DFT-Vorhersage der Kristallstruktur und Eigenschaften intermetallischer Actinoidverbindungen

Die Beispiele UCo und UIr

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Malte Sachs

aus Itzehoe

Marburg, 2022

Die vorliegende Doktorarbeit wurde in der Zeit von Oktober 2016 bis Juli 2022 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Florian Kraus angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer 1180)
als Dissertation angenommen am: 10.10.2022

Erstgutachter: Prof. Dr. Florian Kraus
Zweitgutachter: apl. Prof. Dr. Florian Weigend

Tag der Disputation: 12.10.2022

Erkärung

Ich erkläre, dass ich eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht habe.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel:

„DFT-Vorhersage der Kristallstruktur und Eigenschaften intermetallischer Actinoidverbindungen“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den 12.07.2022

Danksagung

Mein Dank gilt zuerst meinem Doktorvater Prof. Dr. Florian Kraus für das Vertrauen in mich und die Möglichkeit, ein eigenständiges Forschungsfeld im Arbeitskreis zu eröffnen sowie für die Einführung, Begleitung und Unterstützung im freien wissenschaftlichen Arbeiten für diese Doktorarbeit mit allen Höhen und Tiefen.

Vielen Dank an unseren Kooperationspartner Prof. Dr. Antti Karttunen für die hilfreiche Zusammenarbeit bei quantenchemischen Fragestellungen und vielen Veröffentlichungen.

Herrn Prof. Dr. Florian Weigend möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Michael Gottfried für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Für viel hilfreiche Unterstützung bei kristallographischen Fragestellungen danke ich Dr. Matthias Conrad und Dr. Sergei Ivlev. Allen weiteren Arbeitskreismitgliedern möchte ich für die vielen schönen Pausen und die hilfreichen, spannenden und auch lustigen Diskussionen danken.

Ein besonderer Dank gilt dem Hessischen Kompetenzzentrum für Hochleistungsrechnen für die Rechenzeit am MaRC2-Cluster der Universität Marburg und am Lichtenberg-Cluster der Universität Darmstadt und dem Team des Hochschulrechenzentrums Marburg bei der Unterstützung in technischen Fragen.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Hannah für ihre unermessliche und liebevolle Unterstützung während all der Jahre, ohne die diese Arbeit so nicht hätte verwirklicht werden können. Meiner Tochter Anni danke ich für die Versüßung meines Lebens.

Vielen Dank meinen Eltern Marlies und Andreas für die aufmunternden Besuche, Päckchen und Worte. Ein letzter Dank gilt meinen Bandkollegen Hauke und Max für das wöchentliche Kopfabschalten.

„Wenn Macht im Unterschied zum bloßen Können meint: wir-*wollen*-und-wir-können, dann liegt in der heutigen sich ständig noch steigernden Macht der Menschen auf der Erde ein seltsames Element der Ohnmacht; denn der Fortschritt der Wissenschaft ist von dem, was wir tun *wollen*, fast unabhängig geworden; seine Rasanz ist, wie die Wissenschaftler uns immer wieder erklären, nicht mehr zu stoppen, so wenig wie die scheinbar unaufhaltsame Entwicklung der Technik. Der Fortschritt folgt seinen eigenen unerbittlichen Gesetzen und zwingt uns, ohne Rücksicht auf die Folgen zu tun, was immer wir tun *können*. Sollte das Ich-will und das Ich-kann sich voneinander getrennt haben?“

Hannah Arendt in *Macht und Gewalt*.

Abstract

In this work, we tested the quality of density functional theory (DFT) for predicting the crystal structures and physical properties of the two intermetallic actinoid compounds UCo ($I2_13$, $cI16$) and UIr ($P2_1/c$, $mP16$). Scalar-relativistic calculations with the evolutionary algorithm *USPEX* using the LDA-PW, the GGA-PBE, and the DFT+U methodology, predict for both UCo and UIr not the observed structure but the NaTl structure type ($Fd\bar{3}m$, $cF16$) as the energy minimum. The relative energetics of UCo can be corrected by including spin-orbit interactions. For UIr, the energy difference between the predicted and experimentally determined structural model is too large. It would not be considered in further higher accuracy analyses without prior knowledge of the expected outcome.

We explain the difference in prediction quality by the extent of electron correlation in UCo and UIr. UCo, similar to α-U, is a moderately correlated metal and still well described by the chosen methodology. The properties of UIr are similar to those of δ-Pu, which is considered a strongly correlated metal. This limits the usability of DFT at the LDA or GGA level. A boundary of predictability thus runs between UCo and UIr. Therefore, reliable predictions can be expected only for compounds with thorium or protactinium, since they should exhibit even lower correlation effects. For other actinide systems, methods of higher accuracy in calculating the internal energy are needed. For this purpose, we investigated the influence of spin-orbit interactions and the DFT+U correction. Spin-orbit effects improve the relative energetics and we recommend in-

cluding them due to their physical motivation. This is not so for the DFT+U method and we do not recommend it for the systems in this work. In addition to technical problems, it does not provide a systematically controllable improvement in relative energetics. We expect an improved prediction quality for intermetallic actinoid compounds from many-body models, such as DFT+DMFT, which take dynamic effects into account.

We investigated qualitatively causes for the limited prediction quality in terms of the fundamental errors of the DFT approximation. The self-interaction or delocalization error manifests itself primarily in an overestimation of the bonding interactions of the 5f electrons. This favors structure types with short distances between actinoid atoms, here the UCo and NaTl type, which form broad 5f bands. Experimentally, attractive interactions of the 5f orbitals are induced by pressure. Thus, both structure types are potential high-pressure modifications of the group of intermetallic actinoids. The DFT self-interaction error possibly leads to an underestimation of the phase transformation pressures of these compounds.

The static correlation error results primarily in an overestimation of spin polarization of the 5f electrons, which in some sense mimics the localization and correlation of these electrons. Since both, localized and spin-polarized electrons do not contribute to bonding, good structural predictions are still possible at the expense of a possibly spin-polarized ground state. This is demonstrated by DFT structure optimizations on UCo and UIr. In the first case, the proposed structure of the UCo type ($I2_13$, $cI16$) can be confirmed. In the case of UIr, the DFT calculations provide the motivation for the experimental redetermination and correction of the crystal structure from the acentric space group $P2_1$ to the centrosymmetric space group $P2_1/c$. Accordingly, UIr *is not* an acentric superconductor, as has been widely discussed. The overestimation of spin

polarization can lead to problems in the prediction of physical properties. This is illustrated by the probably untenable prediction of half-metallic ferromagnetism in NaTl-type UCo or the magnetic stabilization of CrB-type UIr.

Helpful DFT predictions are possible especially around the local minimum of the experimentally observed structures. Here, error compensation increases the accuracy of the calculations of relative energies. An example of this is the predicted magnetic easy-axis of UIr, which agrees with experimental observations. A comparison with valence band spectra shows that the electronic structures of the compounds studied here are reproduced qualitatively. Their analysis provides an approach to rationalize the occurrence of the structure types found: Both the UCo and NaTl type allow the formation of short, homoatomic contacts of the actinoid atoms, which most effectively enhance the attractive interactions of the 5f orbitals. This reduces the energy needed for compressing these potential high-pressure compounds.

Übersicht

In dieser Arbeit wurde die Qualität der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Vorhersage der Kristallstruktur und physikalischen Eigenschaften der zwei intermetallischen Actinoidverbindungen UCo ($I2_13$, $cI16$) und UIr ($P2_1/c$, $mP16$) getestet. Rechnungen mit dem evolutionären Algorithmus *USPEX* in der LDA-PW-, der GGA-PBE- und DFT+U-Methodik sagen in der skalar-relativistischen Näherung sowohl für UCo als auch für UIr nicht die beobachtete Struktur, sondern den NaTl-Typ ($Fd\overline{3}m$, $cF16$) als das Energieminimum vorher. Bei UCo lässt sich die relative Energetik unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen korrigieren. Bei UIr ist die Energiedifferenz zwischen dem vorhergesagten und experimentell bestimmten Strukturmodell so groß, dass dieses ohne Vorkenntnis des erwarteten Ergebnisses in weiteren Analysen höherer Genauigkeit nicht berücksichtigt würde.

Die unterschiedliche Vorhersagequalität lässt sich mit dem Ausmaß der Elektronenkorrelation in UCo und UIr erklären. UCo ist ähnlich wie α-U ein mäßig korreliertes Metall und noch gut in der gewählten Methodik zu beschreiben. Die Eigenschaften von UIr ähneln denen von δ-Pu, dass als stark korreliertes Metall gilt und die Verwendbarkeit der DFT auf dem LDA- oder GGA-Niveau einschränkt. Zwischen beiden Verbindungen verläuft somit eine Grenze der Vorhersagbarkeit. Sichere Vorhersagen sind zunächst nur für Verbindungen mit Thorium oder Protactinium zu erwarten, da sie noch geringere Korrelationseffekte aufweisen sollten. Für weitere Actinoidsysteme sind Methoden höherer Genauigkeit bei der Berechnung der inneren Energie nötig. Die Einflüsse von Spin-

Bahn-Wechselwirkungen und der DFT+U-Korrektur hierauf wurden untersucht. Die Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen verbessert die relative Energetik und wird aufgrund ihrer physikalischen Motivation empfohlen. Die DFT+U-Methode ist für die Systeme dieser Arbeit nicht empfehlenswert, da sie neben technischen Problemen keine systematisch kontrollierbare Beeinflussung der relativen Energetik ermöglicht. Eine verbesserte Vorhersagequalität für intermetallische Actinoidverbindungen ist von Vielteilchen-Modellen wie etwa der DFT+DMFT zu erwarten, die dynamische Effekte berücksichtigen.

Ursachen für die eingeschränkte Vorhersagequalität wurden qualitativ in Bezug auf die fundamentalen Fehler der DFT-Näherungen untersucht. Der Selbstwechselwirkungs- bzw. Delokalisationsfehler äußert sich primär in einer Überschätzung der Bindungsbeteiligung der 5f-Elektronen. Hierdurch werden Strukturtypen mit kurzen Abständen zwischen den Actinoidatomen, hier der UCo- und der NaTl-Typ, energetisch bevorzugt, die breite 5f-Bänder bilden. Verstärkte attraktive Wechselwirkungen der 5f-Orbitale werden im Experiment durch Druck induziert, so dass beide Strukturtypen potentielle Hochdruckmodifikationen intermetallischer Actinoide sind. Der Selbstwechselwirkungsfehler der DFT führt möglicherweise zur Unterschätzung der Phasenumwandlungsdrücke dieser Verbindungen.

Der statische Korrelationsfehler resultiert in einer überschätzten Spinpolarisation der 5f-Elektronen, die in gewisser Weise die Lokalisation und Korrelation dieser Elektronen imitiert. Da sowohl lokalisierte als auch spinpolarisierte Elektronen nicht zur Bindung beitragen, sind auf Kosten eines möglicherweise spinpolarisierten Grundzustandes trotzdem gute Strukturvorhersagen möglich. Dies demonstrieren DFT-Strukturoptimierungen an UCo und UIr. Im ersten Fall kann der Strukturvorschlag des UCo-Typs ($I2_13$, $cI16$) bestätigt werden. Im Fall von UIr liefern die DFT-Rechnungen den entscheiden Anstoß zur experimentel-

len Neubestimmung und Korrektur der Kristallstruktur von der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ zur zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Demnach ist UIr *kein* azentrischer Supraleiter, wie vielfach diskutiert wird. Die Überschätzung der Spinpolarisation kann bei der Vorhersage der physikalischen Eigenschaften zu Problemen führen. Dies zeigt die wahrscheinlich nicht haltbare Vorhersage von halbmetallischen Ferromagnetismus in UCo im NaTl-Typ oder die magnetische Stabilisierung von UIr im CrB-Typ.

Hilfreiche DFT-Vorhersagen sind vor allem um das lokale Minimum der experimentell beobachteten Strukturen möglich, da hier Fehlerkompensation die Genauigkeit der Berechnungen relativer Energien erhöht. Ein Beispiel hierfür ist die berechnete magnetische Vorzugsrichtung von UIr, die mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Ein Vergleich mit Valenzbandspektren zeigt, dass die Elektronenstrukturen der hier untersuchten Verbindungen qualitativ richtig wiedergegeben werden, so dass ihre Analyse einen Zugang zur Rationalisierung des Auftretens der vorgefundenen Strukturtypen bietet: Sowohl der UCo- als auch der NaTl-Typ ermöglichen die Ausbildung kurzer, homoatomarer Kontakte der Actinoidatome, die die attraktiven Wechselwirkungen der 5f-Orbitale am effektivsten vergrößern. Hierdurch wird der Energieaufwand der Kompression dieser potentiellen Hochdruckverbindungen reduziert.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis **XXIII**

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **15**

2.1 Kristallstrukturvorhersage und kristallographische Analyse 15

2.1.1 Kristallstrukturvorhersage mit USPEX 15

2.1.2 Strukturvorhersage mittels Strukturkarten 18

2.1.3 Miedema-Modell 22

2.1.4 Koordinationsumgebung und effektive Koordinationszahlen 24

2.1.5 Nachbardiagramme 25

2.2 Modelle zur Beschreibung metallischer Festkörper 26

2.2.1 Grundlegende Konzepte für kristalline Festkörper . 28

2.2.2 Das freie Elektronengas 31

2.2.3 Das Hubbard-Modell 35

2.2.4 Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse von Multiband-Metallen 41

2.3 Modelle zum Magnetismus von Metallen 45

2.3.1 Lokalisierter Magnetismus 46

2.3.2 Bandmagnetismus 49

2.4 Rechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie 52

2.4.1 Grundlagen der DFT 52

2.4.2 DFT-Funktionale 56

2.4.3 Selbstwechselwirkung und der DFT+U-Ansatz . . 60

2.4.4 Magnetismus in der DFT 64
2.4.5 Relativistische Effekte 67
2.4.6 COHP-Bindungsanalyse 76
2.5 Basissätze für Festkörperrechnungen 76
2.5.1 Die PP-PW-Basis 78
2.5.2 Die LAPW-Basis 81
2.5.3 Die PAW-Basis 84

3 Technische Details zu den quantenchemischen Rechnungen 87
3.1 PAW-Rechnungen mit Quantum ESPRESSO 87
3.2 LAPW-Rechnungen mit Elk 90
3.3 Weitere Programmpakete 92
3.3.1 COHP-Analyse 92
3.3.2 Programme zur kristallographischen Analyse . . . 92
3.4 Spezifische Details für einzelne Kapitel 93
3.4.1 Details zum Kapitel 6 93
3.4.2 Details zum Kapitel 7 96
3.4.3 Details zu den Kapiteln 8 und 9 97
3.4.4 Details zum Kapitel 10 98

4 Technische Details zu den experimentellen Untersuchungen 101
4.1 Probenpräparation 101
4.1.1 Edukte 101
4.1.2 Synthese 102
4.1.3 Handhabung pulverförmiger Proben 103
4.1.4 Tiegel für DTA und Einkristallzucht 104
4.2 Pulverröntgendiffraktometrie 105
4.2.1 Details zu den Rietveld-Analysen 106
4.3 Röntgenstrukturanalyse von UIr 108
4.4 Messung von Magnetismus und Wärmekapazität 111
4.5 DTA-Untersuchungen 112

5 Methodik und Voruntersuchungen 115
5.1 Wahl der theoretischen Methodik 115
5.1.1 Der Hamilton-Operator 115
5.1.2 Motivation der DFT-Funktional-Wahl 117
5.1.3 Elektronenkorrelation in UCo und UIr 120
5.2 Konvergenz-Tests 124
5.2.1 Konvergenz der PAW-Basisfunktionen 124
5.2.2 Konvergenz gegenüber k-Punktgitter 125
5.3 Grundzustandseigenschaften von α-U, UCo und UIr . . . 130
5.3.1 Gleichgewichtsstruktur 130
5.3.2 Bildungsenthalpie 133
5.3.3 Elektronenstruktur 135
5.3.4 Magnetische Eigenschaften 141
5.4 Güte des Miedema-Modells 143
5.5 Voruntersuchungen zum USPEX-Algorithmus 145
5.6 Zusammenfassung 149

6 Kristallstrukturvorhersage von UCo und UIr 153
6.1 Einführung 153
6.2 Die Pettifor-Karte von UIr und UCo 154
6.2.1 CrB-FeB-Stapelvarianten 157
6.2.2 CsCl-Verzerrungsvarianten 161
6.2.3 CsCl- und CrB/FeB-Typ als Strukturtypen polymorpher Verbindungen 164
6.3 USPEX-Rechnungen 169
6.4 DFT-Rechnungen ausgewählter Strukturtypen 180
6.4.1 Unterschiede der PBE- und LDA-Rechnungen . . . 182
6.4.2 Vergleich mit experimentell bestimmten Daten . . 185
6.4.3 Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse . . . 189
6.4.4 Relative Stabilität der Strukturtypen 198

6.5 Druckabhängige Rechnungen an PaCo 212
6.6 Zusammenfassung und Ausblick 218

7 Zum Auftreten des NaTl-Strukturtyps 221
7.1 Einführung 221
7.2 Phasenstabilität von UCo im NaTl-Typ 225
7.3 Elektronenstruktur und Bindungsanalyse 229
7.4 Vorhersage von halbmetallischen Ferromagnetismus . . . 239
7.5 Experimentelle Untersuchungen an UCo_xRh_{1-x} 246
7.5.1 Phasenanalyse und DTA 246
7.5.2 Magnetische Eigenschaften 248
7.5.3 Vergleich der Messdaten mit DFT-Rechnungen . . 254
7.6 Zusammenfassung und Ausblick 258

8 Über die strukturelle Verzerrung im UCo-Strukturtyp 263
8.1 Einführung 263
8.2 Die fünffach-koordinierte Kugelpackung 264
8.3 Elektronenstruktur und Bindungsanalyse 270
8.4 Phasenumwandlung vom CsCl- in den UCo-Typ 282
8.5 Experimentelle Untersuchungen an UCo 286
8.5.1 Phasenanalyse und DTA 286
8.5.2 Rietveld-Analyse 288
8.6 Zusammenfassung und Ausblick 292

9 Über die strukturelle Verzerrung und Magnetismus von UIr 295
9.1 Einführung 295
9.2 Die Strukturverwandtschaft von CrB- und PdBi-Typ . . . 298
9.3 Elektronenstruktur und Bindungsanalyse 305
9.4 Phasenumwandlung vom CrB- in den PdBi-Typ 311
9.5 DFT-Untersuchung zur magnetischen Struktur 317
9.5.1 Heisenberg-Modell für UIr im CrB-Typ 319

9.5.2 Magnetische Vorzugsorientierung 322
9.5.3 Nicht-kollineare magnetische Struktur 325
9.6 Experimentelle Untersuchungen 334
9.6.1 Neubestimmung der Kristallstruktur 334
9.6.2 Thermische Analyse 339
9.6.3 Magnetische Analyse 343
9.7 Zusammenfassung und Ausblick 345

10 PAW-Basisfunktionen für die Actinoide 349
10.1 Einführung 349
10.2 Generierung der PAW-Basisfunktionen 350
10.2.1 Allgemeines Vorgehen 350
10.2.2 Parameteroptimierung 351
10.3 Testung der PAW-Basisfunktionen 353
10.3.1 Atomare Rechnungen 353
10.3.2 Rechnungen am Festkörper 356
10.4 Vergleich mit Literaturbasissätzen 361
10.4.1 Generierung und Konvergenz 361
10.4.2 Rechnungen am Festkörper 364
10.5 Zusammenfassung und Ausblick 366

11 Schlussbetrachtungen 369

12 Ausblick 375

13 Literatur 379

Wissenschaftlicher Lebenslauf 395

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Antiferromagnetisch
AMF	*Around Mean-Field*
APW	*Augmented Planewave*
bcc	*Body-Centered Cubic*
COHP	*Crystal Orbital Hamilton Population Analysis*
DC	*Double-Counting*
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMFT	*Dynamic Mean-Field Theory*
DOS	*Density of States*
DTA	Differenzthermoanalyse
ECoN	Effektive Koordinationszahl
EN	Elektronegativität
EOS	*Equation of States*
EZ	Elementarzelle
fcc	*Face-Centered Cubic*
FLL	*Fully Localized Limit*
FM	Ferromagnetisch
GGA	*Generalized Gradient Approximation*
hcp	*Hexagonal Close-Packed*
HF	Hartree-Fock

KS	Kohn-Sham
KZ	Koordinationszahl
LAPW	*Linearized Augmented Planewave*
LCAO	*Linear Combination of Atomic Orbitals*
LDA	*Local Density Approximation*
LO	*Local Orbital*
MAE	Magnetokristalline Anisotropie-Energie
MCA	Magnetokristalline Anisotropie
MT	*Muffin Tin*
MV	Marzari-Vanderbilt
NCPP	*Norm-Conserving Pseudopotential*
PAW	*Projector-Augmented Wave*
pDOS	*Partial Density of States*
PP	Pseudopotential
PW	*Planewave*
PXRD	*Powder X-Ray Diffraction*
QSGW	*Quasiparticle Self-consistent GW*
RT	Raumtemperatur
SCF	*Self-Consistent Field*
SOC	*Spin-Orbit Coupling*
USPP	*Ultra-Soft Pseudopotential*
VCA	*Virtual-Crystal Approximation*
VEK	Valenzelektronenkonzentration
wECoN	Gewichtete effektive Koordinationszahl
WS	Wigner-Seitz

1 Einleitung

Metalle und intermetallische Verbindungen sind ein tragender Teil der Menschheitsgeschichte. Im Alltag begegnen sie uns in Elektrokabeln oder in Kochtöpfen, aber auch als Hightech-Materialien für Permanentmagnete in Stereoanlagen, Autokatalysatoren oder als Hochleistungstähle in Flugzeugturbinen. Ihre technologische Relevanz ist nicht zu unterschätzen und wird auch im geschichtlichen Kontext durch die Benennung der drei Menschheitsepochen Kupfer-, Bronze- und Eisenzeit gewürdigt.

Historisch wird ein Metall über seine makroskopischen Eigenschaften charakterisiert: eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe elektrische Leitfähigkeit, die mit steigender Temperatur abnimmt, Duktilität und ein metallischer Glanz. Das mikroskopische Verständnis dieser Eigenschaften ist nicht wenig mehr als hundert Jahre alt. Die Basis hierfür war die Entdeckung des Elektrons durch Thompson im Jahr 1897 und die Erkenntnis von Drude im Jahr 1900, dass diese Elektronen im Metall als freie Ladungsträger vorliegen und die oben genanten Eigenschaften hervorrufen. Doch erst durch das quantenmechanische Sommerfeld-Modell[1] steht heute eine notwendige und hinreichende Definition für ein Metall zur Verfügung, die sich aus dessen besonderer Elektronenstruktur ableitet: Es besitzt teilbesetzte Elektronenbänder und somit eine Fermi-Fläche. Die Fermi-Fläche ist eine Fläche konstanter Energie im Impulsraum, welche die besetzten von den unbesetzten Elektronenzuständen trennt. Es ist vermutlich dieses wenig anschauliche Konzept der Fermi-Fläche, die A. R. Mackintosh zu seinem Kommentar veranlasste:

> *„Few people would define a metal as a „solid with a Fermi surface.“ This may nevertheless be the most meaningful definition of a metal one can give today; it represents a profound advance in the understanding of why metals behave as they do.*[2]“

Auch das moderne Konzept der intermetallischen Verbindung konnte erst Anfang des 20. Jahrhunderts als gesichert gelten und war die Basis für eine systematische Verbesserung metallischer Werkstoffe.[i] Heute versteht man unter einer intermetallischen Verbindung eine Verbindung aus zwei oder mehr metallischen Elementen mit definierter Zusammensetzung oder Homogenitätsgebiet, deren Eigenschaften generell nicht aus denen ihrer Komponenten vorhergesagt werden kann.[4] Dies unterscheidet sie von festen Lösungen, welche die Kristallstruktur ihrer Komponenten beibehalten und durch Mischbesetzung der Atompositionen entstehen. Sie gehören zur Klasse homogener Legierungen. Legierungen können jedoch sowohl homogen als auch heterogen aus mehreren festen Phasen aufgebaut sein. Sie nehmen zusammen eine charakteristische Gefügestruktur ein, welche definierte thermische, magnetische, elektrische oder mechanische Eigenschaften hervorruft. Für eine Vorhersage dieser Eigenschaften ist jedoch die Kenntnis der mikroskopischen Struktur, d.h. die Kenntnis der Kristallstruktur ihrer Bestandteile entscheidend.

Heute sind mehr als 20 000 intermetallische Verbindungen und ihre Kristallstrukturen bekannt, die in über 2000 verschiedenen Strukturtypen kristallisieren.[5] Trotz dieser großen Anzahl ist dies nur ein Bruchteil der Kombinationsmöglichkeiten der 81 metallischen Elemente zu binären (3240), ternären (85 320) oder quarternären (1 663 740) Verbindungen. Die Kenntnislage zu Phasendiagrammen binärer Verbindungen ist mit über 90 % Vollständigkeit am weitesten fortgeschritten.[6]

[i] Lesenswert ist in diesem Zusammenhang die historische Übersicht von J. H. Westbrook, *Metall. Trans. A* **1977**, *8*, 1327–1360.

Für die ternären intermetallischen Systeme sind es weniger als 4 %.[7] Ohne eine intelligente Syntheseplanung ist es hier und noch viel mehr bei den quarternären Systemen ein hoffnungsloses Unterfangen, auf systematische Weise neue und vielversprechende Verbindungen zu entdecken. Doch gerade bei diesen mehrkomponentigen Systemen ist eine technische Weiterentwicklung zu erwarten, wie die Geschichte der Supraleiter illustriert: Angefangen mit der Entdeckung der Supraleitung bei Hg mit einer Sprungtemperatur von $T_s = 4.2\,K$ über binäre Supraleiter wie Nb_3Sn mit $T_s \approx 20\,K$ sind heute bis zu fünfkomponentige Verbindungen wie $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ mit $T_s \approx 133\,K$ in Untersuchung.[8]

Je mehr intermetallische Verbindungen bekannt wurden, desto mehr Konzepte wurden entwickelt, um die auftretenden Kristallstrukturen *a posteriori* zu rationalisieren und einzuordnen.[ii] Zu den bedeutendsten Erkenntnissen gehören ohne Zweifel die Entdeckung des Einflusses der Valenzelektronenkonzentration von Hume-Rothery, die Rolle von geometrischen Faktoren nach Laves und das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept. Die Kenntnis der Kristallstruktur einer Verbindung ist der Schlüssel zur Vorhersage ihrer physikalischen Eigenschaften. Jedoch lassen die entwickelten Rationalisierungskonzepte *a priori* eine Vorhersage der Struktur nur eingeschränkt zu. So kann man das Prinzip der Bildung dichter Kugelpackungen der elementaren Metalle zwar dadurch erklären, dass diese Packungen für die ungerichteten Bindungen der Metallatome besonders geeignet sind. Diese Erkenntnis ermöglicht es jedoch nicht, vorherzusagen, ob nun die hexagonale oder kubisch-dichteste Kugelpackung von einem spezifischen Element eingenommen wird.

Lange Zeit gab es keine Möglichkeit, die Kristallstruktur einer Verbindung nur unter Vorgabe ihrer chemischen Zusammensetzung vorherzusagen. Noch im Jahr 1988 beklagte der damalige Herausgeber der Zeitschrift *Nature*, John Maddox:

[ii] Eine breite Übersicht über Konzepte zur Rationalisierung von Kristallstrukturen liefert die Buchreihe *Crystal Structures of Intermetallic Compounds*.[9]

> „*One of the continuing scandals in the physical sciences is that is remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from a knowlegde of their chemical composition.*[10]“

Aus Sicht der Thermodynamik ist die Problemstellung klar: Bei gegebenem Druck und Temperatur wird eine Verbindung definierter Zusammensetzung die Kristallstruktur annehmen, welche die geringste freie Enthalpie $G = H - TS$ besitzt.[iii] Mit der Quantenmechanik in Kombination mit der statistischen Thermodynamik gibt es seit Anfang des 20. Jahrhunderts prinzipiell die nötigen Theorien, die freie Enthalpie einer Verbindung zu berechnen. Doch gab es aufgrund fehlender effizienter Näherungen und Rechenkapazität lange Zeit praktisch nicht die Möglichkeit, solche Rechnungen mit genügend hoher Genauigkeit durchzuführen. Welche Genauigkeit notwendig ist, soll folgende Abschätzung zeigen:[11] Die Energie eines isolierten Atoms liegt in der Größenordnung von 10^6 eV, die Kohäsionsenergie eines Festkörpers zwischen $1-10$ eV. Die Unterschiede der Kohäsionsenergien zweier Festkörper liegt sogar in der Größenordnung von nur 10^{-3} eV. Das heißt, eine Rechenmethode muss eine Genauigkeit von einem Teil aus 10^9 eV besitzen, um die stabilste Kristallstruktur einer Verbindung vorhersagen zu können! Mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde ein Werkzeug entwickelt, dass generell die erforderliche Genauigkeit und Effizienz mitbringt. Doch noch 1995 prognostizierte Villars „*that one cannot expect that within the next decade the constitution (crystal structure and phase diagram) of multinary systems will be calculated from first principle.*“[11] Es sollte noch grob bis zur Wende ins 21. Jahrhundert dauern, bis die technische Entwicklung so weit vorgeschritten war, um *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersagen durchzuführen.

[iii] Dieses Kriterium reicht generell noch nicht aus, um die thermodynamische Stabilität einer Verbindung vorherzusagen. Ihre freie Energie muss auf der konvexen Hülle von G liegen. Ansonsten würde sie sich in die angrenzenden Phasen zersetzen.

Heute sind die Methoden der Kristallstrukturvorhersage zweigeteilt. Die erste Gruppe an Methoden umgeht die direkte Berechnung der freien Energie, indem sie mit experimentell bekannten Strukturen aus Datenbanken arbeitet und aus ihnen strukturdirigierende Eigenschaften ableitet. Ein Vertreter hiervon ist der Strukturkartenansatz.[12] Durch Auftragen verschiedener atomarer Eigenschaften wie etwa Metallradien oder Elektronegativitäten als Achsen in einem ein-, zwei- oder dreidimensionalen Koordinatensystem lassen sich Strukturtypen für Verbindungen ausgewählter atomarer Verhältnisse vielfach in verschiedene Strukturtypfelder separieren. Ist für eine Elementkombination eine Verbindung nicht bekannt, lässt sich diese Verbindung einem Strukturfeld zuordnen und so ihre Kristallstruktur vorhersagen. Durch die Weiterentwicklung des maschinellen Lernens und vor allem durch die Verwendung neuronaler Netze erlebt die Datenbankanalyse und der Strukturkartenansatz heute eine Renaissance.[iv] Nun können einerseits optimierte Eigenschaften[14–16] zur Strukturvorhersage gefunden und anderseits auch höherdimensionale Strukturkarten[17] erstellt werden, die nicht mehr durch das menschliche Auge ausgewertet werden müssen.

Die DFT[v] hat sich für die *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersage als effektives Werkzeug erwiesen, das in vielen Fällen die Ansprüche an die Genauigkeit erfüllt. Vor allem für die Vorhersage der Eigenschaften von Metallen in Bezug auf Kristallstruktur[19], thermodynamische Eigenschaften[20] oder Magnetismus[21] haben sich Funktionale in der *Local Density Approximation* (LDA) und der *Generalized Gradient Approximation* (GGA) als erfolgreich erwiesen. Das Kernproblem der modernen Kristallstrukturvorhersage besteht darin, eine geeignete Auswahl an Kristall-

[iv] Eine interessante Einführung in die Herausforderungen der materialwissenschaftlichen „Big Data“ Analyse ist K. Rajan, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2015**, *45*, 153–169.

