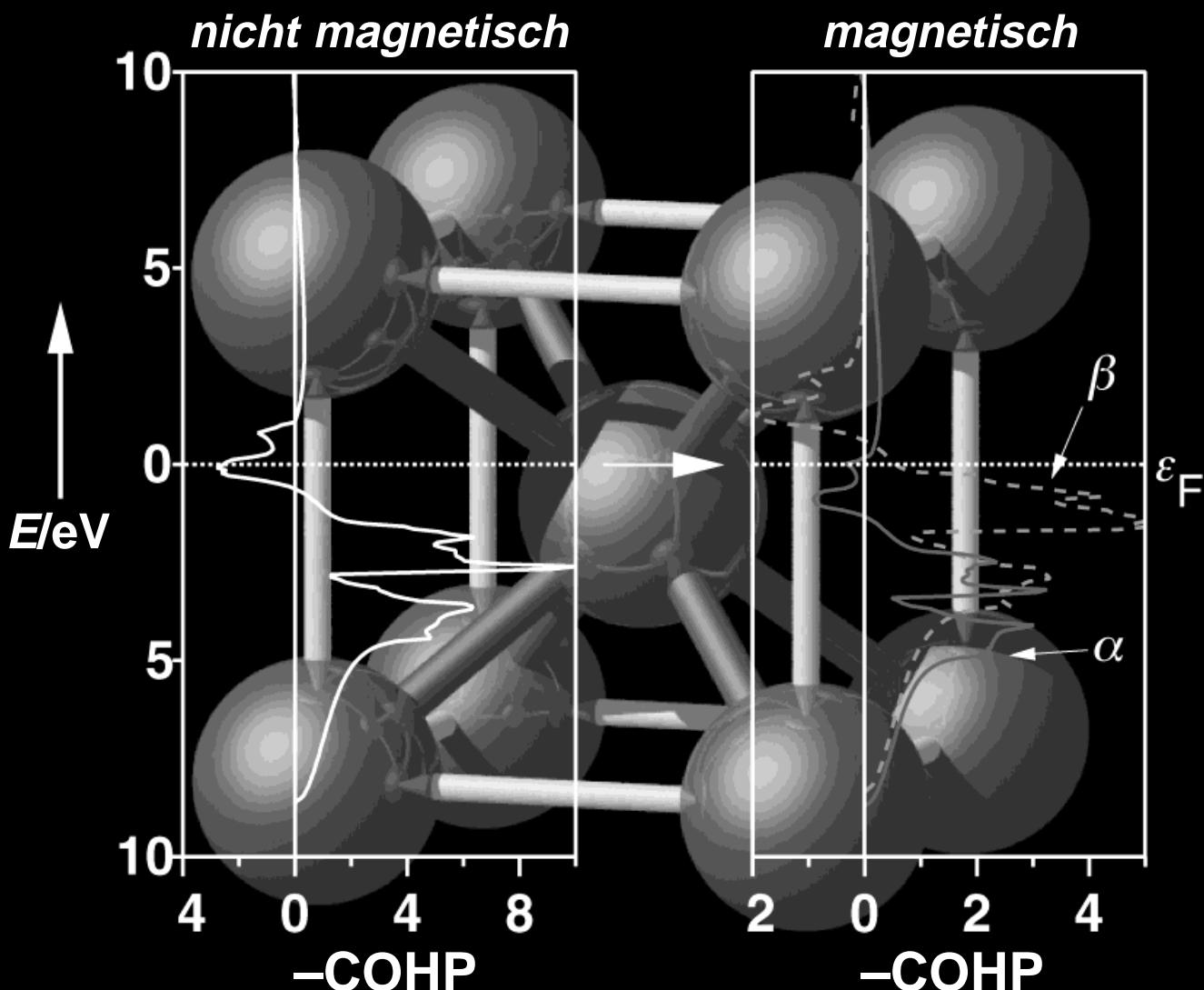


## Fe



Der metallische Ferromagnetismus von Fe, Co und Ni geht auf einen Jahn-Teller-ähnlichen Symmetrieabbau – allerdings elektronisch, nicht geometrisch – zurück, und er tritt deshalb nur für eine kritische Elektronenkonzentration auf.

