

Wie lässt sich der metallische Ferromagnetismus verstehen?

Der itinerante Ferromagnetismus der Übergangsmetalle – unser theoretisches Verständnis

Gernot Stollhoff*

In ihrer Übersicht^[1] geben Landrum und Dronskowski (LD) eine Einführung in den itineranten Ferromagnetismus (den Ferromagnetismus, der auf delokalisierte Elektronen zurückzuführen ist) der Übergangsmetalle sowohl für Ab-initio- als auch für Modellrechnungen und präsentieren ein neues chemisches Bild, indem sie Resultate üblicher Dichtefunktional(DF)-Rechnungen neu interpretieren. Doch schon der Einführung von LD geht das grundlegende Verständnis für den itineranten Ferromagnetismus der Übergangsmetalle im Rahmen der DF-Theorie ab. Die folgende Diskussion der Resultate von Hubbard-Modellrechnungen ist gänzlich unzureichend. Wesentliche Beiträge werden nicht erwähnt, und der Vergleich von Modell- mit DF-Resultaten für die Übergangsmetalle fehlt. So ist es nicht verwunderlich, daß das von den Autoren vorgeschlagene neue chemische Bild des itineranten Ferromagnetismus in die Irre führt. Um den Vorschlag der Autoren beurteilen zu können, ist zunächst ein grundlegender Überblick über unser gegenwärtiges Verständnis des itineranten Ferromagnetismus erforderlich, sowohl von der DF-Seite als auch von den Modellerfahrungen her.

Itineranter Ferromagnetismus ist eine Folge der elektronischen Wechselwirkung. Ohne deren Einfluss zögen es die Elektronen vor, spinentartet die niedrigsten Einteilchenzustände zu besetzen und damit maximal zu delokalisieren. Diese Delokalisierung jedoch verursacht maximale lokale oder atomare Ladungsfluktuationen, die Coulomb-Wechselwirkungsenergie kosten. In der Regel werden derartige lokale Fluktuationen durch Korrelationen reduziert, und zwar unabhängig an den einzelnen Atomen. Manchmal ist jedoch ein kohärent geordneter Zustand in der Lage, dies effizienter zu tun. Das trifft für den itineranten Ferromagnetismus zu. Dieser ist deshalb besonders interessant, weil die ferromagnetisch geordneten Elektronen immer noch partiell delokalisiert sind.

Der itinerante Ferromagnetismus ist so durch eine Konkurrenz zwischen Delokalisierung (und Bandenergie) und Lokalisierung (und Wechselwirkungsenergie) charakterisiert. Mit einer partikularen Eigenschaft wie der von LD vorge-

schlagenen antibindenden Natur bestimmter Elektronen kann deshalb der Ferromagnetismus nicht allein erklärt werden. Die dem Ferromagnetismus zugrunde liegende Konkurrenz kann in einer geschickten Separation der Grundzustandsenergie als Funktion des magnetischen Moments M_0 dargestellt werden, wobei ein Teil den Verlust an Delokalisierungs- oder kinetischer Energie des Einteilchengrundzustands, integriert über inkrementelle Beiträge Δ , der andere den Gewinn an Wechselwirkungsenergie, integriert über I , beschreibt. Die Grundzustandsenergie E_G ist damit durch Gleichung (1) beschrieben. Diese Separation und die Funktion I als ein von M unabhängiger Parameter waren von Stoner eingeführt worden;^[2] letztere war später von Wohlfarth verallgemeinert worden.^[3] Magnetismus setzt ein, wenn $I(0) \geq \Delta(0)$ ist, und das Grundzustandsmoment ist gegeben durch $I(M_0) = \Delta(M_0)$.

$$E_G(M_0) = E_G(0) + \frac{1}{4} \int_0^{M_0} \Delta(M) dM^2 - \frac{1}{4} \int_0^{M_0} I(M) dM^2 \quad (1)$$