[v] Eine hervorragende Einführung in das Feld der DFT aus Sicht der Chemie ist das Buch W. Koch *et al.*, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

strukturen festzulegen, für die die Kohäsionsenergie berechnet werden soll. Nach einer groben Schätzung skaliert die Anzahl an möglichen Kristallstrukturen mit etwa 10^N, wobei N für die Anzahl der Atome in der Elementarzelle steht.[22] Daher sind Ansätze, die rein auf zufällig generierten Strukturen basieren, nur für eine kleine Anzahl N durchführbar; trotz der immensen Rechenkapazität, die heute durch Rechenzentren zur Verfügung gestellt wird. Stattdessen muss möglichst effizient die Energiehyperfläche einer Verbindung untersucht werden, um ihr globales Energieminimum zu finden. Dies ist ein hochdimensionales Optimierungsproblem. Die Energiehyperfläche einer Verbindung aus N Atomen besitzt $3N + 3$ Freiheitsgrade, $3N - 3$ Freiheitsgrade für die Atomkoordinaten und 6 Freiheitsgrade für die Gitterparameter. Nach Oganov besitzt die Energiehyperfläche von chemischen Verbindungen jedoch einige Eigenschaften, die das Problem vereinfachen:[23]

1. Nur ein kleiner Teil der Energiehyperfläche, der vernünftige Atomabstände und Koordinationsphären aufweist, ist chemisch interessant.
2. Symmetrie kann verwendet werden, um den zu untersuchenden Raum weiter einzuschränken.
3. Das tiefste Minimum hat die größte Oberfläche. Es ist daher leichter zu erreichen als flachere Energieminima
4. Alle Minima mit geringer Energie liegen benachbart aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Umgebung.

Es muss also entweder eine intelligente Auswahl an Strukturen stattfinden, die sich im chemisch relevanten Teil der Energiehyperfläche befinden, oder Algorithmen verwendet werden, die diesen Teil automatisch finden. Eine einfache Möglichkeit für ersteres besteht darin, eine Auswahl an bekannten Strukturtypen zu verwenden. Diese Methodik ist bei der Strukturvorhersage intermetallischer Verbindungen schon vielfach erfolg-

reich angewandt worden.[19,24–26] In diesem Fall legitimiert die Statistik diese Herangehensweise: von den knapp 21000 bekannten intermetallischen Phasen kristallisieren 35 % in nur 20 Strukturtypen.[5] Es gibt eine Reihe von Algorithmen (*Metadynamics, Simulated Annealing, Basin Hopping*), die ebenfalls mit einer bekannten Struktur starten.[27] Diese Methoden versuchen die Energiebarrieren zu nahegelegenen lokalen Energieminima zu überwinden und so beispielsweise Phasenumwandlungen vorherzusagen. Zu große Energiebarrieren stellen diese Algorithmen vor Probleme. Pionierarbeit auf dem Gebiet des *Simulated Annealing* wurden von Schön und Jansen bei der Untersuchung der Energiehyperfläche von NaCl geleistet.[28,29]

Algorithmen, die den chemisch relevanten Teil der Energiehyperfläche selbstständig finden, gehören zur Klasse der selbstverbessernden oder evolutionären Algorithmen.[23,30] Sie benötigen nur die chemische Zusammensetzung und die Anzahl an Formeleinheiten pro Elementarzelle als Eingabe. Diese Algorithmen starten mit zufällig generierten Strukturen, die nur einigen harten Randbedingungen gehorchen, wie etwa vernünftige Atomabstände. Diese Strukturen werden dann einzeln auf dem DFT-Niveau optimiert. Die stabilsten Strukturen dienen dann als Eingabe zur Generation neuer Strukturen, die wiederum optimiert werden. Diese Prozedere wird so lange wiederholt, bis das globale Minimum gefunden wurde. In dieser Arbeit wurde der *USPEX*-Algorithmus (russisch für Erfolg) verwendet.[23] *USPEX* ist ein sogenannter genetischer Algorithmus. Inspiriert durch Darwins Evolutionstheorie führt er eine „natürliche Auslese“ der stabilsten Strukturen durch, die ihre strukturellen Eigenschaften durch Vererbung oder auch Mutation an die nächsten Strukturgenerationen weitergeben. Der *USPEX*-Algorithmus wurde schon vielfach erfolgreich eingesetzt, so zur Vorhersage ganzer Phasendiagramme[31], magnetischer Strukturen[32] oder unkonventioneller Hochdruck-Verbindungen.[22] Experimentell verifizierte Beispiele sind

das Elektrid Na_2He[33], das bei über 113 GPa stabil ist, oder der Hochtemperatursupraleiter ThH_{10}[34,35], der bei über 85 GPa gebildet wird und eine Sprungtemperatur von etwa 160 K besitzt.

Es ist selbstverständlich, dass die *Ab-initio*-Strukturvorhersage nur so gut sein kann, wie die Genauigkeit des verwendeten DFT-Funktionals. Heutzutage sind fünf Funktionalklassen verfügbar, die oftmals sinnbildlich als Sprossen einer Jakobsleiter auf dem Weg zum Himmel der chemischen Genauigkeit geordnet sind.[36] Mit verbesserter Genauigkeit steigt in der Regel auch der Rechenaufwand. Die vielen Strukturen, die in einer *Ab-initio*-Strukturvorhersage quantenmechanisch berechnet werden müssen, setzten der Funktionalwahl auch heute noch enge Grenzen. Bislang verwenden nahezu alle diese Vorhersagen Funktionale auf dem GGA-Niveau, welches der zweiten Sprosse der Funktionalleiter entspricht; so auch alle eben erwähnten Beispiele.[vi] Eines der am weitesten verbreiteten Funktionale dieser Klasse ist mit über 119 000 Zitationen das PBE-Funktional von Perdew, Burke und Ernzerhof.[38] Vermutlich ist es dieses umfangreiche Erfahrungswissen um dessen Vorhersagequalität und ihre Grenzen, warum oftmals wenig bis keine kritischen Diskussionen stattfinden, inwieweit die Verwendung dieses Funktionals für eine spezifische Strukturvorhersage gerechtfertigt ist.

Die fundamentalen Fehler der DFT-Näherungen sind bekannt und können besonders für Verbindungen mit sog. stark korrelierten Elektronen quantitativ und sogar qualitativ zu falschen Vorhersagen führen. Klassische Beispiele hierfür sind Mott-Isolatoren wie FeO, CoO oder NiO, welche GGA-Rechnungen als Metalle vorhersagen.[39] Aber auch bei der Beschreibung der lokalisierten 4f-Elektronen der Lanthanoide[40] oder der dynamisch korrelierten 5f-Elektronen des Actinoids Plutonium[41] ist die Vorhersagekraft der DFT unzureichend. Die Näherungen der DFT führen

[vi] Vor allem in Rechnungen mit atomzentrierten Basisfunktionen finden mehr und mehr Hybrid-Funktionale der 4. Stufe der Leiter Verwendung.[37]

zu zwei fundamentalen Fehlern:[42] Erstens der Selbstwechselwirkungs- bzw. Delokalisationsfehler, der aus einer nicht kompensierten Coulomb-Abstoßung eines Elektrons mit seiner eigenen Ladungsdichte resultiert. Zweitens der statische Korrelationsfehler, der aus der Schwierigkeit der DFT-Näherungen resultiert, Multireferenz-Zustände nur über die Elektronendichte zu beschreiben. Generell machen sich diese zwei Fehler um so stärker bemerkbar, je größer die Elektronenkorrelation in einer Verbindung ist. Bei bereits experimentell beobachteten und charakterisierten Verbindungen lässt sich durch Erfahrungswissen aus der Elementzusammensetzung und Kristallstruktur die Elektronenkorrelation abschätzen. Bei der *Ab-initio*-Vorhersage neuer Materialien ergibt sich jedoch die Problematik, dass das Ausmaß der Elektronenkorrelation *per definitionem* nicht bekannt ist. Schwierig sind vor allem solche Verbindungsklassen zu behandeln, bei denen die Stärke der Elektronenkorrelation breit streut.

Eine solche Klasse bilden intermetallische Actinoide.[vii] Hier treten ausgeprägte Korrelationseffekte bei den 5f-Elektronen auf und werden primär über die Bandbreite des 5f-Bandes beeinflusst. Aufgrund der vergleichsweise geringen radialen Ausdehnung der 5f-Orbitale besitzen die frühen Actinoide bis Plutonium schmale f-Bänder direkt am Fermi-Niveau. Die daraus resultierende hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau ist generell instabil. Um diese Instabilität aufzuheben, können die Elektronen im Metall verschiedene Wechselwirkungen eingehen, die aufgrund ähnlicher Energieskalen miteinander konkurrieren. Dazu gehören Wechselwirkungen der Elektronen über ihre Ladung, ihre Spins oder auch über Gitterschwingungen, die zu einer Vielzahl an bemerkenswerten physikalischen Eigenschafen und Phänomenen führen: Peierls-artige strukturelle Verzerrungen[45,46] oder Ladungsdichtewellen[47,48], unkonventionelle Supraleitung[49,50] oder ein schwerer Fermionenzustand[51] der 5f-

[vii] Für ein Review zu dem Thema siehe den Buchteil *Intermetallic Actinoids* von Sechovský.[43]. Eine gute Einführung liefert der Buchteil *5f-Electron Phenomena in the Metallic State* von Arco.[44].

Elektronen. Die Bandbreite der 5f-Elektronen steuert hierbei das Auftreten dieser exotischen Effekte.

Nach Hill lässt sich die Bandbreite der 5f-Orbitale und damit die Eigenschaften der Actinoidverbindungen empirisch über den kürzesten Abstand zwischen den Actinoidatomen abschätzen.[52] Für kurze Abstände bilden die 5f-Orbitale breite Bänder mit delokalisierten 5f-Elektronen. Die Verbindungen sind bevorzugt klassische Supraleiter. Für große Abstände sind die 5f-Elektronen näherungsweise lokalisiert und die Verbindungen sind magnetisch. Für Uran liegt der kritische Abstand, das sog. Hill-Limit zwischen 3.4 Å und 3.6 Å, für Neptunium zwischen 3.1 Å und 3.2 Å und für Plutonium zwischen 3.3 Å und 3.4 Å. Die unterschiedlichen Werte des Hill-Limits resultieren aus den verschiedenen Metallatomgrößen der Actinoidatome. Für Thorium und Protactinium hat Hill kein Limit festlegen können, da alle ihre Verbindungen nicht magnetisch sind. Die Abschätzung der 5f-Bandbreite allein durch den Abstand der Actinoidatome ist eine grobe Näherung. Ein wichtiger Mechanismus, der die Bandbreite zusätzlich steuert, ist die Mischung der 5f-Bänder mit den spd-Bändern der Actinoidatome oder der Liganden.[44] Hierdurch lassen sich die vielen Abweichungen von Hills empirischer Einordnung verstehen. Das Hill-Kriterium ist eine geeignete Illustration für die oben geschilderte Problematik: Schon vor der *Ab-initio-* Kristallstrukturvorhersage muss eine Aussage über den zu erwartenden Abstand der Actinoidatome getroffen werden, um die 5f-Bandbreite abzuschätzen und zu entscheiden, ob die gewählte DFT-Näherung hier sinnvolle Ergebnisse liefern kann.

In dieser Arbeit soll diese Schwierigkeit anhand der zwei Uranverbindungen UCo und UIr demonstriert werden. Zwar wirken sie auf dem Papier recht ähnlich, doch gelingt die DFT-Strukturvorhersage mit Einschränkungen nur für UCo. Für UIr versagt sie aufgrund der oben genannten Problematik eindrucksvoll. Sowohl UCo als auch UIr kristallisieren in seltenen Verzerrungsvarianten vom CsCl-Typ bzw. vom CrB-Typ.

Beide besitzen Elementarzellen mit nur 16 Atomen, was den Rechenaufwand beschränkt. Diese zwei Aspekte machen sie zu geeigneten Kandidaten zur Überprüfung der Vorhersagekraft der DFT-Kristallstrukturvorhersage für diese Klasse an Verbindungen. Darüber hinaus sind von UIr und UCo noch keine detaillierten quantenchemischen Untersuchungen zur Elektronenstruktur und zu anderen physikalischen Eigenschaften durchgeführt worden. Dies wird zusätzlich im Rahmen dieser Arbeit geschehen. Im folgenden sollen zunächst die Kristallstrukturen von UIr und UCo vorgestellt werden.

UIr kristallisiert im PdBi-Strukturtyp ($P2_1/c$, $mP16$), einer Verzerrungsvariante des CrB-Strukturtyps.[46,53] Der CrB-Typ ($Cmcm$, $oS8$) ist mit über 100 Vertretern ein häufig vorkommender Strukturtyp binärer intermetallischer Phasen. Seine Kristallstruktur ist in Abbildung 1.1(a) illustriert.[53] Die U-Atome bilden Doppelschichten, die aus zwei regulären 4^4-Netzen gebildet werden. Die Netze sind dabei um $\boldsymbol{c}/2$ umeinander verschoben, so dass sich Schichten aus trigonalen Prismen bilden. Die Doppelschichten sind entlang der $\boldsymbol{b}$-Achse gestapelt und um $(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{c})/2$ versetzt angeordnet. Die Ir-Atome befinden sich in diesen Schichten und bilden Zickzack-Ketten entlang der $\boldsymbol{c}$-Achse. Die Struktur wurde ursprünglich anhand der Verbindung TlI aufgeklärt. CrB-Typ und TlI-Typ verhalten sich wie Typ und Antityp zueinander.[54] Im TlI-Typ bilden die I^--Anionen die Packung und die Tl^+-Kationen die Zickzack-Ketten. Im CrB-Typ ist dies genau umgekehrt. Eine Anordnung der Atome wie im TlI-Typ tritt vor allem bei ionischen Verbindungen der Hauptgruppenelemente auf. Die Atomanordnung des CrB-Typ ist typisch für intermetallische Phasen, so dass in dieser Arbeit nur die Bezeichnung CrB-Typ verwendet wird. Der PdBi-Typ bildet eine $2\boldsymbol{a}$–$2\boldsymbol{c}$-Überstruktur des CrB-Typs. Der Zusammenhang der Gitterparameter beider Strukturtypen ist in Abbildung 1.1(b) gezeigt. Die $2\boldsymbol{a}$–$2\boldsymbol{c}$-Überstruktur ist in schwarz eingezeichnet, die Standard-Aufstellung des PdBi-Typs in grün.

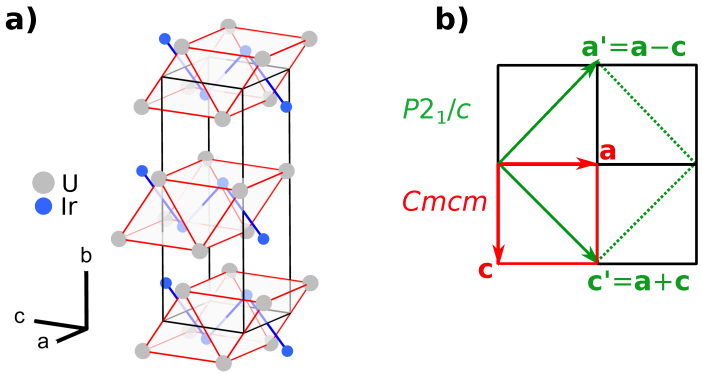


Abbildung 1.1: (a) Darstellung des CrB-Strukturtyps (*Cmcm*, *oS*8) am Beispiel der Verbindung UIr. **(b)** Zusammenhang zwischen der Elementarzelle des PdBi-Strukturtyps ($P2_1/c$, $mP16$) mit dem CrB-Typ. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

Mit PdBi[55,56], UIr[46], UPt[57] und NpIr[58] sind bislang vier Vertreter des PdBi-Strukturtyps bekannt. Im Zuge der hier vorgestellten Arbeit wurde die Raumgruppe von UIr durch eine Neubestimmung der Kristallstruktur von $P2_1$ auf $P2_1/c$ korrigiert.[53] Die korrigierte Raumgruppe wird in der ganzen Arbeit verwendet werden.

Die Verbindung UCo kristallisiert in einem eigenständigen Strukturtyp als bislang einziger gesicherter Vertreter. Der UCo-Typ ($I2_13$, $cI16$) ist eine CsCl-Verzerrungsvariante mit einer $2\boldsymbol{a}$–$2\boldsymbol{a}$–$2\boldsymbol{a}$-Überstruktur in Bezug auf den CsCl-Typ.[45] In Abbildung 1.2 werden beide Strukturtypen verglichen. Der CsCl-Typ ist in Abbildung 1.2(a) als $2\boldsymbol{a}$–$2\boldsymbol{a}$–$2\boldsymbol{a}$-Überstruktur gezeigt. Jedes Atom M wird durch acht Atome N kubisch koordiniert. Im UCo-Typ, Abbildung 1.2(b), ist die Koordinationsumgebung stark verzerrt. Die Verzerrung führt zu drei kurzen U–U-Abständen,

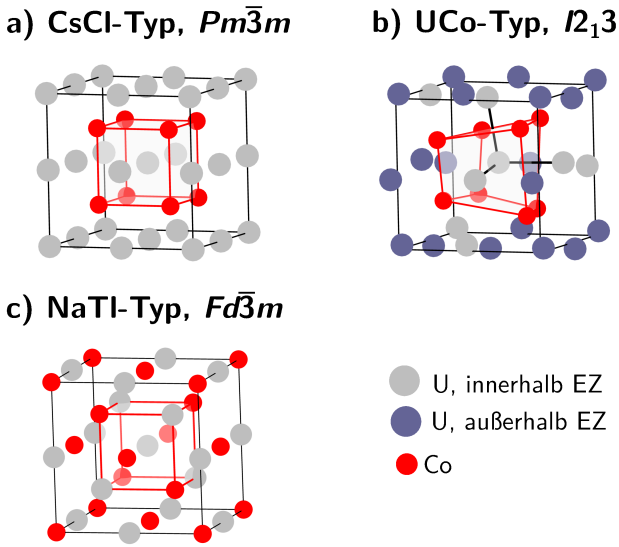


Abbildung 1.2: Vergleich der Strukturtypen: **(a)** CsCl-Typ ($Pm\bar{3}m$, $cP2$), gezeigt als $2\boldsymbol{a}$–$2\boldsymbol{a}$–$2\boldsymbol{a}$-Überstruktur. **(b)** UCo-Typ ($I2_13$, $cI16$). Die kürzesten U–U-Abstände sind schwarz hervorgehoben. **(c)** NaTl-Typ ($Fd\bar{3}m$, $cF16$) am Beispiel der Verbindung UCo. Das Koordinationspolyeder des zentralen Uranatoms ist in jedem Bild hervorgehoben.

die schwarz hervorgehoben sind. Als Koordinationspolyeder bildet sich ein dreifach überkappter Würfel. Bislang wurde die Kristallstruktur von UCo nur aus Pulverdaten bestimmt.

Es zeigt sich, dass die *USPEX*-Rechnungen sowohl für UIr als auch UCo nicht den experimentell beobachteten Strukturtyp, sondern den NaTl-Typ ($Fd\bar{3}m$, $cF16$) als globales Energieminimum vorschlagen. Der NaTl-Typ ist in Abbildung 1.2(c) dargestellt. Ähnlich wie der CsCl-Typ, leitet sich auch der NaTl-Typ aus einer kubisch-innenzentrierten Kugelpackung ab. Im Gegensatz zum CsCl-Typ wird jedes Atom M nun jedoch von vier M- und vier N-Atomen umgeben, die jeweils für sich ei-

ne Diamantteilstruktur bilden. Der NaTl-Typ als Lehrbuchbeispiel einer Zintl-Verbindung tritt für binäre MN-Phasen primär bei Verbindungen der s- und p-Blockelemente auf und ist für binäre Actinoidverbindungen bislang unbekannt.

Nach dieser Einführung gestaltet sich das Vorgehen in dieser Doktorarbeit wie folgt: In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der Kristallstrukturvorhersage, der physikalischen Beschreibung von Metallen und der quantenchemischen Rechnungen mit der DFT erläutert. Kapitel 3 und 4 enthalten technische Details dieser Arbeit. In Kapitel 5 wird über eine Literaturübersicht die Wahl des theoretischen Modells motiviert sowie quantenchemische Voruntersuchungen zur Abschätzung der Vorhersagekraft des Modells diskutiert. Kapitel 6 umfasst die Kristallstrukturvorhersage von UCo und UIr. Zur Übersicht werden hier zunächst die in der chemischen Umgebung dieser Verbindungen vorkommenden Kristallstrukturtypen vorgestellt und strukturchemisch eingeordnet. Es folgt die Präsentation der DFT-Kristallstrukturvorhersage von UCo und UIr mit *USPEX*-Rechnungen sowie eine anschließende kritische Diskussion ihrer Ergebnisse. Die Vorhersage des Auftretens des NaTl-Strukturtyps bei Verbindungen der Actinoide wird in Kapitel 7 analysiert. Weitere Teile dieser Arbeit umfassen DFT-Rechnungen zu den strukturellen und physikalischen Eigenschaften von UCo in Kapitel 8 und UIr in Kapitel 9. Die Ergebnisse dieser Arbeit schließen mit Kapitel 10 über die Erstellung von Basisfunktionen für die Actinoide, welche für die quantenchemischen Rechnungen dieser Arbeit generiert wurden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Methoden zur Kristallstrukturvorhersage und zur kristallographischen Analyse

Dieser Abschnitt stellt die verwendeten Methoden zur Kristallstrukturvorhersage vor. Eine gute Einführung in das Konzept der Strukturkarten, sowie Klassifizierungs- und Systematisierungsmöglichkeiten von intermetallischen Phasen liefert die Buchreihe *Crystal Structures of Intermetallic Compounds* herausgegeben von Westbrook und Fleischer.[9]. Eine Übersicht zu modernen Algorithmen zur Strukturvorhersage findet sich in *Modern Methods of Crystal Structure Prediction* herausgegeben von Oganov.[27]. Zusätzlich wird in diesem Kapitel das Konzept der Nachbardiagramme, der effektiven Koordinationszahlen, sowie das Miedema-Modell erläutert, das in dieser Arbeit zur Abschätzung experimentell bestimmter Bildungsenthalpien verwendet wird.

2.1.1 Kristallstrukturvorhersage mit dem USPEX-Algorithmus

Der *USPEX*-Algorithmus gehört zur Klasse der evolutionären Algorithmen zur Kristallstrukturvorhersage, die den chemisch relevanten Raum der Energiehyperfläche selbstständig finden können.[22,23,59] Er benötigt nur die Zusammensetzung der Verbindung und die Anzahl an Formeleinheiten pro Elementarzelle als Input. Der Gang einer *USPEX*-Rechnung ist in Abbildung 2.1(a) gezeigt. Als Startpunkt wird eine Population von Ausgangsstrukturen gewählt. Deren Strukturen werden mit einem externen Programm auf der Basis von Kraftfeld-, DFT- oder Vielteilchenme-

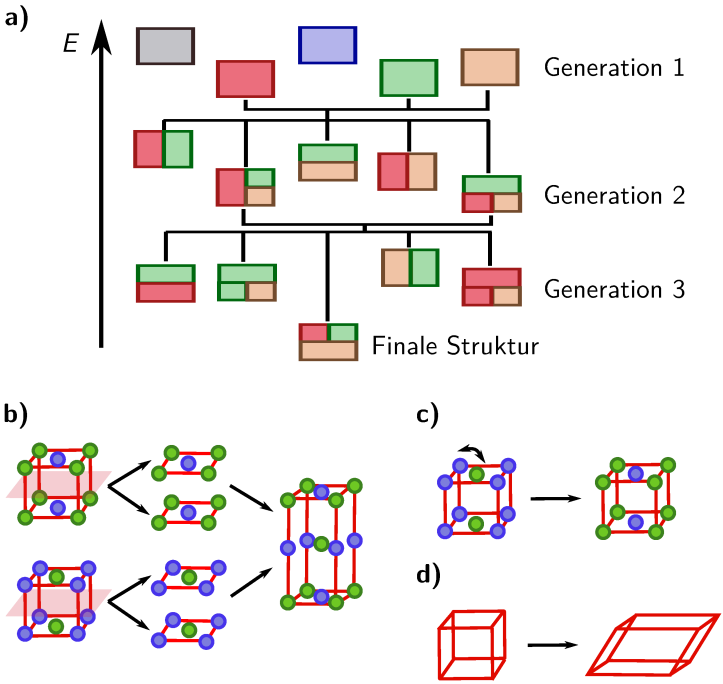


Abbildung 2.1: Skizze zum *USPEX*-Algorithmus. **(a)** Gang einer *USPEX*-Rechnung: Ausgehend von der Startpopulation werden die Strukturmotive der energetisch stabilsten Strukturen weitervererbt bis zur finalen Struktur. **(b)** Skizze zur Funktion des Vererbungsoperators. **(c)** Skizze zur Funktion der Permutation. **(d)** Skizze zur Funktion der Gittermutation.

thoden optimiert und ihre Gesamtenergie berechnet. Inspiriert von Darwins Evolutionstheorie werden die stabilsten Strukturen als Eltern einer neuen Generation von Kristallstrukturen ausgewählt, deren Strukturmotive vererbt oder durch Mutation an die Kinder weitergegeben werden. Dieses Prozedere wird so lange wiederholt, bis sich ein Satz an Kris-

tallstrukturen energetisch von den übrigen Strukturen separiert hat. Sie bilden die möglichen Kandidaten für das energetische Minimum.

Die Population der Ausgangsstrukturen wird generell durch einen intelligenten Zufallsgenerator erstellt, der eine Reihe harter Randbedingungen einhält. Dazu gehören die Zusammensetzung, sinnvolle Atomabstände und Gitterparameter. Eine zufällige Generierung ist für Elementarzellen mit $N < 20$ Atomen effizient.[22] Größere Zellen sollten aus Baueinheiten bekannter Strukturmotive aufgebaut werden. Beispiele hierfür sind Superzellen mit Defekten, molekulare Einheiten oder bekannte Koordinationspolyeder.

Die Strukturoptimierung der generierten Strukturen dient dazu, den chemisch sinnvollen Raum der Energiehyperfläche zu optimieren und auch dessen Rauschen zu reduzieren.[23] Üblicherweise erfolgt die Optimierung in Bezug auf die Gesamtenergie in mehreren Schritten mit steigender Rechengenauigkeit. Die energetisch stabilsten Strukturen werden die Eltern einer neuen Generation. Die Struktur mit der geringsten Energie wird als Referenz unverändert in die neue Generation übertragen. Die instabilsten Strukturen werden verworfen. Diese Auswahl reduziert weiterhin den untersuchten Raum auf den notwendigen Bereich.

Die neue Kristallstrukturgeneration wird durch Generations- und Variationsoperatoren aus der Elterngeneration erzeugt.[59] Der wichtigste Operator ist die Vererbung von Strukturmotiven. Er ist in Abbildung 2.1(b) skizziert. Hierbei werden die Elementarzellen von zwei oder mehr Strukturen der Elterngeneration zerschnitten und in neuer Kombination so zusammengesetzt, dass alle harten Randbedingungen erfüllt sind. Typischerweise werden zwischen 40 % bis 60 % der Strukturen auf diese Weise erzeugt. Zusätzlich entstehen neue Kristallstrukturen durch Mutation *einer* Struktur aus der Elterngeneration. Durch Permutation werden Atomsorten vertauscht (Abbildung 2.1(c)). Durch Gittermutation werden die Gitterparameter ähnlich wie bei mechanischer Deformati-

on gestreckt, gestaucht oder verzerrt (Abbildung 2.1(d)). Zusätzlich sind noch spezielle Mutationsoperatoren verfügbar:[59] Die Koordinationsmutation verschiebt Atompositionen in Abhängigkeit ihrer lokalen Koordinationssphäre. Die weiche Mutation verschiebt Atome entlang weicher Phononen-Moden, die aus einer genäherten dynamischen Matrix erhalten werden. Alle vorgestellten Operatoren werden eingesetzt, um lokale Minima zu umgehen und um die Population divers zu halten. Günstig ist hierfür auch einen Teil der neuen Generation durch Zufallstrukturen zu erstellen.

Der *USPEX*-Algorithmus findet das globale Minimum für Systeme mit $N < 100$ Atome mit Erfolgswahrscheinlichkeiten von nahe an 100 %.[59] Eine steigende Systemgröße und Komplexität der Energiehyperfläche erhöht jedoch die Schwierigkeit eine diverse Anfangspopulation zu erzeugen und lokale Minima zu umgehen. Eine trichterförmige Hyperfläche, die viele chemische Systeme aufweisen, ist für den *USPEX*-Algorithmus gut geeignet. Problematisch sind flache, strukturlose Hyperflächen und Hyperflächen mit vielen Trichtern.[22] In dieser Arbeit werden intermetallische Actinoidverbindungen mit maximal 16 Atomen pro Elementarzelle untersucht. Aufgrund der kleinen Systemgröße sollte der *USPEX*-Algorithmus hervorragend einsetzbar sein. Schwachstelle in der Strukturvorhersage sind vielmehr die Näherungen in der Berechnung der Gesamtenergie durch die DFT.

2.1.2 Strukturvorhersage mittels Strukturkarten

Der Strukturkartenansatz versucht die Kristallstruktur oder Materialeigenschaften einer Verbindung aus den atomaren, bzw. elementaren Eigenschaften seiner Konstituenten vorherzusagen.[60] Historisch erfolgte dies durch Auftragung ausgewählter Eigenschaften als Koordinaten von ein-, zwei- oder dreidimensionalen Diagrammen. Heutzutage sind durch

Computeralgorithmen auch höherdimensionale Strukturkarten[17] denkbar. Experimentell bekannte Verbindungen dienen dabei dazu, die Diagramme in Strukturfelder zu unterteilen. Die Eigenschaften von neuen Verbindungen können dann durch Zuordnung zu einem Strukturfeld vorhergesagt werden. Anfänglich wurde der Strukturkartenansatz für binäre Systeme entwickelt. Er ist aber auch schon für ternäre und quaternäre Systeme weiterentwickelt worden.[11] Der allgemeine Gang einer Strukturvorhersage mittels Strukturkarten beginnt mit der Wahl der Elemente, ihre Zusammensetzung und der atomaren Eigenschaften, die in der Karte verwendet werden sollen. Villars hat eine Liste von über 50 atomaren Eigenschaften systematisch auf ihre Zweckdienlichkeit zur Strukturvorhersage überprüft.[61] Alle diese Eigenschaften lassen nach ihren qualitativen Trends im Periodensystem einer von fünf Faktorgruppen zuordnen:

1. Größenfaktor (Dichte, Metallradius).
2. Ordnungszahlfaktor (Ordnungszahl, Atomgewicht).
3. Kohäsionsenergiefaktor (Schmelzpunkt, Kompressionsmodul).
4. Elektrochemischer Faktor (Elektronegativität, Ionisierungsenergie).
5. Valenzelektronenfaktor (Anzahl an Valenzelektronen).