Mehr dazu auf den  
folgenden Seiten

## Ferromagnetismus von Übergangsmetallen aus Sicht der chemischen Bindung\*\*

Gregory A. Landrum und Richard Dronskowski\*

*In memoriam Jean Rouxel*

Während die mikroskopischen Ursachen für das Auftreten von molekularem Magnetismus – aus chemischer Perspektive betrachtet – hinreichend genau verstanden sind, kann dies sicher nicht für kollektive magnetische Phänomene wie Ferromagnetismus oder Antiferromagnetismus behauptet werden. Wir stellen hier eine einfache und gleichwohl exakte Erklärung für das Auftreten von Ferromagnetismus in Eisen, Cobalt und Nickel vor, die aus Ergebnissen voraussetzungsfreier Bandstrukturrechnungen abgeleitet wurde. Die Suche nach einem Verständnis des Ferromagnetismus weist eine lange Geschichte auf: Frühe Erklärungsversuche reichen bis in die 20er und 30er Jahre zurück,<sup>[1]</sup> wenn auch verlässliche Rechnungen erst in den 60er Jahren erschienen;<sup>[2]</sup> diese konnten den experimentell beobachteten Ferromagnetismus zwar bereits reproduzieren, aber nicht erklären.

Hinsichtlich des molekularen Magnetismus einkerniger Übergangsmetallkomplexe lassen sich die paramagnetischen Eigenschaften üblicherweise durch eine Untersuchung der Ligandenfeldaufspaltung des Metallzentrums verstehen.<sup>[3]</sup> Nach Konstruktion des Ligandenfeldschemas für das zentrale Metallatom werden die Niveaus von unten beginnend mit der richtigen Zahl an Elektronen aufgefüllt, ähnlich den Hundschens Regeln für das freie Atom; dies ist für einen d<sup>6</sup>-oktaedrischen Komplex in Abbildung 1a illustriert.

In der hier skizzierten Situation (starkes Feld, große Aufspaltung) gibt es keine ungepaarten Elektronen, und der Komplex wird nichtmagnetisch sein.<sup>[4]</sup> Im Falle einer kleinen Aufspaltung (schwaches Feld) mag diese sogar geringer als die Elektronenpaarungsenergie im betreffenden Orbital ausfallen (Abbildung 1b). Durch Auffüllung der fast entarteten Niveaus resultieren dann, wie in Abbildung 1b angedeutet, vier ungepaarte Elektronen; ihre Anwesenheit erzwingt einen paramagnetischen Komplex. Natürlich ist dieses Vorgehen eine grobe Vereinfachung eines über viele Jahre entwickelten und verfeinerten Konzeptes, dennoch enthält es alle wesentlichen Züge.

Beim Versuch, dieses Konzept auf die Strukturen der Übergangsmetalle in elementarer Form zu übertragen, ergeben sich Schwierigkeiten. Da viele Übergangsmetallatome ungepaarte Elektronen aufweisen, läge die Vorhersage von Magnetismus nahe; natürlich trifft dies nicht zu. Allein Eisen, Cobalt und Nickel zeigen ferromagnetisches Verhalten, Chrom und Mangan dagegen antiferromagnetisches; die letztere, etwas kompliziertere Variante werden wir unabhän-

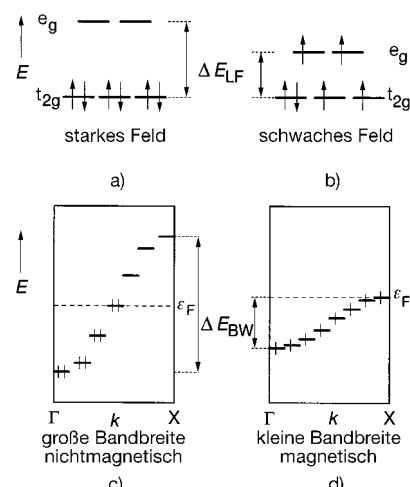


Abbildung 1. Schematisches Diagramm der Energieniveaus und Elektronenfüllung für a) einen d<sup>6</sup>-oktaedrischen Komplex mit starken Liganden, b) den gleichen Komplex mit schwachen Liganden, c) eine eindimensionale Kette mit einem Orbital pro Einheitszelle, wobei die Bandbreite  $\Delta E_{BW}$  größer als die Elektronenpaarungsenergie ist, sowie d) die gleiche Kette mit kleinerer Bandbreite  $\Delta E_{BW}$  als die Elektronenpaarungsenergie. In (c) und (d) legt die horizontale Linie das Fermi-Niveau  $\varepsilon_F$  fest.

gig behandeln. Metalle in der zweiten und dritten Periode der Übergangselemente – selbst solche, die isoelektronisch zu den magnetischen Vertretern der ersten Periode sind – weisen keinen Ferromagnetismus auf. Auch heute noch ruft die Frage nach dem Ursprung des Ferromagnetismus in Fe, Co und Ni gehöriges Interesse und unterschiedliche Meinungen in der Chemie und Physik hervor.

