind die meisten elementaren Übergangsmetalle nichtmagnetisch.

#### 4.2. Ferromagnetismus itineranter (delokalisierte) Elektronen

Die elektronischen Strukturänderungen, die den Ferromagnetismus in einem System mit breiten Bändern ermöglichen, lassen sich am besten mit Abbildungen qualitativer Zustands-

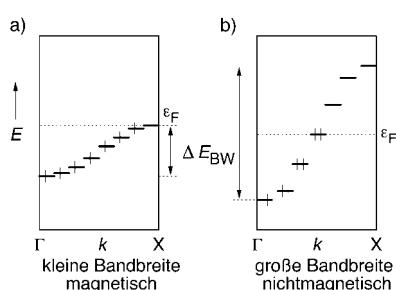


Abbildung 11. Qualitative Bandstrukturen und Elektronenfüllungen einer eindimensionalen Kette aus Wasserstoffatomen mit a) geringer Bandbreite (schwache H-H-Wechselwirkungen) und b) großer Bandbreite (starke H-H-Wechselwirkungen).

dichten (DOS) einführen<sup>[35]</sup> (Abbildung 12). In Abbildung 12a ist die DOS eines nichtmagnetischen Metalls als rechteckiger Block skizziert, dessen Unterteilung in Kästchen das Abzählen der Zustände erleichtert. Die gleiche DOS ist „spinaufgelöst“ in Abbildung 12b gezeigt, mit separater Darstellung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zustände. Die Besetzungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinuntergitter, die sich aus der Zahl der Kästchen

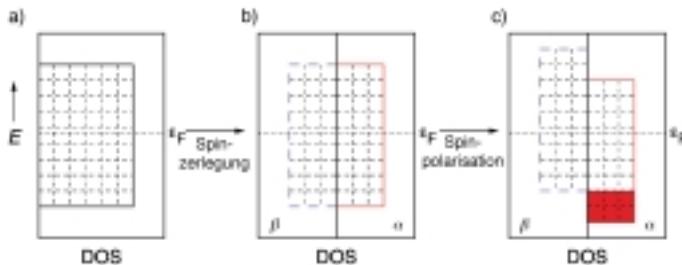


Abbildung 12. Qualitative DOS-Kurven eines Übergangsmetalls. a) Die DOS eines nichtmagnetischen Metalls. b) Spinaufgelöste Darstellung der gleichen DOS ( $\alpha$ - und  $\beta$ -DOS separat gezeichnet). c) Verschiebungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinuntergitter bei Einsetzen des Magnetismus (Spinpolarisation). Der rote Bereich zeigt die „überschüssigen“  $\alpha$ -Spins an. In allen drei Teileabbildungen bedeutet die horizontal gepunktete Linie die Position des Fermi niveau ( $\epsilon_F$ ). Das den DOS-Kurven überlagerte Netz vereinfacht das Abzählen der Zustände.

unterhalb von  $\epsilon_F$  ergeben, sind zunächst identisch. Sobald dieses System aber magnetisch wird, verändern sich die  $\alpha$ - und  $\beta$ -DOS-Kurven bezüglich ihrer Energien: Das  $\alpha/\beta$ -Spinuntergitter bewegt sich nach unten/oben (Abbildung 12c). Da die beiden Untergitter ein gemeinsames Fermi niveau  $\epsilon_F$  teilen müssen, resultiert nach der Spinpolarisation eine größere Besetzung für die  $\alpha$ -Zustände. Die Zahl der „überschüssigen“  $\alpha$ -Zustände und insofern auch die der permanenten magnetischen Momente des Systems kann jetzt durch Abzählen der rotschattierten Kästchen in Abbildung 12c bestimmt werden.

Man beachte die großen Ähnlichkeiten beim Übergang vom Low-spin- zum High-spin-Zustand einerseits in der DOS eines Feststoffes bei der Magnetisierung und andererseits in den Energieniveaus von Atomen (Abbildung 4) und Molekülen (Abbildung 7). Durchgängig rutschen die mit den  $\alpha$ -Elektronen (Majoritäts-Spinspezies) verknüpften Zustände (Energieniveaus) im Vergleich zum nichtmagnetischen Fall auf der Energieachse nach unten, wohingegen sich die  $\beta$ -Energieniveaus nach oben bewegen. Zumindest in dieser Hinsicht ist der Ferromagnetismus itineranter Elektronen gar nicht so verschieden vom atomaren oder molekularen Magnetismus. Wir werden später demonstrieren, daß die Ähnlichkeiten nicht mit den Verschiebungen der Energieniveaus aufhören, sondern noch tiefer gehen.

### 4.3. Der Archetyp: Eisen

Wir beginnen unsere Untersuchung des Ferromagnetismus in den Übergangsmetallen mit einer detaillierten Analyse des archetypischen Ferromagneten: kubisch raumzentriertes (krz) Eisen ( $\alpha$ -Fe). In  $\alpha$ -Fe ist jedes Eisenatom kubisch durch acht nächste Nachbarn in einem Abstand von 2.485 Å umgeben, und hinzu kommen sechs übernächste, oktaedrisch

koordinierende Nachbarn in einem Abstand von 2.870 Å (Abbildung 13). Unterhalb seiner Curie-Temperatur ( $T_c = 1044$  K) ist  $\alpha$ -Fe ferromagnetisch, und das magnetische Sättigungsmoment beträgt  $2.21 \mu_B$ .<sup>[33]</sup>

Wir wollen zunächst mit der elektronischen Struktur einer Fe-Phase anfangen, die gar nicht existiert: *nichtmagnetisches* krz-Fe. Dies ist keinesfalls ein Modell für Fe oberhalb von  $T_c$ , denn Fe weist dort eine andere Gitterkonstante und auch eine signifikante (obwohl kurzreichweite) magnetische Ordnung auf.<sup>[36]</sup> Die berechnete Bandstruktur, die DOS- und die Fe-Fe-COHP-Kurve (COHP = Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse) dieser Phase sind in Abbildung 14 dargestellt. Die Rechenverfahren werden in Anhang A erklärt. An den meisten Hochsymmetriepunkten der ersten

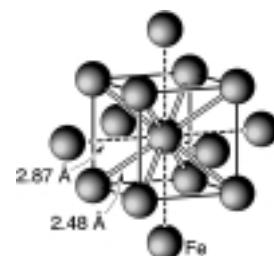


Abbildung 13. Die koordinative Umgebung von Eisenzentren in der krz-Struktur des  $\alpha$ -Fe.

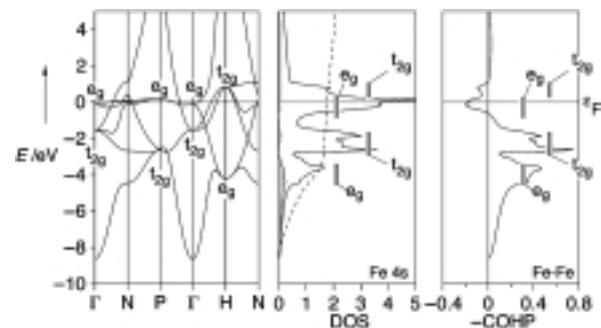


Abbildung 14. Bandstruktur (links), Zustandsdichte (DOS) und Fe-Fe-Kristallorbital-Hamilton-Populationskurve (COHP) für nichtmagnetisches  $\alpha$ -Fe. Die schattierten Regionen und die gestrichelten Linien in der DOS-Kurve entsprechen den projizierten DOS des Fe-4s-Orbitals bzw. ihrer Integrationskurve. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

Brillouin-Zone (BZ), die in Abbildung 15 gezeigt ist, spalten die Kristallorbitale des Fe-3d-Blocks in zwei Sätze auf: dreifach entartetes  $t_{2g}$  und zweifach entartetes  $e_g$ ; die hier benutzten Bezeichnungen der irreduziblen Darstellung sind für die kubische Punktgruppensymmetrie des Fe-Atoms geeignet. Eine solche Bezeichnung der Bänder erlaubt es uns, die Peaks in den DOS- und COHP-Kurven bezüglich ihrer Orbitalzusammensetzung grob zu charakterisieren. Die hauptsächlich  $e_g$ -Bänder sind überwiegend flach (mit Ausnahme von  $\Gamma \rightarrow H$  und  $H \rightarrow N$ ), wohingegen die  $t_{2g}$ -Kristallorbitale entlang jeder Symmetrierichtung hinreichende Dispersion aufweisen. Wir

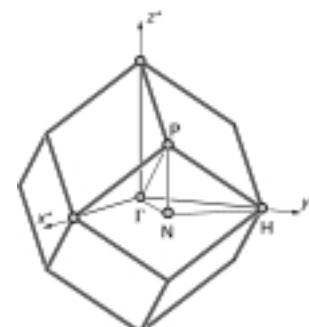


Abbildung 15. Die erste Brillouin-Zone eines krz-Gitters mit der Bezeichnung der Hochsymmetriepunkte.  $x^*$ ,  $y^*$  und  $z^*$  sind die kartesischen reziproken Achsen.

können diese Ungleichheit anhand der Gestalt der Kristallorbitale verstehen, die für die Symmetriepunkte  $\Gamma$  und  $N$  in Abbildung 16 skizziert sind. Die  $t_{2g}$ -Orbitale sind stärker auf die nächsten Nachbaratome gerichtet, die in dieser Abbildung auf den Ecken des Würfels liegen. Bezogen auf die weiter

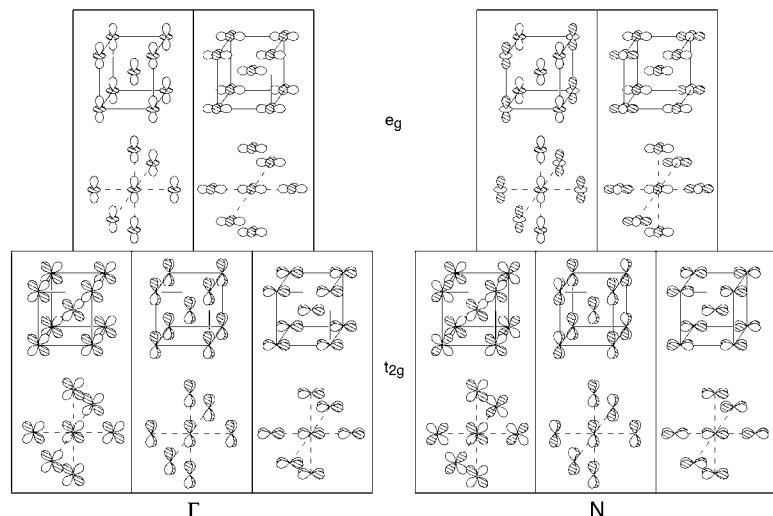


Abbildung 16. Ikonische Darstellungen der Kristallorbitale des  $\alpha$ -Fe an den Hochsymmetriepunkten  $\Gamma$  und  $N$ . Jedes Orbital ist gleich zweimal gezeichnet, einmal hinsichtlich der Kontakte zu den nächsten Nachbarn und dann hinsichtlich der Kontakte zu den übernächsten Nachbarn. Die Bezeichnungen  $t_{2g}$  und  $e_g$  sind strenggenommen nur an  $\Gamma$  gültig und werden an  $N$  nur zur qualitativen Gruppierung der Orbitale verwendet.

entfernten übernächsten Nachbarn am Ende der gestrichelten Linien weisen diese Orbitale  $\pi$ -Symmetrie auf. Die  $e_g$ -Orbitale, die in  $\sigma$ -Wechselwirkungen mit den übernächsten Nachbarn verwickelt sind, erscheinen für Wechselwirkungen zu den nächsten Nachbarn nicht besonders gut orientiert. Die Symmetrierichtung  $\Gamma \rightarrow H$  fällt mit einer der kartesischen reziproken Achsen zusammen (Abbildung 15), und deshalb beeinflußt eine Bewegung entlang dieser Richtung die Wechselwirkungen zwischen übernächsten Nachbarn besonders ausgeprägt; so ergibt sich die große  $e_g$ -Bandbreite von  $\Gamma$  nach  $H$ . Die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn werden entlang aller Richtungen berührt, und darum zeigen die  $t_{2g}$ -Orbitale entlang jeder Symmetrierichtung eine signifikante Bandbreite.

Beim Wiederaufgriff unserer Analyse aus Abbildung 14 beobachten wir die für ein krz-Übergangsmetall so typische „Dreizackgestalt“ der DOS. Hier wie auch in allen anderen Übergangsmetallen durchdringt das s-Band den d-Block, und es verbleiben s-geprägte Zustände am Fuße der DOS. Bisher haben wir noch nichts Ungewöhnliches in der elektronischen Struktur des hypothetisch nichtmagnetischen  $\alpha$ -Fe gefunden. Das erste Anzeichen einer Unstimmigkeit gibt sich in der Fe-Fe-COHP-Kurve zu erkennen.

Erwartungsgemäß erweisen sich die Zustände mit hauptsächlich s-Charakter im unteren Energiebereich der DOS als bindend bezüglich Fe-Fe. Dann folgen zwei weitere Fe-Fe-Bindungspeaks. Der erste, zwischen  $-3$  und  $-5$  eV, erwächst hauptsächlich aus den  $e_g$ -Orbitalen. Der nächste, zwischen  $-3$  und  $-1$  eV, besitzt vor allem  $t_{2g}$ -Charakter. Von diesen beiden ist derjenige, der aus dem  $t_{2g}$ -Satz herrührt, stärker bindend

hinsichtlich der nächsten Nachbarn, wie wir es auch anhand der obigen Diskussion erwartet hätten. In der (hier nicht gezeigten) COHP-Kurve übernächster Nachbarn fallen die  $e_g$ -Zustände für übernächste Nachbarwechselwirkungen stärker bindend aus; auch dies wäre zu erwarten gewesen. Die integrierten Fe-Fe-COHP-Werte (ICOHP-Werte) betragen  $-1.448$  und  $-0.683$  eV pro Bindung für die Wechselwirkungen zwischen nächsten bzw. übernächsten Nachbarn. Der wirklich sonderbare Befund in der Elektronenstruktur von nichtmagnetischem  $\alpha$ -Fe hingegen ist, daß  $\varepsilon_F$  in einen stark *antibindenden* Fe-Fe-Bereich fällt. Üblicherweise bedeutet das Auftreten von  $\varepsilon_F$  in stark antibindenden Zuständen eine Art Alarmsignal, welches die Instabilität des Systems hinsichtlich irgendeiner Strukturänderung anzeigt. Wir wissen allerdings, daß Fe keiner Verzerrung unterliegt und die krz-Struktur vielmehr stabil ist. Wie soll man das verstehen? Die Antwort besteht darin, daß  $\alpha$ -Fe *sich in der Tat verzerrt*, doch es verrücken sich nicht die Atome in der Struktur, sondern die *Elektronen*. Nichtmagnetisches  $\alpha$ -Fe ist bezüglich einer elektronischen Strukturverzerrung instabil, welche die Äquivalenz der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinuntergitter aufhebt (und damit die elektronische Symmetrie bricht), die Energie erniedrigt und zum Ferromagnetismus führt.

Führt man eine Rechnung für krz-Fe mit Spinpolarisation durch, so wird die Äquivalenz der beiden Spinuntergitter durch Verschiebung auf der Energieachse aufgehoben (Abbildung 12c). Es resultieren unterschiedliche Besetzungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untergitter und damit ein berechnetes spinmagnetisches Moment von  $2.27 \mu_B$ , sehr nahe am experimentellen Wert von  $2.21 \mu_B$ . Auch die Gesamtenergie wird bei der Spinpolarisation um  $0.43$  eV abgesenkt. In Abbildung 17 sind die spinpolarisierten DOS- und Fe-Fe-COHP-Kurven für ferromagnetisches  $\alpha$ -Fe aufgeführt. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -DOS-Kurven in Abbildung 17 sind einander recht ähnlich, und sie ähneln auch der nichtmagnetischen DOS-Kurve aus Abbildung 14: Die Spinpolarisation hat also die Gestalt der DOS *nicht* besonders beeinflußt, sondern diese nur energetisch verschoben. Während das  $\alpha$ -Spinuntergitter

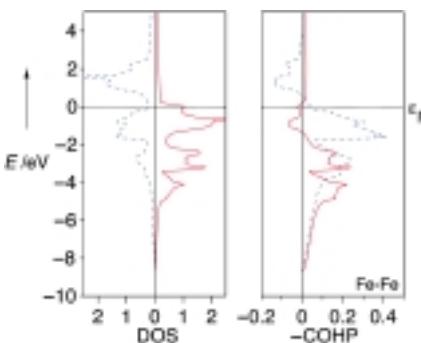


Abbildung 17. Zustandsdichte (DOS) und Fe-Fe-Kristallorbital-Hamilton-Populationskurve (COHP) für ferromagnetisches  $\alpha$ -Fe. In beiden Darstellungen entspricht die durchgezogene rote/gestrichelte blaue Linie den  $\alpha/\beta$ -Spins. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\varepsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei  $0.0$  eV zu liegen kommt.

energetisch weit genug erniedrigt wurde, um den d-Block nahezu vollständig zu füllen, haben sich die  $\beta$ -Spins so weit nach oben begeben, um eine konstante Gesamtelektronenanzahl für das System zu sichern. Die Absenkung der Zustände mit hauptsächlich s-Charakter (am Fuße der DOS-Kurven) fällt recht gering aus – die s-Orbitale sind vom Einsetzen des Ferromagnetismus kaum betroffen. Richten wir unser Augenmerk auf die chemische Bindung im magnetischen Eisen, so unterscheiden sich die  $\alpha$ - und  $\beta$ -COHP-Kurven trotz ähnlicher Gestalt bedeutend in ihrer Größe: Zunächst ist die  $\alpha$ -COHP-Kurve erheblich kleiner als ihr  $\beta$ -Gegenstück. Zweitens (und ebenso wichtig) haben die Verschiebungen der beiden Kurven zu einer Entfernung der antibindenden Fe-Fe-Zustände aus der Nachbarschaft um  $\epsilon_F$  geführt. Die Fe-Fe-ICOHP-Werte für die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Elektronen betragen  $-0.552$  bzw.  $-0.975$  eV pro Bindung, was einer Gesamt-ICOHP von  $-1.527$  eV pro Bindung entspricht. Das Einsetzen des Ferromagnetismus hat zu einer **Verstärkung** der nächsten Fe-Fe-Bindungen um mehr als 5% geführt, parallel zur Absenkung der Gesamtenergie.