Die Eigenschaften in den Klammern sind Beispiele für jeden Faktor.[61] Es sollten nur solche atomaren Eigenschaften für eine Strukturkarte verwendet werden, die für die meisten Elemente mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind.[61] Zusätzlich sind nach Villars atomare Eigenschaften zu bevorzugen, die unabhängig von der chemischen Umgebung sind. Demnach sind die quantenmechanischen Radien von Zunger besser als Größenfaktor geeignet als beispielsweise Ionenradien. Spektroskopische Elektronegativitätsskalen wie etwa die von Mulliken[62] sind der von Pauling[63] vorzuziehen, die auf Bindungsenergien beruht. Villars schlägt folgende fünf atomaren Eigenschaften als Vertreter der Faktor-

gruppen vor: der Pseudopotentialradius von Zunger[64] $R^{\mathrm{Z}}_{\mathrm{s+p}}$, die Ordnungszahl Z, den Schmelzpunkt T, die Elektronegativität von Martynov und Batsanov[65] $\chi^{\mathrm{M+B}}$ sowie die Anzahl der Valenzelektronen. Jedoch ist nicht jeder Faktor gleichermaßen gut geeignet zur Strukturvorhersage. Nach Villars liefern nur der Größenfaktor, der elektrochemische Faktor und der Valenzelektronenfaktor eine ausreichende Separation der Strukturtypen.[61]

Villars Arbeiten stellen eine Systematisierung der historischen Entwicklung von Strukturkarten dar, deren Prinzip die Wahl von physikalischen Parametern zur Strukturvorhersage war. Erste Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Mooser und Pearson unternommen.[66] Sie separierten die Kristallstrukturen von binären Valenzverbindungen der Zusammensetzung AB. Sie wählten dafür die Elektronegativitätsdifferenz ΔEN als Maß für die Polarität der Bindungen und ihre mittlere Hauptquantenzahl $\overline{n}$ als Maß für ihre Direktionalität. Demnach sollten kovalente, gerichtete Bindungen einen kleinen Wert von ΔEN und $\overline{n}$ besitzen. Ionische, ungerichtete Bindungen, einen hohen Wert von ΔEN und $\overline{n}$. Intermetallische Verbindungen, die nicht der Oktettregel gehorchen, konnten mit diesem Konzept jedoch nicht erfasst werden.

Zunger erweiterte die Strukturkartenvorhersage auf diese Verbindungsklasse, indem er als Koordinaten zwei Größenfaktoren R_σ und R_π einführte, die er aus quantenmechanischen Pseudopotentialradien der Elemente gewann.[64] Hiermit konnte er alle bekannten AB-Strukturtypen in zwei Strukturkarten, eine für Valenzverbindungen, eine für die übrigen Verbindungen, mit beachtlichen Erfolg separieren. In der Strukturkarte für die intermetallischen Phasen überlagerten sich jedoch die Strukturfelder einiger kristallchemisch verwandter Strukturen: der CrB- und der FeB-Typ, der NiAs-, MnP- und der FeSi-Typ, sowie der CsCl-, CuAu-, CuTi- und der AuCd-Typ.

Aufbauend auf Zungers Ergebnissen führte Villars eine dreidimensionale Strukturkarte für *alle AB*-Strukturtypen ein, deren Achsen aus der Differenz der EN von Martynov und Batsanov $\Delta\chi^{\mathrm{M+B}}$, der Differenz der Zunger-Radien $\Delta R^{\mathrm{Z}}_{\mathrm{s+p}}$ und der Valenzelektronenkonzentration[i] $\overline{N}$ bestanden.[61] Hierdurch konnte die Qualität der Vorhersage im Vergleich zu der Zunger-Karte noch verbessert werden. Überschneidungen der Strukturfelder entsprachen zu einem großen Anteil polymorphen Verbindungen. Ein großer Nachteil der Villars-Karte ist, dass sie den NiAs-Typ nicht in einem Strukturfeld lokalisieren kann. Dies wird auf eine Vernachlässigung des Orbitalcharakters der s-, p-, d- oder f-Valenzelektronen zurückgeführt, der in keinem der für die Achsen gewählten atomaren Eigenschaften repräsentiert wird. Ein Versuch zur Konstruktion einer vierdimensionalen Karte, der auch diesen Faktor enthält wurde nicht unternommen.

Pettifor entwickelte stattdessen ein alternatives Konzept für Strukturkarten, indem er als einen *phänomenologischen* Parameter die Mendeleev-Zahl $\mathscr{M}$ für jedes Element einführte.[67] Dazu werden die Elemente des Periodensystems gedanklich an einer Schnur aufgereiht. Der Pfad der Schnur wird so gewählt wird, dass eine größtmögliche Separation der Strukturtypen erreicht wird. Wird die Schnur auseinander gezogen, erhält man eine eindimensionale Repräsentation des Periodensystems. Die Mendeleev-Zahl ist gewissermaßen eine Kombination des Ordnungszahlfaktors mit dem Valenzelektronenfaktor. Die Auftragung von $\mathscr{M}_A$ gegen $\mathscr{M}_B$ ermöglicht eine effektive Separation der Strukturfelder mit einer Erfolgsrate von über 95 % für *AB*-Verbindungen.[12] Die Pettifor-Karte verbessert somit die Vorhersagen der Villars-Karte und kann nun auch den NiAs-Typ richtig separieren. Pettifor-Karten sind für eine Vielzahl von Zusammensetzung A_aB_b verfügbar.[67] Für die Strukturvorhersage dieser Arbeit ist auch diese Methode gewählt worden.

[i] Die Valenzelektronenkonzentration (VEK) ist die Summe aller Valenzelektronen geteilt durch die Anzahl der Atome in der Summenformel.

2.1.3 Miedema-Modell

Das Miedema-Modell gilt als das bislang erfolgreichste empirische Modell zur Vorhersage der Mischbarkeit und Verbindungsbildung binärer metallischer Legierungen und Verbindungen. Es liefert eine Abschätzung der Mischungsenthalpie ΔH_m und Bildungsenthalpie ΔH_f dieser Systeme.[68] Positive Werte von ΔH_m entsprechen nicht mischbaren Systemen, negative Werte ΔH_m mischbaren Systemen. Die Mischbarkeit zweier Metalle wird mit einer Wahrscheinlichkeit von über 94 % richtig vorhergesagt.[16] Die Größe von ΔH_f korreliert mit der Anzahl an intermetallischen Phasen im System.[11]

Nach der Grundannahme des Miedma-Modells ist eine Legierung durch feste atomare Baueinheiten aufgebaut. Die Größe und Eigenschaften dieser Baueinheiten werden aus den metallischen Elementen abgeleitet. Die Größe eines Atoms wird über das Volumen seiner Wigner-Seitz-Zelle (WS) in der elementaren Kristallstruktur bestimmt. Sie ist in Abbildung 2.2(a) durch Quadrate symbolisiert. Die Legierungsbildung nach dem Miedma-Modell erfolgt nun in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden die Atome der Metalle A und B raumfüllend so gepackt, dass die Form ihrer WS-Zelle zwar verändert, aber ihr ursprüngliches Volumen beibehalten wird. Dies ist in Abbildung 2.2(b) gezeigt. Die Elektronen in den WS-Zellen A und B haben jedoch noch ein unterschiedliches chemisches Potential ϕ^*. Dieses wird in einem zweiten Schritt durch Elektronentransfer von einer WS-Zelle in die andere angepasst. Der Elektronentransfer liefert einen stabilisierenden, d.h. negativen Beitrag zu ΔH proportional zu $(\Delta\phi^*)^2$. Zusätzlich muss auch die Elektronendichte ρ_WS an den Grenzen der WS-Zellen angeglichen werden, um eine Diskontinuität zu vermeiden. Die Elektronendichte der WS-Zellen werden über eine Variation ihres Volumens angepasst. Diese Volumenvariation aus der Gleichgewichtslage liefert einen destabilisierenden, d.h. positiven Beitrag

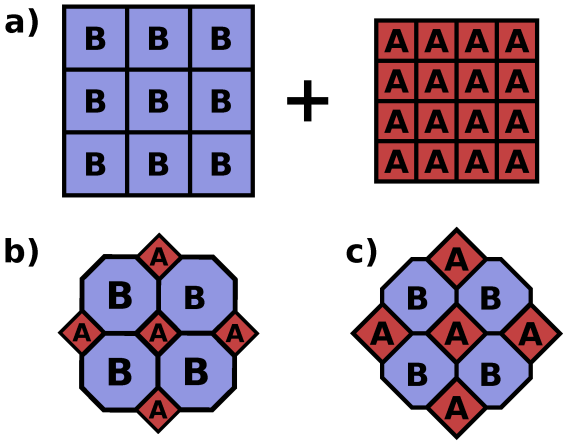


Abbildung 2.2: Der Gang der Verbindungsbildung nach dem Miedema-Modell. **(a)** Die Metalle A und B reagieren miteinander zu **(b)** einer Legierung AB, die in erster Näherung aus den atomaren Einheiten der Metalle A und B aufgebaut ist. **(c)** Anpassung des chemischen Potentials durch Elektronentransfer von B zu A führt zu einer Volumenvariation der Bausteine [Abbildung nach A. R. Miedema, *Philips tech. Rev.* **1973**, *33*, 149–160.]

zu ΔH proportional zu $(\Delta\rho_{\mathrm{WS}})^2$ und ist in Abbildung 2.2(c) gezeigt. Die Größe von ΔH lässt sich also aus zwei Beiträgen ermitteln:

$$\Delta H = f(c)\left[-Pe(\Delta\phi^*)^2 + Q(\Delta\rho_{\mathrm{WS}})^2 - R\right] \tag{2.1}$$

Dabei ist $f(c)$ eine Funktion für die Variation von ΔH in Abhängigkeit der Konzentration c eines Metalls, e ist die Elementarladung eines Elektrons und P, Q und R sind zunächst unbestimmte Konstanten. Die Differenz des chemischen Potentials $\Delta\phi^*$ wird über die Differenz der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ der Metalle abgeschätzt. Für die Größe ρ_{WS} zeigt sich ein empirischer Zusammenhang mit dem Kompressionsmodul K und dem

molaren Volumen V_m des Metalls zu $\rho_{\mathrm{WS}} \propto (KV_m)^{-1/2}$. Die Konstanten P, Q und R werden durch eine Anpassung an empirische Daten gewonnen. Die Form von $f(c)$ ist für eine ungeordnete feste Lösung bekannt und lautet $f(c) = c(1-c)$. Der Beitrag zu ΔH_{f} durch die Ausordnung zu einer intermetallischen Verbindung wird ebenfalls aus Referenzexperimenten abgeschätzt.

2.1.4 Koordinationsumgebung und effektive Koordinationszahlen

Die Koordinationszahl eines Atoms wird in der Regel aus der Anzahl der nächsten Nachbarn dieses Atoms bestimmt. Doch ist Zuordnung der Nachbarn zur Koordinationssphäre eines Atoms oftmals nicht eindeutig durchführbar. In dieser Arbeit wird die erste Koordinationssphäre und die Koordinationszahl eines Atoms nach der Lückenregel von Brunner und Schwarzenbach definiert.[69] Trägt man die Anzahl der Nachbarn eines Atoms mit steigendem Abstand in einem Histogramm auf, so weisen eine Vielzahl an Verbindungen eine einzige größte Lücke in dem Histogramm auf, in der keine Nachbarn vorhanden sind. Alle Atome, deren Abstand zum Zentralatom links dieser Lücke liegt, gehören zu der Koordinationssphäre des Zentralatoms.

Hoppe hat das Konzept der effektiven Koordinationszahl (ECoN) eingeführt.[70] Demnach trägt jedes Atom gewichtet um seinen Abstand zur ECoN eines Zentralatoms bei:

$$\mathrm{ECoN} = \sum_i w_i \tag{2.2}$$

In dieser Arbeit wird die ECoN-Analyse mit dem Programm *Critic2* durchgeführt.[71] Hier wird der Gewichtungsfaktor w_i leicht abgewandelt

von Hoppes Definition eingeführt als:

$$w_i = \exp\left[1 - \left(\frac{d_i}{d_{\mathrm{av}}}\right)^6\right] \tag{2.3}$$

Dabei ist d_i der Abstand zu Atom i und d_{av} der gewichtete mittlere Abstand, der iterativ über folgende Gleichung gewonnen wird:

$$d_{\mathrm{av}} = \frac{\sum_i d_i \exp\left[1 - \left(\frac{d_i}{d_{\mathrm{av}}}\right)^6\right]}{\sum_i \exp\left[1 - \left(\frac{d_i}{d_{\mathrm{av}}}\right)^6\right]} \tag{2.4}$$

In dieser Arbeit wird zusätzlich die gewichtete effektive Koordinationszahl (wECoN) eingeführt:

$$\mathrm{wECoN} = \frac{\sum_i w_i}{d_{\mathrm{av}}} \tag{2.5}$$

Die wECoN ist eine um den mittleren Abstand d_{av} gewichtete ECoN. Sie soll als Abschätzung für die Anzahl und Art der Bindungen dienen. Einen hohen Wert würde man für dicht gepackte Strukturen mit ungerichteter Bindung erwarten, weil sie eine große ECoN und einen kleinen mittleren Atomabstand besitzen. Einen kleinen Wert für die wECoN würde für Strukturen mit kleinerer Koordinationszahl und gerichteten Bindungen wie etwa in der Diamantstruktur resultieren.

2.1.5 Nachbardiagramme

Das Konzept des Nachbardiagramms wurde von Pearson eingeführt.[72] Es ist nützlich, um Verbindungen des gleichen Kristallstrukturtyps miteinander zu vergleichen und Informationen über strukturdirigierende geometrischen Faktoren oder strukturdominante Bindungen zu gewinnen.

Im Gegensatz zu Ionenverbindungen lassen sich in intermetallischen Verbindungen die Atome nicht als Kugeln mit starrem Atomradius beschreiben. Hierauf aufbauend definiert Pearson die Metallatome M und N einer binären Verbindung M_mN_n als komprimierbare Kugeln, die durch ihren Metallatomradius[ii] r_M und r_N charakterisiert sind. Es werden $M-M$-, $M-N$- oder $N-N$-Kontakte ausgebildet, wenn die interatomaren Abstände d_{MM}, d_{MN}, d_{NN} den Summen der Metallatomradien $2r_M$, $r_M + r_N$, bzw. $2r_N$ gleichen. Wird das Radienverhältnis r_M/r_N gegen den Spannungsparameter $(2r_M - d_{MM})/2r_N$ aufgetragen, lassen sich Geraden konstruieren, die spannungsfreie Kontakte repräsentieren. Normalerweise wird die M−M-Kontaktlinie als Referenz gewählt und gleich null gesetzt. In Abbildung 2.3 ist das leere Nachbardiagramm des CsCl-Typs mit den insgesamt drei spannungsfreien Geraden gezeigt. Eine repräsentiert die acht spannungsfreien M−N-Kontakte und die zwei anderen die jeweils sechs $M-M$- und sechs $N-N$-Kontakte. Die Interpretation des Nachbardiagramms wird durch die Punkte A und B in Abbildung 2.3 illustriert. Die Verbindung an Punkt A liegt auf der spannungsfreien Geraden der $M-N$-Kontakte. Diese Verbindung bildet also spannungsfreie Kontakte zwischen den M- und N-Atomen aus. Weitere Kontakte werden nicht gebildet. Die Verbindung an Punkt B liegt oberhalb der $M-N$- und knapp unterhalb der $M-M$-Kontaktlinie. Bei diesen Verbindungen werden die M−N Kontakte komprimiert, um zusätzlich $M-M$-Kontakte ausbilden zu können.

2.2 Modelle zur Beschreibung metallischer Festkörper

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Konzepte zur Beschreibung metallischer Festkörper erläutert, die für diese Arbeit relevant sind. Zunächst wird die mathematische Behandlung der Gitterperiodizität ei-

[ii] Für Metalle sind die Metallatomradien von Teatum, Gschneidner und Waber geeignet.[73] Sie können nach Pearson[72] auf die vorliegende Koordinationszahl angepasst werden.

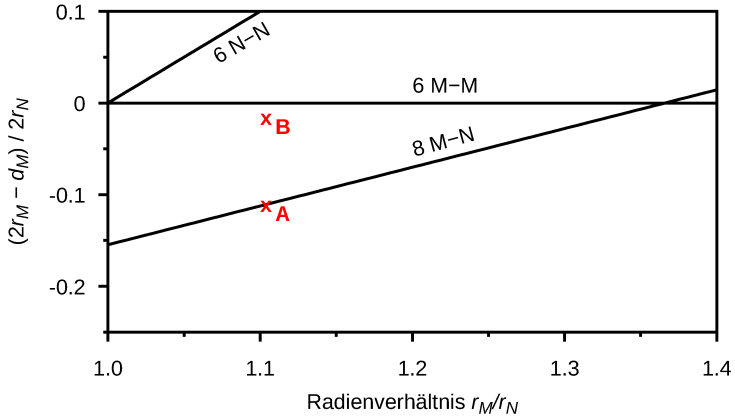


Abbildung 2.3: Das leere Nachbardiagramm des CsCl-Typs. Gezeigt sind die drei spannungsfreien Geraden der acht M−N-Kontakte und der jeweils sechs M−M- und N−N-Kontakte. Für die Diskussion von Punkt A und B siehe Text.

nes Kristalls und die Konsequenzen für die physikalischen Eigenschaften diskutiert. Es folgt eine Einführung in das Modell des freien Elektronengases. Damit verknüpft ist eine Einführung in die Konzepte zur Beschreibung der elektronischen Struktur über die Banddispersion und Zustandsdichte. Abschließend wird der Effekt der Elektronenkorrelation in Metallen am Beispiel des Hubbard-Modells diskutiert, das eine wichtige Grundlage zum Verständnis der physikalischen Eigenschaften der Actinoide darstellt. Ein zu empfehlendes Standardwerk für Festkörperphysik ist das Buch *Introduction to Solid State Physics* von C. Kittel.[2] Eine gute Einführung in die physikalischen Eigenschaften der metallischen Actinoide ist das Buchkapitel *5f-Electron Phenomena in the Metallic State* von A. J. Arko[44], sowie der Konferenzband *Actinides - Chemistry and Physical Properties.*[74] Diese drei Titel bilden die Grundlage für den folgenden Text.

2.2.1 Grundlegende Konzepte für kristalline Festkörper

In der Kristallographie und der Festkörperphysik wird ein Kristall als ein unendlich ausgedehntes Objekt mit Translationssymmetrie definiert.[2] Er wird vollständig durch ein Kristallgitter und eine Basis bestimmt. Das Gitter ist durch einen Satz an Basisvektoren definiert. Für einen generellen Translationsvektor $\boldsymbol{R}$ gilt:

$$\boldsymbol{R} = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3 \; (n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}) \tag{2.6}$$

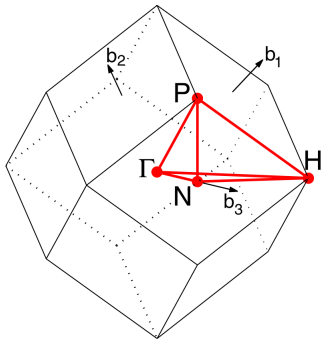
Die drei Gittervektoren $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ spannen die primitive Elementarzelle auf. Die relativen Positionen der Atome in der Elementarzelle in Bezug auf diese Gittervektoren bilden die Basis. Die Atome bilden ein periodisches Potential $V(\boldsymbol{r})$, dass in jeder Elementarzelle gleich ist:

$$V(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) \tag{2.7}$$

Diese Randbedingung wird als Born-von-Karman-Randbedingung bezeichnet. Sie gilt nicht nur für das Potential, sondern erzwingt auch eine Periodizität in allen anderen Eigenschaften des Kristalls wie etwa der Elektronendichte. Um diese Periodizität zu beschreiben, ist es zweckdienlich das Konzept des reziproken Raums einzuführen. Realraum und reziproker Raum sind über eine Fouriertransformation verknüpft. In einem einfachen Bild entspricht jeder Punkt im reziproken Raum einer Periodizität im Realraum. Der reziproke Raum wird auch über einen Satz an Gittervektoren $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ beschrieben, für die gilt:

$$\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{a}_i = 2\pi\delta_{ij} \tag{2.8}$$

Dabei ist δ_{ij} das Kronecker-Delta. Durch den Vorfaktor 2π kann ein reziproker Vektor als Wellenvektor $\boldsymbol{k} = 2\pi/\lambda$ interpretiert werden. Über die deBroglie-Beziehung lässt sich ihm ein Impuls $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ zuordnen.



BCC path: Γ-H-N-Γ-P-H|P-N

Abbildung 2.4: Die 1. Brillouin-Zone eines bcc-Gitters. [Übernommen mit der Erlaubnis von W. Setyawan *et al.*, *Comp. Mater. Sci.* **2010**, *49*, 299–312.]

Der reziproke Raum wird daher auch als Impulsraum bezeichnet. Eine mögliche Konstruktion der reziproken Gittervektoren ist:

$$\boldsymbol{b}_i = 2\pi \frac{\boldsymbol{a}_j \times \boldsymbol{a}_k}{\boldsymbol{a}_i \cdot (\boldsymbol{a}_j \times \boldsymbol{a}_k)} \tag{2.9}$$

Der reziproke Gittervektor $\boldsymbol{b}_i$ steht demnach senkrecht auf der Fläche, die durch die realen Vektoren $\boldsymbol{a}_j$ und $\boldsymbol{a}_k$ aufgespannt wird. Für einen generellen Translationsvektor $\boldsymbol{G}$ im reziproken Raum gilt dann:

$$\boldsymbol{G} = m_1\boldsymbol{b}_1 + m_2\boldsymbol{b}_2 + m_3\boldsymbol{b}_3 \; (m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}) \tag{2.10}$$

Ähnlich wie im Realraum besitzt auch eine Funktion f im reziproken Raum eine Periodizität von $f(\boldsymbol{k}) = f(\boldsymbol{G} + \boldsymbol{k}))$. Deshalb ist es auch hier sinnvoll eine Elementarzelle, die Brillouin-Zone, einzuführen. Sie entspricht der Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters. In Abbildung 2.4 ist die 1. Brillouin-Zone eines bcc-Gitters gezeigt. Die Abbildung enthält zusätzlich die Lage und Beschriftung der hochsymmetrischen Punkte dieses

Gitters und einen möglichen Pfad, der die Punkte miteinander verbindet. Durch die 1. Brillouin-Zone ist der reziproke Raum vollständig beschrieben. Jeder k-Punkt innerhalb der Brillouin-Zone bildet einen möglichen Wellenvektor. Alle k-Punkte außerhalb dieser Zone können durch geeignete Lineartransformation in die Brillouin-Zone überführt werden und tragen keine zusätzliche Information.

Wellenfunktionen, die der periodischen Randbedingung genügen, sind die Bloch-Funktionen:

$$\Psi_{\boldsymbol{k},l}(\boldsymbol{r}) = u_{\boldsymbol{k},l}(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} \tag{2.11}$$

Sie bestehen aus einer ebenen Wellen, die durch eine gitterperiodische Funktion $u_{\boldsymbol{k},l}(\boldsymbol{r}) = u_{\boldsymbol{k},l}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R})$ moduliert wird. Die Wellenfunktion selbst muss nicht die Gitterperiodizität aufweisen, wohl aber ihr Betragsquadrat und die daraus resultierende Elektronendichte.

Bloch-Funktionen sind die Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators mit periodischen Potential. Die Wellenzahl $\boldsymbol{k}$ und der Bandindex l sind die Quantenzahlen zur Beschreibung der Eigenwerte. Die Größe $\hbar\boldsymbol{k}$ ist eine Erhaltungsgröße und wird als der Kristallimpuls eines Elektrons bezeichnet. Er kann zur Berechnung von Stoßprozessen und den Transporteigenschaften der Elektronen verwendet werden. Die Quantenzahlen n, l und m, die aus der Molekülphysik bekannt sind, sind keine guten Quantenzahlen mehr im Festkörper. Dies lässt sich über die Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$ anschaulich machen: Im idealen Kristall erstrecken sich die Bloch-Funktionen der Elektronen über den gesamten (unendlich großen) Raum. Somit ist ihr Ort Δx vollständig unbestimmt, ihr Impuls aber genau definiert. Somit werden im Kristall die Elektronen nicht im Realraum über n, l und m quantisiert, sondern im Impulsraum über ihre Wellenzahl $\boldsymbol{k}$.

2.2.2 Das freie Elektronengas

Das Sommerfeld-Modell beschreibt Metalle über ein freies Elektronengas, das der Fermi-Dirac-Verteilung gehorcht.[1] Trotz seiner Einfachheit ist dieses Modell sehr erfolgreich in der qualitativen und teilweise auch quantitativen Beschreibung metallischer Eigenschaften einfacher Metalle. Es ist deshalb die Basis für viele kompliziertere Modelle. Hier soll es eingeführt werden, um generelle Konzepte der Elektronenstruktur von Metallen zu erläutern.

Das Modell des freien Elektronengases ist in gewisser Hinsicht eine Analogie zum Elektron im Kasten. Es beinhaltet N nicht miteinander wechselwirkende Elektronen in einem Kasten des Volumens V mit periodischen Randbedingungen. Das System ist vollständig durch die Elektronendichte $\rho = N/V$ charakterisiert. Innerhalb des Kastens wird formal ein periodisches Potential $V(\boldsymbol{r}) = 0$ eingeführt, das als gleichförmige positive Hintergrundladung fungiert, um die Ladung der Elektronen zu kompensieren. Die Eigenwertgleichung dieses Modells lautet:

$$(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}))\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.12}$$

Mit $V(\boldsymbol{r}) = 0$ sind die Lösungen dieser Gleichung ebene Wellen der Form:

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = Ae^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} \tag{2.13}$$

In Bezug auf Gleichung 2.11 ist dies eine Bloch-Funktion mit $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = 0$. Für die Eigenwerte ergibt sich:

$$E_{\boldsymbol{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}^2 \tag{2.14}$$

Die Auftragung des Kristallimpuls des Elektrons gegen seine Energie wird als Elektronendispersion oder Bandstruktur bezeichnet. Für das

freie Elektronengas ist die Bandstruktur eine einfache Parabel. Im Prinzip entspricht die Anzahl der möglichen k-Punkte in der Bandstruktur der Anzahl an Elementarzellen im Kristall. Eine kontinuierliche Dispersionskurve resultiert aus dem Modell des unendlich großen Kristalls. Die elektronische Zustandsdichte $N(\epsilon)$ gibt an, wie viele Zustände einen Energieeigenwert ϵ in einem Intervall $d\epsilon$ besitzen. Sie berechnet sich zu:

$$N(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2}(\frac{2m}{\hbar^2})^{3/2}\epsilon^{1/2} \tag{2.15}$$

Die Integration der Zustandsdichte $\int_0^{\epsilon_\mathrm{F}} gN(\epsilon)d\epsilon$ über alle besetzten Zustände liefert die Gesamtanzahl der Elektronen N im System. Da jeder Zustand mit zwei Elektronen besetzt werden kann, gilt $g = 2$. Die Grenzenergie, bis zu der die Elektronenzustände besetzt werden, heißt Fermi-Energie ϵ_F:

$$\epsilon_\mathrm{F} = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{3\pi^2 N}{V})^{2/3} \tag{2.16}$$

Die mit Elektronen besetzten k-Punkte bilden im reziproken Raum eine Kugel mit dem Radius k_0, der sich aus Gleichung 2.14 und 2.16 berechnet zu:

$$k_0 = (\frac{3\pi^2 N}{V})^{1/3} \tag{2.17}$$

Die Kugeloberfläche ist die sog. Fermi-Fläche. Sie verknüpft alle Elektronenzustände im reziproken Raum, die die Fermi-Energie besitzen. Sie bildet also die Grenzfläche zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen. Den Zustände am und um die Fermi-Energie kommt eine besondere Bedeutung zu. Nur Zustände um etwa $\epsilon_\mathrm{F} \pm 2.2k_\mathrm{B}T$[44] sind thermisch erreichbar und tragen nennenswert zur Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften wie der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmekapazität oder der paramagnetischen Suszeptibilität der Leitungselektronen bei. Diese Eigenschaften werden direkt von der Form der Fermi-Fläche beeinflusst.

Nach der Sommerfeld-Näherung lässt sich die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften über eine Reihenentwicklung des chemischen Potentials μ nach $k_\mathrm{B}T/\epsilon_\mathrm{F}$ entwickeln. Aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials μ, reicht es vielfach aus, die Reihenentwicklung nach dem ersten Term abzubrechen. So erhält man beispielsweise für den Beitrag der Leitungselektronen γ zur Wärmekapazität:

$$\gamma = \frac{N k_\mathrm{B} \pi^2}{2} \left(\frac{k_\mathrm{B} T}{\epsilon_\mathrm{F}} \right) = \frac{\pi^2}{3} k_\mathrm{B}^2 N(\epsilon_\mathrm{F}) \tag{2.18}$$

Die elektronische Wärmekapazität ist demnach direkt proportional zur Zustandsdichte am Fermi-Niveau $N(\epsilon_\mathrm{F})$. Ihre Messung bietet so die Möglichkeit theoretische Berechnungen der Zustandsdichte von Metallen mit experimentellen Daten zu vergleichen.[iii]

Die Fermi-Flächen einfacher Metalle wie etwa die der Alkalimetalle oder der Metalle der Kupfer-Gruppe ähneln in ihrer Form der Fermi-Fläche des freien Elektronengases. Ihre Leitungselektronen wechselwirken noch wenig mit dem Kristallgitter und untereinander. Ihre Eigenschaften lassen sich daher gut mit dem Modell des freien Elektronengases beschreiben. In Abbildung 2.5(a) wird ein Ausschnitt der Elektronendispersion und der Zustandsdichte von Natrium aus Rechnungen mittels DFT mit dem Modell des freien Elektronengases im sogenannten leeren Gittermodell verglichen. Hierbei werden die Teile der parabelförmigen Bandstruktur des Elektronengases, die außerhalb der ersten Brillouin-Zone des bcc-Gitter liegen, durch einen geeigneten reziproken Gittervektor $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k'}$ in die erste Zone zurück transformiert. Die Übereinstimmung beider Modelle ist bis zur Fermi-Energie hervorragend. Erste Abweichungen treten an der Stelle auf, wo das erste Band die Zonen-

[iii] Der lineare elektronische Term der Wärmekapazität ist aus Tieftemperatur-Messungen zugänglich. Durch eine Auftragung von T^2 gegen C_p/T lässt er sich vom kubischen Beitrag der Gitterschwingungen separieren.

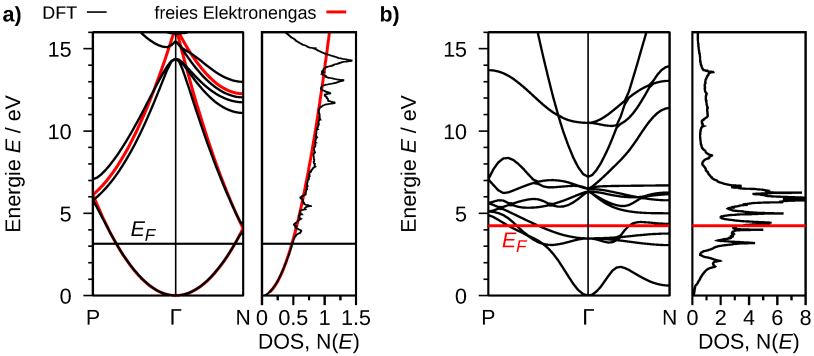


Abbildung 2.5: Vergleich der Theorie des freien Elektronengases mit DFT-Rechnungen. **(a)** Ausschnitt der Bandstruktur entlang des P – Γ – N Pfades und DOS von elementaren Natrium. DFT-Rechnungen (LDA-PAW) in schwarz, freies Elektronengasmodell im leeren bcc-Gitter in rot. **(b)** P – Γ – N Pfad und DOS von bcc-Uran (PBE-PAW). Skalar-relativistische Rechnungen ohne Spinpolarisation.

grenze berührt. Im Falle der DFT-Rechnung, die das Kristallpotential berücksichtigt, bilden sich Bandlücken an der Zonengrenze. Zusätzlich spalten die höheren Energiebänder im Vergleich zum Elektronengasmodell auf. In Abbildung 2.5(b) ist ein Ausschnitt der Bandstruktur von bcc-Uran aus DFT-Rechnungen und seine Zustandsdichte gezeigt. Die Eigenschaften komplexer Metalle wie Uran lassen sich nicht mehr auf der alleinigen Grundlage des freien Elektronengases verstehen. Dazu sind die Wechselwirkungen mit dem Kristallgitter und die Elektronenkorrelation zu stark.

