

## Festkörperstrukturen

DOI: 10.1002/ange.200600431

### Geheimnisvolles Platinnitrid\*\*

Jörg von Appen, Marck-Willem Lumey und  
Richard Dronskowski\*

Im Jahre 2004 wurde die spektakuläre Hochdrucksynthese von Platinnitrid publiziert.<sup>[1]</sup> PtN wird durch Zusammenpressen von metallischem Pt und N<sub>2</sub> bei Drücken von 45 bis 50 GPa und Temperaturen oberhalb von 2000 K synthetisiert. Nach Röntgenbeugung weist es eine kubisch-flächenzentrierte (fcc) Elementarzelle mit  $a = 4.8041(2)$  Å auf, und durch Raman-Spektroskopie konnte eine [NaCl]-Struktur ausgeschlossen und der Verbindung vielmehr der [ZnS]-Typ zugewiesen werden. Weiterhin wurden ein außerordentlich hoher Bulkmodul von  $(372 \pm 5)$  GPa und analytisch eine an nähernd daltonide Zusammensetzung PtN<sub>1-x</sub> mit  $x < 0.05$  ermittelt.

Die ersten theoretischen Untersuchungen (DFT) an PtN bestätigten alle experimentellen Ergebnisse.<sup>[2]</sup> Andere Arbeitsgruppen verifizierten mithilfe verschiedener Funktionale sowohl Strukturtyp als auch Gitterparameter.<sup>[3,4]</sup> Dennoch stieß man auf einige Widersprüche. Beispielsweise fanden schon die Experimentatoren,<sup>[1]</sup> daß das Molvolumen von PtN oberhalb von 12 GPa größer ist als das Volumen der Ausgangsstoffe (Pt +  $\frac{1}{2}$ N<sub>2</sub>). Dies ist eine paradoxe Situation, würde doch das Reaktionsgemenge unter Druck sein Volumen vergrößern, im völligen Widerspruch zum Prinzip von Le Chatelier. Weiterhin ergaben auch alle oben genannten theoretischen Studien, daß die [NaCl]-Struktur oberhalb von 4–17.5 GPa günstiger als die [ZnS]-Struktur wird. Eine weitere theoretische Arbeit, die sich mit der Berechnung der elastischen Konstanten von Einkristallen beschäftigte, zweifelte die Stabilität des PtN an<sup>[5]</sup> und schlug als alternative

[\*] J. von Appen, Dr. M.-W. Lumey, Prof. Dr. R. Dronskowski  
Institut für Anorganische Chemie  
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule (RWTH) Aachen  
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)  
Fax: (+49) 241-80-92642  
E-mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de

[\*\*] Wir danken den Rechenzentren der RWTH Aachen und des Forschungszentrums Jülich für die Bereitstellung von Rechenkapazität. Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Zusammensetzung  $\text{PtN}_2$  vor, zunächst in der  $[\text{CaF}_2]$ -, später in der  $[\text{FeS}_2]$ -Struktur.<sup>[6]</sup> Über die Kristallstruktur von PtN scheint man tatsächlich noch streiten zu dürfen.<sup>[7]</sup> Wir entschieden uns deshalb, ausführlichere Rechnungen anzustellen und dabei auch weitere aussichtsreiche Strukturtypen in Betracht zu ziehen. Darüber hinaus haben wir die Energiedifferenzen zwischen PtN und den Elementen berechnet und führen somit die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  als neuen theoretischen Aspekt ein.