Erwartungsgemäß äußert sich die Spinpolarisation in einer Umverteilung der Elektronendichte für  $\alpha$ -Fe. Die Art der elektronischen Dichteverchiebungen ist in Abbildung 18 durch Auftragung der Größe  $\Delta\rho = \rho(\text{magnetisch}) - \rho(\text{nichtmagnetisch})$  gezeigt, und zwar in einer Ebene, die Kontakte sowohl zwischen nächsten Nachbarn als auch zwischen übernächsten Nachbarn enthält. In nichtmagnetischem krz-Fe sind die Zustände bei und direkt unterhalb von  $\epsilon_F$  antibindend

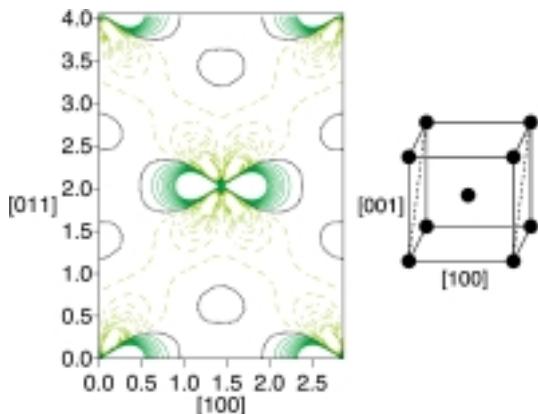


Abbildung 18. Änderungen in der Elektronendichte des  $\alpha$ -Fe bei der Spinpolarisation. Durchgezogene grüne Kurven zeigen positive Werte an (größere Elektronendichte im magnetischen Zustand), gestrichelte gelbe Kurven negative (geringere Elektronendichte im magnetischen Zustand); die gepunkteten schwarzen Linien bedeuten das Nullniveau. Die Orientierung der Ebene innerhalb der Elementarzelle ist auf der rechten Seite schematisch angedeutet.

zwischen nächsten Nachbarn; diese Regionen verlaufen entlang der Zeichnungsdiagonale von Abbildung 18. Genau diese Zustände werden in der magnetischen Form entleert, und man findet eine Verarmung an Elektronendichte in den Raumregionen zwischen den nächsten Nachbarn. Diese „verlorengegangene“ Elektronendichte stellt sich in den Bereichen zwischen übernächsten Nachbarn wieder ein.

Wie schon zuvor erwähnt, spiegeln die Energieverschiebungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinuntergitter in ferromagnetischem Fe

jene der atomaren/molekularen Spinorbitale von O/O<sub>2</sub> wider (Abbildung 4 und 7). Erneut ergeben sich diese Verschiebungen als Konsequenz des Austauschloches. Die Majorität der Spinspezies ( $\alpha$ ) ist nicht so effektiv vom Kern abgeschirmt wie in der nichtmagnetischen „Phase“, und deshalb rutschen die  $\alpha$ -Zustände auf der Energieachse nach unten. Im Umkehrschluß erfahren die  $\beta$ -Zustände eine bessere Abschirmung und bewegen sich nach oben. Wir würden nun erwarten, daß sich diese Änderungen auch in unterschiedlichen Raumbedürfnissen der beiden Sätze an Zuständen äußern sollten. Ein solcher Effekt ist tatsächlich vorhanden und für die unterschiedlichen Größen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -COHP-Kurven verantwortlich. Die räumlich stärker kontrahierten  $\alpha$ -Zustände sind nicht so stark Fe-Fe-bindend wie die  $\beta$ -Zustände, denn letztere sind diffuser geworden. Der unterschiedliche Raumbedarf der beiden Spinuntergitter ist in erster Linie dafür verantwortlich, daß die  $\beta$ -ICOHP für die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn nahezu doppelt so groß ausfällt wie die  $\alpha$ -ICOHP (siehe oben). Außerdem spielt eine große Rolle, daß nahezu der gesamte  $\alpha$ -d-Block einschließlich der antibindenden Fe-Fe-Zustände an der Spitze besetzt ist. Insofern wird die  $\alpha$ -ICOHP, die aufgrund der räumlichen Kontraktion der  $\alpha$ -Spinorbitale ohnehin schon geringer ausfällt als die  $\beta$ -ICOHP, noch zusätzlich durch eine Besetzung antibindender Zustände geschwächt, die im Falle des  $\beta$ -Spinuntergitters jenseits von  $\epsilon_F$  liegen. Trotz der schwächeren  $\alpha$ -Wechselwirkungen ist die Verstärkung der Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn im  $\beta$ -Untergitter noch genügend groß, um einen ICOHP-Wert für ferromagnetisches Fe zu ergeben, der höher als in der nichtmagnetischen Struktur ist.

Wir können die unterschiedlichen Raumbedürfnisse der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinuntergitter zudem mit einer Darstellung visualisieren, die denen in Abbildung 6 und 8 ähnelt. Innerhalb der Linear-muffin-tin-orbital(LMTO)-Rechnungen ist die Elektronendichte die physikalisch einzige sinnvolle Größe, die hierfür herangezogen werden kann. Da die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untergitter aber eine unterschiedliche Zahl von Elektronen enthalten, birgt eine einfache Auftragung der Größe  $\rho(\alpha) - \rho(\beta)$  nicht die von uns gesuchte Information. Bei dieser Größe handelt es sich nämlich um die Spindichte, die angibt, wo die für den Magnetismus verantwortlichen Elektronen im Realraum lokalisiert sind. Um also die Unterschiede in den Raumbedürfnissen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elektronendichten zu erkennen, müssen wir entweder eine von ihnen oder beide skalieren, um die in ihnen enthaltene effektive Zahl an Elektronen auszugleichen. Abbildung 19 zeigt eine Darstellung der in Gleichung (10) aufgeführten skalierten Größe, in der  $n_\alpha$  und  $n_\beta$  die Gesamtzahl der Elektronen im  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinuntergitter (5.135 bzw. 2.865) bedeuten.

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} \rho(\alpha) - \rho(\beta) \quad (10)$$

Genau wie die  $\alpha$ -AOs/MOs von O/O<sub>2</sub> räumlich stärker kontrahiert als die entsprechenden  $\beta$ -AOs/MOs waren, so fällt auch die  $\alpha$ -Elektronendichte im ferromagnetischen Fe in Kernnähe größer aus; die  $\beta$ -Elektronendichte ist dagegen in den von den Kernen weiter entfernten Regionen größer, insbesondere zwischen den nächsten Nachbarn.

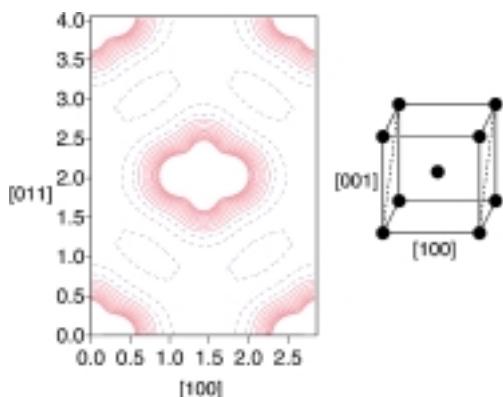


Abbildung 19. Skalierte differentielle Elektronendichte (definiert in Gleichung (10)) für  $\alpha$ -Fe innerhalb der (011)-Ebene der kubischen Elementarzelle. Durchgezogene rote Kurven deuten positive Werte an (Regionen, in denen die  $\alpha$ -Spins dominieren) und gestrichelte blaue Kurven negative ( $\beta$ -Spins dominieren). Die Orientierung der Ebene innerhalb der Elementarzelle ist auf der rechten Seite schematisch dargestellt.

Obschon die Ähnlichkeiten in den elektronischen Strukturänderungen für Atome und Moleküle beim Übergang vom Low-spin- zum High-spin-Zustand nicht unerwartet waren, ist doch recht überraschend, wie analog die Situation für den Ferromagnetismus itineranter Elektronen ist. Die Spinpolarisation verursacht unterschiedliche Abschirmung für die Majoritäts- und Minoritäts-Spinspezies. Die Majoritätselektronen ( $\alpha$ ) sind einer größeren Kernladung ausgesetzt, erfahren eine Energieabsenkung und werden räumlich stärker kontrahiert. Die  $\beta$ -Elektronen, die wegen der  $\alpha$ -Elektronen besser von der Kernladung abgeschirmt sind, werden energetisch erhöht und räumlich stärker ausgedünnt.

Bevor wir den Abschnitt über das Eisen schließen, möchten wir noch einmal den Antagonismus zwischen Lokalisierung und Delokalisierung im Hinblick auf den Ferromagnetismus der Übergangsmetalle erörtern. Dem wachen Leser wird sicher aufgefallen sein, daß wir mit einem recht stark lokalisierten Basissatz – den kurzreichweitigen Tight-binding-linear-muffin-tin-Orbitalen (TB-LMTO) – begonnen haben, um vollständig delokalisierte Kristallorbitale (oder Bloch-Funktionen) zu generieren, die den gesamten Kristall durchziehen. Im Sinne der Ideen von Stoner sind auch die für den Ferromagnetismus in Eisen verantwortlichen Valenzelektronen vollständig delokalisiert.

Unsere Interpretation des Ferromagnetismus itineranter Elektronen als ein im wesentlichen chemisches Phänomen gewinnt das lokalisierte Bild aus den delokalisierten Wellenfunktionen zurück. Die Triebkraft für den Ferromagnetismus liegt in dem *lokal* antibindenden Charakter der Zustände um  $\varepsilon_F$ . Daher überrascht die Erkenntnis nicht, daß die Stärke der kovalenten Bindungswechselwirkungen zwischen den Fe-Atomen sehr rasch mit dem interatomaren Abstand abfällt. Beispielsweise sind die Bindungen zwischen den nächsten Nachbarn in  $\alpha$ -Fe (2.485 Å, ICOHP = -1.527 eV) deutlich stärker als die Bindungen zwischen den übernächsten Nachbarn (2.870 Å, ICOHP = -0.658 eV). Werden diese beiden Energien durch ein einfaches Abstandspotenzgesetz verknüpft – wie ursprünglich für das Molekularfeld durch Weiss geschehen –, so findet man tatsächlich einen Exponenten von

5.8, nahezu deckungsgleich mit dem experimentellen Befund von Weiss (6.0). Nach unserer Auffassung existiert ein *lokal* Ursprung für den delokalisierten Ferromagnetismus.

#### 4.4. Cobalt und Nickel

$\alpha$ -Fe ist natürlich nur eines der drei ferromagnetischen Übergangsmetalle. Wenn wir von Fe zu Co oder Ni übergehen, erhöht sich nicht nur die Zahl der Valenzelektronen, sondern es ändert sich auch die Struktur von krz nach kfz. Die Strukturänderung beeinflußt das Aussehen der DOS- und COHP-Kurven, und die Anwesenheit zusätzlicher d-Elektronen verschiebt  $\varepsilon_F$  in beiden Kurven nach oben. Obschon der Kreuzungspunkt zwischen Bindung und Antibindung in der M-M-COHP-Kurve für die kfz-Struktur etwas später erscheint als für die krz-Struktur (in größerem Detail weiter unten besprochen), hebt die Anwesenheit zusätzlicher d-Elektronen  $\varepsilon_F$  genügend weit an, daß es in stark antibindenden Zuständen zu liegen kommt. Erneut resultiert also eine Triebkraft für das Einsetzen des Magnetismus, und der Prozeß der Spinpolarisierung führt zur Stabilisierung.

Die spinpolarisierten DOS- und COHP-Kurven von ferromagnetischem Ni ( $\mu_{\text{ber.}} = 0.62 \mu_B$ , in präziser Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert) sind in Abbildung 20 dargestellt; ihre Eigenheiten ähneln denen von Fe (Abbildung 17). Während die  $\alpha$ -Zustände auf der Energieachse

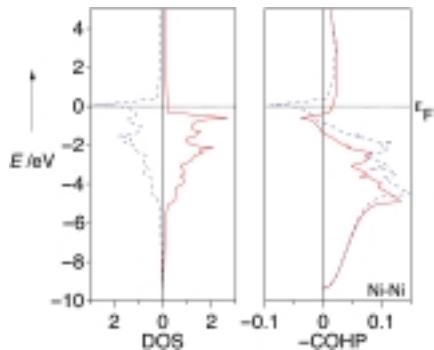


Abbildung 20. Zustandsdichte (DOS) und Ni-Ni-Kristallorbital-Hamilton-Populationskurve (COHP) für ferromagnetisches Ni. In beiden Abbildungen entspricht die durchgezogene rote/gestrichelte blaue Linie den  $\alpha/\beta$ -Spins. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\varepsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

nach unten rutschen und gerade bis über die Oberkante des d-Blocks angefüllt werden, sind die  $\beta$ -Zustände unter teilweiser Entleerung des d-Blocks nach oben verschoben. Die stärker kontrahierten  $\alpha$ -Zustände beteiligen sich weniger an bindenden Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn als die ausgedünnteren  $\beta$ -Zustände. Der Energieunterschied zwischen den beiden Spinuntergittern (die Austauschaufspaltung) fällt für Ni kleiner aus als für Fe, und selbiges gilt für die Größenunterschiede der COHP-Kurven. Der Grund für die große Ähnlichkeit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinuntergitter liegt in dem magnetischen Moment ( $0.62 \mu_B$ ) verborgen, denn dieses ist gegenüber dem von  $\alpha$ -Fe ( $2.27 \mu_B$ ) recht klein. Die gleichfalls geringen Differenzen in der Abschirmung spiegeln sich in

kleinen Austauschauflösungen und geringfügigen Unterschieden in den Raumbedürfnissen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinuntergitter wider. Das magnetische Moment von Ni ist deshalb so gering, weil der 3d-Block praktisch gefüllt ist; es gibt einfach nicht mehr genug Platz, einen signifikanten Überschuss von  $\alpha$ -Zuständen unterzubringen. In Übereinstimmung mit dem geringen magnetischen Moment und den geringen Unterschieden zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untergittern fällt das Anwachsen der Ni-Ni-Bindungsstärke beim Einsetzen des Magnetismus mit etwa einem halben Prozent relativ klein aus: Die Ni-Ni-ICOHP vergrößert sich von  $-0.991$  auf  $-0.996$  eV pro Bindung.

Erwartungsgemäß liegt Co mit einem berechneten Moment von  $1.60 \mu_B$  (experimenteller Wert:  $1.74 \mu_B$ <sup>[33]</sup>) etwa in der Mitte zwischen Fe und Ni. Die Unterschiede zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -DOS- sowie COHP-Kurven (hier nicht gezeigt) fallen kleiner als für Fe aus, doch größer als für Ni. Bei der Spinpolarisation vergrößert sich die Co-Co-ICOHP von  $-1.177$  auf  $-1.224$  eV pro Bindung, d.h. also um etwa 4 %.

Co und Ni weisen also ein ähnliches Verhalten wie  $\alpha$ -Fe auf, allerdings in geringerem Ausmaß:

1. In den nichtmagnetischen Rechnungen kommt  $\varepsilon_F$  in einer Region signifikant antibindender M-M-Wechselwirkungen zu liegen.
  2. Die Spinpolarisation verschiebt die  $\alpha/\beta$ -Niveaus auf der Energieachse nach unten/oben.
  3. Die Spinpolarisation führt zu unterschiedlichen Raumbedürfnissen für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinuntergitter:  $\alpha$  wird stärker kontrahiert und  $\beta$  stärker ausgedünnt.
  4. Die Spinpolarisation entfernt antibindende M-M-Niveaus aus der unmittelbaren Nachbarschaft um  $\varepsilon_F$ .

## 4.5. Andere 3d-Übergangsmetalle

Die obige Abhandlung hat uns in eine Lage versetzt, aus der wir bequem behaupten können, daß der Ferromagnetismus mit der Anwesenheit antibindender M-M-Zustände an  $\epsilon_F$  verknüpft ist. Dieses Leitmotiv läßt sich leicht durch Untersuchung der M-M-COHP-Kurven für die gesamte erste Übergangsmetallreihe testen. Diese Kurven sind zusammen mit den entsprechenden DOS-Kurven in Abbildung 21 dargestellt. Alle Rechnungen wurden mit den experimentellen Strukturen der Metalle (aus Lit. [37]) ausgeführt; alleinige Ausnahme bildet Mn. Die 29 Atome umfassende kristallographische Einheitszelle des  $\alpha$ -Mn verträgt sich nicht sonderlich gut mit anspruchsvollen Berechnungen der elektronischen Struktur, und deshalb braucht man ein vereinfachtes Modell. Weil beide unmittelbaren Nachbarn des Mn im Periodensystem (Cr und Fe) krz-Strukturen annehmen, greifen wir auch hier auf eine krz-Struktur zurück, deren Gitterkonstante zwischen denen von Cr und Fe liegt (2.88 Å). Die Dichte dieser Modellstruktur ist nur um 2% geringer als im Falle des  $\alpha$ -Mn. Wir wollen diese Pseudo-Mn-Struktur von nun an als „Mn“ bezeichnen. Alle Rechnungen zu Abbildung 21 wurden im nicht-spinpolarisierten Modus durchgeführt.