Gleichung (1) ist exakt. Alle unbekannten Beiträge sind in die unbekannte Funktion $I(M)$ kondensiert. Eine derartige Trennung ist berechtigt, wenn die Detailunterschiede zwischen den Übergangsmetallen durch den ersten Term erklärt werden können und wenn $I(M)$ im Wesentlichen detailunabhängig ist. Das trifft für Resultate der Lokale-Dichte-Näherung (LDA) zur DF-Theorie zu. Die Grundzustandsenergie eines mit der LDA erhaltenen magnetischen Zustands kann optimal in Analogie zu Gleichung (1) aufgespalten werden.^[4] $I(M)$ wird zu I_{LDA} , einer Größe, die für die Übergangsmetalle fast nicht von M und Gitterparametern sowie glatt von der Ordnungszahl abhängt.^[4] In der LDA lassen sich die Unterschiede im ferromagnetischen Verhalten fast ausschließlich mit dem ersten Term $\Delta(M)$ erklären. Dieser ist von Details der Zustandsdichte pro Spin $n(E)$ des nichtmagnetischen Grundzustands abhängig, der mit einer LDA-Rechnung ohne Berücksichtigung magnetischer Effekte eindeutig erhalten wird. Wenn alle Sekundäreffekte außer der Umfüllung der Bänder selbst (eine sehr gute Näherung) vernachlässigt werden, dann gilt Gleichung (2) für $\Delta(0)$, und $\Delta(M)$ mittelt über die

$$\Delta(0) = \frac{1}{n(E_F)} \quad (2)$$

[*] G. Stollhoff

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (49) 711-6-89-1010

inversen Zustandsdichten am Fermi-Niveau der verschobenen Bänder. Dieses Resultat ist sofort anschaulich, denn je höher die Zustandsdichte ist, desto geringer ist der Bandenergieverlust der Umverteilung.

Diese Ergebnisse zeigen, daß im Rahmen der LDA Details der Zustandsdichte um das Fermi-Niveau herum die entscheidende Rolle spielen und daß Ferromagnetismus auf eine hinreichend hohe Zustandsdichte im nichtmagnetischen Grundzustand angewiesen ist. Es spielt jedoch überhaupt keine Rolle, ob diese Zustandsdichte mit bindenden oder antibindenden Bandzuständen oder entsprechenden lokalen Projektionen letzterer gekoppelt ist.

Die LDA-Resultate erklären den Ferromagnetismus der Übergangsmetalle und ihrer Legierungen quantitativ erstaunlich gut;^[4, 5] sie zeigen nur bei partiellen Eigenschaften kleinere Defekte. Einige werden weiter unten erwähnt werden. Beim itineranten Antiferromagnetismus und beim (teilweise itineranten) Magnetismus von Übergangsmetallverbindungen dagegen versagt die LDA. Gemäß Definition sind Erfolg und Versagen mit der Größe I_{LDA} verbunden, die eine Näherung für das exakte $I(M)$ ist. Das DF-Konstrukt I_{LDA} basiert allein auf Eigenschaften des homogenen Elektronengases, während $I(M)$ selbst mit effektiven atomaren Wechselwirkungen verknüpft sein sollte. Die Atomorbitale sind in der Orbitalstruktur der Übergangsmetalle sehr deutlich zu erkennen, und die den Ferromagnetismus verursachenden Ladungsfluktuationen sind in der Konsequenz Fluktuationen auf atomarer Skala. Das der LDA zugrunde liegende homogene Elektronengas jedoch kennt keine Atomorbitale.

Detailliert kann $I(M)$ in Rechnungen untersucht werden, in denen atomare Wechselwirkungen berücksichtigt sind. Für die ferromagnetischen Übergangsmetalle wurden derartige Rechnungen auf Ab-initio-Niveau noch nicht, wohl aber mit Modellen durchgeführt. Hier wird aus den Energiebändern, wie man sie beispielsweise in einer LDA-Rechnung erhält, ein Einteilchen-Modell-Hamilton-Operator gebildet, zu dem effektive atomare Wechselwirkungen explizit hinzugefügt werden. Der resultierende verallgemeinerte Hubbard-Hamilton-Operator wird dann vollständig behandelt.