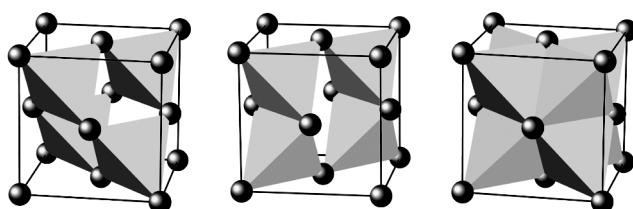
Die elektronischen Strukturen von PtN im  $[\text{ZnS}]$ - und im  $[\text{NaCl}]$ -Strukturtyp wurden zuerst mit den Ergebnissen der bestehenden Arbeiten verglichen. Unsere Ergebnisse, basierend entweder auf Allelektronen- (Vollpotential-LAPW) oder Pseudopotentialrechnungen in Kombination mit lokalen oder gradientenkorrigierten Austausch-Korrelations-Funktionalen, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1:** Experimentelle Daten und berechnete relative Energien  $\Delta E$ , Gitterparameter  $a$ , Bulkmoduln  $B_0$  und Übergangsdrücke  $p_T$  des PtN in den  $[\text{ZnS}]$ - und  $[\text{NaCl}]$ -Strukturtypen. Die Wahl der jeweiligen Methode sowie der Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional sind angegeben.

	$\Delta E$ [eV]	$a$ [ $\text{\AA}$ ]	$B_0$ [GPa]	$p_T$ [GPa]
Experiment <sup>[1]</sup>		4.8041(2)	$372 \pm 5$	
FLAPW		PBE-GGA		
$[\text{ZnS}]$	0	4.80	192	
$[\text{NaCl}]$	+0.48	4.45	232	16.5
Pseudopotentiale	GGA/LDA	GGA/LDA	GGA/LDA	GGA/LDA
$[\text{ZnS}]$	0	4.80/4.70	190/232	
$[\text{NaCl}]$	+0.48/+0.36	4.50/4.41	230/288	17.6/13.3

$[\text{ZnS}]$ -PtN ist stabiler als  $[\text{NaCl}]$ -PtN und scheint thermodynamisch stabil zu sein; dies deckt sich mit bekannten Ergebnissen.<sup>[2,3]</sup> Gleichfalls stimmen die von uns unternommenen Hochdruckuntersuchungen mit letzteren Ergebnissen überein, die bei  $p = 17.6$  GPa (GGA) eine Phasentransformation des PtN von  $[\text{ZnS}]$  nach  $[\text{NaCl}]$  prognostizieren.<sup>[2,3]</sup> Es ist daher recht unwahrscheinlich, daß sich die Zinkblende-Phase erst bei experimentellen Drücken von 45 bis 50 GPa bildet, es sei denn durch Druckentspannung. Widersprüchlich ist weiterhin der experimentell beschriebene und außerordentlich hohe Bulkmodul  $B_0 = (372 \pm 5)$  GPa, der von uns nicht reproduziert werden kann, sondern nur ungefähr die Hälfte beträgt. Erfahrungsgemäß können Abweichungen dieses Ausmaßes nicht allein Theoriefehlern zugeschrieben werden. In einem weiteren Schritt wurden die Rechnungen um die Strukturtypen  $[\text{PtS}]$ ,  $[\text{CaF}_2]$  und  $[\text{FeS}_2]$  erweitert. Im  $[\text{PtS}]$ -Typ sind die N-Atome ebenfalls tetraedrisch von Pt koordiniert (wie es das Ergebnis der Raman-Spektroskopie forderte);<sup>[1]</sup> dieser Typ wird ebenfalls von PtO eingenommen.

Im  $[\text{ZnS}]$ -Typ sind alle  $\text{NPt}_4$ -Tetraeder eckenverknüpft (Abbildung 1, links), in der  $[\text{PtS}]$ -Struktur dagegen bilden kantenverknüpfte Tetraeder eindimensionale Ketten, die über weitere Tetraederecken miteinander verbunden sind (Abbildung 1, Mitte); daraus folgt eine quadratisch-planare Koordination des Platins. Im  $[\text{CaF}_2]$ -Typ sind die Tetraeder über alle Kanten miteinander verknüpft (Abbildung 1,