Da die magnetischen Metalle offensichtlich sehr rar sind, halten wir es für sinnvoll, Metalle zunächst in zwei Klassen einzuteilen: „normale“, nicht-ferromagnetische Metalle und „anomale“, ferromagnetische Metalle. Mit dieser Einteilung wollen wir erklären, warum fast alle Metalle nicht-ferromagnetisch sind. Anschließend werden wir erläutern, warum gerade Fe, Co und Ni ferromagnetisch sind.

In der Gasphase lautet die elektronische Grundzustandskonfiguration eines Übergangsmetalls der ersten Periode mit  $n$  Valenzelektronen entweder  $[Ar]4s^23d^{n-2}$  oder  $[Ar]4s^13d^{n-1}$ . Für Vanadium ( $n=5$ ) heißt der Grundzustand beispielsweise  $[Ar]4s^23d^3$ . Da die 3d-Atomorbitale (AOs) in der Gasphase entartet sind, hat das isolierte Metallatom ungepaarte Elektronen und weist paramagnetisches Verhalten auf. Sofern solch ein Übergangsmetall allerdings in einen Kristall eingebettet wird, bilden die 3d-Orbitale Bänder; im gleichen Schritt wird die fünffache Entartung der 3d-Niveaus aufgehoben und deren Besetzung verändert.

Die elektronischen Gründe für die Abwesenheit von Magnetismus in den meisten Elementstrukturen der Metalle lassen sich anhand eines einfachen Modells verstehen; wir denken uns einen eindimensionalen „Kristall“, der ein einziges Orbital pro Einheitszelle enthält, also einer Kette von H-Atomen entsprechend. Für genau ein Elektron pro Einheitszelle (oder Atom) gibt es zwei mögliche Bandfüllungen. Sofern die Bandbreite groß ist – eine Situation entsprechend der Hochfeld-Ligandenumgebung in Abbildung 1a – findet man gepaarte Elektronen im unteren Teil des Bandes; siehe

[\*] Prof. Dr. R. Dronskowski, Dr. G. A. Landrum  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, 52074 Aachen  
Fax: (+49) 241 8888-288  
E-mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. Heiko Lueken und Prof. Dr. Francis J. DiSalvo für ihre erhellenden Ratschläge sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für dessen Unterstützung.

dazu Abbildung 1c. Ist jedoch die Bandbreite geringer als die Elektronenpaarungsenergie<sup>[5]</sup> – entsprechend Abbildung 1b – werden alle das Band aufbauenden Kristallorbitale nur halb besetzt sein (Abbildung 1d).

Die Breite eines Elektronenbandes verläuft proportional zur Stärke der betreffenden interatomaren Wechselwirkungen im Kristall.<sup>[6]</sup> Da diese in den Metallen üblicherweise sehr stark sind, ergeben sich breite Bänder ( $\Delta E_{BW}$  ist groß), und die Art der Elektronenfüllung entspricht derjenigen aus Abbildung 1c. Deshalb sind die Elektronen in den meisten Metallen gepaart, so daß kein permanenter Magnetismus resultieren kann. Elektronenfüllungen ähnlich derjenigen aus Abbildung 1d findet man dagegen für die Seltenerdmetalle. In diesen Elementen liegt das Fermi-Niveau innerhalb der hochgradig kontrahierten 4f-Orbitale, die an den interatomaren Wechselwirkungen im wesentlichen unbeteiligt sind und somit sehr schmale Bänder ergeben. Dieser sogenannte „Magnetismus lokalisierter Elektronen“ der Seltenerdmetalle, von denen einige äußerst komplizierte Magnetstrukturen aufweisen,<sup>[7]</sup> wird hier nicht weiter besprochen werden. Elementares Fe, Co und Ni weisen dagegen „Ferromagnetismus itineranter Elektronen“<sup>[7-9]</sup> auf, und für den Ferromagnetismus sind die praktisch delokalisierten *Leitungselektronen* verantwortlich, in scharfem Kontrast zu den Seltenerdmetallen. Weil die Leitungselektronen aber in Bändern mit gehöriger Breite untergebracht sind, können wir ein Bild wie in Abbildung 1d nicht zur Erklärung heranziehen. Damit ist nicht unmittelbar ersichtlich, wie es in einem Kristall mit breiten Bändern zu ungepaarten Elektronen kommen kann.