Eine derartige Modellbehandlung des Ferromagnetismus war erstmals von Stoner für ein Einbandsystem mit der Zustandsdichte pro Spin, $n(E)$, durchgeführt worden. Er berücksichtigte die Wechselwirkung in einem gemittelten Feld (MFA). Wenn die atomare Wechselwirkung im Modell durch U charakterisiert ist, führt das in der MFA zum Einband-Stoner-Parameter $I_{\text{MFA}}(1)$ [Gl. (3)], und das Stoner-Kriterium für die ferromagnetische Instabilität lautet

$$I_{\text{MFA}}(1) = U \quad (3)$$

$Un(E_F) > 1$. Definitionsgemäß sind in der MFA keine Korrelationen berücksichtigt. Deshalb ist die magnetische Ordnung die einzige Möglichkeit, die abstoßende Wechselwirkung zu vermeiden. In der Realität jedoch sind die Elektronen korreliert, sodaß auch im nichtmagnetischen Fall die Wechselwirkungskosten reduziert werden können, was zu einem Stoner-Parameter führt, der kleiner als U wird. Für eine konstante Zustandsdichte (d. h. $n(E) = W^{-1}$, W = Bandbreite)

folgt aus dem Stoner-Kriterium, daß in der MFA Ferromagnetismus nur für $U/W > 1$ existiert. Jedoch ist die MFA für ein derartiges U/W -Verhältnis als Näherung schlecht geeignet. Korrelationen sind in diesem Bereich wesentlich und verschieben den ferromagnetischen Übergang mindestens zu einem deutlich größeren Verhältnis, wenn sie ihn nicht ganz eliminieren. Damit wird der Einband-Ferromagnetismus ein Problem starker Korrelationen, und die Separation von Gleichung (1) ist nicht mehr sehr sinnvoll. Ferromagnetismus in schwach korrelierten Einbandsystemen kann man damit nur erwarten, wenn sich das Fermi-Niveau in der Nähe eines ausgeprägten Zustandsdichtemaximums befindet. In einem derartigen Fall wäre das resultierende magnetische Moment klein. Zur Frage der theoretischen Existenz von Einband-Ferromagnetismus ist mir nur eine zwingende Herleitung für einen pathologischen eindimensionalen Fall bekannt.^[6]

Zum Glück trifft dies Alles nicht mehr für Systeme mit einer hinreichend großen Bandentartung N und insbesondere nicht mehr für die Übergangsmetalle selbst ($N = 5$) zu. Im Fall von Entartungen werden die atomaren Wechselwirkungen am besten durch Slater-Parameter beschrieben, die beiden relevantesten sind U und J . Sie führen zu Wechselwirkungen $U + 2J$, $U - J$ und U für Elektronen im selben Orbital, in verschiedenen Orbitalen mit gleichen bzw. in verschiedenen Orbitalen mit ungleichen Spins sowie zu Austauschwechselwirkungen J .^[7, 8] Das oben verwendete U des Einband-Hamilton-Operators ist durch $U + 2J$ ersetzt. Für derartige Wechselwirkungen hat der MFA-Stoner-Parameter für das N -Band-System die Form (4). Der Vorfaktor $1/N$ kompensiert

$$I_{\text{MFA}}(N) = \frac{1}{N} (U + (N+1)J) \quad (4)$$

einen gleichen Vorfaktor der inversen Zustandsdichte (für konstante Zustandsdichte gilt $n(E) = N/W$). Damit begünstigt die Austauschwechselwirkung J zwischen entarteten Orbitalen den itineranten Ferromagnetismus deutlich. Bei einem U/J -Verhältnis von ungefähr 5 kann auch unter Berücksichtigung von Korrelationen Ferromagnetismus noch für $U/W < 1$ erwartet werden, also in einem Bereich, in dem, wie gleich gezeigt wird, eine Entwicklung nach schwachen Korrelationen genügt und in dem damit die Stoner-Separation der Energie [Gl. (1)] sinnvoll ist.

Für jedes Element in einem Festkörper kann man von einer Obergrenze der effektiven atomaren Wechselwirkung U ausgehen ($U < 10$ eV). Das obige einfache Modell zeigt deshalb, daß mit itinerantem Magnetismus mit großen Momenten nur in dichtgepackten Festkörpern mit schmalen Energiebändern, z. B. aus d- oder f-Orbitalen, oder in Molekülkristallen mit schmalen Bändern zu rechnen ist. Ferromagnetismus mit kleinen Momenten kann jedoch immer entstehen, wenn sich das Fermi-Niveau in der Nachbarschaft eines hinreichend ausgeprägten Zustandsdichtemaximums befindet.