In den frühen Übergangsmetallen wie etwa Ti liegt  $\varepsilon_F$  in den COHP-Kurven tief genug, daß es in eine Region bindender

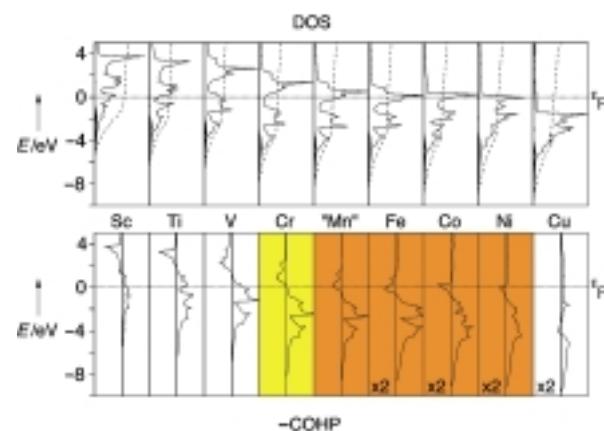


Abbildung 21. Nichtspinpolarisierte DOS- (oben) und M-M-COHP-Kurven für die erste Übergangsmetallreihe. Die elektronische Struktur des Mn wurde für eine krz-Struktur mit einer Gitterkonstanten von 2.88 Å berechnet. Der schattierte Bereich in jeder DOS-Kurve zeigt den Beitrag der M-4s-Zustände an. Die Kurven sind mit dem gleichen horizontalen und vertikalen Maßstab dargestellt; Ausnahmen bilden die M-M-COHP-Werte für Fe, Co, Ni und Cu, die mit dem Faktor zwei multipliziert wurden. Die Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

M-M-Wechselwirkungen fällt. Folglich existiert in den frühen Übergangsmetallen keine Triebkraft für den Ferromagnetismus! Sobald wir bei Cr angelangt sind, hat sich  $\varepsilon_F$  in der COHP-Kurve weit genug nach oben bewegt, daß es am Übergang zwischen Bindung und Antibindung auftritt. Die nichtbindende Natur der Zustände an  $\varepsilon_F$  mag durchaus für den beobachteten Spindichtewellen-Antiferromagnetismus in Cr verantwortlich zeichnen, aber wir werden dies hier nicht detaillierter untersuchen. Von „Mn“ bis Ni fällt  $\varepsilon_F$  in Zustände von klar M-M-antibindender Natur. Wie wir wissen, sind Fe, Co und Ni alle ferromagnetisch, und unsere Rechnungen sagen für „Mn“ ebenfalls ferromagnetisches Verhalten vor- aus, sofern die Phase bei tiefen Temperaturen existieren könnte; das berechnete Moment ist  $0.99 \mu_B$ .<sup>[38]</sup>

Diese Ergebnisse scheinen sehr einfach und einleuchtend zu sein: Die Anwesenheit M-M-antibindender Zustände an  $\varepsilon_F$  in der nichtmagnetischen Elektronenstruktur eines Übergangsmetalls ist ein Hinweis darauf, daß das Metall den ferromagnetischen Zustand „bevorzugen“ würde. Wir glauben ferner, daß diese antibindenden M-M-Zustände nicht nur die Instabilität zur Spinpolarisation anzeigen, sondern ihre eigentliche Ursache sind. Mit anderen Worten zeichnen die antibindenden Wechselwirkungen für die Instabilität verantwortlich und treiben das System in den ferromagnetischen Zustand.

#### 4.6. Eisen da capo: die kubisch flächenzentrierte Phase

Bevor wir zur zweiten und dritten Übergangsmetallreihe überwechseln, gilt es noch eine berechtigte Frage hinsichtlich der ersten Übergangsmetallreihe zu beantworten: Warum ist die kfz-Phase des Fe eigentlich nicht ferromagnetisch?

Um einen Vergleich mit den Ergebnissen für  $\alpha$ -Fe zu erleichtern, haben wir zur Berechnung der Elektronenstruktur des kfz-Fe eine Gitterkonstante von 3.51 Å gewählt.

Damit erhält man kürzeste Fe-Fe-Abstände von 2.48 Å, also gleich lang wie im  $\alpha$ -Fe. Obwohl dies zugegebenermaßen einer Unterschätzung der Gitterkonstante gleichkommt, denn die Bindungslängen für die 12er-Koordinationsmuster 8+6 der krz-Struktur, erlaubt es doch einen direkten Vergleich der relativen Fe-Fe-Bindungsstärken beider Strukturen. Die DOS- und Fe-Fe-COHP-Kurven für kfz-Fe mit dieser Gitterkonstante sind in Abbildung 22 gezeigt. Es fällt unmittelbar

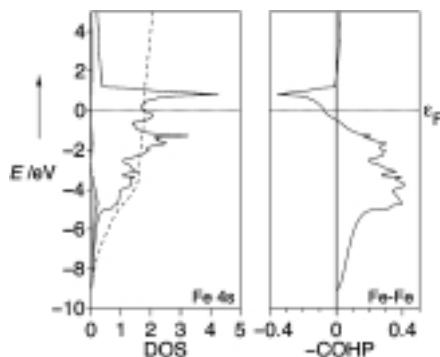


Abbildung 22. DOS- und Fe-Fe-COHP-Kurven für nichtmagnetisches kfz-Fe. Der schattierte Bereich und die gestrichelte Linie in der DOS-Kurve entsprechen der projizierten DOS des Fe-4s-Orbitals bzw. ihrer Integrationskurve. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (gepunktete horizontale Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

ins Auge, daß sich die DOS-Gestalt für kfz-Fe deutlich von der des  $\alpha$ -Fe (Abbildung 14) unterscheidet. Die typisch dreizackige krz-DOS wurde durch die erheblich gleichförmigere DOS ersetzt, die ihrerseits typisch für kfz-Metalle ist (vergleiche hiermit die DOS-Kurven für Ni und Cu in Abbildung 21). Zusätzlich fällt  $\epsilon_F$  nicht mehr (wie in  $\alpha$ -Fe) in einen stark antibindenden Bereich der COHP-Kurve! In der vorliegenden kfz-Struktur findet man  $\epsilon_F$  vielmehr in der schwach antibindenden Schulter der antibindenden Fe-Fe-Zustände. Die Fe-Fe-ICOHP beträgt  $-1.519$  eV pro Bindung, also etwa in der Mitte zwischen denjenigen von nichtmagnetischem und magnetischem  $\alpha$ -Fe. Da die Zahl der Elektronen in der krz- und der kfz-Struktur gleich groß ist, legt der antibindende COHP-Peak oberhalb von  $\epsilon_F$  nahe, daß der Übergang von bindenden zu antibindenden Wechselwirkungen für die kfz-Struktur zu höherer Elektronenfüllung verschoben ist. Kubisch flächenzentriertes Fe wird nicht ferromagnetisch, weil die Zustände um  $\epsilon_F$  nur schwach antibindend sind; die Triebkraft zum Ferromagnetismus ist einfach nicht groß genug. In der Tat erinnert der nahezu nichtbindende Charakter der Zustände um  $\epsilon_F$  an die Bindungssituation in Cr, welches antiferromagnetisch ist. Und wirklich: Für kfz-Fe, das in eine Cu-Matrix eingebaut wurde, ist bei tiefen Temperaturen Antiferromagnetismus beobachtet worden; dies läßt uns vermuten, daß festes kfz-Fe ebenso antiferromagnetisch wäre, wenn man es bei tiefen Temperaturen stabilisieren könnte.<sup>[39, 40]</sup> Das Auftreten von  $\epsilon_F$  in einem Bereich nichtbindender Zustände könnte also durchaus einem Fingerzeig für Antiferromagnetismus gleichkommen.

Um kfz-Fe tatsächlich in einen Ferromagneten zu verwandeln, muß durch Injektion zusätzlicher Elektronen in das System die Fermienergie  $\epsilon_F$  bis zum Erreichen der stark antibindenden M-M-Zustände erhöht werden. Genau dies passiert in Fe-reichen kfz-Legierungen wie etwa Fe<sub>3</sub>Pd, die wir später besprechen werden.

#### 4.7. Die 4d- und 5d-Übergangsmetalle

Uns fällt noch eine weitere Frage zum Ferromagnetismus der Übergangsmetalle ein: Warum tritt er nur in der ersten Reihe auf? Warum sind beispielsweise nicht Pd oder Pt ferromagnetisch, die doch die gleiche Struktur und die gleiche Zahl an Valenzelektronen aufweisen wie Ni?

Sicher ist es vernünftig anzunehmen, daß die Übergangsmetalle der zweiten und dritten Reihe COHP-Kurven aufweisen, die denen der ersten Reihe bezüglich ihrer Gestalt ähneln. Diese Annahme wurde durch eine ganze Reihe von Rechnungen bestätigt, die wir aber aus Gründen der Prägnanz hier nicht zeigen. Die frühen Übergangsmetalle der zweiten und dritten Reihe sind denen der ersten Reihe wirklich sehr ähnlich:  $\epsilon_F$  liegt in M-M-Zuständen im unteren Bereich der COHP-Kurve, und deshalb gibt es keine Triebkraft für den Magnetismus. Wenn wir jedoch auf das Ende der Reihe zugehen, so würden wir erwarten, daß  $\epsilon_F$  in den antibindenden Niveaus im oberen Teil des d-Blockes liegt. Da beispielsweise sowohl Pd als auch Pt isostrukturrell und (auf die Zahl der Valenzelektronen bezogen) isoelektronisch zu Ni sind, legt diese qualitative Analyse die vorsichtige Vorhersage nahe, daß Pd und Pt ferromagnetisch sein sollten. Dies ist selbstverständlich nicht der Fall. Um dieses Rätsel zu lösen, wollen wir uns auf Pd konzentrieren; ähnliche Argumente sind aber auf sämtliche späten Übergangsmetalle der zweiten und dritten Reihe anwendbar.

Die DOS- und die Pd-Pd-COHP-Kurven nächster Nachbarn für elementares Pd sind in Abbildung 23 gezeigt. Wie vorhergesagt, fällt  $\epsilon_F$  in einen antibindenden Pd-Pd-Bereich, also genauso wie bei Ni. Wenn man von dem etwas breiteren und gleichförmigeren d-Block absieht, ähnelt die elektronische Struktur in hohem Maße derjenigen von Ni (Abbildung 21). Es sieht so aus, als ob Pd ferromagnetisch sein sollte.

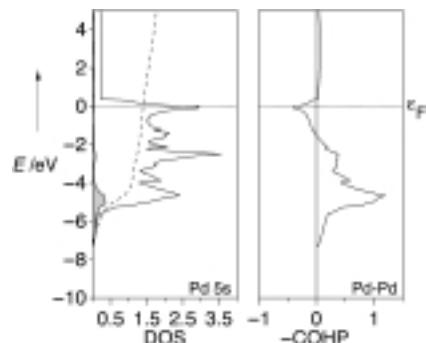


Abbildung 23. DOS- und Pd-Pd-COHP-Kurven für Pd. Der schattierte Bereich und die gestrichelte Linie in der DOS-Kurve entsprechen der projizierten DOS des Pd-5s-Orbitals bzw. ihrer Integrationskurve. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (gepunktete horizontale Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

Um zu erkennen, warum Pd aber im nichtmagnetischen Zustand verharrt, wäre es rechentechnisch sehr praktisch, Pd in den ferromagnetischen Zustand zu zwingen und dann nachzuschauen, warum dies instabil ist. Allerdings wird jede verlässliche, selbstkonsistent-spinpolarisierte Berechnung der elektronischen Struktur von Pd, die von einem magnetischen Zustand ausgeht, letztendlich ihr magnetisches Moment verlieren und nichtmagnetisch werden. Ein einfacher und naheliegender Trick, um dieses Problem zu übergehen, würde darin bestehen, von dem selbstkonsistenten Potential des nichtmagnetischen Pd auszugehen, dann für das magnetische Moment von Pd eine kleine Zahl einzusetzen und schließlich eine einzige Iteration des Selbstkonsenzyclylus durchzuführen. Dies ist aber keine optimale Lösung, denn das fest gewählte Potential entspricht nicht dem magnetischen Zustand. Wir lösen dieses Problem, indem wir (von uns so bezeichnete) *spinarretierte* Rechnungen ausführen. Wir beginnen mit dem Potential des nichtmagnetischen Zustands, führen ein magnetisches Moment ein und vollziehen zwei gewöhnliche Selbstkonsenzterationen. Unter diesen Bedingungen kann sich das Potential dem magnetischen Moment anpassen; zusätzlich wird das (instabile) Moment erniedrigt. Das Moment wird nun auf den Ursprungswert zurückgesetzt, und es werden zwei erneute Cyclyen zugelassen. Dieser Prozeß wird so lange wiederholt, bis sich das Potential nicht mehr verändert. Letztendlich halten wir dann eine *vollständig selbstkonsistente elektronische Struktur mit einem arretierten magnetischen Moment* in Händen.

Wir erinnern uns, daß die Triebkraft für den Ferromagnetismus in einer durch die Austauschaufspaltung hervorgerufenen Entfernung antibindender M-M-Zustände aus der unmittelbaren Umgebung von  $\varepsilon_F$  bestand. Die Austauschaufspaltung selbst – wie auch die unterschiedlichen Raumbedürfnisse der zwei Spinuntergitter – entsteht aber aus der unterschiedlichen Abschirmung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elektronen. Mit anderen Worten bietet daher die Austauschaufspaltung ein gutes Maß für den Grad der unterschiedlichen Abschirmung. Entsprechende Auftragungen der berechneten Austauschaufspaltung als Funktion des spinarretierten magnetischen Moments zeigen für Ni, Pd und Pt im Bereich von  $0.0 \mu_B \leq \mu \leq 0.5 \mu_B$  (hier nicht gezeigt) einen nahezu linearen Zusammenhang. Kleinst-Quadrat-Anpassungen an die Daten ergeben Steigungen von 0.66, 0.47 und  $0.45 \text{ eV} \mu_B^{-1}$  für Ni, Pd und Pt; die Austauschaufspaltung in Ni nimmt also mit wachsendem Moment viel schneller zu als in Pd. Pt ist dem Pd sehr ähnlich. Zumindest in bezug auf die Austauschaufspaltungen reagiert Ni also viel deutlicher auf die Anwesenheit eines magnetischen Moments.

Ein anderer Unterschied zwischen Ni und Pd ergibt sich bei der Untersuchung der spinpolarisierten M-M-COHP-Kurven in den spinarretierten Rechnungen mit  $\mu \equiv 0.5 \mu_B$ , deren Ergebnisse in Abbildung 24 gezeigt sind. Klar erkennbar ist für Ni sowohl der Größenunterschied der  $\alpha$ - und  $\beta$ -COHP-Kurven als auch die Austauschaufspaltung zwischen den zwei Spinuntergittern. Demgegenüber sind die  $\alpha$ - und  $\beta$ -COHP-Kurven für Pd hinsichtlich ihrer Größe sehr ähnlich, und auch die Austauschaufspaltung fällt nur gering aus. Zwar treibt das arretierte magnetische Moment die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untergitter auf der Energieachse auseinander, doch ist die Verschiebung nur

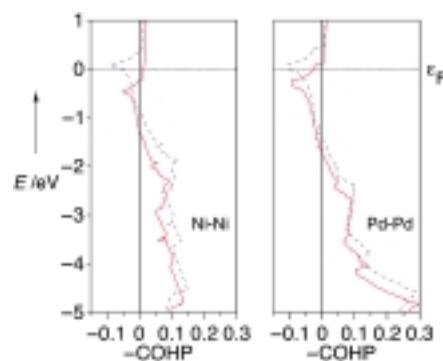


Abbildung 24. Die M-M-COHP-Kurven von spinarretiertem ( $\mu \equiv 0.5 \mu_B$ ) Ni (links) und Pd (rechts) innerhalb eines kleinen Energienesters um  $\varepsilon_F$ . In beiden Teilabbildungen entspricht die durchgezogene rote/gestrichelte blaue Linie den  $\alpha/\beta$ -Spins. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\varepsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

gering, und man findet nur verschwindend kleine Änderungen in den Raumbedürfnissen der Spinsorten.

In Abbildung 25 ist noch eine andere Darstellung der Unterschiede zwischen den Übergangsmetallreihen gezeigt: die Veränderungen der M-M-ICOHP-Werte bei Erhöhung des spinarretierten Moments. Wir erkennen, daß die Ni-Ni-ICOHP erheblich schneller negativ wird (die Bindungsstärke steigt also schneller an) als im Falle von Pd oder Pt, die sich

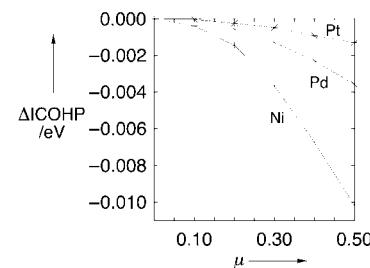


Abbildung 25. Änderungen in den M-M-ICOHP-Werten für Ni, Pd und Pt bei anwachsendem spinarretiertem magnetischen Moment.

einander erneut stark ähneln. Obwohl sich die M-M-Bindungen also in allen drei Metallen durch Erhöhung des Moments verstärken, steigt die ICOHP im Fall des Ni schneller an. Wieder einmal scheint Ni durch die Anwesenheit eines magnetischen Moments stärker gestört zu werden als Pd oder Pt.

In den Übergangsmetallen der zweiten und dritten Periode führt die Anwesenheit eines magnetischen Momentes nicht zu signifikanten Bindungsänderungen. Obwohl daher die antibindenden Zustände an  $\varepsilon_F$  auf eine ferromagnetische Struktur „hinarbeiten“, würde die Bildung einer solchen Struktur zu Austauschaufspaltungen führen, die nicht groß genug sind, um jene Zustände zu entfernen; das Metall bleibt nichtmagnetisch.

Die Unterschiede zwischen Ni und Pd sowie zwischen Ni und Pt lassen sich auf die gleiche Weise verstehen, wie wir schon jene zwischen  $O_2$  und  $S_2$  sowie zwischen  $O_2$  und  $Se_2$  erklärt haben. Die Übergangsmetalle der ersten Reihe weisen einen besonderen Satz an Orbitalen auf: die 3d-Orbitale.

Diese sind nicht durch irgendwelche symmetrieeähnlichen Rumpforbitale abgeschirmt und fallen deshalb recht kontrahiert aus. Geringe Änderungen in der Abschirmung der 3d-Orbitale, die durch Spinpolarisation hervorgerufen werden, äußern sich in vergleichweise großen Änderungen ihrer Energien und Raumbedürfnisse. Demgegenüber weisen Pd und Pt in ihrem Rumpf genau solche d-Funktionen auf, welche ihre d-Orbitale im Valenzbereich abschirmen helfen. Die geringen Störungen aus der Spinpolarisation haben auf solch gut abgeschirmte Orbitale keinen erheblichen Effekt mehr. Aus diesem Grunde werden die höheren Übergangsmetalle nicht ferromagnetisch.

Hier ist eine chemische Analogie: Wir haben gesehen, daß sich das besondere Verhalten der leichten Hauptgruppenelemente wie etwa C, N oder O bezüglich ihres Magnetismus und ihrer „Chemie“ auf das „fehlende“ 1p-Orbital zurückführen läßt. Deshalb ist die Empfindlichkeit dieser Atome bezüglich der Spinpolarisation signifikant erhöht. In diesen Elementen haben auch die 2s- und 2p-Orbitale ähnliche Raumbedürfnisse. Hieraus resultieren die gut bekannten Auswirkungen für Element-Element-Mehrfachbindungen, die Organische Chemie und den Rest der Chemie.