Die Elektronenkorrelation beeinflusst vor allem die Elektronen am Fermi-Niveau. Landau konnte in seiner Theorie der Fermi-Flüssigkeit zeigen, dass diese Elektronenkorrelation von schwach korrelierten Metallen durch effektive Ein-Elektronenoperatoren beschreibbar bleiben.[76] Durch die Ersetzung der Elektronenmasse m durch eine effektive Masse m^*, die größer oder kleiner als m sein kann, lässt sich das Modell des

Elektronengases auch auch komplexere Metalle übertragen. Nach Gleichung 2.14 lässt sich die effektive Masse eines Elektrons direkt aus der Steigung seines Bandes am Fermi-Niveau bestimmen:

$$m^* = \frac{\hbar}{d^2 E_{\boldsymbol{k}} / d\boldsymbol{k}^2} \tag{2.19}$$

Je größer die effektive Masse, desto flacher wird das entsprechende Band. Der Effekt der Elektronenkorrelation besteht demnach darin, flache Bänder am Fermi-Niveau zu erzeugen.[44] Das Ausmaß der Korrelation in einem Metall lässt sich aus der Größe der elektronischen Wärmekapazität abschätzen. Nach Gleichung 2.18 und 2.16 ist γ direkt proportional zur effektiven Elektronenmasse m^*. Ein typischer Wert für γ eines Freien-Elektronen-Metalls wie Kupfer liegt in der Größenordnung von 1 $\mathrm{mJ\,mol^{-1}K^{-2}}$. In stark korrelierten intermetallischen Actinoidverbindungen sind Werte von über 1000 $\mathrm{mJ\,mol^{-1}K^{-2}}$ gemessen worden.[44] Die Elektronen in diesen Verbindungen werden deshalb auch als „schwere Fermionen“ bezeichnet. Der Erfolg der Theorie des freien Elektronengases und der Fermi-Flüssigkeit zur Beschreibung von Metallen wird auch in der *Local Density Approximation* (LDA) der DFT fortgeführt. Sie verwendet ein effektives Ein-Elektronenpotential, dessen Austausch-Korrelationsfunktional aus dem Modell eines homogenen Elektronengases[iv] entwickelt wird. Auf die DFT wird im Abschnitt 2.4 eingegangen.

2.2.3 Das Hubbard-Modell und der Metall-Isolator-Übergang

Das Hubbard-Modell ist ein bedeutsames Konzept für das Wechselspiel zwischen kinetischer Energie bzw. der Bandbreite und der Coulomb-Abstoßung der Elektronen in einem Festkörper.[77] Angewandt auf die Physik der f-Elektronen der Actinoide, lässt sich mit diesem Modell an-

[iv] Im Gegensatz zum freien Elektronengas wird hier die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung berücksichtigt.

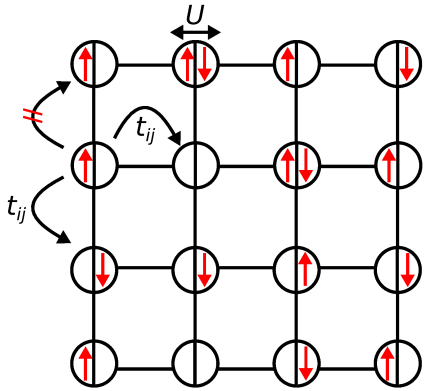


Abbildung 2.6: Skizze zum zweidimensionalen Hubbard-Modell für ein halbbesetztes Band. Elektronen hüpfen mit der Wahrscheinlichkeit t_{ij} auf andere Gitterplätze. Jeder Gitterplatz kann maximal mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden. Elektronen auf doppelt besetzten Plätzen erfahren eine Coulomb-Abstoßung U.

schaulich der Übergang von ihrem bandartigen Verhalten bei den leichten Actinoiden zu lokalisierten f-Elektronen bei den schweren Actinoiden nachvollziehen.[74] Deshalb soll es im folgenden kurz vorgestellt werden.

Im Hubbard-Modell wird der Kristall durch ein Gitter von einer, zwei, drei oder unendlich vielen Dimensionen repräsentiert. In Abbildung 2.6 ist das Modell für den zweidimensionalen Fall mit einem halbbesetzten Band skizziert. Jeder Gitterplatz repräsentiert ein Atom. Jeder Gitterplatz wird mit einem Elektron besetzt. Die Elektronenspins sind statistisch und im Mittel gleich verteilt. Nach dem Pauli-Prinzip können sich maximal zwei Elektronen zur gleichen Zeit auf einem Gitterplatz befinden. In Analogie zum *tight-binding*-Modell können die Elektronen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit von Gitterplatz i zu Gitterplatz j hüpfen. Die Wahrscheinlichkeit wird durch das *hopping*-Integral

t_{ij} beschrieben. Die Größe t_{ij} repräsentiert die kinetische Energie der Elektronen. Sie ist direkt proportional zum Orbitalüberlapp S und auch zur Bandbreite W. Im Hubbard-Modell wird nun zusätzlich eine lokale Coulomb-Abstoßung U eingeführt, die nur auf Elektronen wirkt, die sich auf demselben Gitterplatz befinden.

Der kritische Parameter des Modells ist das Verhältnis der Coulomb-Abstoßung zur Bandbreite U/W. Für $U > W$ verhindert die zu große Coulomb-Abstoßung, dass die Elektronen von Gitterplatz zu Gitterplatz hüpfen können. Die Elektronen bleiben an den Gitterplätzen lokalisiert. Die Bandbeschreibung bricht zusammen. Da jeder Gitterplatz nur halbbesetzt ist, resultiert ein paramagnetisches Verhalten nach dem Curie-Weiss-Gesetzt. Werden zusätzlich Austauschwechselwirkungen berücksichtigt, lässt sich ferro- oder antiferromagnetisches Verhalten der lokalisierten Spinmomente simulieren. Für $U < W$ sind die Elektronen delokalisiert und bandartig. Die kinetische Energie der Elektronen ist groß genug, um ihre gegenseitige Coulomb-Abstoßung zu überwinden. Das System ist metallisch leitfähig und nicht magnetisch. Bandmagnetismus ließe sich jedoch nach dem Stoner-Modell wie nach Abschnitt 2.3.2 einführen.

Im Falle der Actinoide tritt der Übergang vom bandartigen zum lokalisierten Verhalten der f-Elektronen bei Plutonium auf, wie die Literaturwerte von U und W in Tabelle 2.1 illustrieren.[74] Zwischen Thorium und Neptunium liegt das Verhältnis U/W noch deutlich unter eins. Hier sind die f-Elektronen bandartig und delokalisiert. Bei Plutonium beginnt der Übergang zur Lokalisation der f-Elektronen. Jedoch ist trotzdem noch ein f-Band mit einer Dispersion von 2 eV vorhanden. Die Bandbeschreibung bricht erst bei Americium mit einer angenäherten Dispersion von etwa 0.1 eV vollständig ein.

Obwohl das Hubbard-Modell auf wenigen, einfachen Annahmen beruht und daher auch oft als „Spielzeugmodell“ bezeichnet wird, beschreibt es

Tabelle 2.1: Hubbard-Parameter für die frühen Actinoide und Am.[74] Die angegebenen Werte für U/W sind nur qualitativ.

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
U / eV	1.5	1.6	2.3	2.6	3.5±1	5±1
W / eV	5	4	4	3	2	0.1
U/W	< 1	< 1	< 1	< 1	≥ 1	> 1

ein komplexes Vielteilchen-Problem. Analytisch konnte es bisher nur für die Grenzfälle einer und unendlich vieler Dimensionen gelöst werden. Eine numerische Näherung des zwei- oder dreidimensionalen Hubbard-Modells liefert die sog. *Dynamic Mean Field Theory* (DMFT).[78,79] In Kombination mit DFT-Rechnungen erlaubt sie die quantenmechanische Beschreibung stark korrelierter metallischer Systeme und ist dadurch auch erfolgreich in der Beschreibung der Actinoide.[41,80] In der DMFT werden die Vielteilchen-Wechselwirkungen nur für Elektronen ausgewählter Orbitale über ein sog. *Anderson-Impurity*-Modell beschrieben, mit dem dann das übrige System als Elektronenreservoir interagiert. Schematisch ist die DMFT-Zustandsdichte des Hubbard-Modells eines halb besetztes Bandes für unterschiedliche Verhältnisse U/W in Abbildung 2.7 skizziert.[78] Für $U = 0$ in Abbildung 2.7(a) entspricht das Hubbard-Modell einem Tight-Binding-Modell, bei dem die Elektronen nur über ihre kinetische Energie beschrieben werden. Dieser Grenzfall lässt sich durch die Bandtheorie und DFT gut beschreiben. Die Zustandsdichte ähnelt einer halben Ellipse, deren Breite der Banddispersion W entspricht und deren Maximum am Fermi-Niveau liegt. Im Fall schwacher Korrelation $U/W < 1$ in Abbildung 2.7(b) lassen sich die Elektronen nach dem Modell der Fermi-Flüssigkeit beschreiben. Die Quasipartikel-Anregungen am Fermi-Niveau schmälern die Breite der Zustandsdichte bei E_{F}.

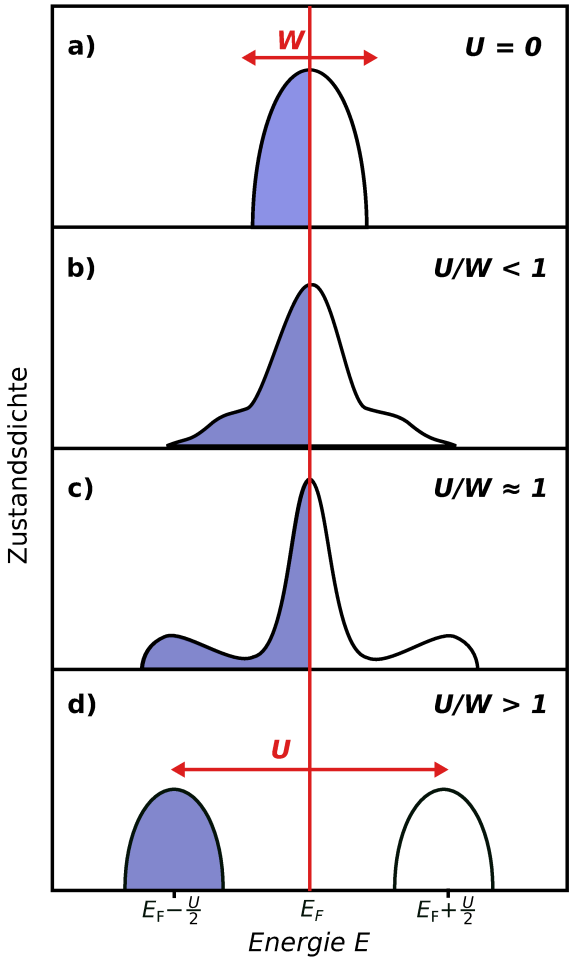


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der DMFT-Zustandsdichte des Hubbard-Modell eines halb besetzten Bandes für unterschiedliche Verhältnisse U/W. **(a)** Freie Elektronen mit $U = 0$, **(b)** schwach korreliertes Metall mit $U/W < 1$, **(c)** stark korreliertes Metall mit $U/W \approx 1$, **(d)** Mott-Metall-Isolator-Umwandlung bei $U/W > 1$. Zeichnung nach G. Kotliar *et al.*, *Phys. Today* **2004**, *57*, 53–59.

Schwache Korrelationseffekte lassen sich generell auch mit DFT-Rechnungen erfassen. Für stark korrelierte Metalle mit $U/W \approx 1$ weist das Spektrum in Abbildung 2.7(c) eine charakteristische Struktur mit drei Maxima auf: eine scharfes Quasipartikel-Struktur im Zentrum und zwei Hubbard-Bänder links und rechts vom ihm, die von Anregungen lokalisierter Elektronen stammen. Dieser Fall lässt sich durch DFT nicht mehr vollständig erfassen. Für $U/W > 1$ in Abbildung 2.7(d) ist der Metall-Isolator-Übergang eingetreten. Die Quasipartikel-Struktur an E_F ist verschwunden und es bleiben nur die zwei Hubbard-Bänder übrig, deren Maxima an der Stelle der ersten Ionisierungsenergie, bzw. Elektronenaffinität liegen und um den Wert U voneinander getrennt sind. Auch hier versagt oftmals die DFT durch die Vorhersage metallischer Zustände. Doch lässt sich dieser Grenzfall durch die DFT+U-Methode beschreiben, welche als statische Variante der DMFT bezeichnet werden kann.[v]

Die Bandbreite W lässt sich experimentell beeinflussen. Da W abhängig von den Abständen der Atome ist, lässt sich dieser Parameter durch Druck oder Temperatur variieren, um Metall-Isolator-Übergänge herbeizuführen. Ein Beispiel für einen druckinduzierten Übergang von lokalisierten zu bandartigen 5f-Elektronen ist bei Americium zu finden.[81] Bei Normaldruck sind dessen f-Elektronen lokalisiert und es kristallisiert wie viele Lanthanoide in einer dhcp-Kugelpackung. Unter Druck vollziehen sich drei Phasenübergänge über eine fcc-Struktur wie bei δ-Pu, eine orthorhombische Struktur ($oF8$, $Fddd$) wie bei γ-Pu zu einer Struktur in naher Verwandtschaft zu α-U ($oP4$, $Pnma$), die durch eine direkte Bindungsbeteiligung der f-Elektronen gebildet wird.

[v] Siehe hierzu Abschnitt 2.4.3

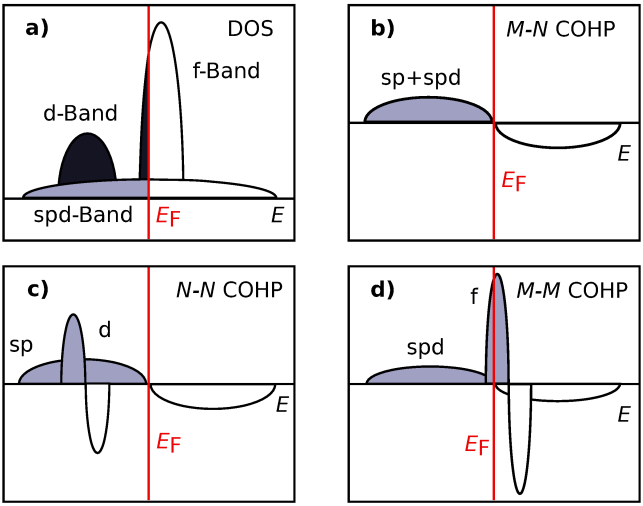


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Elektronenstruktur und der Bindungsverhältnisse für MN-Verbindungen mit M: frühes Actinoid, N: elektronenreiches Übergangsmetall: **(a)** Zustandsdichte, **(b)** COHP der M–N-Kontakte, **(c)** COHP der N–N-Kontakte, **(d)** COHP der M–M-Kontakte.

2.2.4 Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse von Multiband-Metallen

Alle in dieser Arbeit untersuchten MN-Verbindungen sind eine Kombination aus einem elektronenreichen Übergangsmetall (N = Co, Rh, Ir) mit einem weniger elektronegativen und elektronenarmen d-, bzw. f-Metall M. Die Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse sind typisch für Multiband-Metalle[44] und weisen ähnliche Charakteristika auf, die anhand der Skizzen in Abbildung 2.8 diskutiert werden sollen. Die Skizzen beziehen sich auf M-Atome aus der Reihe der frühen Actinoide Th bis Pu. Doch lassen sich sich leicht auf den Fall von Ti, Zr und Nd modifizieren, wie gezeigt werden wird. Abbildung 2.8(a) enthält eine

Skizze der Zustandsdichte. Sie besteht aus einem spd-Band, das aus den sp-Orbitalen der N-Atome und den spd-Orbitalen der M-Atome gebildet wird. Wegen der großen radialen Ausdehnung der beteiligten Orbitale und dem daraus folgendem großen Überlapp weist dieses Band eine große Dispersion auf. Das d-Band der N-Atome und noch mehr das f-Band der M-Atome sind deutlich schmaler aufgrund der geringeren Ausdehnung dieser Orbitale. Das d-Band ist vollständig gefüllt und liegt unter dem Fermi-Niveau. Das f-Band liegt am Fermi-Niveau ist ist weniger als halb gefüllt. Die DOS modifiziert sich für die M-Atome Ti, Zr so, dass das f-Band am Fermi-Niveau zum d-Band wird. Für Nd verschwindet das dieses f-Band, da hier die f-Elektronen lokalisiert sind.

Die Valenzelektronenen verteilen sich vereinfacht wie folgt auf die Bänder: Die Atome N tragen zwei s-Elektronen für das spd-Valenzband und sieben d-Elektronen für das d-Band bei. Ti und Zr füllen das d-Band mit drei Elektronen auf und geben noch ein Elektron zum spd-Valenzband ab, so dass eine Elektronenkonfiguration von $\mathrm{d}^{10}\,\mathrm{spd}^{3}$ mit einer Valenzelektronenkonzentration (VEK) von 13 gebildet wird. Das 4f-Metall Nd besitzt im metallischen Zustand eine Valenz von drei. Das bedeutet, dass sich drei Elektronen im spd-Leitungsband befinden. Die drei restlichen Elektronen in den lokalisierten f-Orbitalen führen zu einem magnetischen Moment entsprechend eines Nd^{3+}-Ions. Alle Lanthanoide bis auf Ce, Eu und Yb zeigen dieses Verhalten.[40] In den NdN-Verbindungen dieser Arbeiten füllen die drei Elektronen des spd-Bands von Nd das d-Band der N-Atome auf, so dass eine Elektronenkonfiguration von $\mathrm{f}^{3}\,\mathrm{d}^{10}\,\mathrm{spd}^{2}$ resultiert. Die lokalisierten f-Elektronen tragen nicht zur VEK bei, so dass die VEK zu 12 gezählt wird. Im Fall der leichten Actinoide Th, Pa, U, Np und Pu fällt eine Zuordnung schwerer, da die f-Elektronen nicht wie in den Lanthanoiden lokalisiert sind und somit keine magnetische Momente wie M^{3+}-Ionen ausbilden. Spektroskopische Daten zeigen jedoch, dass die f-Orbitalbesetzung der metallischen Actinoide durch eine effektive Va-

lenz von drei angenähert werden kann.[82] Diese Daten decken sich mit elektronischen Untersuchungen dieser Arbeit, so dass die Elektronenkonfiguration der MN-Verbindungen ähnlich wie die der Nd-Verbindungen als $\mathrm{f}^n\,\mathrm{d}^{10}\,\mathrm{spd}^2$, mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$ angenähert wird. Klassische Strukturkartenansätze berücksichtigen die f-Elektronen nicht in der VEK[11], so dass in diesem Fall für die Actinoid-Verbindungen auch eine VEK von 12 resultiert.

Die untersuchten MN-Verbindungen sind typische unpolare, metallische Verbindungen mit einer geringen Elektronegativitätsdifferenz kleiner als 1 und dominanten ungerichteten Bindungswechselwirkungen, die aus der Delokalisierung der Leitungselektronen und Bänderbildung resultieren. Kovalente und ionische Bindungsanteile wurden in dieser Arbeit nicht quantifiziert. Qualitativ lassen sich bindende und antibindende kovalente Wechselwirkungen über COHP-Analysen[vi] abschätzen, die in Abbildung 2.8(b)–(d) skizziert sind. Wechselwirkungen über M–N-Kontakte in Abbildung 2.8(b) erfolgen primär über das spd-Band, welches sich in einen bindenden Anteil größtenteils unter E_F und einen antibindenden Anteil größtenteils oberhalb E_F aufteilt. Ob das Fermi-Niveau in einem bindenden oder antibindenden Bereich liegt, hängt vom gewählten Kristallstrukturtyp ab. Bindende Wechselwirkungen der N–N-Kontakte in Abbildung 2.8(c) erfolgen über die sp-Orbitale der N-Atome. Das voll besetzte d-Band ist in der Summe nichtbindend. Seine bindenden und antibindenden Anteile heben sich auf. Da das f-Band der M-Atome weniger als halb besetzt ist, liegt es allgemein in einem bindenden Bereich der COHP wie in Abbildung 2.8(d) gezeigt. Weitere bindende Wechselwirkungen der M–M-Kontakte erfolgt ähnlich wie bei den anderen Kontakten über die breiten spd-Bänder.

Abbildung 2.9 skizziert die Energiebeiträge einzelner Orbitale zur gesamten Kohäsionsenergie der frühen Actinoide am Beispiel von δ-Pu.[44]

[vi] Theoretische Grundlage zur COHP-Analyse sind in Kapitel 2.4.6 aufgeführt.

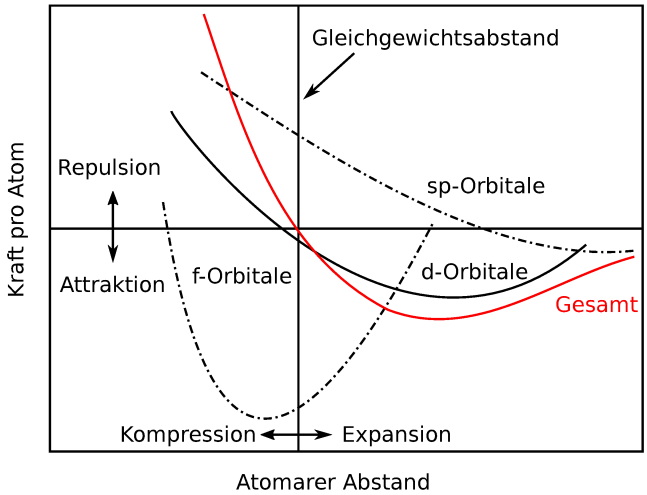


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Energiebeiträge der f-, d- und sp-Orbitale zur gesamten Kohäsionsenergie (rot) früher Actinoide am Beispiel von δ-Pu. [Abbildung nach A. J. Arko *et al.* in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, (Hrsg.: L. R. Morss *et al.*), Springer-Verlag, Dordrecht, **2008**, S. 2307–2379.]

Die allgemeinen Aussagen gelten jedoch für alle Multiband-Metalle. Demnach sind die Energiebeiträge der sp-Orbitale am Gleichgewichtsabstand repulsiv. Ohne diese Beiträge würde aus der reinen Bindung über f-Orbitale ein kleinerer Gleichgewichtsabstand resultieren. Für diese Arbeit ist diese Aussage in Hinblick auf druckabhängige Untersuchungen von Interesse: Unter Druck sollte eine stärkere Population der f-Orbitale energetisch günstig sein!

Beim Gang von Th zu Pu steigt die Besetzung des f-Bandes und damit auch die Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Eine hohe Anzahl entarteter Zustände an E_{F} ist unabhängig vom Orbitalcharakter energetisch ungünstig. Mechanismen diese Entartung aufzuheben sind Peierls-artige

strukturelle Verzerrungen, magnetische Polarisation nach dem Stoner-Modell oder auch Supraleitung, die in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht worden ist. Eine Besonderheit des schmalen 5f-Bandes der Actinoide ist, dass die 5f-Elektronen an der Grenze zur Lokalisation stehen. Ein partieller Metall-Isolator-Übergang der 5f-Elektronen ist daher eine weitere Möglichkeit für Actinoid-Verbindungen eine hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau zu umgehen.

2.3 Modelle zum Magnetismus von Metallen

Die magnetischen Eigenschaften einer Verbindung sind eng mit ihrer Elektronenstruktur verknüpft. So wie es lokalisierte oder bandartige Elektronen gibt, so gibt es auch lokalisierten oder bandartigen Magnetismus. Von lokalisierten Magnetismus wird gesprochen, wenn das magnetische Moment der Verbindung dem Moment der Valenzelektronen freier Atome angenähert und über die Hund'schen Regeln erklärt werden kann. Träger des bandartigen Magnetismus sind die delokalisierten Valenzelektronen von Metallen, deren magnetisches Moment nicht mehr den Hund'schen Regeln gehorcht. Der Übergang zwischen beiden Extremen ist fließend. Bei den Actinoiden werden die magnetischen Eigenschaften primär durch die 5f-Elektronen und das Ausmaß ihrer Lokalisation bestimmt. In den zwei folgenden Abschnitten werden beide magnetischen Grenzfälle in Bezug auf Paramagnetismus und die Beschreibung von magnetischer Ordnung vorgestellt. Grundlagen für dieses Kapitel sind das Buch *Magnetism in the Solid State* von Mohn[83] und der Konferenzband *Magnetic Properties of Actinide Solids* von Fournier.[84]

2.3.1 Lokalisierter Magnetismus

Die generelle Theorie für die paramagnetischen Eigenschaften freier Atome und Ionen wurde von Van Vleck entwickelt.[85] Auf die Van-Vleck-Theorie soll hier jedoch nicht näher eingegangen werden. Denn in guter Näherung ist die Multiplettaufspaltung durch die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen oftmals so groß, dass nur der elektronische Grundzustand im untersuchten Temperaturbereich besetzt ist. In diesem Fall folgt die magnetische Suszeptibilität χ dem Curie-Gesetz:

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{2.20}$$

Dabei ist C die Curie-Konstante:

$$C = \frac{N_\mathrm{A}}{3k_\mathrm{B}} \cdot \mu_\mathrm{eff}^2 \tag{2.21}$$

Das effektive Moment μ_eff wird nach den Hund'schen Regeln und LS-Kopplung[vii] aus der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J und dem entsprechenden Landé-Faktor g_J bestimmt:

$$\mu_\mathrm{eff} = \mu_\mathrm{B} \cdot g_J \cdot \sqrt{J(J+1)} \tag{2.22}$$

Wenn thermisch angeregte Multiplettzustände leicht besetzt sind, lässt sich dies oftmals durch ein modifiziertes Curie-Gesetz beschreiben:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T} \tag{2.23}$$

Der temperaturunabhängige Term der paramagnetischen Suszeptibilität χ_0 resultiert dabei aus den angeregten Zuständen.

[vii] Die Verwendung der LS-Kopplung ist bei den 3d-Metallen und Lanthanoiden gerechtfertigt. Für die Actinoide beginnt dieses Kopplungschema jedoch zusammenzubrechen. Sie werden besser durch das sog. *Intermediate Coupling* beschrieben.[84]

Im Festkörper wird der elektronische Grundzustand der freien Atome durch das Kristallfeld aufgespalten. Im Fall von 3d-Übergangsmetallverbindungen ist diese Kristallfeldaufspaltung so groß, dass auch hier oftmals nur der Grundzustand besetzt ist und weiterhin das Curie-Gesetz gilt. Das starke Kristallfeld unterdrückt den Bahnanteil des magnetischen Momentes, so dass für 3d-Metallverbindungen für μ_{eff} die sog. *Spin-Only*-Näherung gilt, die über den Gesamtspin S ausgedrückt wird:

$$\mu_{\text{eff}} = 2\mu_{\text{B}} \cdot \sqrt{S(S+1)} \tag{2.24}$$

Aufgrund der geringen radialen Ausdehnung der 4f-Orbitale erfahren die 4f-Elektronen der Lanthanoide praktisch keine Kristallfeldaufspaltung. Für μ_{eff} gilt hier weiterhin näherungsweise Gleichung 2.22. Bei den Actinoiden liegen Kristallfeld- und Spin-Bahn-Aufspaltung in der gleichen Größenordnung. Deshalb ist hier das Curie-Gesetz nur noch ansatzweise gültig. Die Daten müssen oftmals über die Van-Vleck-Theorie beschrieben werden.

Beeinflussen sich die Elektronenspins verschiedener Atome im Festkörper, so lässt sich die paramagnetische Suszeptibilität über das Curie-Weiss-Gesetz beschreiben:

$$\chi = \frac{C}{(T-\theta)} \tag{2.25}$$

Ist die Weiss-Konstante θ negativ, so liegen antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Spins vor. Ist θ positiv, so dominieren ferromagnetische Wechselwirkungen.

Experimentelle Daten lassen sich oftmals über ein modifiziertes Curie-Weiss-Gesetz anpassen:

$$\chi = \chi_0^* + \frac{C^*}{(T-\theta)} \tag{2.26}$$

Dies führt jedoch zu einer Renormalisierung der ursprünglichen Größen χ_0 und C, die dadurch nicht mehr in ihrem ursprünglichen physikalischen Sinn interpretiert werden können.[84]

Ferro- und antiferromagnetische Ordnung von lokalisierten magnetischen Momenten lässt sich über ein Heisenberg-Modell beschreiben. Der Hamilton-Operator lautet hierfür:

$$\hat{H} = \sum_{i<j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \tag{2.27}$$

Im Heisenberg-Modell werden die atomaren Spins S von Atom i und j über eine effektive Kopplungskonstante J_{ij} gekoppelt. Ein Wert von $J < 0$ führt zu einer ferromagnetischen Kopplung, ein Wert von $J > 0$ zu einer antiferromagnetischen Kopplung. Das Heisenberg-Modell ist ein Vielteilchenproblem und nur für einfache Fälle analytisch zu lösen.

Die Kopplungskonstanten J_{ij} lassen sich näherungsweise aus den Energieunterschieden von DFT-Rechnungen gewinnen, die für verschiedene ferromagnetische und antiferromagnetische Spinanordnungen berechnet worden sind.[86,87] Hierfür wird der Spinerwartungswert S durch eine atomare Magnetisierung $M_\nu/2$ angenähert.[86] Aus diesen Kopplungskonstanten lässt sich über ein sog. *Mean-Field*-Modell die Curie-Temperatur T_C abschätzen:[83]

$$T_\mathrm{C} = \frac{2S(S+1)}{3k_\mathrm{B}} \cdot \frac{1}{N} \sum J_{ij} \tag{2.28}$$

Dabei ist N die Anzahl der Kopplungskonstanten. Auf diese Weise gewonnene Werte für T_C sind oftmals in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen, jedoch systematisch überschätzt.

2.3.2 Bandmagnetismus

Für die delokalisierten Valenzelektronen eines Metalls sind die Spin- und Drehimpulsquantenzahlen S, L und J keine guten Quantenzahlen mehr. Ihr effektives magnetisches Moment lässt sich nicht mehr als Vielfaches dieser Größen beschreiben. Stattdessen können die magnetischen Eigenschaften eines Metalls aus seiner elektronischen Zustandsdichte abgeleitet werden, die nach ihren Spinkomponenten aufgelöst ist.