Im Korrelationskontext hat die N -fache Entartung einen weiteren Vorteil. Während für ein einzelnes Band die eine Ladungsfluktuation pro Atom durch einen einzelnen Korrelationsoperator am Atom abgedeckt wird, werden die N Fluktuationen der MFA im N -Band-Fall durch $N(N+1)/2$

atomare Dichtekorrelationsoperatoren abgedeckt. Letztere beschreiben Korrelationen entweder an den einzelnen Orbitalen oder zwischen Paaren am gleichen Atom. Diese Korrelationskanäle schirmen sich gegenseitig ab und haben individuell viel geringere Lasten zu tragen. Das erhöht den Gültigkeitsbereich einer Entwicklung nach schwachen Korrelationen deutlich.^[7] Diese Abschirmung durch Entartung ist der Grund dafür, daß unsere Korrelationsrechnungen für Fünfband-Hubbard-Hamilton-Operatoren zufriedenstellend konvergierten, ja daß wir sogar für den relevanten Wechselwirkungsbereich die Gültigkeit der Entwicklung nach schwachen Korrelationen verifizieren konnten.^[7] Für die Korrelationsrechnung war eine Modellvariante des lokalen Ansatzes (LA) verwendet worden. Letzterer ist eine Ab-initio-Korrelationsmethode für große Moleküle und Festkörper (neueste Veröffentlichung: Lit. [9]), die parallel zu Verfahren der Quantenchemie entwickelt wurde und sich von diesen durch den effizienten Gebrauch von lokalen (nichtorthogonalen) Korrelationsoperatoren unterscheidet. Im Gegensatz zur LDA leidet der LA nicht unter irgendeiner Homogenes-Elektronengas-Näherung.

Die Wechselwirkungsparameter des Modells waren so gewählt worden, daß das korrekte Grundzustandsmoment erhalten wurde.^[8] Die Abhängigkeit dieser Parameter von der Ordnungszahl konnte erklärt werden.^[10] Grob gilt $W \approx 5$ eV, $U \approx 3.5$ eV, $J \approx 0.7$ eV.^[8] Gleiche Parameter wurden für eine angemessene Beschreibung der Röntgen-Spektroskopie,^[11] der anisotropen Austauschaufspaltung im Fall von Ni,^[8, 12] von Satellitenstrukturen^[12, 13] und von Linienvibrierungen in der Photoemission^[14] benötigt. Ebenso konnten Vielteilchenkorrekturen in den Compton-Profilen erklärt werden.^[15] Die Compton-Experimente liefern einen eindeutigen Nachweis für die Gültigkeit des erhaltenen Szenarios schwacher Korrelationen.

Die Behandlung des Modells mit dem LA war voll zufriedenstellend. Dieser Weg kann als der kanonische Zugang zur Behandlung des Grundzustands des Fünfband-Modells der Übergangsmetalle gesehen werden. Dabei waren die LA-Rechnungen wesentlich einfacher durchzuführen als sehr viel spätere Korrelationsrechnungen an Ein- oder Zweiband-Modellen.^[16, 17] Letztere sind aufgrund der falschen Entartung von keinem Wert für das Verständnis der Übergangsmetalle selbst.

Vor kurzem gelang es, auch die Modellwechselwirkungsparameter aus dem vollen Hamilton-Operator heraus mit dem LA zu bestimmen (zur Beschreibung der Methode siehe Lit. [10]). Bis jetzt wurden relevante Resultate für Cu in den Hochtemperatursupraleitern^[9] und für V^[18] erhalten. Die Werte liegen im Bereich der mit der oben beschriebenen Anpassung erhaltenen Modellparameter. Damit können in Zukunft nicht nur der Einteilchenanteil des Modell-Hamilton-Operators sondern auch seine Wechselwirkungsparameter eng an den vollen Hamilton-Operator angebunden werden. Während der Parameter J etwa dem des atomaren Austauschs entspricht, weicht der Wert von U drastisch von den nackten Werten U_0 für die separierten Atome ab, die im Bereich von 20 eV liegen. Verstanden werden kann diese drastische Reduktion aus einer zwingend notwendigen Faltung der weitreichenden Coulomb-Wechselwirkung in einen

lokalen Term (in nullter Ordnung gilt $U \approx U_0 - V$, wobei V die größte Nachbarwechselwirkung ist). In der Vergangenheit war angenommen worden, daß diese Reduktion einem Abschirmen durch die 4s,4p-Elektronen zugeordnet werden kann.^[19] Es zeigte sich jedoch, daß derartige Abschirmungen zwar beitragen, aber nicht die entscheidende Rolle spielen.^[9, 18] Es stellte sich wieder einmal^[10] heraus, daß die nötigen Modellparameter U für die delokalisierten Elektronen mit der Wechselwirkung im atomaren Grenzfall nicht direkt verknüpfbar sind.