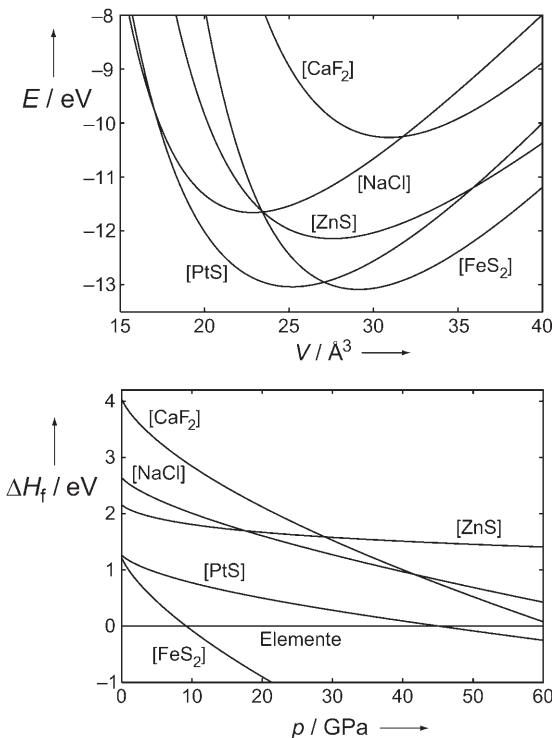


**Abbildung 1.** Die  $[\text{ZnS}]$ - (links),  $[\text{PtS}]$ - (Mitte) und  $[\text{CaF}_2]$ -Strukturtypen (rechts) des Platinnitrids unterscheiden sich in der Verknüpfung der  $\text{NPt}_4$ -Tetraeder.

rechts), wohingegen die  $[\text{FeS}_2]$ -Struktur (nicht gezeigt) als oktaedrisch koordinierter  $[\text{NaCl}]$ -Typ beschrieben werden kann, in dem die Chlorpositionen durch  $\text{N}_2$ -Einheiten ersetzt sind.

Basierend auf der Gesamtenergie der Elemente in Abhängigkeit ihres Volumens lassen sich die theoretischen Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  berechnen; dies ermöglicht Aussagen zu thermodynamischen Stabilitäten und erforderlichen Synthesedrücken.<sup>[8]</sup> Die Ergebnisse der Rechnungen (GGA) sind in Form eines Energie-Volumen-Diagramms (Abbildung 2, oben) und eines daraus abgeleiteten Enthalpie-Druck-Diagramms (unten) dargestellt.

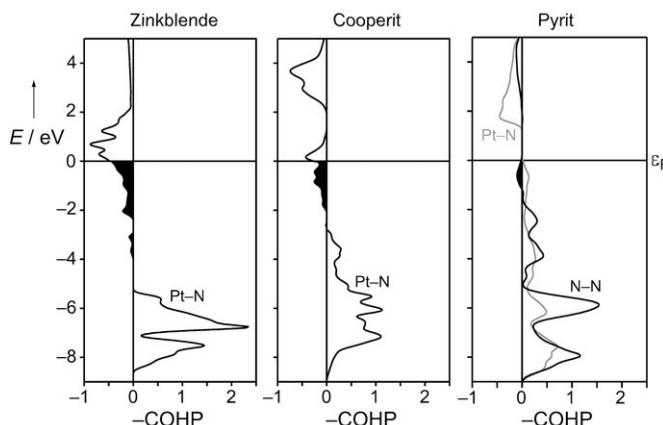
Die Ergebnisse hinsichtlich der  $[\text{ZnS}]$ - und  $[\text{NaCl}]$ -Typen wurden bereits ausreichend diskutiert. Das  $H$ - $p$ -Diagramm zeigt direkt den Übergangsdruck an, oberhalb dessen die  $[\text{NaCl}]$ -Struktur günstiger als die  $[\text{ZnS}]$ -Struktur wird. Bei Normdruck ist der  $[\text{CaF}_2]$ -Typ (mit einer 1:2-Zusammensetzung, also  $\text{PtN}_2$ ) sehr instabil, wird aber oberhalb von ca.



**Abbildung 2.** Energie-Volumen- (oben) und Enthalpie-Druck-Diagramm (unten) von PtN (und  $\text{PtN}_2$ ) in verschiedenen Strukturtypen (in Klammern).

