

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. Bünemann, 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. Oleś, 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 Vielteilchentheoretiker 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 einzig 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

– obschon die LDA ja, wie Stollhoff selbst zugibt, absolut präzise in ihren Voraussagen bezüglich des Ferromagnetismus in den Übergangsmetallen ist.

Es stimmt, daß unsere Ergebnisse auf DFT- (zumeist LDA)-Rechnungen beruhen; zwar bewährt sich die LDA in den meisten Fällen erstaunlich gut, dennoch existieren Schwachpunkte, die wir in den Abschnitten 5.2 und A.1 auch aufgezeigt hatten. Ein unabhängiger Überblick über die Erfolge und Rückschläge der DFT aus der Perspektive der Physik wurde erst vor zwei Jahren veröffentlicht.^[3] Das Vorliegen antibindender Zustände am Fermi-Niveau, die wir als ferromagnetischen „Fingerabdruck“ ansehen, wird aber sowohl in LDA-Rechnungen als auch in Rechnungen mit Gradientenkorrekturen (siehe Abschnitt A.1) beobachtet! Zumindest dies kann also kein Artefakt der LDA sein. Tatsächlich war es ja gar nicht unser Ansinnen, DFT oder LDA oder irgendeine andere numerische Theorie als die optimale Lösung anzupreisen. Ganz im Gegenteil hatten wir in Anhang B klargestellt, daß eine noch viel primitivere Theorie wie die erweiterte Hückel-Methode(!) in der Lage ist, den ferromagnetischen Fingerabdruck zu reproduzieren – sofern die Methode passend befragt wird. Insofern hatten wir aufgezeigt, daß der charakteristische Effekt theoretisch „gutartig“ ist und keiner außergewöhnlich ausgefeilten Behandlung bedarf. Im übrigen ist unser Ansatz orbitalzentriert und kann deshalb leicht einer chemischen Interpretation geöffnet werden. Es fällt uns schwer zu behaupten, die Stollhoffschen Gleichungen (1)–(6)^[1] enthielten irgendeine chemisch verwertbare Information, und wir überlassen diese Entscheidung besser den Experimentatoren.

Gegen Ende nimmt Stollhoff direkten Bezug auf unseren Beitrag. Bei der Besprechung von fcc- und bcc-Fe verwertet Stollhoff sogar unsere Ergebnisse, es wird aber nichts Neues präsentiert. Bei Co und Ni übergeht Stollhoff die sich ändernde Fermi-Energie innerhalb der fcc-DOS, da unsere Erklärung einen unmittelbaren Einblick als seine $W/J/U$ -Argumentation liefert. Tatsächlich demonstriert das COHP-Resultat in Abbildung 21 von Lit. [2] sogar qualitativ die unterschiedlichen Stärken des Ferromagnetismus in Fe, Co und Ni! Was Stollhoffs Bemerkungen zu den höheren Übergangsmetallen anbelangt, so entgeht ihm die Analogie zwischen Hauptgruppen- und Übergangsmetallchemie, zumindest was die unterschiedliche Abschirmung betrifft. Dies sind seine Worte über die Situation in Pd und Pt: „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.“ Genau, die 4d- und 5d-Atomorbitale sind diffuser, und der Rumpfbereich ist vergrößert. Dies war die Grundlage unserer Argumentation. Wir hatten nicht vor, die Abnahme von J zu erklären, sondern wollten jegliche Erwähnung von J bei der Behandlung der schwereren Übergangselemente vermeiden.

Im übrigen scheint Stollhoff den Ursprung der negativen COHP am Fermi-Niveau nicht zu verstehen, obwohl wir ihre Entstehung aus den t_{2g} -Orbitalen anhand der Abbildungen 14 und 16 in Lit. [2] illustriert hatten. Die in Stollhoffs Bemerkung „die negativen Energien der lokalen 3d-COHPs ... könnten vielleicht mit der Ladungsübertragung von 4s,4p-

Orbitalen auf 3d-Orbitale verknüpft werden“ enthaltene Botschaft ist uns gänzlich unklar. Eine Behauptung wie Stollhoffs Angriff auf die COHPs „es gibt zum Verständnis des itineranten Ferromagnetismus keinerlei Bedarf für neue Vorschläge wie die COHPs von LD“ ist innerhalb jeglicher wissenschaftlichen Veröffentlichung schlichtweg unhaltbar. Obwohl interpretatorische Werkzeuge durchaus für Teile einer Gemeinschaft A wertlos sein mögen, können sie doch von einer signifikanten Anzahl von Mitgliedern einer Gemeinschaft B sehr bereitwillig aufgenommen werden. Jede Gemeinschaft entwickelt eben ihre eigene Komplexität an Fragen und Antworten. Stollhoff: „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.“ Die Veränderungen in der Bandbreite, und so schreiben wir es in unserem Aufsatz, sind eine Folge des Ferromagnetismus. Wir bezeichnen sie *nicht* als Ursprung. Allerdings vermögen wir nicht zu erkennen, wie der Verlust an kinetischer Energie durch Verschmälerung eines Bandes *reduziert* werden kann. Sofern unser Verständnis hier nicht durch eigene Sprachbarrieren verstellt wird, hilft natürlich die Verbreiterung des Minoritätsbandes auf seiten der kinetischen Energie aus, aber das schmalere werdende Majoritätsband bedeutet eine Einbuße an kinetischer Energie.