Da die Näherung schwacher Korrelationen angewendet werden kann und somit die Stoner-Näherung von Gleichung (1) berechtigt ist, bietet es sich an, die Wechselwirkungsbeiträge wieder in den Stoner-Parameter (diesmal I_{LA}) zu kondensieren und letzteren mit I_{LDA} zu vergleichen. Der LA-Stoner-Parameter I_{LA} ist für denselben Hamilton-Operator etwa halb so groß wie I_{MFA} [Gl. (4)]. Zur Hälfte ist er wieder von den Austauschbeiträgen J verursacht, diese sind nur noch halb so groß wie in der MFA.^[20] Im Gegensatz zu I_{LDA} oder I_{MFA} ist I_{LA} nicht mehr unabhängig von der Bandfüllung; Korrelationen reduzieren ihn in der Nähe der Halbfüllung stärker. Dies ist plausibel, da in diesem Bandfüllungsbereich Antiferromagnetismus erwartet wird und Ferromagnetismus deshalb keinen Vorteil gegenüber inkohärenten Korrelationen an den einzelnen Atomen mehr bietet. Die Bevorzugung von Antiferromagnetismus in der Nähe von Halbfüllung konnte übrigens ebenfalls mit Studien zu Nahbereichskorrelationen nachgewiesen werden.^[21] I_{LA} hängt weiterhin deutlich von M ab, da magnetische oder Hundesche-Regel-Korrelationen auch ohne magnetische Ordnung eine große Rolle spielen.^[22] Letztere reduzieren I_{LA} wesentlich stärker für $M=0$ als in der Nähe des maximalen Moments. Diese M -Abhängigkeit ist für die Berechnung der Stoner-Übergangstemperatur sehr wichtig. Ein konstanter (nicht M -abhängiger) Stoner-Parameter führt zu einer viel zu hohen magnetischen Übergangstemperatur, wenn diese in einer Molekülfeldnäherung bestimmt wird. In der Vergangenheit wurde dies fast immer so interpretiert, daß Korrekturen zur verwandten Molekülfeldnäherungen dominieren, die entweder von weitreichenden Ordnungsparameterfluktuationen oder der Existenz von ungeordneten magnetischen Momenten herrühren. In Wirklichkeit steht hinter dieser Abweichung wohl hauptsächlich die M -Abhängigkeit des Stoner-Parameters. Wenn berücksichtigt, wird der verbleibende Unterschied der (Molekülfeld-)Stoner-Übergangstemperatur von der experimentellen Übergangstemperatur viel plausibler.^[20]

All dieses demonstriert, daß I_{LA} sich sinnvoll von I_{LDA} unterscheidet. Wir waren sogar in der Lage, eine Interpretation zu finden, die viele LDA-Defekte erklärt und I_{LDA} einer bestimmten genäherten Behandlung der atomaren Wechselwirkungen zuordnet. Wir hatten bei vielen Eigenschaften einen deutlichen Einfluss von U gefunden, sowohl über Austausch- als auch über Korrelationsbeiträge. In jedem Fall zeigten die LDA-Rechnungen bei den gleichen Eigenschaften Defekte.^[7, 8, 20] Dieses Resultat kann in die Schlussfolgerung kondensiert werden, daß in der LDA anscheinend die Coulomb-Wechselwirkung zu stark und damit fast vollständig abgeschirmt wird und ihre Ergebnisse am besten zu unseren

Resultaten passen, wenn wir $U=0$ annehmen. Damit bleibt als Ursprung für I_{LDA} nur J übrig. Einen Zusammenhang zwischen beiden kann man den LDA-Resultaten für einzelne Atome entnehmen. Für ein Atom mit einer partiell gefüllten Schale scheint die LDA ohne Symmetriebruch eine Mittelung über alle möglichen elektronischen Zustände zu reproduzieren, während nur der symmetriegerbrochene Zustand den Hundsche-Regel-Grundzustand reproduziert. Das zeigt, daß die LDA die atomare Austauschwechselwirkung J_{atom} erfasst, sie aber in der MFA behandelt, d.h., sie schließt sie nur ein, wenn die Symmetrie explizit gebrochen wird. Genau das Gleiche passiert wohl, wenn der Festkörper berechnet wird. In der Konsequenz heißt das, die LDA behandelt die beiden atomaren Wechselwirkungen U und J sehr unterschiedlich. Die erste wird komplett vernachlässigt, und die zweite wird in der MFA behandelt. Für I_{LDA} hatten wir deshalb die Relation (5) vorgeschlagen.^[20, 23] Diese Interpretation wird von