Viele Metalle weisen einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus auf. Nach Pauli lässt er sich über die Sommerfeld-Näherung des freien Elektronengases herleiten, wie in Abbildung 2.10(a) illustriert. Dieser sog. Pauli-Paramagnetismus wird durch ein externes magnetisches Feld H erzeugt. Ohne dieses Feld, Abbildung 2.10(a,i), sind die Zustände beider Spinkomponenten $n^{\uparrow}$ und $n^{\downarrow}$ gleich besetzt. Das Feld H verschiebt die Zustandsdichte der Spins parallel und antiparallel zum Feld um $2\mu_{\mathrm{B}}H$, da die antiparallelen Spins nun eine höhere Energie besitzen, wie in Abbildung 2.10(a,ii) gezeigt. Da die Elektronen beider Spins das gleiche chemische Potential besitzen müssen, werden nach Abbildung 2.10(a,iii) die Zustände $n^{\uparrow}$ parallel zum Feld stärker populiert. Es resultiert ein Gesamtmoment M:

$$M = \mu_{\mathrm{B}} \cdot (n^{\uparrow} - n^{\downarrow}) \approx \mu_{\mathrm{B}}^2 N(E_{\mathrm{F}}) H \tag{2.29}$$

Mit der Vakuum-Permeabilität μ_0 ergibt sich für die Pauli-Suszeptibilität χ_0:

$$\chi_0 = \mu_0 \frac{dM}{dH} = \mu_0 \cdot \mu_{\mathrm{B}}^2 \cdot N(E_{\mathrm{F}}) \tag{2.30}$$

Die Pauli-Suszeptibilität ist demnach direkt proportional zur Zustandsdichte am Fermi-Niveau $N(E_{\mathrm{F}})$. Ihre Messung ermöglicht, ähnlich wie die Messung der elektronischen Wärmekapazität, Rückschlüsse über die Elektronenstruktur von Metallen.

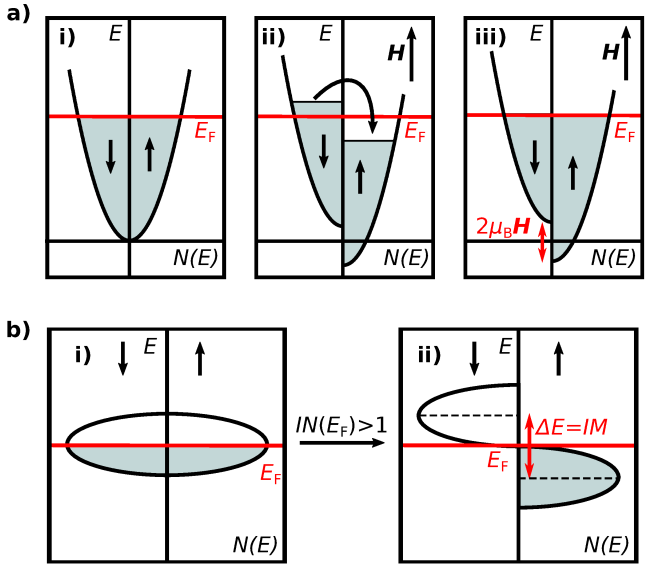


Abbildung 2.10: **(a)** Pauli-Paramagnetismus: **(i)** Ohne äußeres Magnetfeld sind beide Spinkomponenten gleich besetzt. **(ii)** Ein Magnetfeld H verschiebt die Zustandsdichten um $2\mu_\mathrm{B}H$. **(iii)** Da das chemische Potential beider Spinkomponenten gleich bleiben muss, wird die Komponente parallel zum Feld stärker populiert. **(b)** Stoner-Ferromagnetismus: Ist das Stoner-Kriterium $IN(E_\mathrm{F}) > 1$ erfüllt, wird **(i)** das nicht-magnetische System instabil und es findet **(ii)** eine spontane Polarisation statt, die die beiden Spinkomponenten um $\Delta E = IM$ verschiebt.

Werden Austausch-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen berücksichtigt, so vergrößert sich die Pauli-Suszeptibilität um den sog. Stoner-Verstärkungsfaktor S:

$$\chi = S \cdot \chi_0, \quad S = \frac{1}{1 - IN(E_F)} \tag{2.31}$$

Dabei ist I das sog. Stoner-Austauschintegral. Die Größe I ist ähnlich wie das Molekularfeld ein effektiver Wechselwirkungsparameter zur Erfassung der Austausch-Wechselwirkungen und lässt sich aus spinpolarisierten DFT-Rechnungen gewinnen. Sie ist eine atomspezifische Größe und wenig von der chemischen Umgebung abhängig.

Für $IN(E_F) = 1$ divergiert die magnetische Suszeptibilität nach Gleichung 2.31, was gleichbedeutend mit einem Phasenübergang in einen ferromagnetischen Grundzustand ist. Aus dieser Beobachtung lässt sich das sog. Stoner-Kriterium für Bandferromagnetismus ableiten:

$$IN^0(E_F) > 1 \tag{2.32}$$

Für einen ferromagnetischen Grundzustand benötigt ein Metall also ein großes Stoner-Intergral I als Maß für die Stärke der Wechselwirkung und eine hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau als Maß für die Anzahl an möglichen Wechselwirkungen. Die Größe $N^0(E_F)$ ist dabei die Zustandsdichte des nicht polarisierten Systems. Ist Gleichung 2.32 erfüllt, bleibt auch ohne externes Feld eine spontane Magnetisierung M erhalten. In der Reihe der 3d-Metalle trifft dies nur für Eisen, Cobalt und Nickel bei Zimmertemperatur zu. Das Stoner-Modell ist in Abbildung 2.10(b) skizziert. Die Spinpolarisation führt dazu, dass die Zustandsdichten der zwei Spinkomponenten um eine Energie von $\Delta E = MI$ gegeneinander verschoben werden.

2.4 Rechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie

In diesem Abschnitt werden Aspekte der DFT behandelt, die für diese Arbeit von Bedeutung sind. Neben den Grundlagen der DFT sind dies die DFT+U-Methode, sowie die Beschreibung von Magnetismus und relativistischen Effekten. Basis für den Text sind vor allem das Buch *A Chemist's Guide to Density Funktional Theory* von Koch und Holthausen[18] und das Buch *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method* von Singh und Nordström.[88] Das erste Buch liefert mit einem Fokus auf molekulare Fragestellen vor allem für Chemiker:innen einen guten Einstieg in die Thematik. Das zweite Buch behandelt die festkörperphysikalische Sichtweise mit einem Fokus auf Basissätze und die technische Implementierung der DFT für Festkörperrechnungen.

2.4.1 Grundlagen der DFT

Die DFT stellt einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Elektronendichte $\rho(\boldsymbol{r})$ und der Gesamtenergie E eines quantenmechanischen Systems auf. Die Gesamtelektronenzahl N ergibt sich aus der Integration von $\rho(\boldsymbol{r})$ über den gesamten Raum:

$$N = \int \rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \tag{2.33}$$

Die Verwendung der Elektronendichte statt der Wellenfunktion Ψ zur Beschreibung des Systems bietet zwei Vorteile. Sie ist im Gegensatz zur Wellenfunktion observabel und hängt nur von den drei Raumkoordinaten ab. Die Wellenfunktion eines N-Elektronensystems besitzt hingegen $3N$-Koordinaten. Hohenberg und Kohn zeigten in zwei Theoremen die Verwendbarkeit der Elektronendichte zur Beschreibung quantenmechanischer Systeme. Sie bewiesen, dass die Elektronendichte des Grundzustandes alle Eigenschaften eines Systems definiert (1. Theorem) und dass die

exakte Grundzustandselektronendichte $\rho_0(\boldsymbol{r})$ die niedrigste Energie E_0 liefert (2. Theorem). Es ist somit prinzipiell möglich die Gesamtenergie eines Systems aus einem Funktional von ρ zu bestimmen:

$$\begin{aligned} E_0[\rho_0(\boldsymbol{r})] &= \underbrace{E_{Ne}[\rho_0(\boldsymbol{r})]}_{\text{systemabhängig}} + \underbrace{T[\rho_0(\boldsymbol{r})] + E_{ee}[\rho_0(\boldsymbol{r})]}_{\text{universell gültig}} \\ &= E_{Ne}[\rho_0(\boldsymbol{r})] + F_{\mathrm{HK}}[\rho_0(\boldsymbol{r})] \end{aligned} \tag{2.34}$$

Dieser Energieausdruck teilt sich auf in einem systemabhängigen Teil E_{Ne}, der die Elektron-Kern-Wechselwirkung beschreibt und in einen universell gültigen Teil, der zum Hohenberg-Kohn-Funktional F_{HK} zusammengefasst wird. Er besteht aus dem Funktional der kinetischen Energie T und dem Funktional der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung E_{ee}. Die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung besteht aus einem klassischen und exakt berechenbaren Coulomb-Beitrag, dem Hartree-Term, E_{H}, der sich von den nichtklassischen Beiträgen E_{nk} separieren lässt:

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{HK}}[\rho_0(\boldsymbol{r})] &= \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho_0(\boldsymbol{r}_1)\rho_0(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 + E_{\mathrm{nk}}[\rho_0(\boldsymbol{r})] + T[\rho_0(\boldsymbol{r})] \\ &= E_{\mathrm{H}}[\rho_0(\boldsymbol{r})] + E_{\mathrm{nk}}[\rho_0(\boldsymbol{r})] + T[\rho_0(\boldsymbol{r})] \end{aligned} \tag{2.35}$$

Die Grundzustandsdichte lässt sich prinzipiell über ein Variationsprinzip aus dem Energiefunktional 2.34 bestimmen. Jedoch sind allgemein gültige Ausdrücke für E_{nk} und T unbekannt. Die zwei Beiträge zu E_{nk}, die Austausch- und Korrelationsenergie lassen sich gut modellieren, die Größe T jedocht nicht. Deshalb bleibt bis zu diesem Punkt die DFT eine rigorose theoretische Methode, die praktisch jedoch nicht anwendbar ist.

Einen Durchbruch markierte der Ansatz nach Kohn-Sham (KS) mit der Annahme ein fiktives System nicht-wechselwirkender Elektronen zu betrachten, dass jedoch dieselbe Elektronendichte des realen System aus wechselwirkenden Elektronen besitzt. Dieses wird über die Einführung

von KS-Spinorbitalen ϑ_i beschrieben. Hierdurch lässt sich der KS-Operator $\hat{H}_{\mathrm{KS}}$ in Analogie zum Ansatz nach Hartree-Fock (HF) als Summe von Einelektronen-Operatoren mit einem effektiven Potential V_{S} darstellen:

$$\hat{H}_{\mathrm{KS}} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\nabla^2 + \sum_{i}^{N} V_{\mathrm{S}}(\boldsymbol{r}_i) \tag{2.36}$$

Die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung mit diesem Operator ist eine Slater-Determinante zusammengesetzt aus den KS-Orbitalen. Das effektive Potential V_{S} wird dabei so gewählt, dass die Elektronendichte $\rho_{\mathrm{S}}(\boldsymbol{r})$ des fiktiven Systems der des realen, wechselwirkenden Systems gleicht:

$$\rho_{\mathrm{S}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i}^{N} |\vartheta_i|^2 = \rho_0(\boldsymbol{r}) \tag{2.37}$$

Der KS-Ansatz ermöglicht einen Großteil der gesamten kinetischen Energie T über den Anteil nicht-wechselwirkender Elektronen T_{S} zu bestimmen:

$$T_{\mathrm{S}} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N} \langle \vartheta_i | \nabla^2 | \vartheta_i \rangle \tag{2.38}$$

Der nicht zu erfassende Teil der kinetischen Energie $(T - T_{\mathrm{S}})$ wird zusammen mit nicht-klassischen Beiträgen der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung $(E_{ee} - E_{\mathrm{H}})$ im Austausch-Korrelationsfunktional zusammengefasst:

$$E_{\mathrm{xc}}[\rho_0(\boldsymbol{r})] = (T[\rho_0(\boldsymbol{r})] - T_{\mathrm{S}}) + E_{ee}[\rho_0(\boldsymbol{r})] - E_{\mathrm{H}}[\rho_0(\boldsymbol{r})] \tag{2.39}$$

Die KS-Orbitale ϑ_i werden aus der selbst-konsistenten Lösung der KS-Gleichungen gewonnen. Sie haben die Form von effektiven Ein-Elektronen-

Schrödingergleichungen:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}} d\boldsymbol{r}_2 + V_{\mathrm{Ne}}(\boldsymbol{r}) + V_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r})\right] \vartheta_i = \epsilon_i \vartheta_i \tag{2.40}$$

Dabei ist der erste Term der Operator der kinetischen Energie $\hat{\boldsymbol{T}}$, der zweite Term das Hartree-Potential V_{H}, V_{Ne} das Elektron-Kern-Potential und V_{xc} das Austausch-Korrelationspotential, das aus der Ableitung von E_{xc} nach ρ gebildet wird:

$$V_{\mathrm{xc}} = \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[\rho(\boldsymbol{r})]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})} \tag{2.41}$$

Die physikalische Aussagekraft der KS-Orbitale und ihrer Eigenwerte ϵ_i ist umstritten. Technisch werden sie nur zur Konstruktion der Elektronendichte verwendet. Ihre Eigenwerte haben anders als bei der HF-Theorie keine strikte physikalische Bedeutung und können nicht in Analogie über das Koopmans-Theorem mit Ionisierungsenergien verknüpft werden. Dennoch werden die Zustandsdichten aus DFT-Rechnungen zur Interpretation von spektralen Eigenschaften herangezogen und stimmen oftmals gut mit Daten der Photoelektronenspektroskopie überein.

Zwei wichtige Konsequenzen aus den Hohenberg-Kohn-Theoremen sollen noch herausgestellt werden: Erstens ist der Zusammenhang zwischen Energie und Elektronendichte nur für den Grundzustand gegeben. Die DFT nach der Definition von Hohenberg und Kohn ist deshalb eine Grundzustandstheorie und nicht ohne weiteres auf angeregte Zustände zu übertragen. Dennoch sind bis hier hin alle getätigten Schritte exakt. Die genaue Ausdruck für E_{xc} ist unbekannt. Alle Näherungen werden erst zur Formulierung von E_{xc} eingeführt.

2.4.2 DFT-Funktionale

Es gibt keinen systematischen Weg zur Entwicklung effektiver Austausch-Korrelationsfunktionale. Jedoch lassen sich sowohl Austausch- als auch Korrelationsenergie gut modellieren und von exakt berechenbaren Grenzfällen übernehmen. Üblicherweise werden die Funktionale für die Austauschenergie E_x und die Korrelationsenergie E_c getrennt voneinander entwickelt:

$$E_\mathrm{xc} = E_\mathrm{x} + E_\mathrm{c} \tag{2.42}$$

Tabelle 2.2 enthält eine Übersicht verschiedener Funktionalklassen und gängige Vertreter, die nach steigender Komplexität geordnet ist. Die ältesten Austausch-Korrelationsfunktionale gehören zur Klasse der LDA-Funktionale. Sie hängen nur von der lokalen Elektronendichte ρ im System ab. Funktionale aus der Familie der *Generalized Gradient Approximation* (GGA) sind zusätzlich Funktionale des lokalen Dichtegradienten $\nabla\rho$. Die nächst höhere Klasse bilden die Meta-GGA-Funktionale, die im-

Tabelle 2.2: Übersicht und Beispiele für die Funktional-Klassen der DFT. Für weitere Erläuterungen siehe Text.

Funktional-Klasse	Charakteristik	Beispiele
LDA	$E_\mathrm{xc}[\rho]$	VWN[89], PW[90]
GGA	$E_\mathrm{xc}[\rho, \nabla\rho]$	BP86[91,92], BLYP[91,93] PBE[38], PBEsol[94]
Meta-GGA	$E_\mathrm{xc}[\rho, \nabla\rho, \tau]$	TPSS[95], SCAN[96]
Hybrid-GGA	$E_\mathrm{X}^\mathrm{GGA} + E_\mathrm{X}^\mathrm{HF}$, besetzte Orbitale	B3LYP[91,97], PBE0[98]
Nicht-lokale Funktionale	besetzte und unbesetzte Orbitale	RPA[99], B2PLYP[100]

plizit die besetzten Orbitale durch die zusätzliche Verwendung der kinetischen Energiedichte τ berücksichtigen. Hybrid-GGA-Funktionale verwenden explizit besetzte Orbitale, indem sie den GGA-Austauschterm mit dem exakten HF-Austausch mischen:

$$E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{HYB}} = \alpha E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{GGA}} + (1-\alpha) E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{HF}} \tag{2.43}$$

Die komplexesten Funktionale bilden die sog. vollständig nicht-lokalen Funktionale, die sowohl besetzte als auch unbesetzte Orbitale explizit berücksichtigen. Zu ihnen zählen etwa die *Random Phase Approximation* (RPA) oder das Doppelhybrid-Funktional B2PLYP.[99,100] Für die in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen wurden ausschließlich LDA- und GGA-Funktionale verwendet. Sie sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

Die Local Density Approximation: LDA

Das LDA-Austausch-Korrelationsfunktional $E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}$ wird aus der Austausch-Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases ϵ_{xc} entwickelt:

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}} = \int \rho(\boldsymbol{r}) \epsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(\boldsymbol{r})] d\boldsymbol{r} \tag{2.44}$$

Die Ausdrücke für das Austausch- und das Korrelationsfunktional des homogenen Elektronengases ist für jede Dichte bekannt. Der Austauschterm ϵ_{x} gleicht bis auf den Vorfaktor der Slater-Näherung des HF-Austausches:

$$\epsilon_{\mathrm{x}} = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\boldsymbol{r})}{\pi}} \tag{2.45}$$

Der Korrelationsterm ϵ_{c} wird aus einer Parametrisierung numerischer Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen des homogenen Elektronengases bei verschiedenen Dichten gewonnen. Die unterschiedlichen LDA-Funktionale

unterscheiden sich nur durch die gewählte Parametrisierung und ergeben nahezu die selben Ergebnisse. In dieser Arbeit wird die PW-Parametrisierung von Perdew und Wang verwendet.[90]

Die Genauigkeit von LDA-Funktionalen ist gut untersucht. Ihr Verhalten lässt sich unter dem Schlagwort „Überbindung“ verstehen.[36] LDA unterschätzt generell um etwa 2 % Atomabstände, Gitterparameter und das Elementarzellvolumen von Festkörpern. Kompressionsmodule und die Federkonstante von Gitterschwingungen werden überschätzt. Kohäsionsenergien von Festkörpern werden bis zu mehreren eV überschätzt, da die Energie von freien Atomen ungenau berechnet wird.[18] Durch Fehlerkompensation sind die Berechnungen von Bildungsenthalpien von Festkörpern weniger fehlerhaft. Jedoch wird die relative Stabilität von kristallinen Phasen nicht zuverlässig vorhergesagt. So ist die fcc-Struktur von Eisen aus LDA-Rechnungen stabiler als die beobachtete bcc-Struktur.[101] Die Zustandsdichte und Bandstruktur aus LDA-Rechnungen können oftmals gewinnbringend interpretiert werden. Die Aussagekraft von LDA-Rechnungen kann gesteigert werden, indem die experimentell bestimmte Struktur für die Rechnungen verwendet wird.[20]

Die Generalized Gradient Approximation: GGA

Eine logische Weiterentwicklung der LDA wäre nach dem Schema einer Taylor-Reihenentwicklung auch den Gradienten $\nabla\rho(\boldsymbol{r})$ im Funktional zu berücksichtigen. Diese *Gradient Expansion Approximation* (GEA) ist jedoch nicht erfolgreich, weil sie die physikalischen Randbedingungen der exakten Austausch-Korrelationslochfunktion nicht erfasst. Diese Randbedingungen werden in der *Generalized Gradient Approximation* (GGA) durch Aufweichen der exakten Reihenentwicklung erzwungen. Eine all-

gemeine Form für ein GGA-Funktional ist:[38]

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}} = \int \rho(\boldsymbol{r})\epsilon_{\mathrm{x}}[\rho(\boldsymbol{r})]F_{\mathrm{xc}}[\rho(\boldsymbol{r}), \nabla\rho(\boldsymbol{r})]d\boldsymbol{r} \tag{2.46}$$

Demnach wird der LDA-Austauschterm $\epsilon_{\mathrm{x}}[\rho(\boldsymbol{r})]$ um einen Austausch-Korrelationsskalierungsfaktor $F_{\mathrm{xc}}[\rho(\boldsymbol{r}), \nabla\rho(\boldsymbol{r})]$ verstärkt. Im Gegensatz zur LDA, gibt es keine rationale Ableitung der Form von F_{xc}, so dass eine Vielzahl von unterschiedlichen GGA-Funktionalen mit unterschiedlichen Eigenschaften existiert. Das in dieser Arbeit verwendete PBE-Funktional[38] von Perdew, Burke und Ernzerhof gehört zu der Klasse der physikalisch motivierten Funktionale ohne empirische Parameter. Es ist eine Vereinfachung des PW91-Funktionals[101], das die Randbedingungen des exakten Austausch-Korrelationsloch so genau wie möglich einzuhalten versucht. Da es den Grenzfall des homogenen Elektronengases exakt beschreiben kann, ist das PBE-Funktional besonders geeignet für die Berechnung von Metallen. Ein zusätzlicher Vorteil des PBE-Funktionals ist seine breite Anwendung. Aufgrund vieler Benchmark-Rechnungen lässt sich die Vorhersagekraft dieses Funktionals gut abschätzen.[36]

Allgemein verbessern GGA-Funktionale die Vorhersagen von Grundzustandseigenschaften im Vergleich zur LDA.[36,101] Die Fehler werden jedoch teilweise überkorrigiert. So werden Gitterparameter aus GGA-Rechnungen systematisch über-, Kompressionsmodule hingegen unterschätzt.[20] GGA-Funktionale liefern bessere Kohäsions- und Bindungsenergien.[102] Die Vorhersage der relativen Stabilität von kristallinen Phasen ist zuverlässiger. So sagen GGA-Funktionale den beobachteten bcc-Grundzustandes von Eisen richtig vorher.[101] Magnetismus wird von GGA-Funktionalen mehr als von LDA-Funktionalen bevorzugt und magnetische Energien überschätzt.[21] Bandstrukturen und Zustandsdichten sind, bei der Verwendung der beobachteten Struktur, sehr nahe an den LDA-Ergebnissen.[88]

2.4.3 Selbstwechselwirkung und der DFT+*U*-Ansatz

Der Hartree-Term E_{H} mit dem klassischen Beitrag zur Coulomb-Abstoßung der Elektronen enthält die unphysikalische Wechselwirkung eines Elektrons mit seiner eigenen Ladungsdichte:

$$E_{\mathrm{H}}[\rho(\boldsymbol{r})] = \frac{1}{2}\int\int\frac{\rho(\boldsymbol{r}_1)\rho(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}}d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \tag{2.47}$$

Diese sog. Selbstwechselwirkung ist besonders kurios bei Systemen, die nur ein Elektron und daher keine Elektronenwechselwirkungen besitzen. Hier sollte das Austausch-Korrelationsfunktional in Analogie zum Austausch-Term der HF-Theorie den Beitrag von E_{H} aufheben:[18]

$$E_{\mathrm{H}}[\rho(\boldsymbol{r})] = -E_{\mathrm{xc}}[\rho(\boldsymbol{r})] \tag{2.48}$$

Bislang gibt es jedoch kein DFT-Funktional, dass diese Bedingung exakt einhält. Gängige LDA und GGA-Funktionale besitzen Selbstwechselwirkungsfehler zwischen 10 meV bis 100 meV für Ein-Elektronensysteme.[18] Der HF-Austauschterm ist hingegen exakt, so dass die HF-Theorie selbstwechselwirkungsfrei ist.

In vielen Festkörpersystemen äußert sich die Selbstwechselwirkung primär in einer Unterschätzung der Bandlücke.[39] Systeme mit stark lokalisierten Elektronen werden häufig auch qualitativ mit DFT falsch beschrieben. Die Selbstwechselwirkung ist immer positiv und hebt die Energie von lokalisierten Zuständen an. Dadurch wird das Maß an Delokalisierung von Elektronen überschätzt, was vor allem bei Verbindungen der Elemente des d- und f-Blocks zu inkorrekten Vorhersagen führen kann.[39] Hierzu zählen falsche magnetische oder metallische Grundzustände. Berühmte Beispiele für Letzteres sind Mott-Isolatoren[103] wie FeO, CoO und NiO, welche LDA- und GGA-Rechnungen als Metalle beschreiben.

Es gibt eine Reihe von Methoden[39], die Effekte der Selbstwechselwirkungen in Festkörperrechnungen teilweise zu korrigieren, wie etwa durch die Integration des exakten HF-Austausches in Hybrid-Funktionalen. In dieser Arbeit wird die DFT+U-Methodik verwendet, in der ein parametrisierter HF-Austausch nur für ausgewählte korrelierte Orbitale verwendet wird.[viii] Die DFT+U-Methodik wurde ursprünglich entwickelt, um die Fehler von LDA- und GGA-Funktionalen in der Beschreibung von Mott-Isolatoren zu korrigieren. Aus historischen Gründen werden die Begriffe DFT+U und LDA+U, bzw. GGA+U oftmals synonym verwendet. Um die lokalisierten Elektronen zu stabilisieren, wird, angelehnt an das Hubbard-Modell, eine zusätzliche lokale Coulomb-Abstoßung U^l in den Hamilton-Operator eingeführt, die auf die Elektronen in einem ausgewählten Satz an Orbitalen l wirkt. Vereinfacht lautet dieser Hubbard-Term:[88]

$$E_{\mathrm{Hub}} = \frac{U^l}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \tag{2.49}$$

Dabei bezeichnet n_i die Besetzungszahl des Orbitals $i = \{m, \sigma\}$ in der relevanten Schale l. Eine natürliche Wahl der Hubbard-Orbitale sind lokalisierte Atomorbitale, die durch Projektion der KS-Orbitale gewonnen werden. Die DFT+U-Methode wird vielfach für d- oder f-Elektronen angewandt, so dass $l = 1$ oder $l = 2$ gesetzt wird.

Das DFT-Funktional ohne die DFT+U-Korrektur enthält schon einen Anteil an der Austausch- und Korrelationsenergie der lokalisierten Elektronen. Dieses sog. *Double-Counting* (DC) muss daher vom Hubbard-Term in Gleichung 2.49 abgezogen werden. Eine allgemeingültige Form für diese Korrektur ist noch ein ungelöstes Problem.[104] Zur Zeit gibt es nur Näherungen für ideale Grenzfälle. Die *Around-Mean-Field* (AMF) DC-Korrektur nimmt gleiche, nicht-ganzzahlige Besetzungszahlen in den

[viii] Ein umfassender Übersichtsartikel zur DFT+U-Methode ist B. Himmetoglu *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 14–49.

Hubbard-Orbitalen an, wie es etwa in schwach korrelierten Metallen zu erwarten wäre. Die *Fully-Localized-Limit* (FLL) DC-Korrektur verwendet ganzzahlige Besetzungszahlen, wie sie im atomaren Grenzfall vorkommen. Es sind weitere DC-Korrekturen eingeführt worden, die linear zwischen diesen beiden Grenzfällen interpolieren.[105,106] Dieser Ansatz wurde erfolgreich zur Berechnung der magnetischen Eigenschaften von Actinoid-Verbindungen angewandt[105]. Der Mischungskoeffizient α wird dabei direkt aus der *Ab-initio*-Elektronenstruktur der untersuchten Verbindung berechnet.

Unterschiedliche DC-Korrekturen können vor allem für große Werte von U zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.[105,106] Aber es lassen sich trotzdem einige generelle Effekte[88] der DFT+U-Methode herausstellen. Das orbitalabhängige Hubbard-Potential führt mit steigendem U zu ganzzahligen Orbitalbesetzungen und zu einer energetischen Aufspaltung von besetzten und unbesetzten Orbitalen. Dadurch werden isolierende Zustände gegenüber metallischen Zuständen bevorzugt. Dieses Verhalten lässt sich anhand der Form des FLL-Hubbard-Potentials verdeutlichen:[104]

$$V_{\mathrm{Hub}} = \sum_i U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) |\phi_i\rangle \langle\phi_i| \tag{2.50}$$

Das Hubbard-Potential ist repulsiv (positiv) für weniger als halb gefüllte Orbitale ($n_i < \frac{1}{2}$) und attraktiv (negativ) in allen anderen Fällen, so dass voll besetzte Orbitale energetisch bevorzugt werden.

Die vorherige Diskussion basiert auf einer vereinfachten Beschreibung der DFT+U-Korrektur, bei der die effektive Coulomb-Abstoßung U und die effektive Austauschwechselwirkung J zu einem effektiven Parameter $U_{\mathrm{eff}} = U - J$ zusammengefasst werden.[107] Diese, als auch die allgemeine Formulierung mit expliziten U und J[108] werden in dieser Arbeit angewandt.

Es gibt generell zwei Philosophien zur Anwendung der DFT+U-Theorie. In einem Anwendungsgebiet wird das Hubbard-U als semiempirischer Parameter eingesetzt, um experimentelle Eigenschaften wie etwa die Bandlücke oder das magnetische Moment zu reproduzieren. Es ist jedoch auch möglich den Hubbard-U-Wert für ein System über *Linear-Response*-Theorie zu berechnen.[107,109] Hierbei wird die DFT+U-Methode als Korrektur der Selbstwechselwirkung in den lokalisierten Orbitalen betrachtet. In dieser Arbeit wird primär der semiempirische Ansatz verwendet. Für ausgewählte Verbindungen wird das Hubbard-U auch mittels *Linear-Response* berechnet.

Die Anwendung der DFT+U-Theorie ist für Metalle umstritten, da sie zu einer Reihe von unphysikalischen Effekten führen kann. Dazu gehören eine Verstärkung des Stoner-Parameters, eine Bandverbreiterung oder eine Reduzierung der Elektronendichte am Fermi-Niveau.[106] Dies resultiert daraus, dass die DFT+U-Methode keine dynamischen Effekte wie etwa Spinfluktuation oder Quasipartikel-Bildung berücksichtigt, die für die Beschreibung korrelierter Metalle wichtig sind. Solche Effekte werden mit DFT+DMFT Rechnungen erfasst. Die DFT+U-Theorie bildet das statische Limit der DMFT. Der Erfolg der DFT+U-Theorie zur Beschreibung von Metallen hängt vom Ausmaß der Lokalisation der korrelierten Elektronen ab. So ist ihr Einsatz für die lokalisierten $4f$-Elektronen der Lanthanoide gerechtfertigt.[110] Bei vielen intermetallischen Actinoidverbindungen sind 5f-Elektronen an der Grenze zur Lokalisation. Hier wird die DFT+U-Theorie primär semiempirisch verwendet, um mit Variation von U experimentelle magnetische Momente zu reproduzieren.[50,105,111]

Eine Reihe von technischen Schwierigkeiten machen die DFT+U-Theorie schwer zu automatisieren, wie es etwa für Hochdurchsatz-Rechnungen wünschenswert wäre. U-Werte sind allgemein schwer transferierbar. Denn sie hängen von der Kristallstruktur, vom Basissatz, den gewählten Projektionen und der DC-Korrektur ab.[104] Für *Ab-initio*-Rechnungen müs-

sen sie deshalb für jedes System einzeln berechnet werden. Für hohe U-Werte existieren oftmals eine Reihe von metastabilen Zuständen, so dass der Grundzustand nicht immer automatisch erreicht werden kann. Eine mögliche Lösung hierfür bietet beispielsweise die Steuerung der Besetzung der korrelierten Orbitale und eine Iteration über alle möglichen Besetzungsvarianten.[112,113] Dies erhöht entsprechend den Rechenaufwand. Zusätzlich sind bei hochsymmetrischen Systemen teilweise Symmetriebrechungen nötig, um einen lokalisierten und isolierenden Grundzustand zu erhalten.[104] So ist beispielsweise ein solcher Grundzustand mit einer f^2-Konfiguration im kubischen Feld nicht möglich, da nur einfach ($\mathrm{A}_{2\mathrm{u}}$), bzw. dreifach ($\mathrm{T}_{1\mathrm{u}}$, $\mathrm{T}_{2\mathrm{u}}$) entartete Orbitale zur Verfügung stehen. Hier ist eine manuelle Überprüfung der Ergebnisse unerlässlich.