Abbildung 2a zeigt eine qualitative Beschreibung (nach Harrison<sup>[10]</sup>) der Zustandsdichte (DOS) eines Metalls mit erheblicher Bandbreite. Der schattierte Bereich entspricht

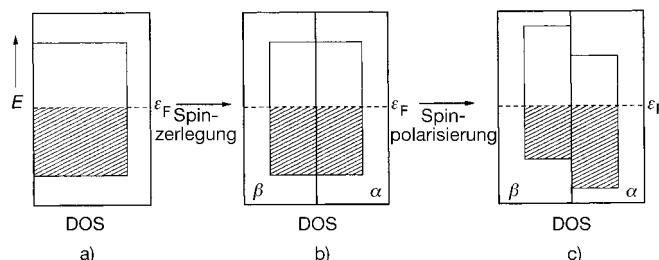


Abbildung 2. a) Qualitative Zustandsdichte (DOS) eines Metalls. b) Die gleiche DOS, nun Spin-aufgelöst für die Beiträge der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin-Untergitter. c) Die Auswirkungen der Spinpolarisation auf die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin-Untergitter. Die waagerechte Linie deutet die Lage der Fermi-Energie  $\epsilon_F$  an; schattierte Bereiche sind mit Elektronen gefüllt.

den besetzten Zuständen, und seine Fläche ist proportional zur Gesamtzahl aller Elektronen. Hinsichtlich der Spins dieser Elektronen enthält die in Abbildung 2a gezeigte DOS sowohl die Beiträge des  $\alpha$ - als auch des  $\beta$ -Untergitters.<sup>[11]</sup> Eine sogenannte „Spin-aufgelöste“ DOS bietet Abbildung 2b. Hier sind die Beiträge der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin-Untergitter separat aufgeführt. Beide sind weiterhin identisch groß und werden nur unabhängig voneinander gezeichnet. Ein magnetisches Moment ergibt sich als Folge eines Besetzungsunterschieds von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin-Untergitter. Genau diese – auch als Spinpolarisation bekannte – Differenz ist in Abbildung 2c

illustriert. In dieser liegt die DOS für die  $\beta$ -Spins energetisch höher als die der  $\alpha$ -Spins. Da die beiden Zustandsdichten ein gemeinsames Fermi-Niveau teilen müssen, sind mehr  $\alpha$ - als  $\beta$ -Zustände besetzt, und es resultiert Ferromagnetismus.<sup>[12]</sup>

Um die Elektronenstruktur von  $\alpha$ -Fe – die unter Standardbedingungen stabile, im kubisch-raumzentrierten (krz) Gitter kristallisierende Phase – verstehen zu können, beginnen wir mit dessen nicht-spinpolarisierter Elektronenstruktur. Obwohl diese nichtmagnetische Form des Fe instabil bezüglich spontaner Spinpolarisation ist ( $\alpha$ -Fe ist ja magnetisch), eröffnet sie einen nützlichen ersten Zugang für die Analyse.

In  $\alpha$ -Fe wird jedes Atom durch acht nächste Nachbarn würzelförmig mit einem Abstand von 248 pm umgeben, und hinzu kommen sechs übernächste, oktaedrisch koordinierende Nachbarn mit 287 pm. Diese Umgebung spaltet an bestimmten Hochsymmetriepunkten der Brillouin-Zone (BZ) die Fe-3d-Orbitale in zwei unterschiedliche Sätze auf:  $e_g$  ( $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$ ) und  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ ) (Abbildung 3).

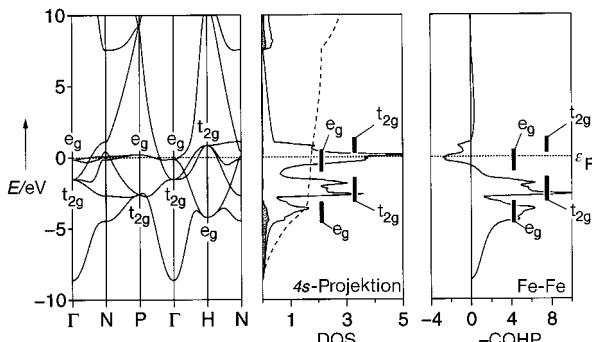


Abbildung 3. Nicht-spinpolarisierte Bandstruktur, DOS (schattierter Bereich: 4s-Projektion) und Kristallorbital-Hamilton-Populationskurve (COHP) der nächsten Fe-Fe-Nachbarn in kubisch-raumzentriertem Fe. Alle Kurven sind bewußt so verschoben, daß das Fermi-Niveau  $\epsilon_F$  (gestrichelte waagerechte Linie) bei 0 eV liegt.