$$I_{\text{LDA}} = \frac{N+1}{N} J_{\text{atom}} \quad (5)$$

einem weiteren LDA-Defekt gestützt. In der LDA erhält man nicht nur Grundzustände mit global gebrochener Symmetrie, sondern auch solche mit einer lokal gebrochenen Symmetrie. Letztere werden häufig als Basis für die zweifelhaften Theorien über ungeordnete lokale Momente missbraucht. Ein derartiger lokaler Symmetriebruch ist immer ein MFA-Artefakt und würde nie bei sauberem Einschluss von Korrelationen vorkommen.^[21]

In unserer Interpretation erklärt sich der Erfolg der LDA für den Ferromagnetismus der Übergangsmetalle aus der Zufallscompensation zweier Fehler. Der erste ist die vollständige Vernachlässigung von U im Stoner-Parameter, der zweite die MFA für J . Aus unserer Erfahrung scheinen sich für $N=5$, also den Fall der Übergangsmetalle, beide Fehler fast exakt zu kompensieren. Diese Interpretation wird durch das LDA-Versagen beim Antiferromagnetismus gestützt, bei dem U wohl eine größere Rolle spielt. Höhere Entartungen als 5 gibt es in der Natur nicht, aber unsere Interpretation sagt Schwierigkeiten der LDA voraus, Ferromagnetismus in Systemen mit niedriger Entartung zu finden.

Nach dieser vereinheitlichten Interpretation des itineranten Ferromagnetismus wenden wir uns wieder den Vorschlägen von LD zu. Letzteren lagen LDA-Rechnungen zugrunde. Trotzdem führten LD nie I_{LDA} ein. Damit kann ihre Erklärung nicht konsistent sein. Die zweite relevante Größe ist die Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus. Die Autoren verwendeten nicht diese Größe selbst, sondern versuchten, kompliziertere allgemeine antibindende Eigenschaften der Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus herauszuarbeiten, zu denen natürlich auch die Zustandsdichte gehört. Als Nächstes werde ich für spezielle Übergangsmetalle demonstrieren, daß außer I nur die Zustandsdichte selbst eine Rolle spielt und daß es keinerlei Bedarf für die vorgeschlagenen antibindenden Eigenschaften gibt. Die folgende Diskussion basiert auf Standardwissen, das seit Dekaden bekannt ist. Eine Ausnahme macht der Beitrag, der sich aus der oben herausgearbeiteten Verbindung von I_{LDA} und J_{atom} ergibt. Die Diskussion ist qualitativ, enthält aber die nötigen Bestandteile

der vollen quantitativen Behandlung. Für letztere weise ich auf die Zitate unten und auf eine große Zahl an LDA-Veröffentlichungen hin.

Beginnen wir mit dem Unterschied zwischen fcc- und bcc-Fe. fcc-Fe ist nicht magnetisch. In diesem Fall ist I oder I_{LDA} ein wenig kleiner als die inverse 3d-Zustandsdichte. Abgesehen von einigen kleinen Spitzen ist letztere fast konstant (siehe Abbildung 22 in Lit. [1]). Das gilt jedoch nicht für bcc-Fe. Die bcc-Zustandsdichte hat ein ausgeprägtes Minimum mit zwei Maxima an den Seiten (siehe Abbildung 17 in Lit. [1]), und das Fermi-Niveau des nichtmagnetischen Zustands liegt in der Mitte des einen Maximums. Wegen der dort deutlich höheren Zustandsdichte ist das Stoner-Kriterium für den bcc-Fall erfüllt, für den sich der gleiche I_{LDA} -Wert wie für den fcc-Fall ergibt, und das System ist ferromagnetisch. Jedoch wird Fe nicht komplett ferromagnetisch. Auch das kann im Stoner-Bild verstanden werden. Mit zunehmender Magnetisierung laufen die Fermi-Niveaus für das Minoritäts- und das Majoritätsband aus dem Maximum heraus, und jenseits des Grundzustandsmoments ist das Stoner-Kriterium nicht mehr erfüllt; damit findet eine komplett Magnetisierung nicht statt.