Die Situation für Fe (und Co und Ni) ist in gewisser Weise ähnlich. Genau wegen des „fehlenden“ 2d-Orbitals führt die Spinpolarisation zu großen Austauschaufspaltungen und einer Verstärkung der Metall-Metall-Bindung, die man so leicht aus den COHP-Kurven ablesen kann. In dieser Hinsicht darf der außergewöhnliche Befund des Ferromagnetismus für die Übergangsmetalle als Gegenstück zur besonderen Situation der Kohlenstoffchemie innerhalb der Gesamtheit der Chemie verstanden werden.

#### 4.8. Ferromagnetismus und chemische Härte

Unter Zuhilfenahme der üblichen Rechenvorschrift [Gl. (9)] ergibt sich die chemische Härte eines Metalls wegen der fehlenden Lücke zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus immer zu null.<sup>[30]</sup> Allerdings kann die Härte viel exakter aus der ersten Ableitung des chemischen Potentials nach der Elektronenzahl  $N$  bestimmt werden. Da das chemische Potential von Metallen identisch mit ihrer Fermi-Energie ist, können wir die chemische Härte  $\eta$  eines Leiters durch Gleichung (11) ausdrücken, wobei  $N_0$  die Zahl der Valenzelektronen im neutralen System bedeutet und der Index  $V$  anzeigt, daß die Ableitung für ein gefrorenes Potential durchgeführt wird.

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \epsilon_F}{\partial N} \right) V, N_0 \quad (11)$$

Gleichung (11) erlaubt es uns also, die chemische Härte eines Übergangsmetalls einfach aus der Steigung der Auftragung von  $\epsilon_F(N)$  gegen  $N$  bei  $N = N_0$  zu bestimmen.<sup>[41]</sup> Eine solche Auftragung ist für die nichtmagnetische und magnetische „Form“ des  $\alpha$ -Fe in Abbildung 26 gezeigt. Es ist zu erkennen, daß sich  $\epsilon_F$  im Bereich um  $N_0$  ( $N_0 = 8$  in  $\alpha$ -Fe) mehr oder weniger linear mit  $N$  ändert und daß die Steigung der Kurve beim Einsetzen des Magnetismus zunimmt. Eine Kleinste-Quadrat-Verfeinerung der Punkte zwischen 7.9

und 8.1 Valenzelektronen liefert  $\eta$ -Werte (halbe berechnete Steigung) von 0.132 und 0.428 eV für nichtmagnetisches bzw. magnetisches  $\alpha$ -Fe. Durch die Spinpolarisation vergrößert sich die chemische Härte des Eisens also um mehr als das Dreifache! Analoge Zuwächse für  $\eta$  werden im Falle von Co (0.198 → 0.384 eV) und Ni (0.115 → 0.235 eV) beobachtet. Gegenüber diesen drastischen Ergebnissen fallen die  $\eta$ -Werte für Pd in seiner nichtmagnetischen (0.202 eV) und in seiner spinarretierten ( $\mu \equiv 0.5 \mu_B$ ) „Form“ (0.256 eV) nicht zu unterschiedlich aus. Verglichen mit der Härteänderung von 0.115 → 0.220 eV für spinarretiertes ( $\mu \equiv 0.5 \mu_B$ ) Ni verändert sich  $\eta$  von Pd nur sehr wenig, wenn dieses gezwungen wird, magnetisch zu sein.

Um den Zusammenhang zwischen chemischer Härte und Magnetismus weiter zu erforschen, haben wir die Härten sämtlicher Übergangsmetalle berechnet (Tabelle 2). Diese

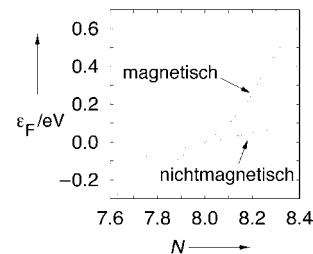


Abbildung 26. Berechnete Kurven der Fermi-Energie  $\epsilon_F$  als Funktion der Elektronenzahl  $N$  für nichtmagnetisches (durchgezogene Linie) und magnetisches  $\alpha$ -Fe (gestrichelte Linie) in der unmittelbaren Umgebung von  $N_0$  ( $N_0$ , die Zahl der Valenzelektronen, beträgt 8.0 für Fe). Beide Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F(N_0)$  bei 0.0 eV zu liegen kommt.

Tabelle 2. Berechnete chemische Härten (in eV) für die elementaren Metalle aller drei Übergangsreihen. Die Ergebnisse wurden aus Kleinste-Quadrat-Verfeinerungen von  $\epsilon_F(N)$ -Darstellungen gewonnen, die für die nichtmagnetischen „Phasen“ berechnet wurden. Für Mn wurde die zuvor diskutierte und hypothetische krz-Struktur angenommen.

M	$\eta$	M	$\eta$	M	$\eta$	M	$\eta$
Sc	0.280	Ti	0.528	V	0.282	Cr	0.723
„Mn“	0.165	Fe	0.132	Co	0.198	Ni	0.115
Y	0.481	Zr	0.509	Nb	0.368	Mo	0.862
Tc	0.544	Ru	0.611	Rh	0.402	Pd	0.202
La	–	Hf	0.718	Ta	0.422	W	1.077
Re	0.698	Os	0.820	Ir	0.552	Pt	0.252

auf nichtmagnetischen Rechnungen beruhende Übersicht gibt etwas Verblüffendes zu erkennen: Die *einzigsten* Metalle mit Härten unterhalb von 0.2 eV sind diejenigen, die ferromagnetisch werden! Zusätzlich gilt für *alle* ferromagnetischen Metalle Gleichung (12)! Mit anderen Worten: Das für sämtliche Übergangsmetalle notwendige und hinreichende Ferromagnetismus-Kriterium ist durch diese Beziehung gegeben.

$$\eta < 0.2 \text{ eV} \quad (12)$$

Die gleiche Beziehung gilt für alle weiter unten besprochenen ferromagnetischen Legierungen (FeNi<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Pd, FePd<sub>3</sub> und MnSb), mit FePd als einziger Ausnahme. Zwar sind wir recht sicher, daß sich noch andere Ausnahmen von dieser Regel in der Myriade ferromagnetischer (und nichtmagnetischer) Legierungen verbergen, dennoch ist es sehr bemerkenswert und überraschend, daß solch eine einfache Regel den Ferromagnetismus in sämtlichen Übergangsmetallen

(inklusive Grenzfällen wie Co und Pd) und vielen ferromagnetischen Legierungen präzise beschreibt und voraussagt.

Nach unserer Meinung ist ein zumindest qualitatives Verständnis dieser Beziehung zwischen der chemischen Härte und dem Ferromagnetismus relativ einfach zu erzielen, wenn man sich auf die Chemie von Atomen und Molekülen besinnt. Ein Atom oder ein Molekül mit einer geringen chemischen Härte weist üblicherweise eine hohe Polarisierbarkeit auf, d.h., es ist einfach, seine elektronische Ladungsverteilung zu verändern. Für  $\alpha$ -Fe haben wir im einzelnen nachgewiesen, daß für den Übergang vom nichtmagnetischen zum magnetischen Zustand eine Ladungsumverteilung benötigt wird. Diese Elektronenverschiebungen sind aber in weichen Metallen leichter als in harten zu erreichen. Der Grund für die Größe der mysteriösen 0.2 eV in Gleichung (12) ist aber überhaupt noch nicht klar und wird von uns weiter untersucht.

Gleichung (11) gibt ebenso zu erkennen, daß die chemische Härte eines Metalls sehr empfindlich vom Wert der Zustandsdichte an  $\epsilon_F$  abhängt. So führen kleine Änderungen in der Elektronenanzahl für große Werte von DOS( $\epsilon_F$ ) nicht zu echten Positionsveränderungen von  $\epsilon_F$  – das Metall wird chemisch weich sein. Eine hier nicht gezeigte Auftragung von  $\eta$  gegen DOS( $\epsilon_F$ ) läßt sich sehr befriedigend mit der Funktion  $\eta = 6.53/\text{DOS}(\epsilon_F)$  beschreiben. Weil aber die DOS an  $\epsilon_F$  für sich alleine genommen kein Ferromagnetismus-Kriterium ergibt (siehe dazu die Besprechung des Stoner-Modells in Abschnitt 2.3), muß in der chemischen Härte von Metallen noch eine andere, essentielle physikalische Größe versteckt sein. Diese ist zum jetzigen Zeitpunkt noch unbekannt.

Behandlung des Ferromagnetismus für Seltenerdmetalle in Abbildung 11a auf der intuitiven Annahme eines Abstoßungsparameters  $U$ , der viel größer als die kleine Bandbreite  $W$  ist. Das Szenarium in Abbildung 11b entspricht hingegen genau dem umgekehrten Grenzfall, der ein gewöhnliches, halbgefülltes metallisches Band produziert. Um aber den Ferromagnetismus itineranter Elektronen (wie er in den Übergangsmetallen auftritt) im einzelnen verstehen zu können, sind Erweiterungen des Hubbard-Modells vonnöten. Einer ganzen Anzahl von Erweiterungen wurde nachgegangen, allerdings mit unterschiedlichem Erfolg.<sup>[46, 47]</sup> Hirsch und Mitarbeiter haben in einer erschöpfenden Reihe von Publikationen untersucht, welchen Einfluß die Hinzunahme verschiedener zusätzlicher Wechselwirkungen zum Hubbard-Modell hat.<sup>[48–54]</sup> Erst kürzlich wurden Anwendungen des Hubbard-Modells auf den metallischen Ferromagnetismus in einer Übersicht besprochen.<sup>[55]</sup>

Das Problem mit der Anwendung vieler dieser Hubbard-Modelle oder Hubbard-ähnlicher Modelle im Hinblick auf ein Verständnis des Ferromagnetismus in Übergangsmetallen und ihrer Legierungen liegt darin, daß sie Systeme mit entweder einem einzelnen Band oder einem Satz entarteter Bänder behandeln. Nun werden diese Vereinfachungen vorgenommen, um die Modelle exakt (oder zumindest so genau wie möglich) lösen zu können, dennoch geht leider viel an grundlegender Physik verloren. Die Übergangsmetalle weisen eben *nicht* solche Bänder auf, die entweder flach oder vollständig entartet wären. Wir glauben, daß man besser ein Modell vorziehen sollte, welches – obwohl nicht exakt – zumindest das richtige Verhalten der Bänder wiedergibt.

## 5. Zwischenspiel: neuere Entwicklungen in der Physik

Obwohl die Argumente von Stoner innerhalb der letzten fünf Jahrzehnte die Argumentationsweise vieler Physiker sicher beherrscht haben, sind in der Zwischenzeit noch andere, modernere Ideen entstanden. Wir wollen hier einen kurzen Überblick der beiden wichtigsten Forschungsrichtungen geben.

### 5.1. Das Hubbard-Modell und verwandte Modelle

Das Hubbard-Modell<sup>[42]</sup> für die elektronische Struktur von Festkörpern mit starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen hat sich bei der Erklärung des anomalen Verhaltens von sogenannten Mott-Isolatoren als erfolgreich erwiesen.<sup>[43]</sup> In diesem einfachen, mächtigen, aber mathematisch vertrackten Modell gibt es einen Einelektron-Energieterm  $H_{ij}$  (Hüpf-term), der als Funktion des Bandbreitenparameters  $W$  ( $\Delta E_{\text{BW}}$  in Abbildung 11) mit einem Elektron-Elektron-Abstoßungsparameter  $U$  konkurriert.

Das Hubbard-Modell hat breite Anwendung bei ferromagnetischen Systemen mit flachen Bändern gefunden.<sup>[44, 45]</sup> Sehr einfach ausgedrückt basierte auch unsere qualitative

### 5.2. Voraussetzungsfreie Rechnungen

Im Jahre 1964 erkannten Hohenberg und Kohn die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie (DFT),<sup>[56]</sup> und sie bewegten sich damit auf den Schultern von Thomas und Fermi zur Behandlung der elektronischen Struktur von Atomen.<sup>[57–60]</sup> Im darauffolgenden Jahr stellten Kohn und Sham einen Satz von Gleichungen vor, mit der diese neue Theorie zur Bestimmung der elektronischen Struktur realer Systeme angewandt werden konnte; dies umfaßt auch die Einführung der lokalen Dichtenäherung (local density approximation, LDA).<sup>[61]</sup> Kohn und Sham erkannten zudem die enge Beziehung zwischen ihrer neuen Theorie und der zuvor von Slater entwickelten  $X\alpha$ -Methode.<sup>[62]</sup> Schließlich verallgemeinerten von Barth und Hedin im Jahre 1972 sowohl die Dichtefunktionaltheorie an sich als auch die lokale Dichtenäherung für Systeme mit ungepaarten Spins.<sup>[63]</sup>

Ganz analog zum Bereich der restlichen Festkörpertheorie revolutionierte die DFT – insbesondere in ihrer spinpolarierten Form – die Untersuchung des Ferromagnetismus. In Anbetracht der in diesem Gebiet vorliegenden enormen Menge an Literatur wollen wir hier nur einen kurzen Überblick geben und einige Glanzlichter herausstellen. Für eine umfassende Übersicht neuerer voraussetzungsfreier Studien des Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus sei auf Lit. [64] und darin enthaltene Referenzen verwiesen.

Im Jahre 1975 stellten Vosko und Perdew ein Stonerähnliches Modell vor, um die magnetischen Suszeptibilitäten der Metalle auf Grundlage ihrer Grundzustandseigenschaften anzunähern.<sup>[65]</sup> Dieses Modell wurde durch Gunnarsson auf Übergangsmetalle ausgeweitet, indem er einen Satz angenäherter Wellenfunktionen verwendete.<sup>[66]</sup> Andersen et al. stellten im Jahre 1977 eine systematische Untersuchung der elektronischen Strukturen von Eisen und einiger anderer Übergangsmetalle vor; eine Näherung erlaubte es, aus ihren Ergebnissen die Parameter des Stoner-Modells zu extrahieren.<sup>[18]</sup> Im gleichen Jahr erschien eine Veröffentlichung von Janak, die wohl zu den einflußreichsten in diesem Gebiet zählen dürfte.<sup>[19]</sup> Janak ging dazu von dem von Vosko und Perdew<sup>[65]</sup> vorgestellten Modell aus und extrahierte die Stoner-Parameter für alle Übergangsmetalle der ersten und zweiten Reihe sowie für viele einfache Metalle (siehe Abbildung 2); als Basis dienten die elektronischen Strukturen, die sich nach Anwendung der Spindichtefunktionaltheorie ergaben. Im Jahre 1978 publizierten dann Moruzzi, Janak und Williams gemeinsam ein Buch, das die elektronischen Strukturen der Metalle zusammentrug.<sup>[67]</sup>

Probleme mit der lokalen Spindichtenäherung (LSDA) wurden 1981 von Kübler entdeckt. Er erkannte, daß zumindest innerhalb der Augmented-spherical-wave(ASW)-Methode die berechnete Energie des antiferromagnetischen, kubisch flächenzentrierten Fe tiefer ausfiel als die der ferromagnetischen, kubisch raumzentrierten Phase.<sup>[68]</sup> Unter Benutzung der Linear-augmented-plane-wave(LAPW)-Methode verallgemeinerten Wang et al. dieses Ergebnis und schlossen, daß die LSDA nicht den richtigen Grundzustand für Fe ergibt.<sup>[69]</sup> Vier Jahre später demonstrierten Bagno et al., daß die Einführung von Gradientenkorrekturen zur LSDA diese Probleme behebt.<sup>[70]</sup>

In einer Reihe von Arbeiten, die in den späten 80er und frühen 90er Jahren erschienen, führten Moruzzi, Marcus und Mitarbeiter mit Hilfe einer Prozedur fixierter Spinnmomente und innerhalb des ASW-Verfahrens eine umfangreiche Studie struktureller und magnetischer Eigenschaften der 3d- und 4d-Übergangsmetalle durch. Indem sie das magnetische Moment festhielten und bis zur Selbstkonsistenz iterierten, konnten Moruzzi et al. die Oberflächen der potentiellen Energie für das Einsetzen des Ferromagnetismus in den Übergangsmetallen der ersten Reihe<sup>[71, 72]</sup> und in einigen der zweiten Reihe<sup>[73]</sup> studieren. Die energetischen Verhältnisse beim Antiferromagnetismus für sowohl die 3d-Metalle<sup>[74]</sup> als auch die 4d-Metalle<sup>[75]</sup> wurden gleichwohl untersucht und diskutiert.

In diesem Aufsatz haben wir im wesentlichen den Weg der Dichtefunktionaltheorie beschritten. Tatsächlich beruhen alle unsere Befunde auf den Ergebnissen von Spindichtefunktionalrechnungen (siehe Anhang A). Zwar gewährleistet die Dichtefunktionaltheorie quantitative Antworten in vielen – aber nicht allen – Fällen, ihr konzeptioneller Vorteil liegt allerdings darin begründet, daß es sich bei ihr um eine Orbitaltheorie handelt, die eine einfache chemische Interpretation erlaubt. Dies ist das Ziel unseres Ansatzes, der somit von einem theoretischen Pfad aus der theoretischen Physik ausgeht und ihn mit verwandten Ideen aus der theoretischen Chemie (siehe Anhang A.2 und B) zu verknüpfen versucht.

## 6. Ferromagnetismus von Legierungen

Im Rückgriff auf Abschnitt 4 werden wir nun zeigen, daß die gleichen Ideen, mit denen man den Ferromagnetismus in den reinen Metallen verstehen kann, auch erfolgreich auf metallische Legierungen angewandt werden können.<sup>[76]</sup> Aufgrund von Beschränkungen, die uns unsere Rechenverfahren und -ressourcen auferlegen, wollen wir unsere Aufmerksamkeit auf geordnete binäre Legierungen beschränken; wir sind aber zuversichtlich, daß die folgende Diskussion auch auf ungeordnete Strukturen und sogar Legierungen ausgeweitet werden kann, die mehr als zwei Elemente enthalten.

### 6.1. Ein Spinpolarisationsmodell für binäre Systeme

Abbildung 12 bietet zwar das notwendige qualitative Rüstzeug zur Interpretation der Zustandsdichten magnetischer Übergangsmetalle, doch sind ein paar Veränderungen vonnöten, um jene von Legierungen nachzuvollziehen. Das folgende Modell soll dem besseren Verständnis dieser komplizierteren Systeme dienen; der ungeduldige Leser mag aber direkt zum nächsten Kapitel springen, das realistische Rechnungen ohne Näherungen offeriert.