2.4.4 Magnetismus in der DFT

Die KS-Gleichung 2.40 ist für den spinunpolarisierten Fall formuliert. Für DFT-Rechnungen von spinpolarisierten Systemen wird die Ladungsdichte $\rho(\boldsymbol{r})$ um eine Magnetisierungsdichte $\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})$ erweitert.[88] Sie ist ein dreidimensionales Vektorfeld, dessen Größe und Richtung sich von Ort zu Ort ändern kann. Wird die Magnetisierung als kollinear zur der ausgezeichneten z-Achse angenähert, lässt sich $\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})$ über zwei skalare Felder, die Spin-Up-Dichte $\rho^{\uparrow}(\boldsymbol{r})$ und die Spin-Down-Dichte $\rho^{\downarrow}(\boldsymbol{r})$ darstellen:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \rho^{\uparrow}(\boldsymbol{r}) + \rho^{\downarrow}(\boldsymbol{r}) \tag{2.51}$$

$$m(\boldsymbol{r}) = \rho^{\uparrow}(\boldsymbol{r}) - \rho^{\downarrow}(\boldsymbol{r}) \tag{2.52}$$

Zusätzlich zur Magnetisierung $m(\boldsymbol{r})$ lässt sich eine atomare Magnetisierung M_ν mit einem Spinmoment von μ_{Spin} angeben, die durch sphärische Integration von $m(\boldsymbol{r})$ am Atom ν gewonnen wird. Doch nur im Fall stark lokalisierter magnetischer Momente ist der Zusammenhang $m(\boldsymbol{r}) = \sum_\nu M_\nu$ gegeben.

Im spinpolarisierten Fall wird die Gesamtenergie ein Funktional von den zwei Spindichten:

$$E = E[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}] \tag{2.53}$$

Die spinpolarisierte KS-Gleichung hat nun folgende Form:

$$\left[\hat{T} + V_{\mathrm{H}} + V_{\mathrm{Ne}}(\boldsymbol{r}) + V_{\mathrm{xc},\sigma}(\boldsymbol{r})\right] \vartheta_{i\sigma} = \epsilon_{i\sigma}\vartheta_{i\sigma} \tag{2.54}$$

Dabei ist σ der Spin-Index. In Gleichung 2.54 ist nur $V_{\mathrm{xc},\sigma}$ vom Spin abhängig, für das nun gilt:

$$V_{\mathrm{xc},\sigma} = \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}]}{\delta \rho_{\sigma}(\boldsymbol{r})} \tag{2.55}$$

Gleichung 2.54 steht deshalb genauer für zwei unabhängige Gleichungen, je eine für jeden Spin-Index. Wenn $\rho^{\uparrow}(\boldsymbol{r}) = \rho^{\downarrow}(\boldsymbol{r})$ gilt, werden beide Gleichungen identisch. Eine DFT-Rechnung, die mit einer spinunpolarisierten Dichte startet, wird daher in diesem Zustand bleiben, auch wenn eine spinpolarisierte Lösung eine geringere Energie liefern würde. Für eine solche Lösung muss die Symmetrie der Spindichte am Anfang der Rechnung gebrochen werden.

Im allgemeinen Fall von nicht-kollinearem Magnetismus sind die spinpolarisierten KS-Gleichungen nicht mehr entkoppelt.[88] Hier ist es hilfreich ein Austausch-Korrelationsfeld $\boldsymbol{B}_{\mathrm{xc}}$ einzuführen, das einem internen Magnetfeld entspricht. Mit diesem Feld lautet die KS-Gleichung:

$$\left[\hat{T} + V_{\mathrm{H}} + V_{\mathrm{Ne}}(\boldsymbol{r}) + V_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r})\right] \begin{pmatrix} \vartheta_i^{\uparrow} \\ \vartheta_i^{\downarrow} \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} \vartheta_i^{\uparrow} \\ \vartheta_i^{\downarrow} \end{pmatrix} \tag{2.56}$$

Die Wellenfunktion ist nun ein zweikomponentiger Spinor. Nur der letzte Term in Gleichung 2.56 ist durch den Einfluss des Pauli-Spinmatrix-

Vektors $\boldsymbol{\sigma}$ spinabhängig. Die kartesischen Komponenten von $\boldsymbol{\sigma}$ lauten:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2.57}$$

Wenn die x- und y-Beiträge zum magnetischen Feld verschwinden gilt mit $\sigma = \pm 1$ wieder der kollineare Grenzfall:

$$V_{\mathrm{xc},\sigma}(\boldsymbol{r}) = V_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) \pm B_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) \tag{2.58}$$

Die Einführung von zweikomponentigen Spinoren zur Beschreibung von nicht-kollinearen Magnetismus vergrößert die Eigenwert-Matrixgleichung von $n \times n$ auf $2n \times 2n$. Dies führt aufgrund der kubischen Skalierung der Diagonalisierung der Fock-Matrix zu einer etwa achtfachen Rechenzeit im Vergleich zur kollinearen Rechnung.[88] In beiden Fällen ist die magnetische Orientierung energetisch von der räumlichen Anordnung der Atome entkoppelt. Magnetische Vorzugsorientierungen lassen sich durch Einführung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen berechnen, die automatisch aus einer relativistischen Behandlung der Quantenmechanik resultieren. Die Konsequenzen der Spin-Bahn-Wechselwirkungen auf die magnetischen Eigenschaften werden im Abschnitt 2.4.5 diskutiert.

Bestimmung der Stoner-Parameter aus DFT-Rechnungen

Die Ergebnisse von spinpolarisierten DFT-Rechnungen lassen sich mit Hilfe der Stoner-Theorie für Bandmagnetismus (s. Abschnitt 2.3.2) interpretieren. Im folgenden soll die Bestimmung des Stoner-Parameters aus kollinearen LDA-Rechnungen gezeigt werden, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde. Die Methodik lässt sich jedoch auch auf GGA-Funktionale anwenden. Zur Bestimmung des Stoner-Parameters aus LDA-Rechnungen wird die Gesamtenergie in einen spinabhängigen und spin-

unabhängigen Teil aufgeteilt:[114]

$$E = E^0[\rho(\boldsymbol{r})] + \Delta E[\rho(\boldsymbol{r}), \zeta] \tag{2.59}$$

Dabei ist E^0 nur ein Funktional der gesamten Elektronendichte $\rho(\boldsymbol{r})$. Die Größe ΔE hängt von $\rho(\boldsymbol{r})$ und der reduzierten Spin-Dichte $\zeta(\boldsymbol{r}) = m(\boldsymbol{r})/\rho(\boldsymbol{r})$ ab und ist klein im Vergleich zu E^0. Sie lässt sich in einer Potenzreihe von $\zeta(\boldsymbol{r})$ entwickeln. Durch Zeitinversionssymmetrie müssen nur die geradzahligen Terme berücksichtigt werden. Wird die Reihenentwicklung nach ζ^2 abgebrochen, erhält man für die Energie der Spin-Polarisation:

$$\Delta E = \frac{1}{4} \sum_{l'} \sum_{l} m_l I_{ll'} m_{l'} \tag{2.60}$$

Dabei ist m_l die Spin-Polarisation von Orbital l. Die Elemente der Stoner-Parameter-Matrix $I_{ll'}$ lassen sich aus der Differenz der Eigenwerte $\epsilon_l^{\uparrow} - \epsilon_l^{\downarrow}$ gewinnen:

$$\Delta\epsilon_l = \sum_{l'} I_{ll'} m_{l'} \tag{2.61}$$

In dieser Arbeit wurde Gleichung 2.61 nur unter Verwendung des Diagonalterms I_{ff} der 5f-Orbitale angenähert.

$$\Delta\epsilon_f \approx I_{ff} m_f \tag{2.62}$$

Die Eigenwert-Differenzen der besetzten und unbesetzten 5f-Orbitale wurde aus den Schwerpunkten der 5f-pDOS extrapoliert.

2.4.5 Relativistische Effekte

Relativistische Effekte sind in der Quantenmechanik von Relevanz, wenn sich die Elektronengeschwindigkeit v der Lichtgeschwindigkeit c annähert. Dies ist in der Regel für kernnahe Elektronen von schweren Elemen-

ten der Fall. Ihre Masse m_e wird um den Lorentz-Faktor γ vergrößert:

$$\gamma \cdot m_e = \frac{m_e}{\sqrt{1-(\frac{v}{c})^2}} \tag{2.63}$$

Für $v \ll c$ wird $\gamma \approx 1$ und relativistische Effekte kommen nicht zum Tragen. Relativistische Effekte werden über die Dirac-Gleichung in die DFT eingeführt.[115] Die Eigenfunktionen der Dirac-Gleichung sind vierkomponentige Spinoren:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi^{\mathrm{L}} \\ \\ \Psi^{\mathrm{S}} \\ \\ \end{pmatrix} \tag{2.64}$$

Die vier Komponenten werden in eine große Komponente Ψ^{L} und eine kleine Komponente Ψ^{S} unterteilt, die beide zweikomponentige Spinoren sind. Dabei ist Ψ^{S} im Mittel um c^2 kleiner als Ψ^{L}. Die generelle Strategie die Dirac-Gleichung zu vereinfachen, besteht darin, Ψ^{L} und Ψ^{S} zu entkoppeln, um so nur eine zweikomponentige Gleichung für Ψ^{L} lösen zu müssen.[116] Die Entkoppelung kann über eine Reihenentwicklung erfolgen, die bei Termen der Ordnung $\left(\frac{v}{c}\right)^k$ abgebrochen wird. Für kernnahe Elektronen, deren Geschwindigkeit v in der Größe ihrer Kernladung Z liegt, werden dadurch Fehler in der Größenordnung von $\left(\frac{Z}{137}\right)^k$ eingeführt.[117] Die am meisten bekannte Entwicklung vernachlässigt Terme ab $k = 3$ und führt zur Pauli-Gleichung:

$$\hat{H}_{\mathrm{Pauli}}\Psi^{\mathrm{L}} = E\Psi^{\mathrm{L}} \tag{2.65}$$

Der Hamilton-Operator der Pauli-Gleichung hat die Form:[21]

$$\hat{H}_{\text{Pauli}} = \hat{H}_{\text{nr}} + \hat{H}_{\text{sr}} + \frac{1}{4c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V_{Ne}(\boldsymbol{r}) \times \boldsymbol{p}) - \frac{1}{2c}\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) \tag{2.66}$$

Dabei ist $\hat{H}_{\text{nr}}$ die zweikomponentige Form der nicht-relativistischen Schrödingergleichung, $\hat{H}_{\text{sr}}$ enthält die skalar-relativistischen Terme, die nicht vom Spin abhängen:

$$\hat{H}_{\text{sr}} = -\frac{1}{2c^2}(E + V(\boldsymbol{r}))^2 + \frac{1}{8c^2}\nabla^2 V(\boldsymbol{r}) \tag{2.67}$$

Der erste Ausdruck mit der nicht-relativistischen Energie E ist der Masse-Geschwindigkeit-Term, der die Abhängigkeit der Elektronenmasse von seiner Geschwindigkeit berücksichtigt. Der zweite Ausdruck ist der Darwin-Term, der die „Zitterbewegung“ des Elektrons beschreibt. Die zwei letzten Terme des Pauli-Operators in Gleichung 2.66 beschreiben die Spin-Bahn-Wechselwirkung, *Spin-Orbit-Coupling* (SOC), sowie die Wechselwirkung des Spins mit einem magnetischen Feld $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$. Der letzte Term wurde schon zur Beschreibung des nicht-kollinearen Magnetismus in Gleichung 2.56 eingeführt. Die Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls des SOC-Terms wird im Falle eines Atoms deutlich, für dessen Potentialgradient $V_{\text{Ne}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\partial V_{\text{Ne}}(\boldsymbol{r})}{\partial r}\frac{\boldsymbol{r}}{r}$ gilt:[21]

$$\frac{1}{4c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V_{Ne}(\boldsymbol{r}) \times \boldsymbol{p}) = \frac{1}{4c^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V_{\text{Ne}}(\boldsymbol{r})}{\partial r}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}) = \xi\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{L} \tag{2.68}$$

Dabei ist ξ die SOC-Kopplungskonstante und $\boldsymbol{L} = (\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p})$ der Drehimpuls-Operator.

Auswirkungen relativistischer Effekte

Die Vergrößerung der Elektronenmasse der kernnahen Elektronen schwerer Elemente wird schon durch die skalar-relativistischen Korrekturter-

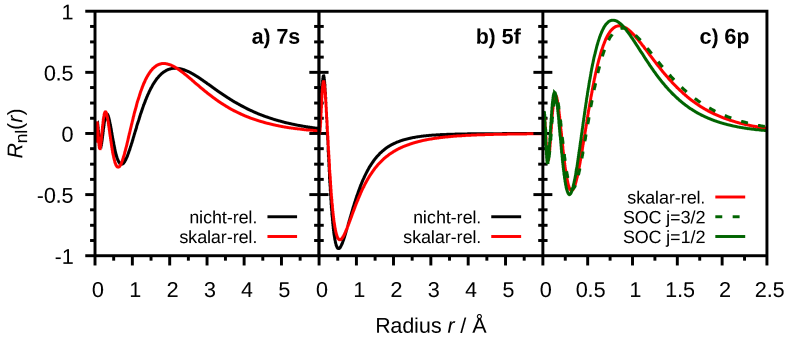


Abbildung 2.11: Auswirkung relativistischer Effekte auf den Radialteil R_{nl} der Wellenfunktionen von Uran. Nicht-relativistische Rechnungen (schwarz), skalar-relativistische Rechnungen (rot) (PBE-PAW). **(a)** Das 7s-Orbital, **(b)** das 5f-Orbital, **(c)** Das 6p-Orbital. Rechnungen inklusive SOC (grün).

me erfasst. Sie führen zu einer Kontraktion der kernnahen s- und p-Orbitale. Auf die entsprechenden Orbitale höherer Schalen wirkt dieser Effekt indirekt. Sie kontrahieren im Vergleich zu nicht-relativistischen Rechnungen, da sie die Orthogonalität zu den Kernorbitalen beibehalten. In Abbildung 2.11(a) ist dieser Effekt am Beispiel des Radialanteils R_{nl} des 7s-Orbitals von Uran gezeigt. Das Maximum des 7s-Orbitals der skalar-relativistischen Rechnungen liegt bei einem etwa 0.5 Å kleineren Radius als das der nicht-relativistischen Rechnung. Die d- und f-Orbitale expandieren bei der Berücksichtigung relativistischer Effekte, da die Kernabschirmung der s- und p-Orbitale effizienter wird. Dies ist in Abbildung 2.11(b) für das 5f-Orbital von Uran gezeigt. Zwar bleibt das Maximum an einer ähnlichen Position, aber die Wellenfunktion nimmt bei $r \approx 2$ Å zu. Die Komprimierung führt zu einer Stabilisierung der s- und p-Orbitale, die Expansion zu einer Destabilisierung der d- und f-Orbitale. So wird das 7s-Orbital von Uran um knapp 0.8 eV in ei-

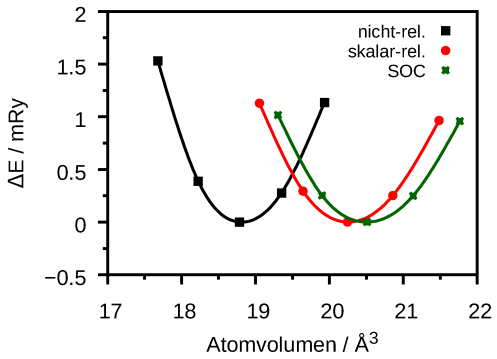


Abbildung 2.12: Auswirkung relativistischer Effekte auf das Atomvolumen von bcc-Uran. Nicht-relativistische Rechnungen (schwarz), skalar-relativistische Rechnungen (rot), Rechnungen inklusive SOC (grün) (PBE-PAW).

ner skalar-relativistischen Rechnung mit dem PBE-Funktional gegenüber der nicht-relativistischen Rechnung stabilisiert, das 5f-Orbital um etwa 6.5 eV destabilisiert. Dies führt zu einer Vertauschung der relativen Stabilität beider Orbitale. Skalar-relativistische Korrekturen haben daher einen signifikanten Einfluss auf die Strukturoptimierung und Elektronenstruktur von Uranverbindungen. Dies ist am Beispiel für das Atomvolumen von bcc-Uran in Abbildung 2.12 gezeigt. Das Atomvolumen vergrößert sich um etwa 1.5 $Å^3$, bzw. 8 % unter der Berücksichtigung von skalar-relativistischen Effekten. Abbildung 2.13 enthält die DOS von bcc-Uran. Auch die DOS ändert sich signifikant bei der Hinzunahme von skalar-relativistischen Korrekturen. Dies zeigt sich etwa bei den Zuständen zwischen −2 eV und −3 eV im Vergleich von Abbildung 2.13(a) und (b). Skalar-relativistische Beiträge können in Kombination mit der Pseudopotential-Näherung in das Elektron-Kern-Potential V_{Ne} integriert werden. Sie stehen daher auch für Rechnungen mit einkomponentigen Wellenfunktionen zur Verfügung und sind standardmäßig in gängigen Pseudopotential-Programmen implementiert.

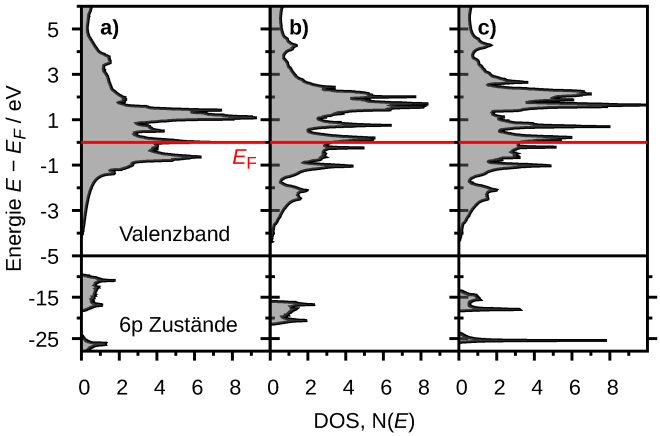


Abbildung 2.13: Auswirkung relativistischer Effekte auf die elektronische Zustandsdichte $N(\epsilon)$ von bcc-Uran. **(a)** Nicht-relativistische Rechnungen, **(b)** skalar-relativistische Rechnungen, **(c)** skalar-relativistische Rechnungen mit SOC (PBE-PAW).

Die Berücksichtigung von SOC-Beiträgen erfordert die Verwendung zweikomponentiger Spinoren, was wie im Falle von nicht-kollinearen Magnetismus zu einer groben Verachtfachung der Rechenzeit führt. Die SOC hat nur einen geringen Effekt auf Strukturoptimierungen, wie die Volumenzunahme um weniger als 0.2 Å^3 von bcc-U im Vergleich zur skalar-relativistischen Rechnung in Abbildung 2.12 zeigt. Die DOS von bcc-Uran in Abbildung 2.13(c) ändert sich vor allem bei unbesetzten Zuständen durch Hinzunahme von SOC. Auch hier sind die Änderungen weniger stark als vom Übergang von nicht-relativistischen zu skalar-relativistischen Rechnungen. Jedoch hat die Einführung von SOC einige wichtige Konsequenzen, sowohl für die methodische Beschreibung von Elektronenzuständen als auch für die magnetischen Eigenschaften, die für diese Arbeit relevant sind.

Die Kopplung von Bahndrehimpuls und Spin führt dazu, dass beides keine guten Quantenzahlen zur Beschreibung des Systems mehr sind. Es wird stattdessen eine Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl $j = l \pm 1/2$ eingeführt. Diese Quantenzahl verdeutlicht, dass nun vorher degenerierte Atom-Energieniveaus für $l > 0$ in einen $j = l + 1/2$-Term und einen $j = l - 1/2$-Term aufspalten. Die energetische Aufspaltung wird umso größer, je größer die SOC-Konstante ξ ist. Im Falle der atomaren PBE-Rechnungen von Uran beträgt die Aufspaltung zwischen $5f_{5/2}$ und $5f_{7/2}$ knapp 0.9 eV. Für die $6p_{1/2}$- und $6p_{3/2}$-Orbitale ist die Aufspaltung mit etwa 9.7 eV mehr als zehnmal so groß. Der Effekt von SOC auf den Radialteil dieser Wellenfunktion zeigt Abbildung 2.11(c). Der Radialteil des $6p_{3/2}$-Orbitals ähnelt dabei dem der skalar-relativistischen Rechnung. Das Maximum des $6p_{1/2}$-Orbitals wird zu einem kleineren Radius hin verschoben.

Die Verwendung von Spinoren mit einem halbzahligen Spin als Wellenfunktionen erfordert die Einführung von Doppelpunktgruppen zur Beschreibung der Symmetrie von Elektronenzuständen. Denn Spinore haben anders als Orbitale die Eigenschaft bei einer Drehung um 360° in ihr Negatives überzugehen und erst bei 720° in sich selbst. Neben einer neuen Benennung führt dies im Allgemeinen zu einer Verdoppelung der Entartung – eine für jeden Spin – und zu zusätzlichen Term-Aufspaltungen. So spaltet der $\mathrm{T}_{2g}^{(3)}(\Gamma_5^+)$-Term eines d-Elektrons im kubischen Kristallfeld mit SOC in einen $\overline{\mathrm{F}}_g^{(4)}(\Gamma_8^+)$-Term und einen $\overline{\mathrm{E}}_g^{(2)}(\Gamma_7^+)$-Term auf. Die erste Notation ist die von Mulliken[118], jedoch um die Anzahl der entarteten Energieniveaus erweitert. Die Notation in Klammern ist die von Koster[119], die in der Festkörperphysik gebräuchlich ist. Beide Notationen sind auf dem Bilbao-Crystallographic-Server angegeben, dessen Punkt- und Raumgruppen-Tabellen in dieser Arbeit verwendet werden.[120,121]

Durch die Einführung von SOC wird die Orientierung der Magnetisierung nun energetisch an den Raum gekoppelt.[21] Es entsteht eine magnetokristalline Anisotropie (MCA). Magnetische Vorzugsorientierungen werden als *Easy-Axes*, energetisch ungünstige Achsen als *Hard-Axes* bezeichnet. Ihre Energiedifferenz ist die magnetokristalline Anisotropie-Energie (MAE), die auch in dieser Arbeit berechnet wird. Zusätzlich tritt nun auch ein magnetisches Orbitalmoment μ_ν^{L} auf, das durch sphärische Integration um ein Atom ν berechnet werden kann:[21]

$$\mu_\nu^{\mathrm{L}} = -\mu_{\mathrm{B}} \sum_i \langle \phi_i | \boldsymbol{L} | \phi_i \rangle \tag{2.69}$$

Die Integration erfolgt dabei generell entweder nur im Muffin-Tin-Bereich der LAPW-Basis oder über die PAW-Projektoren. Die Orbitalmagnetisierung der interstitiellen Bereiche wird generell vernachlässigt und ist nur mit erhöhten Aufwand zu berechnen.[21,122] LDA- und GGA-Funktionale unterschätzen um bis zu 50 % deutlich das Orbitalmoment. Auch die MAE wird systematisch unterschätzt, da sie proportional zu der Differenz der Orbitalmomente entlang der untersuchten magnetischen Achsen ist.[21] Dies ist bei der Berechnung der magnetischen Eigenschaften von Actinoidverbindungen problematisch. Denn sie besitzen oftmals eine stark ausgeprägte MCA und ein Orbitalmoment, dass das gesamte magnetische Moment dominiert. Der Grund für die systematische Unterschätzung ist, dass LDA- und GGA-Funktionale kein orbitalabhängiges Potential besitzen. Die DFT+U-Methode führt ein solches Potential ein und wird deshalb bei Actinoidverbindungen verwendet, um die Vorhersage der magnetischen Eigenschaften zu verbessern.

Implementierung relativistischer Effekte

Die Implementierung der relativistischen Korrekturen unterscheiden sich je nach Art der Basisfunktionen voneinander.[ix] In der (*Linearized Augmented Planewave* Basis (LAPW) werden relativistische Effekte nur in den *Muffin-Tin*-Sphären (MT) berücksichtigt.[88] Die interstitiellen Bereiche werden mit der nicht-relativistischen Schrödingergleichung beschrieben. Die Kern-Elektronen in den MT-Sphären werden mit einem sphärischen Potential voll relativistisch mit SOC berechnet. Die Valenzelektronen im MT-Bereich werden skalar-relativistisch beschrieben. SOC-Effekte für die Valenzelektronen werden störungstheoretisch über eine zweite Variationsmethode eingeführt, deren Basisfunktionen die n Bänder der skalar-relativistischen Lösung mit der niedrigsten Energie sind. Dies reduziert die Größe der Eigenwert-Gleichung, die für Spinoren gelöst werden muss. Die skalar-relativistische Basis hat jedoch nicht alle nötige Flexibilität, um etwa die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der $6p_{1/2}$-Orbitale am Kern zu beschreiben.[123]

In der *Projector Augmented Wave* Basis (PAW) werden die Pseudowellenfunktionen mit der nicht-relativistischen Schrödingergleichung beschrieben. Relativistische Effekte inklusive SOC werden für die partiellen Wellen innerhalb der PAW-Sphären berücksichtigt und direkt über Koeffizienten in das Pseudopotential integriert.[117] Die relativistischen PAW-Basisfunktionen sind also direkt zweikomponentige Spinoren, die nicht erst über einen zweiten Variationsansatz wie in der LAPW-Methode erzeugt werden. Die speziellen Projektor-Eigenschaften des PAW-Formalismus ermöglichen trotz der verwendeten zweikomponentigen Form der Schrödingergleichung Fehler in der Größenordnung von $(1/137)^2$, die kleiner sind als die Fehler der Pseudopotential-Näherung.[117]

[ix] Die verwendeten Basisfunktionen werden in Abschnitt 2.5 erläutert.

2.4.6 COHP-Bindungsanalyse

In dieser Arbeit wurde zur Bindungsanalyse die *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) Analyse verwendet.[124] Eine COHP-Analyse erstellt eine energiegewichtete Zustandsdichte und teilt sie paarweise auf in bindende und antibindende Beiträge. Die Integration über die COHP-Matrix liefert die Bandenergie E^{Band}:

$$E^{\mathrm{Band}} = \sum_j f_j \epsilon_j = \int^{\epsilon_{\mathrm{F}}} d\epsilon \sum_{\nu i} \sum_{\nu' i'} \mathrm{COHP}_{\nu i, \nu' i'}(\epsilon) \tag{2.70}$$

$$= \int^{\epsilon_{\mathrm{F}}} d\epsilon \sum_{\nu i} \sum_{\nu' i'} H_{\nu i, \nu' i'} N_{\nu i, \nu' i'}(\epsilon) \tag{2.71}$$

Dabei ist E^{Band} die Summe aller Eigenwerte ϵ_j gewichtet um ihre Besetzung f_j, $N_{\nu i, \nu' i'}$ ein Element der DOS-Matrix $\boldsymbol{N}(\epsilon)$ und $H_{\nu i, \nu' i'}$ ein Element der Hamilton-Matrix:

$$H_{\nu i, \nu' i'} = \langle \phi_{\nu i} | \hat{\boldsymbol{H}} | \phi_{\nu' i'} \rangle \tag{2.72}$$

Die Basis der COHP-Analyse bilden i atomzentrierte Basisfunktionen $\phi_{\nu i}$ an den Atomen ν, auf welche die Bloch-artigen KS-Funktionen ϑ_j projiziert werden. Die Elemente mit $\nu \neq \nu'$ der COHP-Matrix sind ein Maß für die kovalente Bindungsstärke zwischen zwei Atomen. Ein negativer COHP-Wert steht für bindenden, ein positiver für einen antibindenden Beitrag.

2.5 Basissätze für Festkörperrechnungen

Grundlage für den folgenden Abschnitt ist das Buch *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method* von Singh und Nordström.[88] Neben einer anschaulichen Einführung in die Pseudopotential- und LAPW-

Methode liefert das Buch auch Einblicke in die technischen Funktionsweisen von Festkörper-DFT-Rechnungen.

Bei der selbstkonsistenten Lösung der KS-Gleichungen werden die KS-Orbitale generell nicht selbst optimiert. Stattdessen werden sie über eine Linearkombination eines festen Satzes an Basisfunktionen $\phi_\alpha(\boldsymbol{r})$ beschrieben:

$$\vartheta_i(\boldsymbol{r}) = \sum_\alpha c_{\alpha i} \cdot \phi_\alpha(\boldsymbol{r}) \tag{2.73}$$

Die Lösung kann nun durch lineare Variation der Entwicklungskoeffizienten $c_{\alpha i}$ über eine Matrixdiagonalisierung erfolgen. Bilden die Basisfunktionen eine vollständige, orthonormale Basis, so ist ihre explizite Form theoretisch unabhängig vom Ergebnis. In der Praxis ist die Anzahl der Basisfunktionen jedoch endlich und es werden spezielle Anforderungen an sie gestellt, die mit den vier Stichwörtern Effizienz, Bias, Einfachheit und Vollständigkeit charakterisiert werden können. Eine optimale Basis sollte so wenig wie nötig Basisfunktionen enthalten (Effizienz), die alle Punkte im Raum gleichermaßen gut erfassen (Bias). Die Basisfunktionen sollten eine einfache mathematische Form besitzen und leicht integrierbar sein (Einfachheit). Außerdem sollte die Genauigkeit der Rechnung durch Vergrößerung des Basissatzes kontrolliert verbessert werden können (Vollständigkeit).

Gängige Basisfunktionen für Festkörperrechnungen decken mit unterschiedlichen Schwerpunkten diese Anforderungen ab. Ebene Wellen (*Planewaves*, PW) besitzen eine einfache mathematische Form. Sie können leicht durch Fourier-Transformation vom reziproken Raum in den Realraum transformiert werden, so dass viele Operatoren diagonal in dieser Basis aufgestellt werden können. Außerdem lässt sich prinzipiell jede Genauigkeit durch Vergrößerung der Anzahl der ebenen Wellen erreichen. Jedoch sind sie mit einem Bias behaftet, weil sie die stark variierenden Wellenfunktionen in Kernnähe schlecht beschreiben können. Dies

macht sie ineffizient. Daher werden sie in der Regel mit Pseudopotentialen (PP) im sog. PP-PW-Ansatz verwendet. Basissätze, die aus dem sog. *Muffin-Tin*-Orbitalansatz (MT) abgeleitet werden, können den Bias der ebenen Wellen verbessern, indem sie den Raum in kernnahe Bereiche, die MT-Sphäre, und interstitielle Bereiche aufteilen und für jeden Bereich optimierte Funktionen verwenden. Dies geht aber auf Kosten der Einfachheit des Basissatzes, da garantiert werden muss, dass die Funktionen an der MT-Grenze kontinuierlich ineinander übergehen. Eine weitere Form von Basisfunktionen ist die Linearkombination von atomzentrierten Atomorbitalen, die sog. LCAO-Methode (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Sie ist sehr effizient, weil sie mit nur einer geringen Anzahl an Basisfunktionen eine vollständige Basis bildet. Die Genauigkeit lässt sich jedoch nicht systematisch durch mehr Basisfunktionen verbessern. Die Basis wird dadurch übervollständig, was zu numerischen Problemen führen kann.