Der nächste Punkt ist der Übergang vom nichtmagnetischen fcc-Fe zu Co und Ni. In allen Fällen ist die Zustandsdichte gleichartig (fast konstant), sodaß die verschiedenen Positionen der Fermi-Niveaus keine große Rolle spielen. Jedoch schrumpft wegen der stärkeren Lokalisierung der 3d-Orbitale für die schwereren Elemente die Bandbreite W , und die Zustandsdichte steigt, während sowohl J als auch U ansteigen, und damit der Stoner-Parameter größer wird. Damit wird für die schwereren Elemente das Stoner-Kriterium erfüllt; in Einklang damit sind Co und Ni ferrromagnetisch.

Das gleiche Argument gilt, wenn wir zu den 4d- und 5d-Elementen Pd und Pt übergehen. Wieder ist die Zustandsdichte ähnlich der in Ni, aber die Bandbreite ist größer, entsprechend sind J und U und damit I kleiner, und das Stoner-Kriterium kann nicht mehr erfüllt werden. Die Reduktion von J ist übrigens nicht die Folge einer stärkeren Abschirmung, sondern resultiert daraus, daß wegen des größeren Atomkerns die 4d- und 5d-Orbitale diffuser werden. J ist das Matrixelement für den nichtabgeschirmten Fall. Die Reduktion von U mit steigender Hauptquantenzahl wurde für die Elemente C bis Sn bereits diskutiert.^[24]

In allen Erklärungen wurden nur die detaillierten Zustandsdichten und ein wenig Hintergrundwissen zu I verwendet. Es gibt zum Verständnis des itineranten Ferromagnetismus keinerlei Bedarf für neue Vorschläge wie die COHPs von LD. Weitere Schlüsse, die LD aus dem COHP-Bild zogen, sind falsch. Die negativen Energien der lokalen 3d-COHPs haben nichts mit dem Magnetismus selbst zu tun. Meiner Meinung nach könnten sie vielleicht mit der Ladungsübertragung von 4s,4p-Orbitalen auf 3d-Orbitale verknüpft werden. Es gibt sogar einen indirekten Zusammenhang zwischen dieser Ladungsübertragung und Magnetismus (erstere verursacht den inversen Magnetovolumeneffekt in Ni^[9]), aber diese Problematik ist außerhalb der Reichweite der LDA, die von LD verwendet wurde.^[9] Weiterhin sind die Verengung des Majoritätsbandes und die Erweiterung des Minoritätsbandes

nicht eine Ursache des Ferromagnetismus, sondern ein Versuch, ein wenig die vom Ferromagnetismus verursachten Bandenergieverluste zu reduzieren.

Aus all dem folgt, daß der itinerante Ferromagnetismus durch atomare Wechselwirkungen und besonders durch Austauschwechselwirkungen J zwischen entarteten Atomorbitalen verursacht wird. Letztere Wechselwirkungen erklären auch die Hundsche Regel. Ferromagnetismus kann nur existieren, wenn die Bandbreite der beteiligten Elektronen klein genug ist, wie Stoner vor über einem halben Jahrhundert vorhergesagt hat. Die LDA lässt sich bei den Übergangsmetallen erfolgreich einsetzen, da dort die Stoner-Theorie angewendet werden kann und da sich anscheinend zwei Fehler im Stoner-Parameter I_{LDA} fast kompensieren. Unsere LA-Modellrechnungen haben demonstriert, daß die Stoner-Theorie deshalb angewendet werden kann, weil die 3d-Elektronen der Übergangsmetalle dank gegenseitiger Abschirmung schwach korreliert sind.

Van Vleck hatte vor langer Zeit eine Theorie des itineranten Ferromagnetismus der Übergangsmetalle vorgeschlagen,^[25] die komplementär zur Stoner-Theorie ist. Seine Theorie ging von der Existenz lokalisierter magnetischer Momente aus, setzte also den Grenzfall starker Korrelation voraus. Diese Theorie war durch Experimente, den Erfolg der LDA-Rechnungen und auch durch unsere Arbeiten falsifiziert worden. Trotzdem tauchen Vorschläge ähnlich denen von van Vleck in neueren Arbeiten an Hubbard-Modellen immer wieder auf, was immer auf einer falschen Entartung bei den verwendeten Modellen beruht. LD haben vorgeschlagen, die Arbeit von van Vleck Occams Rasiermesser auszusetzen (siehe Zitat 13 in Lit. [1]). Meiner Ansicht nach war die Spekulation von van Vleck zu seiner Zeit nicht unvernünftig.