30 GPa stabiler als  $[ZnS]$ -PtN und ist ab ca. 60 GPa sogar stabiler als die Elemente. Der Gitterparameter des  $[CaF_2]$ -PtN,  $a_{GGA} = 4.98 \text{ \AA}$ , ist rund 4 % größer als der experimentell ermittelte. Der  $[FeS_2]$ -Typ, bei Normbedingungen ebenfalls instabil, wird schon bei ca. 10 GPa thermodynamisch deutlich stabiler als die Elemente und weist einen theoretischen Gitterparameter von  $a_{GGA} = 4.89 \text{ \AA}$  auf, in guter Übereinstimmung mit einer anderen Arbeit.<sup>[6]</sup> Für die weiteren Rechnungen ließen wir diese Möglichkeit zunächst außen vor, da die Experimentatoren sich auf eine Zusammensetzung von 1:1 (und nicht 1:2) festgelegt hatten.

Für solch ein daltonides (1:1) PtN offenbart Abbildung 2 das verblüffende Ergebnis, daß der  $[ZnS]$ -Typ ein durchgängig instabiler Strukturtyp bei allen Drücken ist! Obwohl Chemiker natürlich in der Lage sind, thermodynamisch instabile (aber kinetisch stabilisierte) Verbindungen zu synthetisieren, kann die Synthese von PtN in einem Strukturtyp geringer Dichte nicht bei hohen Drücken realisiert werden. Ein weiteres interessantes Ergebnis ist, daß  $[PtS]$ -PtN bei Normdruck um 0.90 eV (GGA) stabiler ist als der  $[ZnS]$ -Typ. Um systematische Fehler ausschließen zu können, versuchten wir dieses Ergebnis mit anderen Methoden zu widerlegen, fanden aber stets einen ähnlichen Energiegewinn (0.90–1.05 eV) für PtN in der  $[PtS]$ -Struktur. Diese relativen Stabilitäten sind ebenfalls aus der Bindungsanalyse beider Strukturen ersichtlich, analysiert mit der in Abbildung 3 (links und Mitte) präsentierten Kristallorbital-Hamilton-Population (COHP).



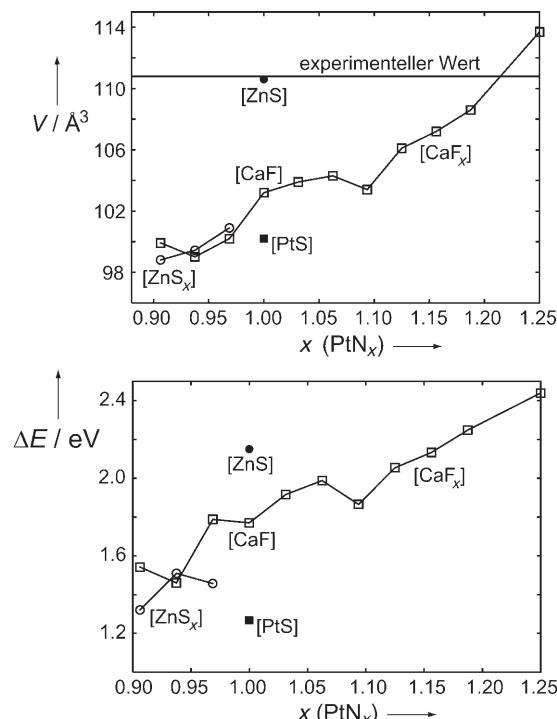
**Abbildung 3.** Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalysen (COHP) unterschiedlicher Wechselwirkungen im  $[ZnS]$ - (links) und  $[PtS]$ -Strukturtyp (Mitte) von PtN sowie der  $[FeS_2]$ -Struktur von  $PtN_2$  (rechts). Besetzte antibindende Zustände sind in Schwarz hervorgehoben.