Zusammengefaßt argumentiert also ein Vielteilchentheoretiker im Sinne seiner eigenen Methode. Gegen ein solches Unterfangen gäbe es nichts zu sagen, sofern es neue Einblicke ermöglichte und andere Zugänge nicht unnötigerweise verunglimpfte. Wir glauben allerdings auch, daß wir zu recht im Rahmen unserer eigenen Theorie des Ferromagnetismus argumentieren dürfen, die sich nicht nur mit atomaren und molekularen Befunden verträgt, sondern auch, und dies hatten wir gezeigt, auf intermetallische Legierungen ausgeweitet werden kann. Wir möchten daran erinnern, daß der Zweck unserer Arbeit nicht in der Offenbarung der einen, wahren, ewigen Theorie des Ferromagnetismus bestand, sondern daß sie einen Rahmen vorgeben sollte, innerhalb dessen das Phänomen von Chemikern einfacher verstanden und, noch wichtiger, für neue Syntheseveruche genutzt werden kann. Wir verweisen erneut darauf, daß unser qualitatives Bild konzeptionell geradlinig und zur Vorhersage geeignet ist: Sie möchten die Chancen erhöhen, eine ferromagnetische Legierung zu synthetisieren? Erhöhen oder erniedrigen sie die Elektronenkonzentration dergestalt, daß das Fermi-Niveau jene antibindenden Zustände an der Spitze des d-Blocks durchschneidet. Es ist sicherlich viel schwieriger zu begreifen, wie man den Hubbardschen J -Wert einer komplizierten Legierung erhöhen kann. Im übrigen ist unsere Theorie in exzellentem Einklang mit anderen chemischen Ideen wie dem Konzept der chemischen Härte; die letztere Größe erweist sich nun als quantitatives Kriterium für den Ferromagnetismus.

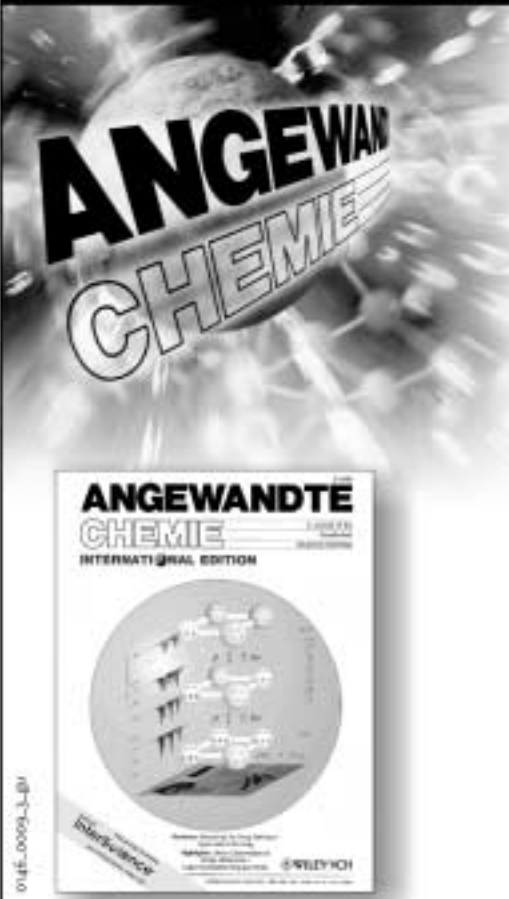
Wir gestehen ein, daß es manche Kollegen Überwindung kosten mag, unsere chemische Theorie des metallischen Ferromagnetismus zu akzeptieren oder wenigstens zu verstehen, da sie nicht auf die gängigen physikalischen Argumente zurückgreift. Tatsächlich gibt es aber eine ganze Reihe

von Gründen, diesen typisch reduktionistischen Weg eben nicht einzuschlagen.^[4] Unser Zugang demonstriert nur ein weiteres Mal, daß das Atome/Bindungen-Paradigma durchaus seine Berechtigung in der Quantenwelt hat, insbesondere da es ein einfaches, chemisches, aber dennoch präzises Verständnis des itineranten Ferromagnetismus ermöglicht. Aus diesem Blickwinkel scheint unser Befund chemisch augenfällig, obwohl er von vielen über sehr lange Zeit einfach wegen ihres reduktionistischen Standpunkts übersehen worden ist. Schließlich, so glauben wir, läßt sich noch eine weitere Lektion lernen: Ganz sicher brauchen wir mehr Brücken zwischen Theoretischer Physik und Chemie. Während der letzten zwei Dekaden haben die theoretisch orientierten Chemiker enorm von der Quantenphysik des festen Zustands

profitiert und tun es noch immer; wir hoffen nur, daß einige unserer Freunde aus der Vielteilchentheorie öfter chemische Zeitschriften lesen und auch Denkweisen aus der Theoretischen Chemie aufgreifen werden. Stollhoffs Beitrag zeigt, daß ersteres bereits geschehen ist – damit ist der Anfang gemacht.

- [1] G. Stollhoff, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4471.
- [2] G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1560.
- [3] L. Fritsche, B. Weimert, *Phys. Status Solidi B* **1998**, *208*, 287.
- [4] R. Hoffmann, *The Same and not the Same*, Columbia University Press, New York, **1995**, S. 18.



+++ THE LINK TO INTERNATIONAL CHEMISTRY +++



Make the Right Choice:

Whenever you choose *Angewandte*, you choose well! *Angewandte* is available as German or English version, you can use the printed or online edition. Simply select the one you like.

Search for additional information through Wiley InterScience.

If you've not yet subscribed, use the Order Form on the last page of this issue.

WILEY-VCH, P.O. Box 10 11 61, 69451 Weinheim, Germany
 Phone +49 (6201) 606-328, Fax +49 (6201) 606-348
 e-mail: sales-journals@wiley-vch.de, <http://www.wiley-vch.de>