Die Bänder an einigen Hochsymmetriepunkten innerhalb der BZ sind entsprechend ihrer Symmetrie gekennzeichnet, und gleiches gilt für die Hauptbeiträge zu herausstechenden Merkmalen in den DOS- und Kristallorbital-Hamilton-Populationskurven (COHP, im Detail erläutert im Abschnitt über die rechentechnischen Verfahren). Die DOS von  $\alpha$ -Fe weist die für krz-Übergangsmetalle typische „Dreizackgestalt“ auf. Überraschenderweise gibt die COHP-Kurve zu erkennen, daß das Fermi-Niveau in einer Region *antibindender* Fe-Fe-Wechselwirkungen liegt. Normalerweise deutet die Anwesenheit antibindender Zustände bei  $\epsilon_F$  auf strukturelle Instabilität hin, so daß man für diese Strukturen eine spezifische Art der Verzerrung erwarten kann, die die antibindenden Wechselwirkungen entfernt oder zumindest abmildert. Tatsächlich weicht auch  $\alpha$ -Fe von dieser Faustregel nicht ab. Im Gegensatz zu den typischerweise beobachtbaren strukturellen Verzerrungen vollziehen sich die Veränderungen für  $\alpha$ -Fe aber in dessen *elektronischer* Struktur: Eine realistische, spinpolarisierte Rechnung resultiert in einem spinmagnetischen Moment (Besetzungsunterschied der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin-Untergitter) von 2.27 Elektronen, in hervorragender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 2.21.<sup>[7]</sup> Das Einsetzen der

Spinpolarisation senkt zusätzlich die Gesamtenergie des Systems um 0.426 eV herab. Die DOS- und COHP-Kurven für spinpolarisiertes  $\alpha$ -Fe sind in Abbildung 4 gezeigt.

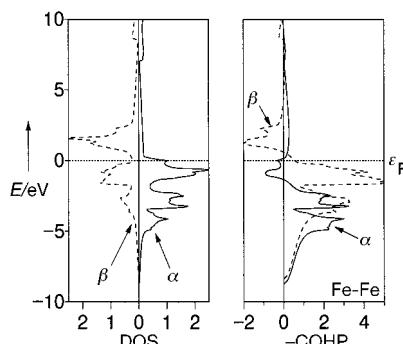


Abbildung 4. Spinpolarisierte DOS und korrespondierende COHP-Kurven der nächsten Fe-Fe-Kontakte für kubisch-raumzentriertes, ferromagnetisches Fe. In beiden Bildern entspricht die durchgezogene Linie den  $\alpha$ -Spins und die gestrichelte Linie den  $\beta$ -Spins. Alle Kurven sind bewußt so verschoben, daß das Fermi-Niveau  $\epsilon_F$  (gestrichelte waagerechte Linie) bei 0 eV liegt.

Die Gestalt der  $\alpha$ - und  $\beta$ -DOS ist ähnlich, und beide ähneln immer noch der in Abbildung 3 dargestellten nicht-spinpolarisierten DOS; gleichwohl sind die  $\beta$ -Spins zu höheren Energien verschoben. Innerhalb des  $\alpha$ -Spin-Untergitters erscheint  $\epsilon_F$  nahezu an der Oberkante der vornehmlich 3d-Zustände; die Anhebung der  $\beta$ -Spins sorgt somit für die Konstanz der Gesamtelektronenzahl. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -COHP-Kurven (Abbildung 4) sind einander und sowie der in Abbildung 3 dargestellten Kurve ähnlich, allerdings unterscheiden sich ihre relativen Größen erheblich: die Niveaus des  $\alpha$ -Untergitters direkt unterhalb von  $\epsilon_F$  sind deutlich weniger Fe-Fe-antibindend als zuvor (diese Beiträge treten in Abbildung 3 exakt bei  $\epsilon_F$  auf). Die äquivalenten Zustände im  $\beta$ -Untergitter liegen nun mehr als 1 eV oberhalb von  $\epsilon_F$ , wohingegen die  $\beta$ -Niveaus direkt unterhalb von  $\epsilon_F$  (hauptsächlich  $t_{2g}$ ) kräftig Fe-Fe-bindend ausfallen, viel mehr als die korrespondierenden  $\alpha$ -Zustände. Gestützt auf die bis zu  $\epsilon_F$  aufintegrierten COHP-Werte (ICOHPs) findet man, daß die Fe-Fe-Wechselwirkungen im  $\beta$ -Untergitter (ICOHP =  $-0.975$  eV/Bindung) nahezu doppelt so stark bindend wie diejenigen im  $\alpha$ -Untergitter (ICOHP =  $-0.552$  eV/Bindung) sind.<sup>[13]</sup> Die gesamte Fe-Fe-ICOHP (Summe der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte) beträgt  $-1.527$  eV/Bindung, mehr als 5 % größer als in nicht-spinpolarisiertem  $\alpha$ -Fe ( $-1.448$  eV/Bindung). Der Vorgang der Spinpolarisation hat also zu einer Verstärkung der Fe-Fe-Bindungen geführt.