In beiden Strukturen finden sich tiefliegende bindende Anteile, die N-2p- und Pt-5d-Orbitalen zugeschrieben werden können. Die Instabilität der beiden Modifikationen röhrt jedoch von antibindenden Pt-N-Wechselwirkungen (schwarz) unterhalb des Fermi-Niveaus her, eine Situation, die die Natur normalerweise zu vermeiden sucht. Es sind eben diese repulsiven Wechselwirkungen, denen durch Anwendung von Druck entgegengewirkt werden muß. Wie leicht zu erkennen ist, fallen die antibindenden Anteile beim  $[ZnS]$ -PtN erwartungsgemäß stärker aus. Wir erinnern daran, daß das

Molvolumen von  $[PtS]$ -PtN kleiner ist als das der  $[ZnS]$ -Struktur, also kann Hochdruck das  $[ZnS]$ -PtN nicht stabilisieren. Im Gegenteil, es wird  $[PtS]$ -PtN stabilisiert, das sich oberhalb von 45 GPa gegenüber den Elementen als stabil erweist und dort auch um ca. 1.5 eV stabiler ist als der  $[ZnS]$ -Typ. Nichtsdestotrotz verbleibt der theoretische Bulkmodul von  $B_0 = 215 \text{ GPa}$  (GGA; LDA: 240 GPa) viel kleiner als der experimentell ermittelte. Weiterhin kristallisiert der  $[PtS]$ -Typ tetragonal ( $a_{GGA} = 4.20 \text{ \AA}$ ,  $c_{GGA} = 5.68 \text{ \AA}$ ), so daß das Röntgendiffraktogramm nicht mit diesem Typ erklärt werden kann.

Wegen dieser Widersprüche für die 1:1-Phasen suchten wir alternative Strukturen, die einerseits mit dem Diffraktogramm harmonieren und Vierfachkoordination aufweisen und andererseits das energetisch günstige Strukturmotiv des  $[PtS]$ -Typs, nämlich die kantenverknüpften  $NPt_4$ -Tetraeder, enthalten. Eine Möglichkeit wäre die statistische Besetzung der Hälfte der Tetraederlücken von fcc-Platin, das wir mit  $[CaF]$  kennzeichnen. Zusätzlich wurde diese Struktur mit entweder leichtem Unter- oder Überschuß an Stickstoff ( $[CaF_x]$ ) berechnet und der Einfluß auf die Gitterparameter untersucht.<sup>[9]</sup> Für Phasen mit Stickstoffunderschluß wurde weiterhin unterschieden zwischen der Verteilung von N auf allen Tetraederplätzen,  $[CaF_x]$ , und der selektiven Verteilung über die Tetraederlücken des Zinkblende-Typs,  $[ZnS_x]$ .

Der Gang der Volumina und Energien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist in Abbildung 4 gezeigt. Wie erwartet, nimmt das Volumen mit zunehmendem/abneh-



**Abbildung 4.** Berechnete Volumina  $V$  pro Elementarzelle (oben) und Energien  $\Delta E$  pro Formeleinheit (unten) von  $PtN_x$  relativ zu den Elementen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Untersucht wurden die Strukturtypen  $[ZnS]$ ,  $[PtS]$ , statistisch besetztes Fluorit,  $[CaF]$  mit über alle Tetraederlücken verteiltem Stickstoff, und substochiometrische Zinkblende,  $[ZnS_x]$ .

mendem N-Gehalt zu/ab, sowohl für die  $[CaF_x]$ - als auch für die  $[ZnS_x]$ -Struktur. Alle Volumina für den  $[ZnS_x]$ -Typ,  $x \leq 1$ , sind viel kleiner als der publizierte Wert. Der  $[CaF_x]$ -Typ würde einen N-Gehalt von  $x > 1.2$  benötigen, um das publizierte Volumen einzunehmen. Die statistische Verteilung mit  $x = 1$ ,  $[CaF]$ , weist ein Zellvolumen auf, das zwischen dem des erstaunlich voluminösen  $[ZnS]$ - und dem des sehr dichten  $[PtS]$ -Typs liegt. Diese höhere Dichte ist also der Grund für die Stabilisierung des  $[PtS]$ -PtN mit steigendem Druck (siehe Abbildung 2, unten).