Betrachten wir die Legierung  $M_xM'_y$ . Da M und M' unterschiedliche Atomsorten sind, werden ihre projizierten Zustandsdichten höchstwahrscheinlich unterschiedliche Größen und Bandbreiten aufweisen. Diese Unterschiede und ihre Auswirkungen beim Spinpolarisationsprozeß sind in Abbildung 27 qualitativ skizziert. Mehrere Annahmen und Vereinfachungen gingen in diese ein. Man kann sie nach zunehmender Schwere folgendermaßen auflisten:

- Wir benutzen ein Modell fester Bänder: Die Formen und Zusammensetzungen der Kristallorbitale ändern sich bei der Spinpolarisierung nicht (d.h., die  $\alpha$ - und  $\beta$ -DOS-Kurven weisen exakt die gleiche Gestalt und Größe auf; sie treten also nur bei unterschiedlichen Energien auf).
- Die Energieverschiebungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinuntergitter bei der Spinpolarisation (Austauschaufspaltungen) sind in den Teilbildern b) und d) als gleich groß angenommen.
- Die Austauschaufspaltungen in den DOS von M und M' sind gleich.

Trotz dieser massiven Vereinfachung eines wirklich komplizierten Problems geben die DOS-Kurven in Abbildung 27b und d schon jetzt einige wichtige Befunde zum Magnetismus von Legierungen zu erkennen. Anders als in den einfachen Elementen der Übergangsmetalle, in denen jedes Atom identisch ist, tragen die unterschiedlichen Atomsorten in Legierungen nicht notwendigerweise gleich große magnetische Momente. Beispielsweise beträgt in Abbildung 27b der Unterschied zwischen den Besetzungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untergitter von M – das legt die Zahl der ungepaarten Elektronen von M fest – genau vier Kästchen, wohingegen der  $\alpha/\beta$ -Unterschied für M' sechs Kästchen ausmacht. Also weist M' ein größeres lokales magnetisches Moment auf als M.

Im zweiten Fall, in dem die Verteilung der M'-Zustände nur halb so breit und ihr Beitrag zur DOS um  $\varepsilon_F$  größer ist (Abbildung 27d), wird das lokale Moment auf M immer noch

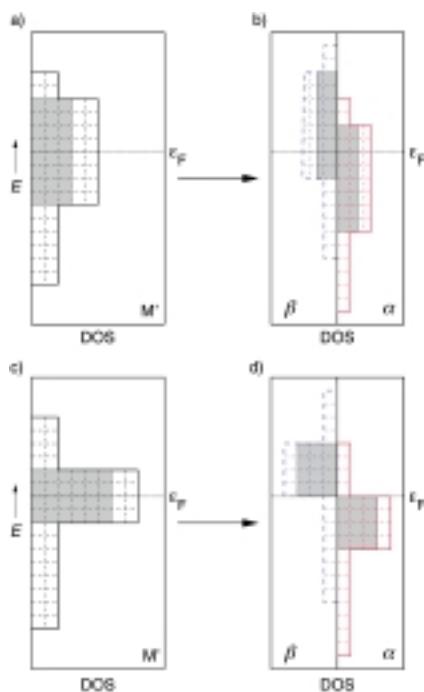


Abbildung 27. Qualitative DOS-Kurven für eine binäre Übergangsmetall-Legierung  $M_xM'_y$ . a), b) DOS bzw. spinpolarisierte DOS einer Legierung, in der die Bandbreite von  $M'$  genau halb so groß wie die von  $M$  ist. c), d) DOS bzw. spinpolarisierte DOS einer Legierung, in der die Bandbreite von  $M'$  genau ein Viertel so groß wie die von  $M$  ist. In allen vier Teilabbildungen zeigt die horizontal gepunktete Linie die Position des Fermi niveau ( $\epsilon_F$ ) an, und die schattierte Region entspricht der  $M'$ -projizierten DOS. Das den DOS überlagerte gestrichelte Netz ist aufgeführt, um das Abzählen der Zustände zu erleichtern.

durch einen Unterschied von vier Kästchen bestimmt, aber alle  $M'$ - $\alpha$ -Zustände sind besetzt und alle  $M'$ - $\beta$ -Zustände leer. Das lokale magnetische Moment von  $M'$ , das sich als Besetzungsunterschied von zwölf Kästchen errechnet, ist deshalb doppelt so groß wie zuvor. Diese Beobachtung lässt sich in einer Daumenregel für Übergangsmetall-Legierungen verallgemeinern: Jene Atome, die bei  $\epsilon_F$  die größten Beiträge in der nichtmagnetischen DOS aufweisen, werden nach der Spinpolarisation auch die größten lokalen Momente tragen.

## 6.2. Legierungen zwischen ferromagnetischen Metallen: realistische Rechnungen

Unser Archetyp für eine binäre Legierung zwischen zwei ferromagnetischen Übergangsmetallen ist  $\text{FeNi}_3$ .  $\text{FeNi}_3$  kristallisiert in der  $\text{AuCu}_3$ -Struktur,<sup>[77]</sup> eine kfz-Anordnung von Nickelatomen, in der jedes vierte Ni in geordneter Weise durch Fe ersetzt ist (Abbildung 28). Die Gitterkonstante ( $3.552 \text{ \AA}$ ) ist nur wenig größer als die des elementaren Ni ( $3.524 \text{ \AA}$ ). Das experimentelle magnetische Moment von  $\text{FeNi}_3$  beträgt  $1.18 \mu_B$ .<sup>[78]</sup> Wenn wir einmal vernachlässigen, daß  $\text{FeNi}_3$  eine strukturell geordnete Legierung ist, könnten wir es uns

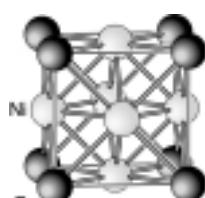


Abbildung 28. Die Elementarzelle des  $\text{FeNi}_3$  in der  $\text{AuCu}_3$ -Struktur.

aufgrund seiner Valenzelektronenkonzentration (9.5 Elektronen pro Atom) entweder als sehr stark elektronenangereichertes kfz-Fe oder als geringfügig elektronenentleertes kfz-Ni vorstellen.

Genau wie seinerzeit für  $\alpha$ -Fe beginnen wir mit einer Untersuchung der Ergebnisse nichtmagnetischer Rechnungen an  $\text{FeNi}_3$  (Abbildung 29). Man könnte erwarten, daß  $\text{FeNi}_3$  dem elementaren Ni elektronisch ähnelt, und tatsächlich ist seine DOS mit der von Ni (Abbildung 21) nahezu

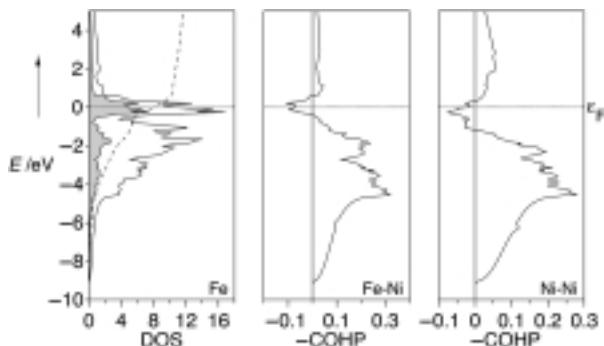


Abbildung 29. Berechnete DOS-, Fe-Ni- und Ni-Ni-COHP-Kurven für nichtmagnetisches  $\text{FeNi}_3$ . Der schattierte Bereich und die gestrichelte Linie in der DOS-Kurve entsprechen der projizierten DOS des Fe-Atoms bzw. ihrer Integrationskurve. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei  $0.0 \text{ eV}$  zu liegen kommt.

deckungsgleich. Ein gewisser Unterschied besteht aber darin, daß  $\epsilon_F$  in einem scharfen, schmalen DOS-Peak im oberen Teil des d-Blocks lokalisiert ist. Die Fe-Zustände (projizierte DOS in Abbildung 29) überstreichen die DOS fast gleichförmig; eine Ausnahme bildet der scharfe Peak bei  $\epsilon_F$ , der fast zur Hälfte von Fe herrührt. Da nur ein Viertel aller Atome Fe-Atome sind, bedeutet dies einen recht großen Beitrag. Weil Ni elektronegativer als Fe ist (die absoluten Elektronegativitäten nach Pearson betragen 4.40 bzw. 4.06 eV),<sup>[30]</sup> hätte man für die oberen Regionen des d-Blocks auch hauptsächlich Fe erwartet. Die chemische Härte des  $\text{FeNi}_3$ , hinsichtlich der Anwesenheit von vier Atomen in der Elementarzelle korrigiert, beträgt  $0.182 \text{ eV}$  und liegt somit vortrefflich unterhalb des proklamierten Grenzwertes für das Auftreten von Ferromagnetismus ( $0.2 \text{ eV}$ ).

Wir wenden uns nun den COHP-Kurven in Abbildung 29 zu. Die Fe-Ni- und Ni-Ni-COHP-Kurven verlaufen recht ähnlich und weisen ICOHP-Werte von  $-1.130$  bzw.  $-0.961 \text{ eV}$  pro Bindung auf. Die scharfen Peaks im oberen Bereich des d-Blockes sind sowohl für Fe-Ni- als auch für Ni-Ni-Bindungen erwartungsgemäß stark antibindend. Diese stark antibindenden Zustände an  $\epsilon_F$  führen daher, genau wie zuvor in den Elementen, zur elektronischen Instabilität im Sinne einer ferromagnetischen Verzerrung für  $\text{FeNi}_3$ .

Eine Berechnung dessen elektronischer Struktur mit Spinpolarisation resultiert in einem durchschnittlichen Spinmoment von  $1.182 \mu_B$ , was mit den experimentellen Daten quantitativ übereinstimmt. In Abbildung 30 sind die DOS- und COHP-Kurven für magnetisches  $\text{FeNi}_3$  aufgeführt. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -DOS-Kurven sind nicht nur gegeneinander auf der Energieachse verschoben, sondern auch äußerst verschieden

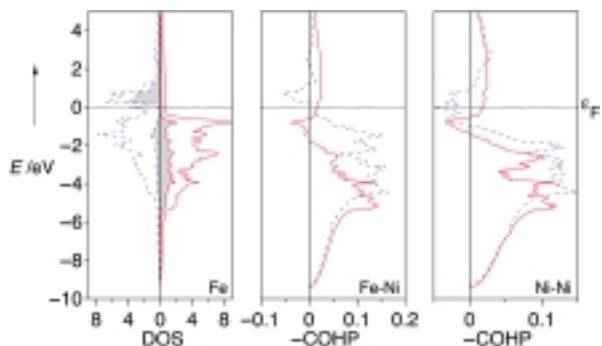


Abbildung 30. Berechnete DOS-, Fe-Ni- und Ni-Ni-COHP-Kurven für magnetisches  $\text{FeNi}_3$ . Der schattierte Bereich in der DOS-Kurve entspricht der projizierten DOS des Fe-Atoms und die durchgehogene rote/gestrichelte blaue Linie in jeder Darstellung den  $\alpha/\beta$ -Spins. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

geformt. Die Gestalt der  $\alpha$ -DOS ist recht gleichförmig – sehr ähnlich zu der von magnetischem Ni (Abbildung 20) –, und die  $\beta$ -DOS weist einen scharfen Peak am oberen Ende des d-Blockes auf. Obwohl sich die Fe-Zustände im wesentlichen gleichförmig durch den d-Block der  $\alpha$ -DOS ziehen, tragen sie ganz erheblich zu dem scharfen Peak oberhalb  $\epsilon_F$  im  $\beta$ -Spinuntergitter bei.

In Anbetracht des zu Anfang vorgestellten qualitativen Bildes für die magnetischen Momente von Legierungen würden wir erwarten, daß Fe in  $\text{FeNi}_3$  ein großes lokales Moment trägt, denn schließlich ist es für den großen Beitrag zum  $\epsilon_F$ -nahen Satz schmaler Zustände in der nichtmagnetischen elektronischen Struktur verantwortlich. Die berechneten magnetischen lokalen Momente bestätigen dies voll und ganz:  $2.878 \mu_B$  auf Fe und  $0.617 \mu_B$  auf Ni. Wir werden noch sehen, daß das große Moment auf Eisen – verglichen mit dem des metallischen Eisens – ganz typisch für Legierungen zwischen Eisen und anderen späten Übergangsmetallen ist. Das Moment für Ni entspricht etwa demjenigen, das man auch für elementares Ni berechnet. Die chemische Härte des magnetischen  $\text{FeNi}_3$  beträgt 0.546 eV, dreimal größer als in der nichtmagnetischen Rechnung.

Anhand der Unterschiede in den berechneten Atomladungen für das magnetische und nichtmagnetische System überträgt jedes Fe-Atom als Folge der Spinpolarisation ungefähr 0.09 Elektronen auf die Ni-Atome.<sup>[79]</sup> Dieser in dem einfachen Modell von Abbildung 27 nicht berücksichtigte Ladungstransfer geht zum großen Teil auf die Tatsache zurück, daß die Austauschauflösung der Fe-Zustände in  $\text{FeNi}_3$  größer als die der Ni-Zustände ist.

Die Fe-Ni- und Ni-Ni-COHP-Kurven in Abbildung 30 verlaufen analog zu denen der vorangehenden Kapitel: In beiden COHP-Darstellungen zeigt das  $\beta$ -Spinuntergitter stärkere Wechselwirkungen als das  $\alpha$ -Spinuntergitter, und der antibindende Charakter der Zustände an  $\epsilon_F$  ist entweder abgeschwächt oder vollständig verschwunden (siehe dazu die Fe-Ni-COHP-Kurven). Für magnetisches  $\text{FeNi}_3$  findet man Fe-Ni- und Ni-Ni-ICOHP-Werte von  $-1.114$  bzw.  $-1.105$  eV pro Bindung; die Spinpolarisation schwächt damit den kovalenten Anteil der Fe-Ni-Bindungen geringfügig (um 1.4%) und stärkt die Ni-Ni-Bindungen gleichzeitig um mehr

als 15 %. Frappierenderweise fallen die Ni-Ni-Bindungen in magnetischem  $\text{FeNi}_3$  sogar noch stärker als in magnetischem Ni aus ( $\text{ICOHP} = -0.996$  eV pro Bindung); man könnte dies als Anzeichen der Triebkraft verstehen, die die Einstellung einer geordneten atomaren Verteilung favorisiert. Da es mehr Ni-Ni- als Fe-Ni-Bindungen gibt, resultiert als Summe all dieser Änderungen ein Zuwachs an Bindung.

Trotz der zusätzlichen Komplikationen, die aus der Anwesenheit zweier unterschiedlicher Atomarten in der Elementarzelle resultieren, sind die qualitativen Eigenheiten des Ferromagnetismus in  $\text{FeNi}_3$  ähnlich zu denen, die man für die elementaren Übergangsmetalle findet; man vergleiche hierzu die Punkte 1–4 in der Besprechung von Co und Ni in Abschnitt 4.4.

### 6.3. Legierungen mit nur einem ferromagnetischen Metall

Wir wollen nun unter Beibehaltung einer ferromagnetischen Legierung eines der ferromagnetischen Elemente gegen ein nichtferromagnetisches austauschen. Eine „natürliche“ Wahl ist im Eisen/Palladium-System realisiert, in dem Legierungen mit durchschnittlichen Valenzelektronenkonzentrationen von 8.5 ( $\text{Fe}_3\text{Pd}$ ), 9.0 ( $\text{FePd}$ ) und 9.5 Elektronen pro Metallatom ( $\text{FePd}_3$ ) bekannt sind. Glücklicherweise nehmen alle diese Phasen kfz-ähnliche Strukturen ein;  $\text{Fe}_3\text{Pd}$ <sup>[80]</sup> und  $\text{FePd}_3$ <sup>[81]</sup> kristallisieren im  $\text{AuCu}_3$ -Strukturtyp (Abbildung 28), wohingegen  $\text{FePd}$ <sup>[82]</sup> den  $\text{AuCu}$ -Strukturtyp bevorzugt (Abbildung 31). Widersprüchliche Angaben zur genauen Anordnung der Atome komplizieren die Strukturchemie dieser Legierungen allerdings ein wenig.

Um uns kurz zu fassen, besprechen wir die elektronischen Strukturen der Legierungen gemeinsam. Die DOS- und COHP-Kurven zu den magnetischen und nichtmagnetischen Rechnungen an  $\text{Fe}_3\text{Pd}$ ,  $\text{FePd}$  und  $\text{FePd}_3$  sind in den Abbildungen 32–37 dargestellt. Zusätzliche Zahlenangaben zu den interatomaren Bindungs-

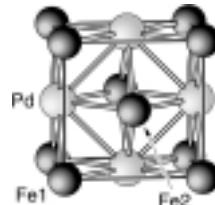


Abbildung 31. Das Strukturmotiv des  $\text{FePd}$  in der  $\text{AuCu}$ -Struktur.