Der Prozeß der Spinpolarisation in  $\alpha$ -Fe resultiert auch in einer Umverteilung der Ladungsdichte, die leicht als Differenz der spinpolarisierten und nicht-spinpolarisierten Elektronendichten veranschaulicht werden kann. Abbildung 5 zeigt solche Höhenlinien, die in einer Ebene durch das Zentrum der Einheitszelle ermittelt wurden. Es resultiert eine Erniedrigung der Ladungsdichte in der Region nächster interatomarer Bindungen (diagonale Fläche der Darstellung) und eine Dichtezunahme zwischen den übernächsten Nachbarn, also entlang der [010]-Achse. Man erinnere sich, daß in

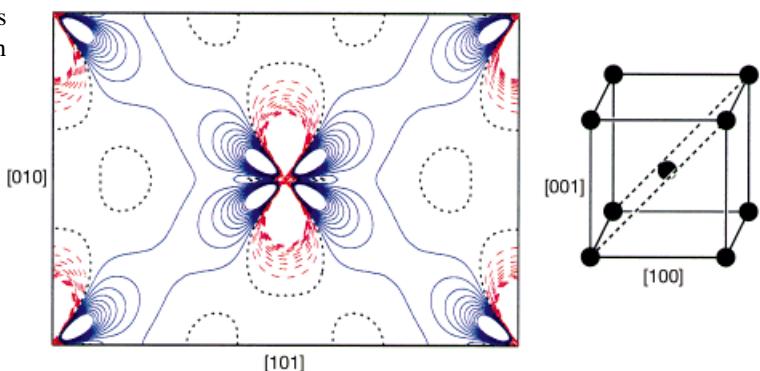


Abbildung 5. Höhenliniendarstellung der Größe  $\Delta\rho = \rho(\text{spinpolarisiert}) - \rho(\text{nicht-spinpolarisiert})$ , ausgewertet in der von den kristallographischen [010]- und [101]-Achsen aufgespannten Ebene von  $\alpha$ -Fe. Gestrichelte rote Linien stehen für positive Werte und durchgezogene blaue für negative; starke, (schwarz) gepunktete Linien symbolisieren das Nullniveau. Die Lage der Ebene innerhalb der Einheitszelle ist im rechten Bildteil schematisch angezeigt.

der nicht-spinpolarisierten elektronentheoretischen Rechnung antibindende Fe-Fe-Zustände an  $\epsilon_F$  besetzt waren; genau diese tragen zur Elektronendichte zwischen den nächsten Nachbarn bei. Die Spinpolarisation vermindert also die antibindenden Wechselwirkungen, in dem sie „überschüssige“ Elektronendichte aus diesen Regionen entfernt.

Eine Frage bleibt noch offen: Warum fallen die Fe-Fe-Wechselwirkungen innerhalb des  $\beta$ -Spin-Untergitters stärker aus als die im  $\alpha$ -Untergitter (Abbildung 4)? Im Zuge der Spinpolarisation werden die  $\alpha$ -Zustände energetisch abgesenkt und die  $\beta$ -Zustände erhöht. Diese Energieverschiebungen erfolgen genau deshalb, weil die Abschirmung der Kernladung zwischen identischen Spins (also  $\alpha$ - $\alpha$  oder  $\beta$ - $\beta$ -Abschirmung) weniger effizient als die zwischen ungleichen Spins (also  $\alpha$ - $\beta$ -Abschirmung) ist, eine direkte Konsequenz des sogenannten „Austauschlöchs“.<sup>[14]</sup> Sobald die Spins aus dem  $\beta$ - in das  $\alpha$ -Spin-Untergitter überwechseln, erfahren die  $\alpha$ -Spins wegen der vermindernden Zahl an  $\beta$ -Spins eine höhere effektive Kernladung. Das Gegenteil trifft für die  $\beta$ -Spins zu, die aufgrund der zusätzlichen  $\alpha$ -Spins eine höhere Abschirmung und geringere Kernladung verspüren. Diese Änderungen in den effektiven Kernladungen werden von veränderten Raumbedürfnissen der beiden Spin-Untergitter begleitet. Während die  $\alpha$ -Spins fester an den Kern gebunden und räumlich stärker kontrahiert sind, erscheinen die  $\beta$ -Spins lokaler gebunden und räumlich weiter ausgedünnt. Damit sind die Größenänderungen der Fe-Fe-COHP-Kurven im Augenblick der Spinpolarisation sofort verständlich: Das  $\alpha$ -Spin-Untergitter ist fester gebunden und stärker kontrahiert, so daß die von den  $\alpha$ -Spins herrührenden Fe-Fe-Wechselwirkungen schwächer werden. Im Umkehrschluß ist das  $\beta$ -Spin-Untergitter lockerer gebunden und räumlich mehr verschmiert, und seine Fe-Fe-Wechselwirkungen fallen stärker aus.