Die untere Auftragung in Abbildung 4 zeigt den Gang der Energien als Funktion der Zusammensetzung. Alle Phasen werden mit steigendem N-Gehalt instabiler. In der Region des stickstoffarmen PtN<sub>x</sub> ( $x < 1$ ) ist der  $[ZnS]$ - stabiler als der  $[CaF_x]$ -Typ, und die enorme Stabilisierung und Volumenabnahme gehen auf starke strukturelle Verzerrungen wegen der N-Defekte zurück. Für eine scharfe 1:1-Zusammensetzung liegt die statistisch besetzte  $[CaF]$ -Struktur energetisch zwischen der stabilen  $[PtS]$ - und der instabilen  $[ZnS]$ -Struktur. Es ist völlig offensichtlich, daß weder Stabilitäten noch Volumina mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen sind. Im Bereich der stickstofffreien Verbindungen passen die Volumina zwar, jedoch sind diese Phasen sehr instabil. Die stabilsten Phasen liegen allerdings weit weg von den experimentellen Volumina.

Eine andere Möglichkeit zur Lösung des Platinnitridproblems besteht darin, die experimentelle Analyse schlicht zu ignorieren. Anders als „PtN“, das im  $[PtS]$ -Typ unterhalb von 45 GPa und im  $[ZnS]$ -Typ über den gesamten Druckbereich instabil ist, wird die 1:2-Phase PtN<sub>2</sub> im  $[FeS_2]$ -Typ bereits ab 10 GPa stabil (Abbildung 2, unten) und hat kein größeres Molvolumen als die Elemente, erfüllt also das Prinzip von Le Chatelier. Tatsächlich erschien während der Wiedereinreichung unseres Manuskripts (3. März 2006) eine beeindruckende experimentelle Arbeit über die Synthese des PtN<sub>2</sub><sup>[10]</sup> mit Pyrit-Struktur und einem Gitterparameter von  $a = 4.8 \text{ \AA}$ . Damit sind alle aufgezeigten Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment<sup>[11]</sup> ausgeräumt, und zwar durch Falsifizieren des Experiments. Die Stabilität des  $[FeS_2]$ -Typs lässt sich wiederum mit einer Pt-N- und N-N-Bindungsanalyse erklären. Die COHP zeigt (Abbildung 3, rechts), daß die Pt-N-Wechselwirkung, die bei den anderen Strukturtypen antibindend war, nun durchweg bindend verläuft. Dafür finden sich nun antibindende quasimolekulare N-N-Zustände, die die N-N-Dreifachbindung von 1.10 Å zu einer Doppelbindung von 1.42 Å aufweiten (experimentell: 1.41 Å).<sup>[10]</sup> Damit wird der sehr hohe Bulkmodul von 256 GPa (GGA, LDA: 334 GPa) sofort verständlich, denn das Experiment ertastet die hohe molekulare Steifigkeit der negativ geladenen Stickstoffmoleküle, deren antibindende  $\pi^*$ -Zustände teilweise gefüllt sind. Übrigens wurden ähnliche Diazenid(oder Pernitrid)-Anionen im SrN<sub>2</sub><sup>[11]</sup> und BaN<sub>2</sub><sup>[12]</sup> bereits synthetisiert, ebenfalls unter Hochdruck. Deshalb sollte das beschriebene „Platinnitrid“<sup>[10]</sup> besser Platindiazenid (oder -pernitrid) genannt werden.

Zusammengefaßt gibt es bis heute keinen überzeugenden Nachweis für die Synthese von Platinnitrid, PtN. Die Verbindung Platindiazenid, PtN<sub>2</sub>, wurde allerdings kürzlich präpariert, und ihre Eigenschaften sind in exzellenter Übereinstimmung mit der Theorie. Nichtdestotrotz könnte PtN durch

Einbettung atomaren Stickstoffs in das fcc-Platingitter bei Drücken oberhalb von 45 GPa zugänglich sein. Dort erwarten wir als Gleichgewichtsphase die Cooperit-Struktur, doch diese ist thermodynamisch instabil gegenüber einem Zerfall zu PtN<sub>2</sub>, so daß die Synthese auf eine mögliche kinetische Stabilität des PtN angewiesen wäre; eine enorme Herausforderung an die Experimentatoren. Allerdings wird trotz des geringen Röntgenstreuanteils von Stickstoff- neben Platinatomen die tetragonale Cooperit-Struktur auch mit Pulvermethoden leicht zu erkennen sein.