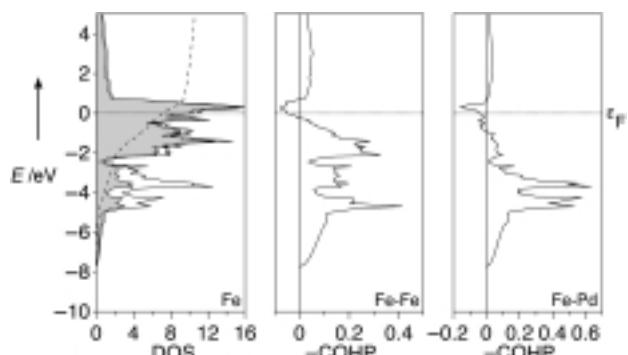


Abbildung 32. Berechnete DOS-, Fe-Fe- und Fe-Pd-COHP-Kurven für nichtmagnetisches  $\text{Fe}_3\text{Pd}$ . Der schattierte Bereich und die gestrichelte Linie in der DOS-Kurve entsprechen der projizierten DOS des Fe-Atoms bzw. ihrer Integrationskurve. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

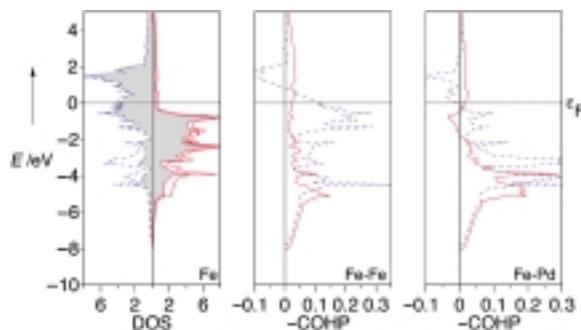


Abbildung 33. Berechnete DOS-, Fe-Fe- und Fe-Pd-COHP-Kurven für magnetisches  $\text{Fe}_3\text{Pd}$ . Der schattierte Bereich in der DOS-Kurve entspricht der projizierten DOS des Fe-Atoms und die durchgezogene rote/gestrichelte blaue Linie in jeder Darstellung den  $\alpha/\beta$ -Spins. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

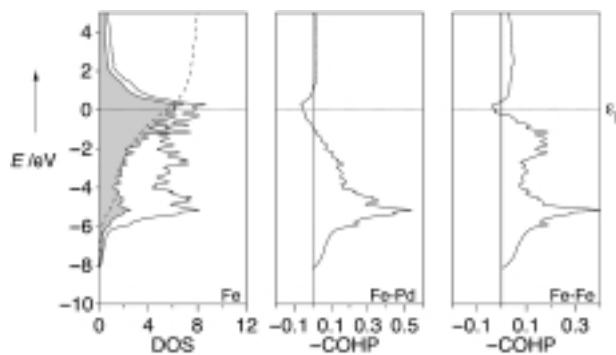


Abbildung 34. Berechnete DOS-, Fe-Pd- und Fe-Fe-COHP-Kurven für nichtmagnetisches  $\text{FePd}$ . Der schattierte Bereich und die gestrichelte Linie in der DOS-Kurve entsprechen der projizierten DOS der Fe-Atome bzw. ihrer Integrationskurve. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

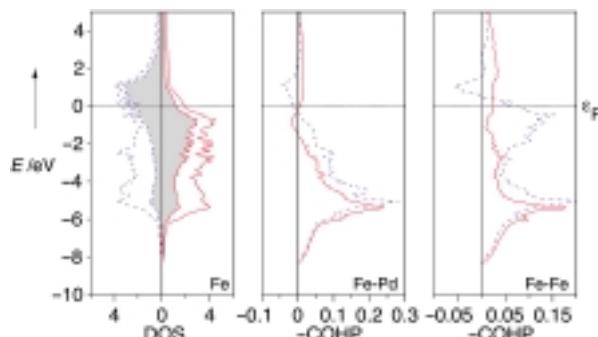


Abbildung 35. Berechnete DOS-, Fe-Pd- und Fe-Fe-COHP-Kurven für magnetisches  $\text{FePd}$ . Der schattierte Bereich in der DOS-Kurve entspricht der projizierten DOS der Fe-Atome und die durchgezogene rote/gestrichelte blaue Linie in jeder Darstellung den  $\alpha/\beta$ -Spins. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

Tabelle 3. Berechnete Werte für die Fe/Pd-Legierungen.

	ICOHP [eV]						$\eta$ [eV]	lokale Momente [ $\mu_B$ ]	
	nichtmagnet.			magnet.				nichtmagnet.	magnet.
	Fe-Pd	Fe-Fe	Pd-Pd	Fe-Pd	Fe-Fe	Pd-Pd		$\mu(\text{Fe})$	$\mu(\text{Pd})$
$\text{Fe}_3\text{Pd}$	-0.925	-0.980	- <sup>a]</sup>	-0.981	-1.043	- <sup>a]</sup>	0.184	0.392	2.760 0.294
$\text{FePd}$	-1.078	-0.949	-0.944	-1.086	-0.949	-0.969	0.258	0.408	2.257 0.170
$\text{FePd}_3$	-0.957	- <sup>a]</sup>	-0.994	-0.937	- <sup>a]</sup>	-1.023	0.196	0.416	3.333 0.342

[a] Nicht berechnet.

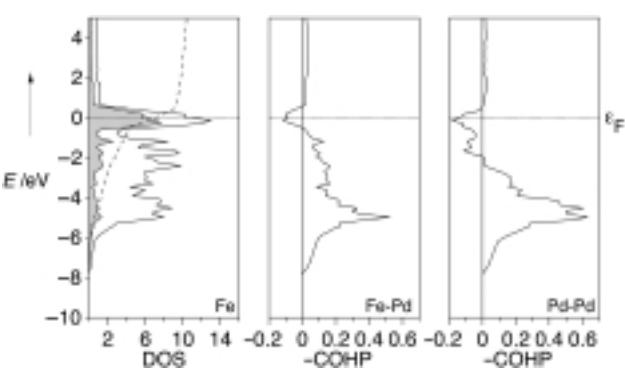


Abbildung 36. Berechnete DOS-, Fe-Pd- und Pd-Pd-COHP-Kurven für nichtmagnetisches  $\text{FePd}_3$ . Der schattierte Bereich und die gestrichelte Linie in der DOS-Kurve entsprechen der projizierten DOS des Fe-Atoms bzw. ihrer Integrationskurve. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

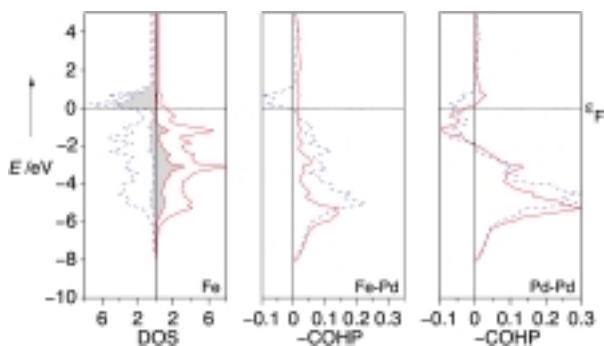


Abbildung 37. Berechnete DOS-, Fe-Pd- und Pd-Pd-COHP-Kurven für magnetisches  $\text{FePd}_3$ . Der schattierte Bereich in der DOS-Kurve entspricht der projizierten DOS des Fe-Atoms und die durchgezogene rote/gestrichelte blaue Linie in jeder Darstellung den  $\alpha/\beta$ -Spins. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei 0.0 eV zu liegen kommt.

stärken(nach Maßgabe der ICOHP-Werte), den berechneten magnetischen Momenten und den chemischen Härten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Zunächst weisen alle drei Legierungen in ihren instabilen nichtmagnetischen „Formen“ antibindende Fe-Pd- sowie Fe-Fe- und/oder Pd-Pd-Wechselwirkungen an  $\epsilon_F$  auf (Abbildung 32, 34, 36). Am einfachsten ist dies für die elektronenreicher Legierungen ( $\text{FePd}$  und  $\text{FePd}_3$ ) zu erkennen, aber selbstverständlich auch für  $\text{Fe}_3\text{Pd}$ . Die Voraussage des Ferromagnetismus wäre deshalb für alle gerechtfertigt. Diese Voraussage wird in der Tat durch die Ergebnisse der spinpolarisierten Rechnungen in Tabelle 3 gerechtfertigt, und im Fall von  $\text{Fe}_3\text{Pd}$  und  $\text{FePd}_3$  stimmen sie mit den spärlichen experimentellen Daten<sup>[33, 83]</sup> und unabhängigen,

voraussetzungsfreien Rechnungen befriedigend überein.<sup>[84, 85]</sup> Für FePd scheinen unsere Rechnungen aber die Größen der individuellen Momente etwas zu unterschätzen. Nichtsdestotrotz besteht allgemeine Übereinstimmung darüber, daß alle drei Legierungen ferromagnetisch sind, und zwar mit ungefähren Momenten von  $0.3 \mu_B$  für Pd und  $2.6 \mu_B$  für Fe; für das letztere Moment weiß man, daß es mit zunehmender Pd-Konzentration auf Werte weit jenseits von  $3 \mu_B$  steigen kann, in guter Übereinstimmung mit Daten aus der Neutronenbeugung.<sup>[86]</sup> Wir glauben aber, daß noch zusätzliche experimentelle Untersuchungen dieses binären Systems im Hinblick auf Struktur, Zusammensetzung und Ordnung zu wünschen wären.

Bei der Spinpolarisation werden die Gesamtenergien von  $\text{Fe}_3\text{Pd}$ ,  $\text{FePd}$  und  $\text{FePd}_3$  um 1.35, 0.32 bzw. 1.21 eV abgesenkt. Begleitet wird dies durch Zuwächse in der Summe der Bindungsstärken um 6.3, 1.1 und 1.7%; diese wurden durch Summation aller ICOHP-Werte in der Elementarzelle ermittelt. Sieht man von einem einzigen Satz an Wechselwirkungen (die Fe-Pd-Bindungen in  $\text{FePd}_3$ ) ab, so werden sämtliche Bindungen in diesen Legierungen durch Entfernen antibindender Zustände an  $\varepsilon_F$  verstärkt. Der Verlust von Fe-Pd-Bindungsenergie in  $\text{FePd}_3$  wird durch den Zuwachs an Pd-Pd-Bindung mehr als aufgewogen. Wie anhand der zuvor besprochenen Rechnungen für die reinen Elemente erwartet, ist die Austauschaufspaltung für die Fe-Zustände viel größer als für die Pd-Zustände. Zusammen mit der Fe-Dominanz der  $\varepsilon_F$ -nahen Zustände in allen drei Legierungen führt dieser große Unterschied in den Austauschaufspaltungen zu den deutlich größeren (etwa eine Größenordnung) magnetischen Momenten auf Fe.

Interessanterweise stellt man sogar fest, daß einige COHP-Kurven bei Spinpolarisation für die  $\alpha$ -Spinuntergitter (Majöritätsträger) überhaupt keine antibindenden Beiträge mehr aufweisen; erkennbar ist dies für die Fe-Fe-Bindungen in  $\text{Fe}_3\text{Pd}$  (Abbildung 33) und  $\text{FePd}$  (Abbildung 35) sowie für die Fe-Pd-Bindungen in  $\text{FePd}_3$  (Abbildung 37). Das seltsame Phänomen läßt sich bei Betrachtung der M-M-Abstände in den Strukturen verstehen.

In  $\text{Fe}_3\text{Pd}$  und  $\text{FePd}$  sind die Fe-Fe-Abstände (2.70 und 2.73 Å) erheblich länger als im  $\alpha$ -Fe (2.48 Å); hierfür zeichnet der Raumbedarf der großen Pd-Atome verantwortlich. Diese Abstände sind für die Fe-3d-Orbitale im hochgradig kontrahierten  $\alpha$ -Spinuntergitter im Endeffekt noch größer. Die Cu-Cu-COHP-Kurve in Abbildung 21 offenbart, daß in Systemen mit hochgradig kontrahierten d-Orbitalen derjenige Anteil der Bindung, der vom s-Band herrührt und den gesamten d-Block durchdringt, die antibindenden Beiträge der d-Zustände aus dem oberen Teil des d-Blocks aufwiegt. Für Cu resultiert eine COHP-Kurve, die innerhalb des untersuchten Energiefensters nahezu vollständig bindend verläuft. Die Fe-Fe-Bindungen in  $\text{Fe}_3\text{Pd}$  und  $\text{FePd}$  zeigen die gleichen Effekte: Während die Fe-4s-Zustände von der Spinpolarisation nicht besonders gestört werden, sind die 3d-Beiträge zur  $\alpha$ -DOS hochgradig kontrahiert. Die Fe-Pd-Bindungen in  $\text{FePd}_3$  (2.72 Å) sind zwar nicht viel länger als jene in  $\text{Fe}_3\text{Pd}$  (2.70 Å) oder  $\text{FePd}$  (2.68 Å), dennoch wird aufgrund des sehr hohen lokalen magnetischen Moments der Fe-Atome ( $3.333 \mu_B$ ) das gleiche Phänomen beobachtet. Die

$\alpha$ -3d-Zustände des Fe sind hier eben noch stärker kontrahiert als in  $\text{Fe}_3\text{Pd}$  und  $\text{FePd}$ .

Abgesehen von  $\text{FePd}$  entsprechen die Werte der chemischen Härten für diese Legierungen unseren Erwartungen: Die  $\eta$ -Werte liegen für die nichtmagnetischen „Phasen“ unterhalb von 0.2 eV und wachsen dann mit dem Einsetzen des Magnetismus deutlich an.  $\text{FePd}$  bildet eine Ausnahme (allerdings die einzige, die wir bislang gefunden haben) unserer Regel, die ein berechnetes  $\eta$  von weniger als 0.2 eV für die nichtmagnetische „Form“ einer ferromagnetischen Substanz fordert. Allerdings nimmt auch die Härte von  $\text{FePd}$  bei der Spinpolarisation wie erwartet zu. Weitergehende Untersuchungen hierzu sind erforderlich.

Von kleinen Ausnahmen abgesehen folgt damit die qualitative Beschaffenheit des Ferromagnetismus in diesen geordneten Fe-Pd-Legierungen den zuvor für reine Übergangsmetalle und auch für  $\text{FeNi}_3$  entwickelten Regeln.

#### 6.4. Legierungen ohne ferromagnetische Metalle

Seit den frühen Tagen metallurgischer Forschung an Ferromagneten konnten die Experimentatoren, deren präparative Ansätze hauptsächlich durch Versuch und Irrtum geleitet wurden, mit einer erstaunlichen Vielzahl ferromagnetischer Legierungen aufwarten, welche keinerlei ferromagnetische Metalle enthalten (also Legierungen ohne Fe, Co oder Ni). Unter diesen Phasen stechen die Heusler-Legierungen  $\text{X}_2\text{YZ}$  (beispielsweise  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  mit einer Curie-Temperatur von ungefähr 600 K<sup>[87]</sup>) am auffallendsten hervor. In den Heusler-Legierungen bilden die Y-Atome ein kubisch flächenzentriertes Gitter, und die X- und Z-Atome besetzen sämtliche tetraedrischen und oktaedrischen Lücken.<sup>[88]</sup>

An dieser Stelle wollen wir einen noch einfacheren, möglicherweise fundamentaleren Fall betrachten:  $\text{MnSb}$ .  $\text{MnSb}$  hat eine Curie-Temperatur von 600 K<sup>[89]</sup> und nimmt den NiAs-Strukturtyp ein, der in Abbildung 38 gezeigt ist. In

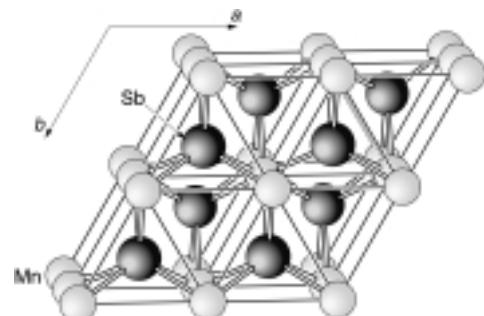


Abbildung 38. Blick entlang der  $c$ -Achse der  $\text{MnSb}$ -Struktur (NiAs-Strukturtyp).

dieser Struktur werden die Mn-Atome oktaedrisch durch Sb koordiniert, und die Sb-Atome befinden sich in trigonalen Mn-Prismen. Der Mn-Sb-Abstand beträgt 2.805 Å. Die Mn-Atome bilden lineare Ketten mit Mn-Mn-Abständen von 2.878 Å.<sup>[90]</sup> Das experimentelle magnetische Moment von massivem  $\text{Mn}_{1.09}\text{Sb}$  liegt bei  $3.25 \mu_B$ . Beugungsexperimente mit polarisierten Neutronenstrahlen ergeben ein lokales, Mn-

zentriertes Moment von  $3.45 \mu_B$ .<sup>[91]</sup> Der Unterschied beider Werte legt nahe, daß jedes Sb-Atom ein Moment von etwa  $0.20 \mu_B$  trägt, welches in die zum Mn-Moment entgegengesetzte Richtung weist. Genauer gesagt sollte MnSb daher besser als *ferrimagnetische* Legierung beschrieben werden. Allerdings braucht unsere elektronische Interpretation in keiner Weise modifiziert zu werden, um diese zusätzliche Störung zu berücksichtigen.

Die elektronische Struktur des nichtmagnetischen MnSb ist in Abbildung 39 gezeigt. Die das Fermi-Niveau enthaltende DOS-Region wird zwischen  $-5$  und  $3$  eV gleichermaßen aus Mn-3d- und Sb-5p-Zuständen aufgebaut; die Region direkt

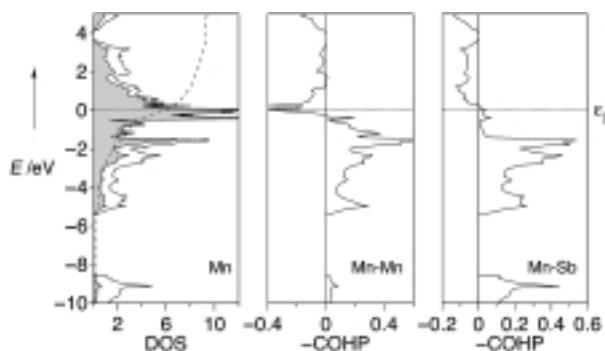


Abbildung 39. Berechnete DOS-, Mn-Mn- und Mn-Sb-COHP-Kurven für nichtmagnetisches MnSb. Der schattierte Bereich und die gestrichelte Linie in der DOS-Kurve entsprechen den projizierten DOS des Mn-Atoms bzw. ihrer Integrationskurve. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei  $0.0$  eV zu liegen kommt.

bei  $\epsilon_F$  wird aber vor allem von Mn bestimmt. Die aus den Sb-5s-Orbitalen herrührenden Zustände sind am unteren Ende der DOS-Kurve teilweise zu sehen. Aufgrund der Stärke der Mn-Mn-Wechselwirkungen und der großen energetischen Übereinstimmung zwischen Mn-3d- und Sb-5p-Orbitalen ist die erwartete  $e_g$ - $t_{2g}$ -Aufspaltung der Mn-3d-Zustände hier nicht erkennbar. Zwar sind sämtliche besetzten Zustände bindend bezüglich der Mn-Sb-Kombination, doch fällt  $\epsilon_F$  in einen stark Mn-Mn-antibindenden Bereich. Die berechneten ICOHP-Werte betragen für Mn-Sb und Mn-Mn genau  $-1.349$  bzw.  $-1.081$  eV pro Bindung. Anhand der absoluten Elektronegativitäten von Mn und Sb (3.72 bzw. 4.85 eV)<sup>[30]</sup> darf man vermuten, daß Sb die „anionische“ Komponente dieser intermetallischen Legierung ist.