Wäre kubisch-raumzentriertes Eisen ( $\alpha$ -Fe) nicht ferromagnetisch, so würde das Fermi-Niveau in einen Fe-Fe-antibindenden Energiebereich fallen (siehe Abbildung 3). Es resultiert eine Instabilität der Elektronenstruktur, die letztlich zur Spinpolarisation und zum Einsetzen des Ferroma-

gnetismus führt. Die Spinpolarisation läuft auf eine Kontraktion des  $\alpha$ -Spin-Untergitters hinaus, das unter Aufnahme zusätzlicher Elektronen energetisch abgesenkt wird. Zur gleichen Zeit verschiebt sich das  $\beta$ -Spin-Untergitter auf der Energieachse nach oben, verliert Elektronen und wird räumlich stärker ausgedünnt. Als Endergebnis der elektronischen Strukturänderungen verlöschen antibindende Fe-Fe-Zustände in der Nähe der Fermi-Kante, und die Stärke der Fe-Fe-Bindungen erhöht sich um mehr als 5 %. Die Resultate hier nicht gezeigter Rechnungen an den beiden anderen ferromagnetischen Übergangsmetallen (Co und Ni) sind völlig analog: In den nicht-spinpolarisierten COHP-Kurven erscheint  $\varepsilon_F$  in einer Region antibindender M-M-Wechselwirkungen, und die Spinpolarisation schwächt diesen Effekt ab. Für die frühen/späten nichtmagnetischen Übergangsmetalle der ersten Reihe (etwa Vanadium oder Kupfer) liegt  $\varepsilon_F$  unterhalb/oberhalb der antibindenden M-M-Zustände, und es gibt keinerlei Triebkraft für das Einsetzen der Spinpolarisation bzw. des Magnetismus. Eine detailliertere Version dieses Modells unter Einbeziehung des Antiferromagnetismus werden wir in einer zukünftigen Arbeit vorstellen.

### Rechenverfahren

Rechnungen zur Elektronenstruktur wurden mit dem Linear-Muffin-Tin-Orbital-Verfahren (LMTO)<sup>[15]</sup> innerhalb der lokalen Spindichte-Näherung (LSDA)<sup>[16]</sup> durchgeführt. Alle Rechnungen wurden auf ihre Konvergenz hinsichtlich der Energien, Orbitalbesetzungen, integrierten COHP-Werte und magnetischen Momente als Funktion der Anzahl der  $k$ -Punkte überprüft, die für die Integrationen im reziproken Raum benutzt wurden. Das verwendete Programm war TB-LMTO 4.7.<sup>[17]</sup>

Obwohl die LSDA für metallisches Fe nicht unproblematisch ist – Vorhersage einer nichtmagnetischen, kubisch-flächenzentrierten Struktur im Gegensatz zur magnetischen, kubisch-raumzentrierten<sup>[18]</sup> –, gibt sie die experimentell beobachtbaren magnetischen Momente von Fe, Co und Ni (jeweils 2.21, 1.74 und 0.62 ungepaarte Elektronen pro Atom<sup>[7]</sup>) ziemlich präzise wieder (2.27, 1.60 und 0.62). Die spinpolarisierte DOS von magnetischem, kubisch-raumzentriertem Fe, das sich mit einem gradientenkorrigierten Dichtefunktional und dem Linear-Augmented-Plane-Wave-Verfahren (LAPW)<sup>[19]</sup> ergibt, ist im wesentlichen identisch mit dem LSDA-Resultat innerhalb der LMTO-Methode. Da wir hier nicht an Energiedifferenzen zwischen unterschiedlichen Kristallstrukturen interessiert sind, benutzen wir experimentelle Strukturen und Gitterkonstanten; deshalb sollte die LSDA für unser Vorhaben genau genug sein.