In dieser Arbeit wurden *Projector Augmented Waves* (PAW) und *Linearized Augmented Plane Waves* (LAPW) als Basisfunktionen verwendet. LAPW-Basisfunktionen basieren auf dem MT-Ansatz. PAW-Funktionen sind eine Generalisierung des PP-PW und des LAPW-Ansatzes.[125] Im folgenden sollen die Kerngedanken des PP-Ansatzes, des LAPW-Ansatzes und des PAW-Ansatzes illustriert werden.

2.5.1 Die PP-PW-Basis

Nach Abschnitt 2.2.2 sind ebene Wellen $e^{i\boldsymbol{kr}}$ Eigenfunktionen des Hamilton-Operators des freien Elektronengases im leeren Gitter mit $V(\boldsymbol{r}) = 0$. Sie bleiben auch effiziente Basisfunktionen, wenn die Störung durch das Kristallpotential $\Delta V(\boldsymbol{r})$ klein bleibt. Aus diesem Grund wurden sie historisch für die Beschreibung der fast freien Valenzelektronen von Metallen verwendet. Die atomaren Wellenfunktionen in Kernnähe sind aufgrund

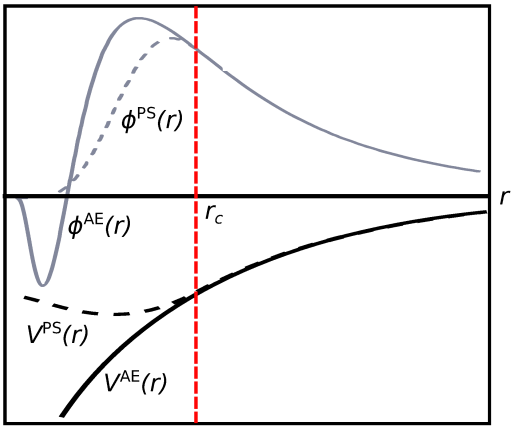


Abbildung 2.14: Skizze zur Ersetzung der All-Elektronenwellenfunktion $\phi^{\mathrm{AE}}(\boldsymbol{r})$ und des Kernpotentials $V^{\mathrm{AE}}(\boldsymbol{r})$ durch eine Pseudowellenfunktion $\phi^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r})$ und ein Pseudopotential $V^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r})$.

ihrer dort großen Steigung und ihrer Knotenflächen nur durch eine große Anzahl ebener Wellen zu beschreiben, was die Verwendbarkeit dieser Basis einschränkt. PW-Basissätze werden deshalb nahezu immer in Kombination mit einem Pseudopotential-Ansatz verwendet. Hier wird das echte Potential des Kerns und der Kernelektronen $V^{\mathrm{AE}}(\boldsymbol{r})$ durch ein effektives Potential $V^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r})$ ersetzt, dass auf die Valenzelektronen wirkt. Der PP-Ansatz ist in Abbildung 2.14 illustriert. Die entstehenden knotenfreien und glatten Pseudowellenfunktionen $\phi^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r})$ entsprechen außerhalb des Kernradius r_c den All-Elektronenwellenfunktionen $\phi^{\mathrm{AE}}(\boldsymbol{r})$. Die PP-PW-Methode schafft eine einfache und effiziente Basis auf Kosten des physikalischen Kernpotentials. Die Komplexität der Methode wird von der Rechnung auf die Generierung des Pseudopotentials übertragen.

Pseudopotentiale werden aus atomaren All-Elektronenrechnungen einer spezifischen Referenzelektronenkonfiguration erzeugt:

$$\hat{H}\phi_l^{\mathrm{AE}}(\boldsymbol{r}) = \epsilon_l^{\mathrm{AE}}\phi_l^{\mathrm{AE}}(\boldsymbol{r}) \tag{2.74}$$

Das All-Elektronenpotential $V^{\mathrm{AE}}(\boldsymbol{r})$ des Hamilton-Operators wird dabei um einen Potential-Term $V_l^R(\boldsymbol{r}, \epsilon_l^{\mathrm{AE}})$ ergänzt, der abhängig von den Eigenwerten ϵ_l^{AE} der All-Elektronenrechnung ist:

$$(\hat{H} + V_l^R)\phi_l^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r}) = \epsilon_l^{\mathrm{PS}}\phi_l^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r}) \tag{2.75}$$

Das entstehende Pseudopotential $V^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r}) = V^{\mathrm{AE}}(\boldsymbol{r}) + V_l^R(\boldsymbol{r}, \epsilon_l^{\mathrm{AE}})$ ist deshalb energieabhängig und wirkt auf jede Drehimpulskomponente l verschieden. Die Drehimpulsabhängigkeit macht Pseudopotentiale in dieser sog. semilokalen Form mathematisch ineffizient. Moderne Pseudopotentiale werden deshalb durch die Kleinman-Bylander-Transformation in eine effizientere, nichtlokale Form überführt.[126]

In quantenchemischen Rechnungen an Festkörpern werden üblicherweise normerhaltende Pseudopotentiale (*Norm Conserving Pseudopotential*, NCPP) verwendet.[127,128] Das bedeutet, dass die Ladung durch die Pseudopotential-Näherung innerhalb des Kernradius r_c erhalten bleibt:

$$\int_0^{r_c} |\phi_l^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\phi_l^{\mathrm{AE}}(\boldsymbol{r})|^2 r^2 dr \tag{2.76}$$

Weitere Randbedingungen sind, dass die Eigenwerte der Referenzelektronenkonfiguration der All-Elektronenrechnung erhalten bleiben und dass Pseudo- und All-Elektronenwellenfunktionen außerhalb r_c übereinstimmen:

$$\epsilon_l^{\mathrm{PS}} = \epsilon_l^{\mathrm{AE}} \tag{2.77}$$

$$\phi_l^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r}) = \phi_l^{\mathrm{AE}}(\boldsymbol{r}), \quad \text{für}\, r > r_c \tag{2.78}$$

Damit das Pseudopotential in andere chemische Umgebungen transferierbar ist, sollte es nicht nur bei der Energie der Referenzelektronenkonfiguration, sondern auch bei anderen Energien die Eigenwerte der All-Elektronenrechnungen reproduzieren. Ein Diagnosekriterium für sein Streuverhalten $D_R(\epsilon)$ ist hierfür die Ableitung des Logarithmus der Wellenfunktion bei einem definierten Radius R außerhalb von r_c:

$$D_R(\epsilon) = \left[\frac{d}{d\boldsymbol{r}} \ln \phi_{e,l}^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r}) \right]_R \tag{2.79}$$

Neben einer guten Transferierbarkeit sollte das Pseudopotential weich sein. Das bedeutet, dass möglichst wenig ebene Wellen zur Konvergenz benötigt werden. Die Weichheit des Pseudopotentials hängt in erster Linie von der Wahl des Kernradius r_c ab. Je größer r_c ist, desto weicher wird in der Regel das Pseudopotential. Große Werte von r_c in Kombination mit der Randbedingung der Normerhaltung reduzieren jedoch die Transferierbarkeit. Durch Generalisierung der Normbedingung und Einführung von Hilfsladungen Q konnte Vanderbilt sog. *Ultra-Soft Pseudopotentials* (USPP) entwickeln, die diese Einschränkung nicht besitzen.[129] Es zeigt sich, dass die USPP-Methode ein Spezialfall des PAW-Formalismus ist.[130]

2.5.2 Die LAPW-Basis

Die LAPW-Methode ist ein All-Elektronenansatz, die vielfach ohne Näherung der Form des Kristallpotentials verwendet wird. In dieser Arbeit wurden Rechnungen mit LAPW-Basisfunktionen nur für ausgewählte Probleme durchgeführt, um Referenzwerte für die PAW-Rechnungen zu gewinnen. Der LAPW-Ansatz ist eine Erweiterung der ursprünglichen APW-Methode von Slater[131], anhand derer die Kerngedanken dieses Ansatzes erläutert werden sollen. Der APW-Ansatz basiert darauf, den Raum in MT-Sphären um die Atomkerne und interstitielle Bereiche auf-

zuteilen und die Valenzorbitale in jedem Bereich mit einem optimalen Satz an Funktionen zu beschreiben. Im MT-Bereich um die Atomkerne sind das Potential und die Wellenfunktion wie bei freien Atomen nahezu sphärisch. Deshalb bietet sich hier die Verwendung von Kugelflächenfunktionen als Lösung der radialen Schrödingergleichung an:

$$\phi(\boldsymbol{r} \in MT) = \sum_{lm} A_{lm} \cdot u_l(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \tag{2.80}$$

Dabei sind die A_{lm} Entwicklungskoeffizienten, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ der winkelabhängige Teil der Wellenfunktion und $u_l(r)$ die radiale Lösung der Schrödingergleichung bei der Referenzenergie E_l:

$$\left[-\nabla^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right] r \cdot u_l(r) = 0 \tag{2.81}$$

In den interstitiellen Bereichen sind Potential und Wellenfunktion glatter und können über ebene Wellen beschrieben werden:

$$\phi(\boldsymbol{r} \in I) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\boldsymbol{G}} c_{\boldsymbol{G}} \cdot e^{i(\boldsymbol{G}+\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}} \tag{2.82}$$

Dabei ist Ω das Zellvolumen und die $c_{\boldsymbol{G}}$ die Entwicklungskoeffizienten für die reziproken Gittervektoren $\boldsymbol{G}$. Der Operator der kinetischen Energie der Schrödingergleichung erfordert, dass die Basisfunktionen an der Grenze der MT-Sphäre kontinuierlich ineinander übergehen. Hierzu werden die Entwicklungskoeffizienten A_{lm} über die Koeffizienten $c_{\boldsymbol{G}}$ ausgedrückt. Letztere sind die einzigen variationellen Parameter einer APW-Basis.

Es zeigt sich, dass die APW-Basis zu unflexibel und zu aufwendig zu berechnen ist. Denn die Basisfunktionen sind nur an der Referenzenergie E_l gute Näherungen der Schrödingergleichung. Der Wert von E_l muss deshalb in Verlauf der Rechnung an die Bandenergie angepasst

werden, so dass die Sekulargleichung als Funktion von E_l gelöst werden muss. Als Weiterentwicklung wurde die LAPW-Methode vorgeschlagen, die im MT-Bereich nicht nur die Radialfunktionen $u_l(r)$, sondern auch ihre Ableitungen $\dot{u}_l(r)$ verwendet, um die Flexibilität der Basis zu erhöhen. Weitere Flexibilität führt die Verwendung lokaler Orbitale in der LAPW+LO-Methode ein. Die lokalen Orbitale sind dabei mathematische Hilfskonstruktionen, um weitere Referenzenergien zur Verfügung zu stellen. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn Semikern-Orbitale als Valenzorbitale berücksichtigt werden müssen. So enthält beispielsweise der Basissatz für Uranatome neben den 7p- auch die 6p-Orbitale. In der LAPW-Basis ist die Wahl von E_l hier nicht eindeutig lösbar. Werden lokale Orbitale berücksichtigt, kann je ein E_l für die 6p- und 7p-Orbitale gesetzt werden.

Es zeigt sich, dass die Erweiterung der APW-Basis um lokale Orbitale als APW+LO eine ähnliche Flexibilität besitzt wie die LAPW-Basis. Diese Basis ist zwar ungenauer, besitzt jedoch den Vorteil, dass die Konvergenz verbessert ist. Die APW+LO-Methode ist nicht für die Beschreibung von Semikern-Orbitalen geeignet. Hierfür werden doppelt so viele lokale Orbitale, eine APW+2LO-Basis, benötigt. Es ist möglich, verschiedene Augmentationen für die Drehimpulskomponenten eines Basissatzes zu verwenden. So lassen sich beispielsweise die schwer zu konvergierenden 5f-Orbitale von Uranatomen mit der APW+LO-Augmentation, die übrigen Drehimpulskomponenten mit der LAPW+LO-Augmentation beschreiben.

Die Rechenzeit der LAPW-Methode skaliert mit der Basissatzgröße der ebenen Wellen $K_{\max}$ zu $t \propto K_{\max}^9$. Die Konvergenz wird jedoch nicht nur über $K_{\max}$, sondern über das Produkt $K_{\max} R_{\mathrm{MT}}$ gesteuert, wobei R_{MT} die Größe des MT-Radius ist. Das bedeutet, je größer der MT-Radius gewählt wird, desto weniger ebene Wellen werden für ein konvergiertes Ergebnis benötigt. Entsprechend ist es ratsam, die MT-Radien vor ei-

ner Rechnung anzupassen. Dabei muss die Randbedingung eingehalten werden, dass sich die einzelnen MT-Sphären nicht überlagern dürfen. Für eine optimale Rechenzeit sollten die MT-Radien derjenigen Elemente besonders groß gesetzt werden, die einen großen Wert von $K_{\max}$ zur Konvergenz benötigen. Dies ist vor allem bei Übergangsmetallen oder f-Elementen der Fall. Die Wahl von R_{MT} hat demnach nichts mit der Atomgröße zu tun und widerspricht üblicherweise der chemischen Intuition.

2.5.3 Die PAW-Basis

Die PAW-Methode ist nach Blöchl eine elegante Verallgemeinerung und Verknüpfung der Pseudopotential- und der LAPW-Methode. Der folgende Abschnitt basiert auf dessen Originalveröffentlichung.[125] Ihr Kerngedanke beruht darauf, dass der Hilbert-Raum eines quantenmechanischen Problems durch jedweden Satz an Basisfunktionen dargestellt werden kann, solange er eine vollständige, orthonormale Basis bildet. Entsprechend lässt sich eine All-Elektronenwellenfunktion $|\psi^{\mathrm{AE}}\rangle$ in eine glatte Pseudowellenfunktion $|\psi^{\mathrm{PS}}\rangle$ ohne Knotenflächen transformieren, die Rechnungen mit $|\psi^{\mathrm{PS}}\rangle$ durchführen und $|\psi^{\mathrm{AE}}\rangle$ über eine Rücktransformation $\hat{T}$ aus den Ergebnissen der Rechnungen rekonstruieren:

$$|\psi^{\mathrm{AE}}\rangle = \hat{T}\,|\psi^{\mathrm{PS}}\rangle \tag{2.83}$$

Die Transformation wirkt nur innerhalb einer Augmentationssphäre Ω_R um ein Atom:

$$\hat{T} = 1 + \sum_R \hat{T}_R \tag{2.84}$$

Außerhalb von Ω_R sind $|\psi^{\mathrm{AE}}\rangle$ und $|\psi^{\mathrm{PS}}\rangle$ identisch. Das Äquivalent der Augmentationssphäre wäre bei der PP-Methode die Kernregion mit Kernradius r_c und bei der LAPW-Methode die MT-Sphäre. Innerhalb von Ω_R

lassen sich $|\psi^{\mathrm{AE}}\rangle$ und $|\psi^{\mathrm{PS}}\rangle$ durch partielle Wellen $|\phi^{\mathrm{AE}}\rangle$ und $|\phi^{\mathrm{PS}}\rangle$ darstellen, die über den Transformationoperator $\hat{T}$ verknüpft sind:

$$|\psi^{\mathrm{AE}}\rangle = \sum_i c_i \, |\phi_i^{\mathrm{AE}}\rangle \, , \text{ innerhalb } \Omega_R \tag{2.85}$$

$$|\psi^{\mathrm{PS}}\rangle = \sum_i c_i \, |\phi_i^{\mathrm{PS}}\rangle \, , \text{ innerhalb } \Omega_R \tag{2.86}$$

$$|\phi_i^{\mathrm{AE}}\rangle = (1 + \hat{T}_R) \, |\phi_i^{\mathrm{PS}}\rangle \tag{2.87}$$

Die All-Elektronenwellenfunktion bildet sich aus der Pseudowellenfunktion und der partiellen Wellen wie folgt:

$$|\psi^{\mathrm{AE}}\rangle = |\psi^{\mathrm{PS}}\rangle - \sum_i c_i \, |\phi_i^{\mathrm{PS}}\rangle + \sum_i c_i \, |\phi_i^{\mathrm{AE}}\rangle \tag{2.88}$$

Sie entspricht der Pseudowellenfunktion, bei der ihre Einzentrenbeiträge abgezogen und die Einzentrenbeiträge der All-Elektronenfunktion addiert werden. Dies ist schematisch in Abbildung 2.15 gezeigt.

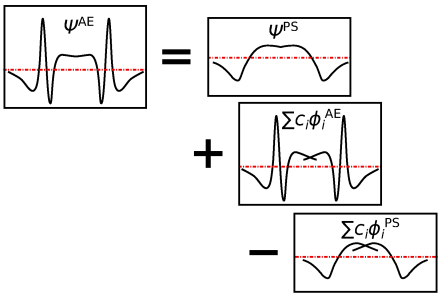


Abbildung 2.15: Skizze zum PAW-Ansatz. Die All-Elektronenwellenfunktion $|\psi^{\mathrm{AE}}\rangle$ bildet sich aus einer Pseudowellenfunktion $|\psi^{\mathrm{PS}}\rangle$, deren Einzentrenbeiträge $\sum_i c_i \, |\phi_i^{\mathrm{PS}}\rangle$ abgezogen und die Einzentrenbeiträge der All-Elektronenfunktion $\sum_i c_i \, |\phi_i^{\mathrm{AE}}\rangle$ addiert werden.

Von der Theorie her ist der PAW-Ansatz keine PP-Methode, sondern eine All-Elektronen-Methode in der *frozen-core*-Näherung. In der Praxis gibt es jedoch viele Parallelen. Auch die Erstellung und Testung von PAW-Funktionen erfolgt auf der Benutzerebene in ähnlicher Weise wie die Erstellung von Pseudopotentialen, die in Abschnitt 2.5.1 beschrieben wurde.

3 Technische Details zu den quantenchemischen Rechnungen

In diesem Kapitel werden die technischen Details zu den durchgeführten quantenchemischen Rechnungen besprochen. Es werden zunächst allgemeine Vorgehensweisen erläutert, gefolgt von spezifischen Details zu den einzelnen Kapiteln dieser Arbeit. Die Input- und Output-Dateien aller durchgeführter quantenchemischer Untersuchungen sind digital im Arbeitskreis Kraus, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg hinterlegt.

3.1 PAW-Rechnungen mit Quantum ESPRESSO

Der Großteil der DFT-Rechnungen dieser Arbeit wurde mit dem Softwarepaket *Quantum ESPRESSO* durchgeführt.[132,133] Benutzt wurden die Versionen 6.2 bis 6.6. In *Quantum ESPRESSO* kommen als Basis ebene Wellen und Pseudopotentiale zum Einsatz. Als Austausch-Korrelationsfunktionale fanden das GGA-PBE-[38] und das LDA-PW-Funktional[90] Verwendung.

Die Rechnungen wurden mit PAW-Basisfunktionen durchgeführt. In der Regel wurden skalar-relativistische Basisfunktionen verwendet. Zur Beschreibung von SOC-Wechselwirkungen kamen sog. voll-relativistische PAW-Funktionen zum Einsatz.[117] Für die Actinoide wurden optimierte Basisfunktionen mit dem Programm *Atomic* erstellt, das Bestandteil von *Quantum ESPRESSO* ist. Ihre Konstruktion und Testrechnungen werden in Kapitel 10 diskutiert. Alle weiteren PAW-Basisfunktionen bis auf

die der Nd-Atome[134] stammen aus der *Pslibrary* Version 1.0.0.[135] Die Simulation von Mischbesetzungen einer Punktlage erfolgte über die *Virtual Crystal Approximation* (VCA). Hierfür wurden die PAW-Funktionen der Ausgangselemente im gewünschten Verhältnis mit dem Programm *Virtual_V2* aus dem Paket *Quantum ESPRESSO* gemischt und so eine neue Basis für das „virtuelle“ Atom generiert. Eine Zusammenstellung aller verwendeter PAW-Basisfunktionen inklusive ihrer Valenzkonfiguration sind im Anhang, Tabelle A.1.1 zusammengestellt.

Strukturoptimierungen erfolgten in der Regel mit Spinpolarisation und skalar-relativistischen PAWs. Für die untersuchten MN-Verbindungen wurde eine ferromagnetische Kopplung der M-Atome angenommen. Zusätzlich wurden kleine Momente bei den N-Atomen vorgegeben, die antiparallel zu den Momenten der M-Atome ausgerichtet waren. Dies entspricht den Konzepten des kovalenten Magnetismus und des Stoner-Modells.[83] Weitere magnetische Kopplungen wurden generell nicht untersucht. Wenn experimentell bestimmte Strukturdaten vorhanden waren, fanden diese als Startparameter Verwendung. Andernfalls wurden die Startparameter aus Atomvolumina, typischen Achsenverhältnissen und Lageparametern des jeweiligen Strukturtyps extrapoliert. Die Cutoff-Energie E_{cut} der Wellenfunktionen lag in der Regel zwischen 70 Ry und 75 Ry, die Cutoff-Energie für die Ladungsdichte bei $8 \cdot E_{\mathrm{cut}}$. Der reziproke Raum wurde über ein k-Punktgitter nach Monkhorst-Pack abgebildet. Die k-Punktdichte orientierte sich an bcc-Gittern mit $20 \times 20 \times 20$ k-Punkten, was einer Dichte von etwa $0.03\,2\pi\,\text{Å}^{-1}$ entspricht. Die k-Punktgitter anderer Zellen wurden entsprechend angepasst. Die Integration über den reziproken Raum erfolgte über ein Marzari-Vanderbilt Cold-Smearing von 0.01 Ry.[136] Gitterparameter und Atompositionen wurden generell gemeinsam mit der Option `vc-relax` verfeinert. Typische Konvergenzkriterien waren: `conv_thr`$=10^{-8}$ für die SCF-Konvergenz, `etot_conv`$= 10^{-4}$ für die Gesamtenergie, `forc_conv`$= 10^{-3}$ für die Kräfte und `press_conv_thr`$= 1$ für den Druck.

Die Elektronenstrukturen der Verbindungen wurden anhand ihrer Zustandsdichte, Bandstruktur und über Elektronendichtekarten analysiert. Dies geschah auf Basis von SCF-Rechnungen mit der Kristallstruktur aus den Strukturoptimierungen bzw. unter Verwendung der experimentell bestimmten Struktur. Die Vorgabe der magnetischen Struktur erfolgte wie oben beschrieben. Bei Rechnungen mit SOC wurde als magnetische Achse die [001]-Achse gewählt, wenn nicht anders angegeben. Die k-Punktdichte von $0.03\,2\pi\,\text{Å}^{-1}$ wurde generell beibehalten, jedoch die Tetraeder-Methode[137] zur Integration der Brillouin-Zone und `conv_thr`$=10^{-6}$ für die SCF-Konvergenz verwendet. Die Cutoff-Energie E_{cut} der Wellenfunktionen konnte im Vergleich zu den Strukturoptimierungen leicht auf Werte zwischen 60 Ry und 70 Ry reduziert werden. Aus den Wellenfunktionen der SCF-Rechnungen wurden mit dem Programm *Band* Bandstrukturen, mit dem Programm *Projwfc* projizierte Zustandsdichten und mit dem Programm *PP* Elektronendichten berechnet. Alle Programme sind Teil des Pakets *Quantum ESPRESSO*. Die Beschriftung der k-Punkte der Dispersionsrelationen erfolgten nach der Implementierung in diesem Softwarepaket.

DFT+U-Rechnungen fanden als Korrektur der Selbstwechselwirkungen für die 5f-Elektronen der Uranatome Anwendung. Hierfür wurden zwei verschiedene Formulierungen dieser Methode verwendet. Strukturoptimierungen ohne SOC erfolgten in der vereinfachten Formulierung von Cococcioni und de Gironcoli mit einem effektiven $U_{\text{eff}} = U - J$.[107] Eingesetzt wurden teils empirische Werte für U_{eff} zwischen 0 eV und 2.5 eV, teils Werte aus *Linear-Response*-Rechnungen mit dem Programm *HP* aus dem *Quantum ESPRESSO* Softwarepaket.[109] SCF-Rechnungen mit SOC wurden in der rotationsinvarianten Formulierung von Liechtenstein[108] durchgeführt, mit Werten von U zwischen 0 eV und 3 eV und J zwischen 0.4 eV und 0.5 eV. Alle DFT+U-Rechnungen mit *Quantum ESPRESSO* verwendeten die FLL-DC-Korrektur. Für hohe Werte von U

bzw. U_{eff} >1 eV erfolgte die Vorgabe der Startbesetzungen der Hubbard-Orbitale mit `mixing_fixed_ns` und `starting_ns_eigenvalue`. In der Regel wurde hierfür eine f^3-Konfiguration angenommen. Rechnungen im CrB-Typ konvergierten nur mit f^2-Konfiguration.

Die Bestimmung von U_{eff}-Werten mit dem *HP*-Programm erfolgte iterativ. Zunächst wurden die Strukturen bei einem Startwert von U_{eff} optimiert, dann eine SCF-Rechnung mit einer Konvergenzanforderung von `conv_thr`=10^{-16} durchgeführt und dann mit dem HP-Programm ein neuer Wert von U_{eff} berechnet. Hierfür fand ein $2\times2\times2$ q-Punktgitter Verwendung. Dieses Verfahren wurde bis zu einer Konvergenz von $\Delta U_{\text{eff}} = 0.1$ eV wiederholt.

Phononendispersionen wurden über Dichtefunktional-Störungstheorie (*Density Functional Pertubation Theory*, DFPT) mit dem Programm *PHonon* aus dem *Quantum-ESPRESSO*-Paket berechnet. Schritt eins war die Optimierung der Atompositionen mit der Option `relax` und einer Konvergenz der Kräfte von `forc_conv`= 10^{-8}. Die SCF-Rechnungen wurden auf Basis dieser optimierten Struktur mit einer k-Punktdichte von $0.03\,2\pi$ Å^{-1}, einem MV-Smearing von 0.02 Ry und einer SCF-Konvergenz von `conv_thr`=10^{-16} durchgeführt. Die DFPT-Rechnungen mit dem *PHonon*-Programm erfolgten mit einem $2 \times 2 \times 2$ q-Punktgitter und `tr2_ph`=10^{-14}. Auf Basis der Kraftkonstanten wurde mit Hilfe des Programms *Thermo_pw*, das an *Quantum ESPRESSO* gekoppelt ist, die isochore Wärmekapazität C_V berechnet[138] und Debye-Waller-Faktoren vorhergesagt.[139]

3.2 LAPW-Rechnungen mit Elk

All-Elektronen-(L)APW+LO-Rechnungen ohne Näherungen des Kristallpotentials wurden mit dem Programmpaket *Elk* in der Version 6.3.02 durchgeführt.[140] Sie dienten zum einen dazu, die Orbitalmomente der

Verbindungen UCo und $UCo_{1-x}Rh_x$ im NaTl-Typ sowie UIr im CrB- und PdBi-Typ zu berechnen. Zum anderen fand hiermit die Erzeugung von Referenzdatensätzen für die Testung der PAW-Funktionen der Actinoide statt.

Die Basissätze für die Cobalt- und Rhodiumatome wurden zur Berechnung der Orbitalmomente aus dem Elk-Paket übernommen und lassen sich als APW+2LO-Basis charakterisieren. Die Verwendung der Basissätze der Uran- und Iridiumatome erfolgte mit leichten Anpassungen. Input-Dateien zu diesen Basissätze sind im Anhang, Abschnitt A.1.2 aufgeführt. Ihre s- und p-Orbitale wurden in dieser Arbeit durch drei lokale Orbitale beschrieben. Für die Uran-Basisfunktionen wurden als Valenzorbitale die 7s-, 6s-, 6p-, 6d- und 5f-Orbitale, für die Iridium-Basisfunktionen die 6s-, 5s-, 5p- und 5d-Orbitale gewählt. Die Valenzelektronenkonfigurationen und der MT-Radien R_{MT} sind im Anhang, Tabelle A.1.2 aufgeführt. Bei den MT-Radien ist zu beachten, dass das Programm *Elk* die Radien entsprechend der Elementarzellengröße automatisch anpasst, damit sie nicht überlappen.

Die APW+2LO-Rechnungen für die Bahnmomente erfolgten mit einem Cutoff der ebenen Wellen für die Wellenfunktionen von $K_{\max}R_{\mathrm{MT}} = 8.5$ und für die Ladungsdichte von $G_{\max}R_{\mathrm{MT}} = 17$. Der Drehimpuls-Cutoff der Kugelflächenfunktionen betrug $l_{\max} = 10$. SOC-Effekte wurden über eine zweite Variationsmethode mit 10 zusätzlichen leeren Orbitalen beschrieben. Alle weiteren Parameter wie k-Punktdichte, Smearing oder DFT+U-Ansatz entsprachen den Parametern der Rechnungen mit *Quantum ESPRESSO*.

Für die Referenzdatensätze der PAW-Basisfunktionen der Actinoide wurde ein Satz an LAPW+3LO-Basisfunktionen mit 7s-, 6s-, 6p-, 6d- und 5f-Valenzorbitalen generiert. Ihre Input-Dateien sind im Anhang, Abschnitt A.6.2 aufgeführt. Die Bestimmung der MT-Radien geschah aus den Gleichgewichtsgitterparametern a_0 von den bcc-Elementarzellen zu

$R_{\mathrm{MT}} = a_0 \cdot \sqrt{3}/4 \cdot 0.938$. Die Rechnungen wurden mit $K_{\max} R_{\mathrm{MT}} = 9.5$, $G_{\max} R_{\mathrm{MT}} = 18$ und $l_{\max} = 10$ durchgeführt. Für Rechnungen mit SOC fanden 30 zusätzliche leere Orbitale Verwendung.

3.3 Weitere Programmpakete

3.3.1 COHP-Analyse

Die COHP-Analysen wurden mit dem Programm *Lobster* in der Version 4.0.0 durchgeführt.[124,141–143] Grundlagen hierfür waren skalar-relativistische SCF-Rechnungen mit *Quantum ESPRESSO* wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Grundzustandselektronendichten wurden für die COHP-Analyse auf einen Satz lokalisierter Atomorbitale projiziert. Verwendung fand hierfür der in *Lobster* bereitgestellte Satz an Basisfunktionen, der durch Anpassungen an atomare PBE-Wellenfunktionen von VASP generiert wurde.[144] Die für die jeweiligen Elemente gewählten Atomorbitale sind im Anhang, Tabelle A.1.1 aufgeführt. Bis auf wenige Ausnahmen resultierte die Wahl der Projektionen in ein *charge spilling* von weniger als 3 % und ein *total spilling* von weniger als 6 %.