### Theoretische Methoden

Die voraussetzungsfreien Elektronenstrukturrechnungen wurden mit dem Vienna ab initio Simulation Package,<sup>[13,14]</sup> Basissätzen an ebenen Wellen und ultraweichen Pseudopotentialen durchgeführt. Weiterhin wurde die FLAPW-Methode<sup>[15]</sup> verwendet sowie TB-LMTO-ASA-Rechnungen<sup>[16–20]</sup> durchgeführt. Die Bindungs-eigenschaften wurden mit der Kristallorbital-Hamilton-Populationstechnik<sup>[21]</sup> analysiert. Die elektronischen Energien wurden mittels Dichtefunktionaltheorie berechnet, und es wurde eine Abschneideenergie von 500 eV verwendet. Die Austausch-Korrelations-Anteile wurden sowohl mit der lokalen Dichtenäherung<sup>[22–24]</sup> als auch mit der verallgemeinerten Gradientennäherung<sup>[25]</sup> berücksichtigt.

Eingegangen am 1. Februar 2006,  
veränderte Fassung am 18. April 2006  
Online veröffentlicht am 31. Mai 2006

**Stichwörter:** Diazenide · Dichtefunktionalrechnungen · Hochdruckphasen · Nitride · Platinnitrid

- [1] E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H.-K. Mao, R. J. Hemley, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 294.
- [2] B. R. Sahu, L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 041101. Die Autoren korrigierten nachträglich die publizierten Bulkmoduln: B. R. Sahu, L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 119901. In dieser Arbeit werden auch erstmals Zweifel an der 1:1-Zusammensetzung für PtN geäußert.
- [3] J. Uddin, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 035101.
- [4] M. B. Kanoun, S. Goumri-Said, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 113103.
- [5] R. Yu, X. F. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 121913.
- [6] R. Yu, Q. Zhan, X. F. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 051913.
- [7] C.-Z. Fan, L.-L. Sun, Y.-X. Wang, Z.-J. Wei, R.-P. Liu, S.-Y. Zeng, W.-K. Wang, *Chin. Phys. Lett.* **2005**, 22, 2637.
- [8] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2005**. Für die berechneten Systeme wurden fester Stickstoff in der  $\alpha$ -Modifikation und fcc-Pt als Bezugspunkte verwendet.
- [9] Zur Berechnung statistisch verteilter Phasen wurden zehn unterschiedliche Superzellen (acht konventionelle Elementarzellen mit 32 Pt- und 32 N-Atomen, die über 64 Tetraederlücken verteilt sind) aufgestellt.
- [10] J. C. Crowhurst, A. F. Goncharov, B. Sadigh, C. L. Evans, P. G. Morrall, J. L. Ferreira, A. J. Nelson, *Science* **2006**, 311, 1275.
- [11] G. Auffermann, Y. Prots, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 547.
- [12] G. V. Vajenine, G. Auffermann, Y. Prots, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4866.
- [13] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558; G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14251.
- [14] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15; G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 55, 11169.

- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz,  
*WIEN2k*, Technische Universität Wien, **1999**.
- [16] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *The TB-LMTO-ASA program, version 4.7*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.
- [17] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060.
- [18] H. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin, **1984**.
- [19] O. K. Andersen in *The Electronic Structure of Complex Systems* (Hrsg.: P. Phariseau, W. M. Temmerman), Plenum, New York, **1984**.
- [20] O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2571.
- [21] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617.
- [22] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, *5*, 1629.
- [23] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- [24] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1814.
- [25] J. P. Perdew in *Electronic Structure of Solids '91* (Hrsg.: P. Ziesche, H. Eschrig), Akademie Verlag, Berlin, **1991**.