Daß sich  $\epsilon_F$  innerhalb antibindender Zustände befindet, legt für MnSb die Bildung einer ferromagnetischen Struktur nahe. Außerdem deuten die großen Mn-Beiträge zur DOS bei  $\epsilon_F$  darauf hin, daß Mn in der magnetischen Phase ein großes lokales magnetisches Moment aufweisen sollte. Eine Berechnung der elektronischen Struktur von MnSb ergibt mit Spinpolarisation ein magnetisches Moment von  $3.24 \mu_B$ . Dieses Moment setzt sich aus lokalen magnetischen Momenten entsprechend  $3.37 \mu_B$  (Mn) und  $-0.13 \mu_B$  (Sb) zusammen. Damit decken sich diese Ergebnisse auf befriedigende Weise mit den zuvor aufgeführten experimentellen Werten, und die kleinen Abweichungen lassen sich leicht mit der Tatsache erklären, daß die experimentellen Messungen an einer nichtstöchiometrischen (Mn-reichen) Verbindung vorgenommen

wurden. Die geringe Größe des lokalen magnetischen Moments für Sb läßt sich insofern verstehen, als daß Sb keine magnetisch aktiven Orbitale besitzt; die vollständig besetzten Sb-4d-Orbitale liegen bei sehr tiefer Energie, und die 5s- und 5p-Orbitale des Valenzbereiches sind sehr gut vom Kern abgeschirmt und zeigen keine signifikanten Austauschaufspaltungen. Wie schon zuvor erwähnt, ergibt sich das große Moment auf Mn aufgrund seiner hohen Beiträge zu den  $\epsilon_F$ -nahen Zuständen in der nichtmagnetischen elektronischen Struktur (Abbildung 39).

Die DOS- und COHP-Kurven des magnetischen MnSb sind in Abbildung 40 gezeigt. Die Sb-Beiträge zu den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Gesamt-DOS-Kurven (unschattierte Bereiche in Abbildung 40) ähneln sich außerordentlich, und wir hätten auch

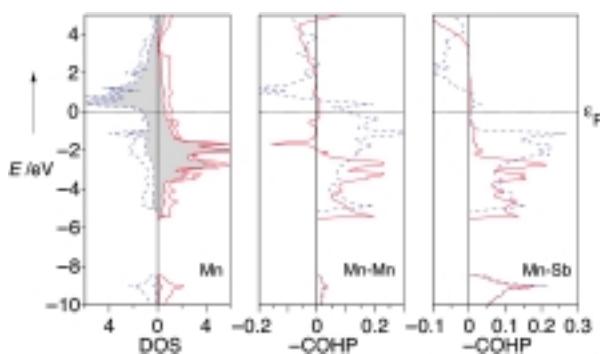


Abbildung 40. Berechnete DOS-, Mn-Mn- und Mn-Sb-COHP-Kurven für magnetisches MnSb. Der schattierte Bereich in der DOS-Kurve entspricht der projizierten DOS des Mn-Atoms und die durchgezogene rote/ gestrichelte blaue Linie in jeder Darstellung den  $\alpha/\beta$ -Spins. Alle Kurven sind so auf der Energieachse verschoben, daß  $\epsilon_F$  (horizontal gepunktete Linie) bei  $0.0$  eV zu liegen kommt.

erwartet, daß die Sb-Zustände keine starke Austauschaufspaltung aufweisen. Qualitativ läßt sich die spinpolarisierte DOS des MnSb so verstehen, daß einem nichtmagnetischen Hintergrund, der von den Sb-Zuständen herrührt, die magnetische DOS des Mn überlagert ist. Damit liegt eine nützliche Vorstellung von MnSb nahe: Ferromagnetische Ketten aus Mn-Atomen, die in einen nahezu nichtmagnetischen See aus Sb-Atomen eingebettet sind.

Die berechneten ICOHP-Werte für die Mn-Sb- und Mn-Mn-Bindungen im ferromagnetischen MnSb betragen  $-1.273$  bzw.  $-1.100$  eV pro Bindung. Während die Mn-Mn-Bindungen erwartungsgemäß etwas verstärkt werden, führt die Spinpolarisation zu einer klaren *Schwächung* der Mn-Sb-Bindungen. Damit läßt sich eine wichtige Erkenntnis festhalten: Obschon die Anwesenheit antibindender Zustände an  $\epsilon_F$  in den nichtmagnetischen Rechnungen eine Triebkraft für die Spinpolarisation anzeigt (die genau diese Zustände bei  $\epsilon_F$  entfernen würde), bedeutet dies nicht notwendigerweise, daß die gesamte Bindungsstärke eines Systems beim Einsetzen des Magnetismus anwachsen muß. Mit anderen Worten stellt der antibindende Charakter der Zustände um  $\epsilon_F$  zwar die *Motivation* für den Ferromagnetismus dar, doch muß die „Belohnung“ nicht unbedingt aus einer Verstärkung der Bindungen resultieren, welche sich anhand der ICOHP-Werte ablesen läßt. Eine genauere Analyse gibt zu erkennen, daß die

Stabilisierung in MnSb aus atomzentrierten Beiträgen herührt, sogenannten „On-site“-COHP-Termen.<sup>[92]</sup>

Das Auftreten von Ferromagnetismus hätte man für MnSb im übrigen auch durch Kenntnis der chemischen Härte seiner nichtmagnetischen „Phase“ erraten können: 0.142 eV. Bei Einsetzen des Ferromagnetismus erhöht sich  $\eta$  um mehr als das Fünffache (!) auf 0.766 eV; das ist der von uns bislang größte gefundene Zuwachs.

## 7. Nachgedanken und Zukunftsperspektiven

Bei unserer Erkundung der Ursprünge des Magnetismus aus Orbitalperspektive haben wir mittlerweile einen weiten Weg zurückgelegt. Wir haben zu erklären versucht, daß es bei Einsetzen des Magnetismus trotz zunehmender Komplexität von Atomen über Moleküle hin zu ferromagnetischen Legierungen immer wieder zu sehr ähnlichen Veränderungen kommt. Die Untersuchung der Bindungseigenschaften (sofern gerechtfertigt) all dieser Systeme und der Auswirkungen des Austauschlochs hat uns dem Verständnis eines faszinierenden makroskopischen Quanteneffekts nähergebracht: Ferromagnetismus. Nach unserer Interpretation ist der Ferromagnetismus ein *chemisches* Phänomen, und er tritt nur in Systemen mit einer kritischen Elektronenkonzentration auf – eine solche, die  $\varepsilon_F$  in einem Bereich antibindender Zustände positioniert. Die resultierende Instabilität führt zu einem erwarteten Symmetrieabbau. Allerdings kommt es nicht zu einer Veränderung der atomaren Lageparameter, sondern es wird vielmehr die elektronische Symmetrie durch Aufhebung der Äquivalenz von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spins erniedrigt. Ein solcher Bruch der elektronischen Symmetrie führt zu Energieverschiebungen, einer Umverteilung der Spinuntergitter und zu einer Umverteilung der Ladungsdichte. Diese neue Interpretation des Phänomens Ferromagnetismus lässt sich sehr leicht auf kompliziertere Spezies wie etwa Legierungen ausweiten. Die Interpretation selbst paßt glänzend zu anderen nützlichen chemischen Ideen wie etwa dem Prinzip der chemischen Härte.

### 7.1. Theorie

Dem aufmerksamen Leser wird nicht entgangen sein, daß wir davon Abstand genommen haben, die Merkwürdigkeiten des Magnetismus lokalisierter Elektronen bei den Seltenerdmetallen genauer zu untersuchen. Dazu hatten wir angemerkt, daß sich ein chemischer Bindungsansatz für die Interpretation des Magnetismus aus 4f-Orbitalen nur schlecht zu eignen scheint. Einigen ersten Rechnungen zufolge könnte allerdings eine ähnliche Denkweise auch hier angewandt werden, zumindest für gemischte d-f-Magnetmaterialien wie etwa SmCo<sub>5</sub> oder Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, in denen die Spin-Spin-Wechselwirkungen durch die Leitungselektronen vermittelt werden (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY)-Wechselwirkungen).<sup>[93–95]</sup>

Hinsichtlich numerischer Untersuchungen ist einer von uns (R.D.) brennend daran interessiert, mehr über das nahezu deckungsgleiche Abklingen von Molekularfeld und Bin-

dungsstärke als Funktion des interatomaren Abstands zu erfahren. So wie die Dinge zur Zeit stehen, glaubt der andere (G.A.L.) hingegen an einen reinen Zufall. Außerdem sollte der Grund für die merkwürdige Größe des Härte-Kriteriums für den Ferromagnetismus (0.2 eV) untersucht werden. Das letztere Projekt würde allerdings einen analytischen Ansatz voraussetzen. In Anbetracht des bis zum heutigen Tage begrenzten Erfolgs verschiedener Modelltechniken (Hubbard-Modell etc.) dürfte dieses Ziel eine enorme Herausforderung sein.

Eine Erweiterung der hier vorgestellten COHP-Technik, die dann zur Behandlung und Interpretation ungeordneter Legierungen herangezogen werden könnte, ist offensichtlich gefordert. Eine Menge wird dann aus den Erfolgen verschiedener Ansätze mit gemittelten Feldern zu lernen sein, wie etwa der coherent-potential approximation (CPA), heutzutage ein Standard in der theoretischen Festkörperphysik.<sup>[96–99]</sup>

Im Moment sind wir damit beschäftigt, den Antiferromagnetismus anhand von COHP-Kurven verstehen zu wollen. Insbesondere geht es bei diesen Studien um die wichtige Rolle, welche die nichtbindenden Zustände bei  $\varepsilon_F$  in Cr spielen.<sup>[100]</sup>

### 7.2. Synthesen und Experimente

Für den rastlosen präparativ arbeitenden Chemiker lautet das Rezept zur Herstellung neuer ferromagnetischer Materialien folgendermaßen: Versuchen Sie, die Fermi-Energie der Ausgangssubstanz vorsichtig auf chemische Weise wie Oxidation oder Reduktion dergestalt einzustellen, daß die antibindenden Wechselwirkungen zwischen genau den Atomen maximiert werden, die in ihrer elementaren Form schmale Bandbreiten aufweisen. Wir haben den Einfluß solch gradueller Elektronenfüllungen auf die lokalen atomaren magnetischen Momente am Beispiel der Fe<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Legierungen teilweise demonstriert. Ein alternatives Beispiel – neben hunderten oder tausenden, deren Untersuchung ebenso lohnenswert wäre – ist in der Phase MnSb realisiert. In Anbetracht der beiden nichtmagnetischen COHP-Kurven könnte man sich nun den partiellen Ersatz des Mn oder Sb durch andere Metalle vorstellen, oder sogar vielleicht den Einbau oxidierender oder reduzierender atomarer Spezies. Ohne unsere jetzige Kenntnis über die Gestalt der COHP-Kurven an  $\varepsilon_F$  haben Metallurgen durch Synthese ferromagnetischer Materialien wie etwa Cu<sub>2</sub>MnSb schon vor langer Zeit diese Richtung eingeschlagen. Es bleibt nun zu sehen, was mit einem geringfügig rationaleren Ansatz vollbracht werden kann.

Aufgrund der Tatsache, daß das „Alarmzeichen“ für die Bevorzugung des ferromagnetischen Zustands (antibindende COHP( $\varepsilon_F$ )) schon aus einer *nichtmagnetischen* Bandstrukturrechnung ans Licht kommt, kann eine geschickt parametrisierte, semiempirische (beispielsweise eine erweiterte Hückel-tight-binding-<sup>[101–103]</sup>) Rechnung ein äquivalentes COOP-Resultat zur Anleitung des Synthetikers bieten; entsprechende Computerprogramme sind in den Festkörperchemie-Laboratorien unserer Welt weit verbreitet. Dieser Punkt soll in Anhang B noch etwas weiter vertieft werden.

Als letzte präparative Herausforderung möchten wir vorschlagen, die Herstellung kubisch raumzentrierten Mangans unter Standardbedingungen zu versuchen, denn schließlich haben wir es als Ferromagnet mit einem Moment von etwa einem Bohrschen Magneton vorausgesagt. Da die Phase nicht von hoher Temperatur abgeschreckt werden kann, dürfte eine sanftere (metallorganische?) Route gefragt sein.

## Anhang A: Rechenverfahren

### A.1. Festkörper

Rechnungen zur elektronischen Struktur von Festkörpern wurden mit dem Linear-muffin-tin-orbital(LMTO)-Verfahren<sup>[104–107]</sup> und der lokalen Spindichtenäherung (LSDA)<sup>[63]</sup> durchgeführt. Alle Rechnungen wurden auf Konvergenz der Energien, Orbitalmomente, integrierten COHP-Werte und magnetischen Momenten hinsichtlich der Zahl der  $k$ -Punkte kontrolliert, die zur Integration im reziproken Raum benutzt wurden.<sup>[108]</sup> Die atomaren Kugelradien innerhalb der TB-LMTO-ASA-Rechnungen (ASA = atomic sphere approximation) wurden mit einem automatisierten Verfahren gewählt. Das verwendete Computerprogramm war TB-LMTO 4.7.<sup>[109]</sup>

Obwohl die LSDA für Probleme mit metallischem Fe bekannt ist und die antiferromagnetische kfz-Struktur als stabiler als die magnetische krz-Form ansieht (siehe Diskussion in Abschnitt 5.2),<sup>[69]</sup> gibt sie doch die experimentellen magnetischen Momente auf Fe, Co und Ni (2.21, 1.74 und 0.62  $\mu_B$  pro Atom)<sup>[33]</sup> sehr gut wieder (2.27, 1.62 und 0.62  $\mu_B$ ). Die spinpolarisierte DOS von magnetischem krz-Fe, das sich unter Benutzung einer Gradientenkorrektur und innerhalb einer Linear-augmented-plane-wave(LAPW)-Rechnung ergibt,<sup>[110, 111]</sup> ist im wesentlichen identisch mit dem LSDA-Resultat innerhalb der LMTO-Methode. Da wir hier nicht an Energieunterschieden zwischen unterschiedlichen Strukturen interessiert sind und vielmehr auf experimentelle Strukturen und Gitterkonstanten bauen, glauben wir, daß die LSDA für unser Vorhaben genau genug ist.

### A.2. Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (COHP)

Die Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (COHP)<sup>[92]</sup> ist ein Aufteilungsverfahren für die Bandstrukturernergie (Summe der Energien der Kohn-Sham-Orbitale) im Sinne von Orbitalpaarbeiträgen. Die COHP-Analyse ist in vielerlei Hinsicht mit der bekannten Kristallorbital-Überlappungspopulationsanalyse (COOP) verwandt, die in erweiterten Hückel-Rechnungen benutzt wird,<sup>[112, 113]</sup> und stellt ein quantitatives Maß für Bindungsstärken zur Verfügung, das möglicherweise für voraussetzungsfreie Rechnungen geeigneter ist.

Bevor wir weiter voranschreiten, hier noch ein Wort zum Verhältnis zwischen COHP und Gesamtenergie. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ergibt sich die totale elektronische Energie  $E_{\text{tot}}[\rho]$  nach Gleichung (13), in der  $\rho$  die Elektronendichte und  $E_{\text{kin}}[\rho]$ ,  $E_{\text{Hartree}}[\rho]$ ,  $E_{\text{el-nuc}}[\rho]$  und  $E_{\text{xc}}[\rho]$

die kinetische, die abstoßende Elektron-Elektron-, die anziehende Elektron-Kern- bzw. die Austauschkorrelationsenergie bedeuten.<sup>[31]</sup>

$$E_{\text{tot}}[\rho] = E_{\text{kin}}[\rho] + E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{\text{el-nuc}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (13)$$

Per Definition ist die Summe aller integrierten COHP-Werte (ICOHP-Werte) in einem System gleich der Bandstrukturernergie, die die Summe der Kohn-Sham-Einelektronen-Eigenwerte darstellt<sup>[92]</sup> [Gl. (14)], und die ICOHP-Summe enthält sowohl „On-site“-Terme (Diagonalelemente) und „Off-site“-Terme (Nichtdiagonalelemente).  $\varepsilon_i$  ist die Energie des  $i$ -ten Kohn-Sham-Orbitals, und die tiefgestellten Indizes  $j$  und  $k$  bezeichnen die Atomorbitale. Die Summe über alle Eigenwerte in Gleichung (14) kann erweitert werden nach Gleichung (15), in der  $\mu_{\text{xc}}(\vec{r})$  das Austauschkorrelationspotential ist.<sup>[31]</sup>

$$\sum_j \sum_k \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} dE \text{ICOHP}_{jk}(E) = \sum_j \sum_k \text{ICOHP}_{jk} = \sum_i \varepsilon_i \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \sum_j \sum_k \text{ICOHP}_{jk} &= \sum_i \varepsilon_i \\ &= E_{\text{kin}}[\rho] + 2E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{\text{el-nuc}}[\rho] + \int d\vec{r} \mu_{\text{xc}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \end{aligned} \quad (15)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (15) in Gleichung (13) erhalten wir schließlich den Zusammenhang zwischen  $E_{\text{tot}}[\rho]$  und den ICOHP-Werten [Gl. (16)].

$$E_{\text{tot}}[\rho] = \sum_j \sum_k \text{ICOHP}_{jk} - E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] - \int d\vec{r} \mu_{\text{xc}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (16)$$

Die Gleichungen (15) und (16) machen offensichtlich, daß 1) ICOHP-Werte Beiträge von sämtlichen Termen der dichtefunktionaltheoretisch erhaltenen elektronischen Energie enthalten und daß 2) es eine direkte Verknüpfung zwischen den ICOHP-Werten und der totalen elektronischen Energie eines Systems gibt. Der Erfolg der Einelektronentheorien innerhalb der Quantenchemie (beispielsweise die erweiterte Hückel-Theorie) geht zu keinem geringen Teil darauf zurück, daß dieser tiefe Zusammenhang zwischen der Summe der Einelektronen-Eigenwerte (COHP-Terme) und der Gesamtenergie existiert. Diese Verknüpfung bildet einen der Grundpfeiler der qualitativen Molekülorbitaltheorie.

Alle COHP-Kurven werden hier in einem COOP-ähnlichen Format dargestellt: Positive Werte sind bindend und negative antibindend (d.h., wir zeichnen –COHP anstelle von COHP).