Ich würde stattdessen vorschlagen, das gleiche Instrument auf die neueren Beiträge von LD zum itineranten Ferromagnetismus anzuwenden. Landrum und Dronskowski hätten es besser wissen müssen.

- [1] G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1560.
- [2] E. C. Stoner, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1938**, *165*, 372.
- [3] E. P. Wohlfarth, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1949**, *195*, 434.
- [4] O. Gunnarsson, *J. Phys. F* **1976**, *6*, 587.
- [5] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York, **1978**.
- [6] E. Müller-Hartmann, *J. Low Temp. Phys.* **1995**, *99*, 349.
- [7] G. Stollhoff, P. Thalmeier, *Z. Physik B* **1981**, *43*, 13.
- [8] A. M. Oleś, G. Stollhoff, *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 314.
- [9] G. Stollhoff, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 9826.
- [10] G. Stollhoff, *Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 99.
- [11] D. van der Marel, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 10674.
- [12] A. Liebsch, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1431.
- [13] P. Unger, J. Igarashi, P. Fulde, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 10485.
- [14] M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 1037.
- [15] G. Stollhoff, *Europhys. Lett.* **1995**, *29*, 463.
- [16] D. Vollhardt, N. Blümer, K. Held, M. Kollar, J. Schlipf, M. Ulmke, J. Wahle, *Adv. Solid State Phys.* **1999**, *38*, 383.
- [17] J. Büinemann, W. Weber, F. Gebhard, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 6896.
- [18] G. Stollhoff, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] C. Herring in *Magnetism*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Rado, H. Suhl), Academic Press, New York, **1966**.
- [20] G. Stollhoff, A. M. Oleś, V. Heine, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7028.
- [21] G. Stollhoff, *J. Magn. Magn. Mater.* **1986**, *54–57*, 1043.
- [22] A. M. Oles', G. Stollhoff, *Europhys. Lett.* **1988**, *5*, 175.
- [23] G. Stollhoff, A. M. Oleś, V. Heine, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 855.
- [24] R. Pardon, J. Gräfenstein, G. Stollhoff, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 10556.
- [25] J. H. van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **1945**, *17*, 27.

Replik

Gregory A. Landrum und Richard Dronskowski*

Im vorangehenden Beitrag^[1] kritisiert der Vielteilchen-theoretiker Gernot Stollhoff unseren kürzlich erschienenen Aufsatz, der ein chemienahes Konzept zum Verständnis des metallischen Ferromagnetismus unterbreitet.^[2] Zwar begrüßen wir eine lebhafte Debatte zum Thema zwischen Chemikern und Physikern ausdrücklich, doch verfehlt Stollhoffs Kritik nach unserer Auffassung schlicht den entscheidenden Punkt.

Den größten Teil seines Textes widmet Stollhoff dem Hubbard-Ansatz und verwandten Theorien, die auf $W/J/U$ -

Parametern beruhen. Darüber hinaus präsentiert er einen eigenen kleinen Aufsatz zur Erklärung des Ferromagnetismus in metallischen Spezies. Für eine zugegebenermaßen sehr kompakte Behandlung der Hubbard-Modelle sei noch einmal auf die Abschnitte 2.3, 3.1 und besonders 5.1 unseres Aufsatzes^[2] verwiesen. Wie wir schon ausgeführt hatten, ist Stollhoffs theoretischer Zugang bei weitem nicht die einzige existierende Theorie. Des weiteren stellt Stollhoff sowohl die Dichtefunktionaltheorie (DFT) als auch die Näherung, die mit lokalen Dichten arbeitet (LDA), infrage, und er wirbt obendrein für sein eigenes Rechenverfahren. Offensichtlich hat Stollhoff größte Schwierigkeiten damit, die DFT im allgemeinen zu akzeptieren, aber das ist eine völlig andere Geschichte. Wir verlangen von unserem Verfahren zur Konstruktion chemischer Erklärungen gar nicht, daß es zu 100 Prozent „exakt“ (was immer das auch bedeutet) sein soll.

[*] 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