Die Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (COHP)<sup>[20]</sup> entspricht einer Aufteilungstechnik für die Bandstrukturernergie (Summe der Energien der Kohn-Sham-Orbitale) im Sinne von Orbital-Paarbeiträgen. Das COHP-Verfahren ist in mehrfacher Hinsicht mit der vertrauten Kristallorbital-Überlappungspopulationsanalyse (COOP) aus der Extended-Hückel-Näherung verwandt<sup>[6, 21]</sup> und stellt ein quantitatives Maß für die Bindungsstärken zur Verfügung; es ist möglicherweise für voraussetzungsfreie Rechnungen geeigneter. Alle COHP-Kurven werden hier in COOP-ähnlichem Stil vorgestellt: Positive Werte sind bindend und negative antibindend; wir führen also – COHP an Stelle von COHP auf.

Eingegangen am 25. September 1998 [Z12453]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1390–1393

**Stichwörter:** Bandstrukturrechnungen • Elektronenstruktur • Magnetische Eigenschaften • Übergangsmetalle

[1] Zwar ist in der Physik das Stonersche Modell des Ferromagnetismus wohlbekannt, doch erlaubt es leider keine Einsicht in die Bindungsverhältnisse. a) W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, *49*, 619; b) E. C. Stoner, *Proc. R. Soc. A* **1938**, *165*, 372; c) E. C. Stoner, *Proc. R. Soc. A* **1939**,

169, 339. In seiner ursprünglichen Formulierung enthielt das Stonersche Modell einen anpassbaren Parameter  $I$ ; in späteren Studien wurden verschiedene Methoden zur Berechnung von  $I$  vorgeschlagen, siehe z. B.: d) J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 255; e) O. K. Andersen, J. Madsen, U. K. Poulsen, O. Jepsen, J. Kollar, *Physica B* **1977**, *86*–88, 249.

- [2] Beispielsweise wurden maßgebliche Berechnungen der Elektronenstrukturen von Fe und Co durchgeführt von: a) S. Wakoh, J. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1966**, *21*, 1712; b) J. W. D. Connolly, *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 415.
- [3] a) C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, **1962**; b) R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, Saunders College Publishing, Philadelphia, **1977**.
- [4] Der Einfachheit halber vernachlässigen wir schwache Phänomene höherer Ordnung wie den temperaturunabhängigen Paramagnetismus, der in diesen Komplexen auftreten kann.
- [5] Diese Paarungsenergie umfaßt unter anderem die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen.
- [6] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [7] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, 2. Aufl., Clarendon, Oxford, **1997**.
- [8] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Clarendon, Oxford, **1996**.
- [9] H. Capellmann, *J. Magn. Magn. Mater.* **1982**, *28*, 250.
- [10] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids. The Physics of the Chemical Bond*, Dover, New York, **1989**.
- [11] Die Bezeichnungen  $\alpha$  und  $\beta$  werden herangezogen, um zwischen den beiden möglichen Spinorientierungen ohne Bezug auf koordinaten-systemabhängige Beschreibungen wie „spin up“ oder „spin down“ unterscheiden zu können.
- [12] Die lokalen magnetischen Momente in Abbildung 1d ergeben sich ebenfalls aufgrund einer Spinpolarisierung. Hier führen die schmalen Bänder zu scharfen Ausschlägen in den Zustandsdichten. Das Fermi-Niveau liegt an der Oberkante der spinpolarisierten  $\alpha$ -DOS, wohingegen die gesamte  $\beta$ -DOS jenseits von  $\varepsilon_F$  gefunden wird, so daß die  $\beta$ -DOS vollständig unbesetzt bleibt.
- [13] Der Unterschied der  $\alpha$ - und  $\beta$ -ICOHP-Werte läßt sich gleichermaßen auf die stärkeren Wechselwirkungen im  $\beta$ -Untergitter wie auch auf die Tatsache zurückführen, daß im  $\alpha$ -Untergitter antibindende Niveaus besetzt werden.
- [14] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-State Physics*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1995**.
- [15] a) O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060; b) H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin, **1984**; c) O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2571; d) O. K. Andersen, C. Arcangeli, R. W. Tank, T. Saha-Dasgupta, G. Krier, O. Jepsen, I. Dasgupta in *Tight-Binding Approach to Computational Materials Science*, No. 491, MRS, Pittsburgh, **1998** (MRS Symposia Proceedings).
- [16] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, *5*, 1629.
- [17] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, The TB-LMTO-ASA program, Version 4.7.
- [18] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3545.
- [19] LAPW-Rechnungen wurden mit dem Programm WIEN97 erstellt; dieses ist eine verbesserte Unix-Neuversion des ursprünglich geschützten WIEN-Programmcodes. a) P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, Technische Universität Wien, **1997**; b) P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **1990**, *59*, 399.
- [20] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617.
- [21] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3528.