### A.3. Molekülorbitalrechnungen

Molekülorbitalrechnungen wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit dem Amsterdam Density Functional (ADF) Programm, Version 2.3, durchgeführt.<sup>[114–116]</sup> Als Basissätze wurden Dreifach- $\zeta$ -Slaterorbitale (STO) mit entweder einer (Se) oder zwei (O, S) Polarisationsfunktionen (Basissatz V in ADF) benutzt, um die Valenzorbitale zu repräsentieren; die Rumpforbitale wurden zu 1s (O), 2p (S) und 3p (Se) ausgefroren.<sup>[117]</sup> Die lokale Spindichtenäherung (Parametrisierung nach Vosko, Wilk und Nusair)<sup>[118]</sup> wurde

durch das Becke-Lee-Yang-Parr(BLYP)-Gradientenkorrekturschema ergänzt.<sup>[119, 120]</sup>

Alle Zeichnungen wurden mit dem Programm viewkel aus dem Programmpaket YAeHMOP erstellt.<sup>[121]</sup>

## Anhang B: Die erweiterte Hückel-Methode und der Magnetismus

Die erweiterte Hückel-Theorie<sup>[122-124]</sup> ist für die Flexibilität und Leichtigkeit bekannt, mit der sich ihre Ergebnisse einer chemischen Interpretation öffnen. Es wird diejenigen, die sich mit der Methode auskennen, wenig überraschen, daß die qualitativen Merkmale einer Kristallorbital-Überlappungspopulationskurve (COOP) aus einer gut parametrisierten, erweiterten Hückel-tight-binding-Rechnung<sup>[101-103]</sup> ganz ähnlich zu denen von COHP-Kurven ausfallen, welche sich aus einer äquivalenten Rechnung mit einer besseren Methode ergeben.<sup>[125]</sup> Um dies zu verdeutlichen, zeigen wir die Bandstruktur, DOS- und COOP-Kurven für  $\alpha$ -Fe nach einer erweiterten Hückel-Rechnung in Abbildung 41. Im direkten

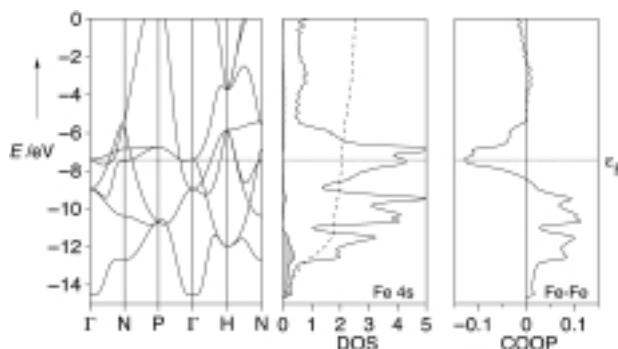


Abbildung 41. Bandstruktur, Zustandsdichte (DOS) und Fe-Fe-Kristallorbital-Überlappungspopulationskurve (COOP) für nichtmagnetisches  $\alpha$ -Fe, welches mit der erweiterten Hückel-tight-binding-Methode berechnet wurde.

Vergleich mit Abbildung 14 erkennt man Ähnlichkeiten und Unterschiede. Es ist offensichtlich, daß die gewählte Parametrisierung zu einer Unterschätzung der s-Dispersion und zu einer Überschätzung der d-Dispersion führt; die s-d-Mischung ist möglicherweise auch zu stark. Der chemisch (oder magnetisch) wichtigste Befund bleibt aber vollständig gewahrt:  $\epsilon_F$  erscheint stets in einem Satz Fe-Fe-antibindender Niveaus, und wir dürfen deshalb die Anwesenheit einer Instabilität im Sinne von Ferromagnetismus vermuten. Obwohl es selbstverständlich unmöglich ist, mit dieser Methode eine Rechnung mit Spinpolarisation durchzuführen, glauben wir doch, daß sie hinsichtlich der Tendenz für den ferromagnetischen Zustand zum schnellen „Abrastern“ von Metallstrukturen herangezogen werden kann.

Die verwendeten Parameter in dieser (tight-binding) erweiterten Hückel-Rechnung an  $\alpha$ -Fe ( $H_{ii}(4s) = -9.2$  eV,  $\zeta(4s) = 1.9$ ,  $H_{ii}(4p) = -3.8$  eV,  $\zeta(4p) = 1.9$ ,  $H_{ii}(3d) = -9.2$  eV,  $\zeta(3d) = 5.35$ ,  $\zeta_2(3d) = 1.80$ , Expansionskoeffizienten  $c_1(3d) = 0.5366$ ,  $c_2(3d) = 0.6678$ ) wurden aus dem üblichen Parametersatz für metallisches Fe abgeleitet;<sup>[126]</sup> Veränderungen an den

Parametern der 4s-Orbitale dienten dem Zweck, das Ausmaß der Durchdringung des 4s-Bandes innerhalb des 3d-Blockes zu reproduzieren. Die erweiterten Hückel-Rechnungen wurden mit dem Programm YAeHMOP<sup>[127]</sup> durchgeführt.

*Wir danken Prof. Heiko Lueken für nützliche und informative Diskussionen, Wieland Wache für Hilfe bei einigen Rechnungen für Atome und Moleküle, Anne Gerber für Hilfe bei der Erstellung der Endfassung des Manuskripts, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und Prof. Roald Hoffmann für die unvergleichliche Ausbildung, die er beiden Autoren zukommen ließ.*

Eingegangen am 14. September 1999 [A 361]

- [1] E. C. Stoner, *Rep. Prog. Phys.* **1946–1947**, *11*, 43.
- [2] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1.
- [3] Um diese Zahl (104) zu bestimmen, wurde die Anzahl der Veröffentlichungen in *Phys. Rev. B* gezählt, in deren Titeln Wörter mit „ferromagnet“ beginnen. Dies ist ganz sicherlich eine Unterschätzung der tatsächlichen Zahl von Veröffentlichungen, die sich mit dem Thema beschäftigen.
- [4] H. Lueken, *Magnetochemie – eine Einführung in Theorie und Anwendung*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [5] *Out of the Crystal Maze* (Hrsg.: L. Hoddeson, E. Braun, J. Teichmann, S. Wear), Oxford University Press, Oxford, **1992**.
- [6] P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, *5*, 289.
- [7] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **1905**, *5*, 70.
- [8] P. Weiss, *J. Phys.* **1907**, *6*, 661.
- [9] P. Weiss, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1913**, *157*, 1405.
- [10] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, *49*, 619.
- [11] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London A* **1929**, *123*, 714.
- [12] J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London, **1932**.
- [13] Entschiedene Verfechter des Heisenberg-Bildes des Ferromagnetismus zogen die Idee der „gemischten Valenz“ heran, um diese Momente innerhalb von elementaren Fe, Co und Ni erklären zu wollen; siehe dazu beispielsweise Lit. [128, 129]. Dieser komplizierte Mechanismus funktioniert zwar, aber er erfüllt sicherlich nicht das Kriterium des „Occamschen Rasiermessers“. Im übrigen dürfte es jedem Festkörperchemiker geradezu bizarr anmuten, die Anwesenheit von gemischtvalem Eisenionen in metallischem Eisen anzunehmen.
- [14] H. Krutter, *Phys. Rev.* **1935**, *48*, 664.
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1936**, *49*, 537.
- [16] E. C. Stoner, *Proc. R. Soc. London A* **1938**, *165*, 372.
- [17] E. C. Stoner, *Proc. R. Soc. London A* **1939**, *169*, 339.
- [18] O. K. Andersen, J. Madsen, U. K. Poulsen, O. Jepsen, J. Kollár, *Physica B* **1977**, *86–88*, 249.
- [19] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 255.
- [20] C. Herring in *Magnetism*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Rado, H. Suhl), Academic Press, New York, **1966**.
- [21] Wegen der bei den Rechnungen für Atome geltenden Kugelsymmetrie können die beiden Polarisationsfunktionen (mit d- und f-Symmetrie) nicht in diese AOs mischen.
- [22] R. J. Boyd, *Nature* **1984**, *310*, 480.
- [23] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.
- [24] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. I*, McGraw-Hill, New York, **1960**.
- [25] Wir benutzen den Ausdruck „Orbitaltyp“, um kurzerhand zwischen Orbitalen verschiedener Drehimpulsquantenzahl (s, p, d etc.) zu unterscheiden.
- [26] E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2686.
- [27] G. Burns, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1521.
- [28] Die Methode von Clementi und Raimondi konzentriert sich auf die Energieanpassung und wichtigt die Regionen hoher Elektronendichte nahe der Kernregion im Endeffekt stärker als jene, die weiter vom

- Kern entfernt sind. Allerdings spielen diese weiter entfernten Regionen die Hauptrolle bei der chemischen Bindung.
- [29] Diese Größe ist für die Triplet- Rechnungen nicht ganz einfach festzulegen; wir definieren sie als Aufspaltung zwischen den höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten  $\alpha$ -Orbitalen. Nach unserer Überzeugung kommt diese Wahl derjenigen aus den Singulett- Rechnungen am nächsten.
- [30] R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [31] „Density-functional Theory of Atoms and Molecules“: R. G. Parr, W. Yang, *International Series of Monographs on Chemistry*, Vol. 16, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [32] B. Brecht, K. Weill, *Die Dreigroschenoper*, Universal-Edition, Wien, **1928**.
- [33] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, 2. Aufl., Clarendon, Oxford, **1997**.
- [34] Wir möchten noch einmal betonen, daß diese Elektronenpaarungs- energie nicht allein aus der Elektron-Elektron-Abstoßung resultiert. Wie wir zuvor schon für Atome und Moleküle besprochen haben, führt die Elektronenpaarung, die mit dem Übergang von high-spin zu low-spin verknüpft ist, zu einer *Abnahme* sowohl der Elektron-Elektron-Abstoßung als auch der Elektron-Kern-Anziehung. Die Elektron-Kern-Anziehung zeichnet am stärksten für die Tendenz freier Atome und Moleküle verantwortlich, High-spin-Zustände anzunehmen.
- [35] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids. The Physics of the Chemical Bond*, Dover, New York, **1989**.
- [36] Die Ergebnisse inelastischer Neutronenbeugungsexperimente an  $\alpha$ -Fe und anderen Ferromagneten mit itineranten Elektronen zeigen, daß das Verschwinden des Ferromagnetismus oberhalb von  $T_c$  nicht auf die Abwesenheit magnetischer Momente auf diesen Atomen zurückgeht. Die nichtferromagnetischen Phasen weisen durchgehend starke und kurzreichweitige magnetische Ordnung auf; allerdings ist die langreichweitige Ordnung vollständig verlorengegangen. Es ist also so, als ob die magnetischen Domänen äußerst klein (in der Größenordnung von Zehnteln Ångström) und ungeordnet wären. Diese Problematik wird in Lit. [130] und den darin enthaltenen Referenzen in extenso diskutiert.
- [37] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-State Physics*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1995**.
- [38] Es wurde von einer Hochtemperatur-krz-Phase des Mn berichtet, die bei ca. 1200 °C stabil sein soll.<sup>[131]</sup> Nach unserem besten Wissen war es bislang noch nicht möglich, diese Phase auf tiefe Temperaturen abzuschrecken und ihre magnetischen Eigenschaften zu messen.
- [39] S. C. Abrahams, L. Guttman, J. S. Kasper, *Phys. Rev.* **1962**, 127, 2052.
- [40] A. Onodera, Y. Tsunoda, N. Kunitomi, O. A. Pringle, R. M. Nicklow, R. M. Moon, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 3532.
- [41] Ein alternativer Zugang zur Bestimmung der chemischen Härte von Metallen setzt die Härte einfach der reziproken Zustandsdichte am Fermi-Niveau gleich und geht dabei implizit davon aus,<sup>[132]</sup> daß die Steigung von DOS( $E$ ) an  $\epsilon_F$  gleich null sei. Dies trifft aber für viele der elementaren Übergangsmetalle nicht zu (siehe z. B. Abbildung 21).
- [42] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London A* **1963**, 276, 238.
- [43] Für einen qualitativen Überblick des Hubbard-Modells wird beispielweise auf Abschnitt 5 in Lit. [133] verwiesen.
- [44] *Electron Correlation and Magnetism in Narrow-band Systems* (Hrsg.: T. Moriya), Springer, Berlin, **1981**.
- [45] H. Tasaki, *Prog. Theor. Phys.* **1998**, 99, 489.
- [46] R. Strack, D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 3425.
- [47] M. Kollar, R. Strack, D. Vollhardt, *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 9225.
- [48] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 2354.
- [49] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 9061.
- [50] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **1990**, 67, 4549.
- [51] S. Tang, J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 771.
- [52] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 705.
- [53] J. C. Amadon, J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 6364.
- [54] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 11022.
- [55] D. Vollhardt, N. Blümer, K. Held, M. Kollar, J. Schlipf, M. Ulmke, J. Wahle, *Adv. Solid State Phys.* **1999**, 38, 383.
- [56] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- [57] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, 23, 542.
- [58] E. Fermi, *Atti. Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **1927**, 6, 602.
- [59] E. Fermi, *Z. Phys.* **1928**, 48, 73.
- [60] E. Fermi, *Atti. Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **1928**, 7, 342.
- [61] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [62] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [63] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629.
- [64] L. Fritsche, B. Weimert, *Phys. Status Solidi B* **1998**, 208, 287.
- [65] S. H. Vosko, J. P. Perdew, *Can. J. Phys.* **1975**, 53, 1385.
- [66] O. Gunnarsson, *J. Phys. F* **1976**, 6, 587.
- [67] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York, **1978**.
- [68] J. Kübler, *Phys. Lett. A* **1981**, 81, 81.
- [69] C. S. Wang, B. M. Klein, H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 54, 1852.
- [70] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 1997.
- [71] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz, P. Mohn, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 1784.
- [72] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 1613.
- [73] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 471.
- [74] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 8361.
- [75] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 10322.
- [76] A. Simon, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 95.
- [77] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2. Aufl., ASM International, Ohio, **1991**.
- [78] R. Smoluchowski, *J. Phys. Radium* **1951**, 12, 389.
- [79] Atomladungen aus LMTO-ASA-Rechnungen sind nachweislich unzuverlässig, da sie sich mit der Größe der Atomkugeln ändern; allerdings vergleichen wir hier zwei Systeme mit identisch großen Sätzen an Kugeln. Deshalb spiegeln die Unterschiede in den berechneten Ladungen die tatsächlichen Ladungsumverteilungen gut wider.
- [80] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, 38, 1.
- [81] J. Jääskeläinen, E. Suoninen, *Phys. Status Solidi A* **1981**, 63, 241.
- [82] Y. V. Palguyev, A. A. Kuranov, P. N. Syutkin, F. A. Didorenko, *Phys. Met. Metallogr. (Engl. Transl.)* **1976**, 42, 46.
- [83] E. F. Wassermann in *Ferromagnetic Materials*, Vol. 5 (Hrsg.: K. H. J. Buschow, E. P. Wohlfarth), North Holland, Amsterdam, **1990**, S. 250.
- [84] S. K. Bose, J. Kudrnovsky, M. van Schilfgaarde, P. Blöchl, O. Jepsen, M. Methfessel, A. T. Paxton, O. K. Andersen, *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, 87, 97.
- [85] P. Mohn, E. Supanetz, K. Schwarz, *Aust. J. Phys.* **1993**, 46, 651. Diese Veröffentlichung enthält Berechnungen für die Energieoberflächen aller drei Legierungen, die unter der Annahme vollständig geordneter Kristallstrukturen durchgeführt wurden.
- [86] J. W. Cable, W. O. Wollan, W. C. Koehler, *J. Appl. Phys.* **1963**, 34, 1189.
- [87] G. P. Felcher, J. W. Cable, M. K. Wilkinson, *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, 24, 1663.
- [88] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [89] W. J. Takei, D. E. Coc, G. Shirane, *Phys. Rev.* **1963**, 129, 2008.
- [90] H. Nagasaki, I. Wakabayashi, S. Minomura, *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, 30, 329.
- [91] W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann, P. J. Brown, *J. Phys. Chem. Solids* **1983**, 44, 195.
- [92] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8617.
- [93] M. A. Rudermann, C. Kittel, *Phys. Rev.* **1954**, 96, 99.
- [94] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **1956**, 16, 45.
- [95] K. Yosida, *Phys. Rev.* **1957**, 106, 893.
- [96] P. Soven, *Phys. Rev.* **1967**, 156, 809.
- [97] J. L. Beeby, *Proc. R. Soc. London A* **1967**, 302, 113.
- [98] P. Soven, *Phys. Rev.* **1969**, 178, 1136.
- [99] J. S. Faulkner, *Prog. Mater. Sci.* **1982**, 27, 1.
- [100] A. Decker, G. A. Landrum, R. Dronskowski, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [101] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6093.
- [102] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. London A* **1979**, 366, 23.

- [103] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, New York, **1976**.
- [104] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060.
- [105] H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin, **1984**.
- [106] O. K. Andersen in *The Electronic Structure of Complex Systems* (Hrsg.: P. Phariseau, W. M. Temmerman), Plenum, New York, **1984**.
- [107] „Tight-Binding Approach to Computational Materials Science“: O. K. Andersen, C. Arcangeli, R. W. Tank, T. Saha-Dasgupta, G. Krier, O. Jepsen, I. Dasgupta, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, *491*, 3.
- [108] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223.
- [109] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, The TB-LMTO-ASA program, version 4.7.
- [110] Die LAPW-Rechnungen wurden mit dem Programm WIEN97 durchgeführt,<sup>[111]</sup> einer verbesserten und modernisierten Unix-Version des ursprünglich geschützten WIEN-Codes.<sup>[134]</sup>
- [111] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz (Technische Universität Wien), Programm WIEN 97, **1997**.
- [112] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [113] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3528.
- [114] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
- [115] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [116] C. Fonsecca Guerra, O. Visser, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends in *Methods and Techniques for Computational Chemistry* (Hrsg.: E. Clementi, C. Corongiu), STEF, Cagliari, **1995**, S. 305.
- [117] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooyis, *At. Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483.
- [118] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [119] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [120] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [121] G. A. Landrum, viewkel, Version 3.0, **1999**; dieses Programm ist im WWW unter <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html> kostenlos verfügbar.
- [122] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
- [123] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2745.
- [124] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2474.
- [125] *Extended Hückel is the theory to which all others are superior*. Roald Hoffmann
- [126] S. Alvarez (Barcelona, Spanien), unveröffentlichte Tabellierung, **1993**.
- [127] G. A. Landrum, W. V. Glassey, YAeHMOP, **1999**; dieses Programm ist im WWW unter <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html> kostenlos verfügbar.
- [128] J. H. van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **1945**, *17*, 27.
- [129] J. H. van Vleck, *Physica* **1949**, *15*, 197.
- [130] H. Capellmann, *J. Magn. Magn. Mater.* **1982**, *28*, 250.
- [131] Z. S. Basinski, J. W. Christian, *Proc. R. Soc. London A* **1954**, *223*, 554.
- [132] W. Yang, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 6723.
- [133] A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1987**.
- [134] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **1990**, *59*, 399.