3.3.2 Programme zur kristallographischen Analyse

Die Ableitung der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen wurde durch Verwendung des Programms *PowderCell* in der Version 2.3 unterstützt.[145] Die Berechnung radialer Verteilungsfunktionen und effektiver Koordinationszahlen erfolgte mit dem Programm *Criti2*.[71] Vom *Bilbao Crystallographic Server* fanden die Software *Amplimodes*[146,147] zur Symmetriemodenanalyse und die Software MAXMAGN[120] zur Analyse von magnetische Strukturen Verwendung. Visualisierungen von Kristallstrukturen und Strukturmotiven erfolge mit der Software *Diamond4*.[148] Bildungsenthalpien nach dem Miedema-Modell wurden über das Online-Plugin der *Entall-Database* berechnet.[149]

3.4 Spezifische Details für einzelne Kapitel

3.4.1 Details zum Kapitel 6

USPEX-Rechnungen

Die Kristallstrukturvorhersage von UCo und UIr mit dem evolutionären Algorithmus *USPEX* wurden in der Version 9.4.4 durchgeführt.[22,23,59] Die Rechnungen erfolgten mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Als Startpopulation wurden 40 zufällige Strukturen erzeugt. Als Randbedingung für minimale Atomabstände wurde ein Wert von 2 Å gewählt.[i] Die weiteren Populationen bestanden je aus 20 Kristallstrukturen, die zufällig (15 %), über Vererbung (50 %), über Permutation (15 %), Gittermutation (10 %) und Koordinationsmutation (10 %) erstellt wurden. Alle weiteren Parameter entsprachen den Standardeinstellungen des Programms. Die generierten Strukturen wurden auf Basis von DFT-Rechnungen mit *Quantum ESPRESSO* optimiert. Je eine vollständige *USPEX*-Rechnung wurde mit dem GGA-PBE- und dem LDA-PW-Funktional, sowie zwei Rechnungen mit der LDA+U-Methode von Cococcioni und de Gironcoli mit einem effektiven $U_{\text{eff}} = 1\,\text{eV}$ und 2 eV durchgeführt. Spinpolarisation fand mit einer ferromagnetischen Anordnung der U-Atome Berücksichtigung. Die Strukturoptimierungen erfolgten in vier Schritten. Zunächst wurden in 10 Zyklen nur die Atompositionen mit der Option `relax` optimiert. Verwendung fand eine k-Punktdichte von $0.08\,2\pi\,\text{Å}^{-1}$, ein Gauß-Smearing von 0.02 Ry und ein Wellenfunktion-Cutoff von 50 Ry. Im zweiten Schritt wurden in 10 Zyklen Gitterparameter und Atompositionen mit der Option `vc-relax` mit einem vergrößerten Cutoff von 55 Ry optimiert. Im dritten Schritt erfolgte eine erneute Strukturoptimierung mit `vc-relax` in 15 Zyklen mit einer k-

[i] Hier sollten keine realen Atomabstände verwendet werden, da sie den Generierungsalgorithmus der Kristallstrukturen zu stark einschränken.

Punktdichte von $0.06\,2\pi\,\text{Å}^{-1}$, einem Gauß-Smearing von 0.01 Ry und einem Wellenfunktion-Cutoff von 60 Ry. Im letzten Schritt wurde die Gesamtenergie über eine SCF-Rechnung mit einer k-Punktdichte von $0.04\,2\pi\,\text{Å}^{-1}$, einem MV-Smearing von 0.01 Ry und einem Wellenfunktion-Cutoff von 70 Ry bestimmt. Der NaTl-Strukturtyp wurde bei allen Rechnungen innerhalb von zehn Generationen gefunden.

DFT-Rechnungen ausgewählter Strukturtypen

Für ausgewählte MN-Verbindungen wurden Strukturoptimierungen mit *Quantum ESPRESSO* durchgeführt, ihre Gesamtenergien bestimmt und ihre elektronischen Strukturen berechnet. Dies geschah durch Kombination der Elemente M = Ti, Zr, Nd, Th, Pa, U, Np und Pu mit den Elementen N = Co, Rh, Ir in sechs verschiedenen Kristallstrukturen vom NaTl-, CsCl-, UCo-, CrB-, FeB- sowie TiNi-Typ. Die verwendeten PAW-Basissätze entsprechen denen im Anhang, Tabelle A.1.1. Die Rechnungen wurden sowohl mit dem GGA-PBE- und dem LDA-PW-Funktional mit Spinpolarisation und ferromagnetischer Anordnung der Momente der M-Atome durchgeführt. Die Rechnungen mit M = Ti, Zr, Th und Pa konvergierten immer in einem unpolarisierten Grundzustand.

Für die Startstrukturen wurden die Achsenverhältnisse und Atompositionen der einzelnen Strukturtypen aus den Kristallstrukturen von bekannten Vertretern extrapoliert und unverändert für jede MN-Verbindung verwendet. Die Startparameter sind im Anhang, Tabelle A.1.3 aufgeführt. Die Abschätzung der Elementarzellvolumina erfolgte aus den Atomvolumina der Elemente, die aus DFT-Strukturoptimierungen von bcc-Strukturen erhalten wurden.

Die Strukturoptimierungen verliefen in vier Schritten. In einem ersten Schritt wurde das Grundzustandsvolumen V_0 über Anpassung der Energien mehrerer SCF-Rechnungen bei verschiedenen Volumina über eine

Birch-Murnaghan-Gleichung[150] 3. Ordnung optimiert. Dieser Vorgang erfolgte so lange iterativ, bis die Änderung ΔV_0 weniger als 1 a.u.^{3} betrug. Für die SCF-Rechnungen fanden eine k-Punktdichte von $0.06\,2\pi\,\text{Å}^{-1}$, ein MV-Smearing von 0.01 Ry und ein Wellenfunktion-Cutoff von 60 Ry Verwendung. Im zweiten Schritt wurden in 20 Zyklen Gitterparameter und Atompositionen mit der Option `vc-relax` mit einem vergrößerten Cutoff von 65 Ry optimiert. Der dritten Schritt war die Optimierung der Struktur mit der Option `vc-relax` bis zur Konvergenz. Hierfür wurde eine k-Punktdichte von $0.03\,2\pi\,\text{Å}^{-1}$, ein MV-Smearing von 0.01 Ry und ein Wellenfunktion-Cutoff von 70 Ry verwendet. Die Bestimmung der Gesamtenergie geschah mit einer finalen SCF-Rechnungen der optimierten Struktur mit einem Wellenfunktion-Cutoff von 75 Ry und durch Integration der Brillouin-Zone mit der Tetraeder-Methode. Die Wellenfunktionen und Ladungsdichten der finalen SCF-Rechnungen waren die Basis zur Erstellung der projizierten Zustandsdichten und Löwdin-Ladungen mit dem Programm *Projwfc* sowie von COHP-Analysen mit dem Programm *Lobster*. In den Tabellen A.3.1 bis A.3.8 im Anhang sind die Strukturparameter der optimierten Strukturen und ihre Bildungsenthalpie aufgeführt. Für die PBE-Rechnungen sind die DOS- und COHP-Kurven aller Verbindungen in den Abbildungen A.3.1 bis A.3.17 im Anhang hinterlegt. Im Fall der PBE-Rechnungen von NdCo im TiNi-Typ und NdIr im UCo-Typ konnte keine SCF-Konvergenz erzielt werden. Diese Verbindungen fehlen deshalb in der Auswertung.

Zur Berechnung der Bildungsenthalpien der MN-Verbindungen wurden die Gesamtenergien der Elemente in ihrer thermodynamisch stabilsten Modifikation über Strukturoptimierungen mit dem PBE- und PW-Funktional mit spinpolarisierten Rechnungen ermittelt. Hierzu fand eine k-Punktdichte von $0.03\,2\pi\,\text{Å}^{-1}$, ein MV-Smearing von 0.01 Ry und ein Wellenfunktion-Cutoff von 70 Ry Verwendung. Ihre optimierten Strukturparameter sind in den Tabellen A.3.9 und A.3.10 im Anhang aufgeführt.

3.4.2 Details zum Kapitel 7

Phasenstabilität von UCo

Die Bestimmung der konvexen Hülle des binären Phasendiagramms von Uran und Cobalt erfolgte bei 0 K über spinpolarisierte GGA-PBE-, LDA-PW- und LDA+U-Rechnungen ($U = 1.5\,\mathrm{eV}$, $J = 0.5\,\mathrm{eV}$).[151] Basis hierfür waren skalar-relativistische Strukturoptimierungen mit einer k-Punktdichte von $0.03\,2\pi\,\mathrm{Å}^{-1}$, einem MV-Smearing von 0.01 Ry und einem Wellenfunktion-Cutoff von 75 Ry. Die Bildungsenthalpien ΔH_f wurden über SCF-Rechnungen mit der optimierten Struktur inklusive SOC erhalten. Daten der Strukturoptimierungen, Kompressionsmodule und Bildungsenthalpien sind im Anhang, Tabelle A.4.1 hinterlegt. Für magnetische Verbindungen wurde als magnetische Achse die [001]-Richtung gewählt. Die Beschreibung der Druckabhängigkeit von ΔH_f erfolgte über die Murnaghan-Zustandsgleichung.[152] Ihre Parameter wurden durch Anpassung der Energien einer Serie von SCF-Rechnungen bei verschiedenen Elementarzellvolumina gewonnen. Hierbei wurden die Atompositionen und Achsenverhältnisse aus den skalar-relativistischen Strukturoptimierungen übernommen und konstant gehalten.

Vorhersage von halbmetallischem Ferromagnetismus

Die Analyse der elektronischen und magnetischen Eigenschaften von UCo im NaTl-Typ erfolgte durch Konstruktion eines Satzes an maximal lokalisierten Wannier-Funktionen (MLWF), die aus den Grundzustandselektronendichten von SCF-Rechnungen mit *Quantum ESPRESSO* erzeugt wurden.[151] Hierfür fand das Programm *Wannier90* in der Version 2.1.0 Verwendung.[153] Als Zieldimension wurden 36 MLWFs (72 mit SOC) definiert, bestehend aus einem Satz aus einem s- und fünf d-MLWFs für die Co-Atome und einem Satz an fünf d- und sieben f-MLWFs für

die U-Atome. Die Erzeugung der MLWFs erfolgte über ein $8 \times 8 \times 8$ k-Punktgitter. Als eingefrorenes inneres Energiefenster wurde ein Bereich zwischen -5 eV und $+3.5$ eV gewählt. Die Entflechtungsprozedur erfolgte über ein äußeres Fenster, das insgesamt 70 Bänder (140 mit SOC) enthielt. Die MLWF-Basis wurde verwendet, um interpolierte Zustandsdichten zu erzeugen. Die Berechnung der Spinpolarisation am Fermi-Niveau $P(E_\mathrm{F})$ und der Zustandsdichte $N^\circ(E_\mathrm{F})$ geschah über eine Interpolation mit einem $80 \times 80 \times 80$ k-Punktgitter. Das Stoner-Austauschintegral $I_{5\mathrm{f}}$ wurde über die mittlere Energiedifferenz der Hamilton-Matrixelemente der $5\mathrm{f}^\uparrow$- und $5\mathrm{f}^\downarrow$-MLWFs abgeschätzt.

3.4.3 Details zu den Kapiteln 8 und 9

Berechnung der Transformationspfade

Für die Phasenübergänge von UCo aus dem CsCl-Typ in den UCo-Typ, bzw. von UIr aus dem CrB- in den PdBi-Typ wurden angenäherte DFT-Transformationspfade bei 0 K berechnet. Die Bestimmung der Gesamtenergie eines jeden Pfadpunktes erfolgte über eine SCF-Rechnung. Die zugrundeliegende Kristallstruktur wurde dabei linear aus den DFT-Strukturoptimierungen der zwei Strukturtypen des Pfades in Abhängigkeit des Ordnungsparameters λ extrapoliert. Die Strukturdaten für die Transformationspfad von UCo stammen aus Kapitel 6.4, die Daten für den Pfad von UIr aus Kapitel 9.2. Die PBE-PAW-Rechnungen wurden mit und ohne SOC durchgeführt. Im Fall von UIr erfolgten zusätzlich spinpolarisierte Rechnungen mit und ohne SOC.[53] Für letztere wurde als magnetische Orientierung die $[10\overline{1}]$-Achse sowie die [010]-Achse gewählt. Für die SCF-Rechnungen an UCo fanden ein $10 \times 10 \times 10$ k-Punktgitter, ein MV-Smearing von 0.01 Ry und ein Wellenfunktion-Cutoff von 75 Ry Verwendung. Aus der Grundzustandselektronendichte wurden über NSCF-Rechnungen mit einem $12 \times 12 \times 12$ k-Punktgitter und

Tetraeder-Integration die Zustandsdichte am Fermi-Niveau berechnet. Im Fall von UIr erfolgten die SCF-Rechnungen mit einem $12 \times 12 \times 6$ k-Punktgitter, einem MV-Smearing von 0.001 Ry und einem Wellenfunktion-Cutoff von 60 Ry.

DFT-Untersuchung zur magnetischen Struktur von UIr

Die magnetokristalline Anisotropie-Energie und die nicht-kollineare Struktur von UIr wurden mit Hilfe von *Quantum ESPRESSO* berechnet. Zum Einsatz kamen Rechnungen mit voll-relativistischen PAW-Funktionen in der GGA-PBE-, LDA-PW- und LDA+U-Näherung ($U = 0.5\,\mathrm{eV}$, $J = 0.4\,\mathrm{eV}$). Die SCF-Rechnungen wurden mit einem $12\times12\times6$ k-Punktgitter, einem MV-Smearing von 0.001 Ry und einem Wellenfunktion-Cutoff von 60 Ry durchgeführt. Für eine vereinfachte Vorgabe der magnetischen Orientierung erwies sich eine nicht-konventionelle Aufstellung der Elementarzelle mit der $\boldsymbol{c}$-Achse als monokline Achse als vorteilhaft. Als Startwert für die magnetische Strukturen wurde eine ferromagnetische Kopplung der U-Atome entlang der drei untersuchten Achsen $[10\overline{1}]$, [010] und [101] angenommen. Die Rechnungen erfolgten zusätzlich mit einem kleinen induzierten Moment bei den Ir-Atomen, antiparallel zu dem Moment der U-Atome. Die dadurch vorgegebenen Symmetrien mit den magnetischen Doppelpunktgruppen $C_{2h}[C_i]$ für die $[10\overline{1}]$- und [101]-Achse sowie $C_{2h}[C_{2h}]$ für die [010]-Achse hatten keinen Einfluss auf das Auffinden des magnetischen Grundzustandes. Testrechnungen in $C_{2h}[C_1]$ konvergierten ebenfalls in die beschriebenen magnetischen Strukturen.

3.4.4 Details zum Kapitel 10

Zum Testen der PAW-Funktionen wurden quantenchemische Rechnungen am Festkörper für bcc-Strukturen durchgeführt und Gleichgewichtsvolumina V_A und Kompressionsmodule K ermittelt. Dies erfolgte über

Anpassung der Energien mehrerer SCF-Rechnungen bei verschiedenen Volumina über eine Birch-Murnaghan-Gleichung[150] 3. Ordnung. Verwendung fanden Rechnungen ohne Spinpolarisation, mit dem PBE-Funktional, mit einem $15 \times 15 \times 15$ k-Punktgitter sowie einem Methfessel-Paxton-Smearing von 0.02 Ry.[154] Es wurden sowohl Rechnungen mit und ohne SOC durchgeführt. Die Rechnungen mit *Quantum ESPRESSO* verwendeten einen Wellenfunktion-Cutoff von 100 Ry. Der verwendete Basissatz der LAPW-Rechnungen ist in Abschnitt 3.2 angegeben.

4 Technische Details zu den experimentellen Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die technischen Details zur Synthese und physikalischen Charakterisierung der untersuchten intermetallischen Phasen vorgestellt. Die elektronischen Daten dieser Untersuchungen sind digital im Arbeitskreis Kraus, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg hinterlegt.

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Edukte

Als Edukte für die Synthesen fanden Cobalt-Kugeln (Onyxmet, 99.99 %), Uran-Stäbe ($\oslash \approx 1.5$ mm) sowie Rhodium- und Iridium-Pulver (Degussa) Verwendung. Die Uran-Stäbe wurden in kleine Stücke von zwei bis vier Millimeter zerbrochen. Jeweils kurz vor ihrer Verwendung wurden sie zunächst mit halbkonzentrierter Salpetersäure von der oberflächlichen Oxidschicht befreit, dann mit Wasser und Aceton gewaschen und unter Grobvakuum getrocknet. Das Rhodium- und Iridium-Pulver wurden zunächst im Lichtbogen zu kleinen Kugeln verschmolzen, um Oberflächenverunreinigungen zu entfernen. Für eine bessere Handhabbarkeit wurden die Cobalt-, Rhodium- und Iridium-Kugeln mit Hilfe einer hydraulischen Presse zerdrückt, um so grobe Bruchstücke für die Synthese zu erhalten. Die Lagerung der Elemente erfolgte in einer Handschuhbox (*M. Braun*) mit Stickstoffatmosphäre.

4.1.2 Synthese

Zur Synthese der intermetallischen Phasen kamen stöchiometrische Anteile der Elemente zum Einsatz. Die Einwaage mit Ansatzgrößen zwischen 100 mg bis 500 mg erfolgte an Luft mit Hilfe einer Analysenwaage (*Explorer EXX225, Ohaus*, Genauigkeit: ±0.1 mg). Vorgelegt wurden die gereinigten Uran-Bruchstücke, die nach der Bestimmung ihres Gewichts unter Grobvakuum bis zur weiteren Verwendung gelagert wurden.[i] Die Einwaage der übrigen Elemente erfolgte durch Zerkleinern der Bruchstücke mit einer Kneifzange und Auswahl von möglichst wenig und möglichst großen Bruchstücken geeigneten Gewichts, um Massenverluste beim Aufschmelzen zu reduzieren.

Die Synthese erfolgte generell in zwei Schritten. Zunächst wurden die Bruchstücke der Elemente mit Hilfe eines Lichtbogenofens und wassergekühlter Kupfer-Tiegel mehrmals unter Argon-Schutzgas aufgeschmolzen. Verwendet wurde Argon der Firma Praxair (Argon 5.0, Reinheit 99.999 %), welches über einer Trockenstrecke bestehend aus Kieselgel, Kaliumhydroxid, Molsieb 4 Å sowie Siccapent vorgetrocknet wurde. Spuren von Sauerstoff, Stickstoff sowie verbliebener Kohlenwasserstoffe wurden durch mehrmaliges Aufschmelzen einer Zirkonium-Perle jeweils vor dem Aufschmelzen der Probe entfernt. Der Aufschmelzvorgang fand zur Homogenisierung der Proben drei bis vier Mal unter Wenden der Reguli statt. Der Masseverlust der Proben betrug in der Regel weniger als 0.5 wt.%. Die so erhaltenen, metallisch-grau glänzenden Schmelzperlen ließen sich für mehrere Stunden ohne sichtbare Veränderung an der Luft handhaben. In Glasflaschen mit Schraubverschluss (*Schott*, GL45 Duran Laborglas) in der Handschuhbox mit Stickstoffatmosphäre gelagert, behielten sie auch nach Jahren diesen Glanz.

[i] Nach der Reinigung und Trocknung blieb der silber-metallische Glanz der Uran-Bruchstücke etwa 15 Minuten erhalten und ging dann von einem goldenen über einen blauen Glanz zur schwarzen Oxidschicht über.

Die Schmelzperlen wurden zur weiteren Homogenisierung und Kristallisation bei Temperaturen zwischen 600 °C und 1000 °C für wenige Tage bis zu mehreren Wochen angelassen. Dies geschah in selbst hergestellten Tantal-Ampullen, die unter Argon-Schutzgasatmosphäre im Lichtbogen verschweißt wurden. Die Tantal-Ampullen mit einer Länge zwischen 5 cm und 7 cm wurden aus Tantal-Rohr (⌀ = 8 mm, Wandstärke 0.5 mm) und selbst ausgestanzten Deckeln aus demselben Material hergestellt. Die Tantal-Ampullen wurden zum Schutz vor Oxidation unter Feinvakuum in Kieselglasampullen eingeschmolzen. Zum Anlassen fanden Rohröfen der Firmen *Carbolite* und *Strohlein Instruments* ausgestattet mit PID-Reglern (*Eurotherm* 2416 / 808) und Thermoelementen Typ-K (Ni-CrNi), bzw. Typ-S (Pt-PtRh10%) Verwendung. Die Proben wurden jeweils an der heißesten Stelle des Ofens positioniert, die Temperaturen manuell an dieser Stelle überprüft und die Öfen entsprechend nachgeregelt. Das Beenden der Reaktionen geschah durch Abschrecken der Proben in kaltem Wasser. Eine Zusammenstellung der Synthese- und Temperaturprogramme der in dieser Arbeit diskutierten Proben ist in Tabelle A.1.3 im Anhang aufgeführt.

4.1.3 Handhabung pulverförmiger Proben

Die angelassenen Schmelzperlen waren in der Regel spröde und konnten in einem Achat-Mörser zerrieben werden. An Luft kam es durch die neu entstehenden reaktiven Oberflächen jedoch zu Funkenbildung. Probenanteile zur Phasenanalyse mittels Pulverröntgendiffraktometrie wurden deshalb unter Aceton zerrieben. Die Bearbeitung der Proben zur physikalischen Charakterisierung oder zur weiteren Wärmebehandlung erfolgte in der Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre. Im Gegensatz zum metallischen Uran behielten die pulverförmigen, uranhaltigen intermetallischen Phasen ihren metallischen Glanz an Luft über Stunden bis Tage und konnten deshalb auch an Luft charakterisiert werden. Ein erneutes

Anlassen der Pulver in verschweißten Tantal-Ampullen bei 600 °C zur Verbesserung der Reflexformen der Röntgendiffraktometrie-Experimente führte bislang in jeden Fall zum Auftreten von Reflexen von UO_2 im Phasendiagramm, auch bei Arbeit unter Luftausschluss.

4.1.4 Tiegel für DTA und Einkristallzucht

Für die DTA-Experimente und zur Einkristallzucht wurden Tiegelmaterialien benötigt, die inert gegenüber uranhaltigen Schmelzen bei Temperaturen größer als 1600 °C sind. Hierzu kommen entweder Tiegel aus hochschmelzenden Metallen wie Niob, Tantal, Molybdän oder Wolfram sowie keramische Tiegelmaterialien in Betracht. Metalltiegel haben zwar den Vorteil leicht herstellbar zu sein, jedoch benetzt die metallische Schmelze diese Tiegel. Im Fall von Niob und Tantal lassen sich spröde intermetallische Phasen generell von der duktilen Tiegelwand durch Verbiegen ablösen. Beim härteren und spröderen Molybdän und Wolfram ist dies weniger einfach möglich. Nach den Erfahrungen dieser Arbeit, sind Niob und Tantal chemisch nicht inert gegenüber Uranschmelzen und werden von ihnen angegriffen. Dies hängt vermutlich mit dem breiten Löslichkeitsgebiet der festen bcc-Lösungen zusammen. Tiegel aus Metalloxiden weisen in der Regel eine geringe Benetzung durch metallische Schmelzen auf. Aufgrund der Oxophilie von Uran kommen aus thermodynamischen Überlegungen für den benötigten Temperaturbereich nur BeO und ThO_2 in Betracht.[155]

Für diese Arbeit wurde als Tiegelmaterial ThO_2 gewählt. Aufgrund der Sprödigkeit und der schlechten Sinterbarkeit unterhalb von 2000 °C konnten keine reinen ThO_2-Tiegel hergestellt werden.[156] Stattdessen wurden vorhandene Korund-Tiegel mit einer Schutzschicht aus ThO_2 versehen. Der erste Schritt hierzu war, das ThO_2-Pulver zunächst an Luft für einen Tag bei 1500 °C in einem Hochtemperaturofen (Gero, RETTH)

zu sintern, um Rissbildungen durch Volumenkontraktion der späteren Schutzschicht zu minimieren.

Der nächste Schritt war das Auftragen des gesinterten ThO_2-Pulvers auf die Korund-Tiegel mit einer Schichtdicke von weniger als 1 mm. Hierfür wurde es mit halbkonzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt. Die Schutzschicht wurde zunächst für einen Tag an Luft getrocknet und dann unter Luftzufuhr mit folgendem Temperaturprogramm im Hochtemperaturofen gesintert: Mit 100 °C/h Heizen auf 800 °C, Halten bei 800 °C für 12 h, mit 50 °C/h Heizen auf 1600 °C, Halten bei 1600 °C für 48 h, mit 100 °C/h Abkühlen auf RT. Die so erhaltene Schutzschicht war von hellgelber Farbe. Vor ihrer Verwendung wurden die Tiegel im Hochvakuum ($< 10^{-5}$ bar) mittels eines Kaltwandofens (Gero, LHTW 60-80/20) bei 1800 °C für einen Tag erhitzt. Hierdurch wurde die Schutzschicht farblos.

In den Tiegeln mit ThO_2-Schutzschicht konnten Uranmetall und die untersuchten uranhaltigen intermetallischen Phasen ohne detektierbaren Masseverlust und ausgeprägte Benetzung aufgeschmolzen werden. Selbst hier waren jedoch nach dem Aufschmelzen braune Stellen auf der Schutzschicht erkennbar, die durch erneutes Erhitzen im Hochvakuum entfernt werden konnten.

4.2 Pulverröntgendiffraktometrie

Die röntgenografische Charakterisierung von Pulverproben wurde in dieser Arbeit mit einem *Stadi-MP*-Pulverdiffraktometer der Firma *Stoe* durchgeführt. Das Diffraktometer war ausgestattet mit einer Kupfer-Röntgenanode (Cu-$K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54060$ Å), einem Ge(111)-Monochromatorkristall sowie einem Diodenarray-Detektor (*MYTHEN1K*, *Dectris*). Die Messung der Proben erfolgte als Flachpräparate in Transmissionsgeometrie. Hierzu wurden die Proben mit einem Analysesieb (Maschenweite 50 μm) gesiebt, mit Hilfe eines Probenröhrchens ($\oslash \approx 9$ mm) dünn und kreisför-

mig auf *Scotch*-Tape aufgebracht, mit einem zweiten Stück *Scotch*-Tape verschlossen und kreisförmig ausgeschnitten im Probehalter montiert.[ii] Testmessungen wurden in der Regel mit einer Schrittweite von 5° und einer Schrittzeit von 10 s in einem 2θ-Bereich von 10° bis 80° aufgenommen. Messungen zur Phasenanalyse erfolgten mit einer Schrittweite zwischen 1° und 2°, einer Schrittzeit zwischen 20s bis 50s und einen 2θ-Bereich von 10° bis 100°.

4.2.1 Details zu den Rietveld-Analysen

Rietveld-Verfeinerungen erfolgten mit der Software *JANA2006*.[157] Als Profilfunktionen wurden in der Regel Pseudo-Voigt-Funktionen verwendet. Die breiten Reflexprofile von Proben, die nach dem Zerkleinern im Mörser nicht erneut bei erhöhter Temperatur angelassen wurden, ließen sich oftmals mit reinen Lorentz-Funktionen besser beschreiben. Als Untergrundfunktionen fanden zwischen 8 und 15 Legendre-Polynome Verwendung. Zur Beschreibung asymmetrischer Reflexe aufgrund axialer Divergenz wurde die Methode von Finger und Mitarbeitenden benutzt.[158]

Als generelle Verfeinerungstrategie wurde zuerst der Skalenfaktor und ein konstanter Untergrund angepasst. Dann folgten die Gitterparameter. Die Reflexformparameter wurden anschließend zusammen mit fünf bis 15 Untergrundpolynomen verfeinert. Dazu wurde bei Verwendung von Pseudo-Voigt-Funktionen zunächst der 2θ-unabhängige Signalhalbwertsbreiteparameter W angepasst. Es folgten der Signalhalbwertsbreiteparameter U, der Partikelspannungsparameter LY und ggf. der Partikelgrößenparameter LX. Aufgrund oftmals zu starker Korrelation wurde auf eine kombinierte Verfeinerung der Signalhalbwertsbreiteparameter U, V und W verzichtet. Bei der Verwendung von Lorentz-Funktionen erfolgte zunächst die Verfeinerung von LY und dann ggf. von LX. Die

[ii] *Scotch*-Tape zeigt nur einen schwachen amorphen Buckel bei $2\theta = 20°$ im Pulverdiffraktogramm und keine Reflexe wie etwa Tesafilm.

Untergrundterme wurden während der Verfeinerung der Reflexformparameter fortlaufend nacheinander bis zu einer zufriedenstellenden Anpassung des Untergrunds freigegeben. Die Festsetzung der Asymmetrie-Parameter nach Finger geschah manuell. Nach Anpassung der Reflexprofile erfolgte die Freigabe der Lageparameter der Atome. Als letzte Schritt wurde die Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter und ggf. der Mischbesetzung der Atomlagen durchgeführt. Technische Details der Rietveld-Verfeinerungen sind im Anhang in Abschnitt A.2.2 hinterlegt.

Zur Beurteilung des Fehlers zwischen beobachteten y_{oi} und berechneten y_{ci} Intensitäten $\Delta_i = y_{oi} - y_{ci}$ wurden bei der Rietveld-Methode folgende Gütekriterien verwendet: Der *„gewichteter R-Wert“* R_{wP}:

$$R_{\mathrm{wP}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \Delta_i^2}{\sum_i (w_i \cdot y_{oi}^2)^2}} \tag{4.1}$$

Der *„Profil R-Wert“* R_{P}:

$$R_{\mathrm{P}} = \frac{\sum_i |\Delta_i|}{\sum_i |y_{oi}|} \tag{4.2}$$

Der *„Bragg R-Wert“* $R_{\mathrm{B}}(I)$ mit I_{oi} und I_{ci} als die beobachteten und berechneten integrierten Reflexintensitäten:

$$R_{\mathrm{B}}(I) = \frac{\sum_i (I_{oi} - I_{ci})^2}{\sum_i I_{oi}^2} \tag{4.3}$$

Sowie der *Goodness of Fit S*:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot \Delta_i^2}{m - n}} \tag{4.4}$$

m : Zahl der Datenpunkte, n : Zahl der verfeinerten Parameter

4.3 Röntgenstrukturanalyse von UIr

Die Probenpräparation und Röntgenstrukturanalyse von UIr besaßen einige Besonderheiten, so dass technische Details zu den Untersuchungen an dieser Verbindung hier gesondert aufgeführt werden. Die technischen Details wurden aus der Veröffentlichung der Daten übernommen.[53]

Kristallzucht und Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallzucht von UIr (Probe MSa78) fand mit Bruchstücken des Regulus in Tiegeln mit ThO_2-Schutzschicht statt. Kristalle zur Einkristallanalyse wurden durch langsames Abkühlen der Schmelze erhalten. Hierzu wurde der befüllte Tiegel unter Argon-Atmosphäre in einer Tantal-Ampulle eingeschlossen und im Kaltwandofen mit dem folgenden Temperaturprogramm behandelt: Mit 400 °C/h Heizen auf 1620 °C, Halten bei 1620 °C für 20 min, mit 1 °C/min Abkühlen auf 1480 °C, Halten bei 1480 °C für 120 h, mit 1 °C/min Abkühlen auf RT. Die so erhaltene Probe wurde im Mörser grob zerstoßen und erneut eingeschweißt in einer Tantal-Ampulle bei 600 °C für 10 h angelassen.

Ein keilförmiger Kristall aus dem Kristallzuchtexperiment mit einer Größe von ungefähr 50 μm wurde zur Einkristallstrukturanalyse von UIr ausgewählt, oberflächlich mit verdünnter Salpetersäure gereinigt und mit Hilfe einer *MiTeGen*-Schleife auf dem Diffraktometer (*IPDS-2, Stoe*) montiert. Das Diffraktometer war ausgestattet mit einer Molybdän-Röntgenanode (Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å), einem Graphit-Monochromator und einem Bildplatten-Detektor.

Aufnahme, Integration und Reduktion des Datensatzes wurde mit dem Softwarepaket *X-Area* durchgeführt.[159] Eine numerische Absorptionskorrektur erfolgte mit den Modulen *X-Shape* und *X-Red32* von *X-Area*. Die Reflexe konnten mit einer primitiven monoklinen Elementarzelle mit

den Gitterparametern $a = 5.61\,\text{Å}$, $b = 10.58\,\text{Å}$, $c = 5.61\,\text{Å}$ und $\beta = 98.84°$ indiziert werden. Alle getesteten Kristalle waren pseudomerohedrische Zwillinge, welche mit einer C_2-Achse entlang [101] als Zwillingselement beschrieben wurden. Die Zwillingsanteile waren immer nahe 50 %, so dass eine orthorhombische Pseudosymmetrie resultierte. Die besten Ergebnisse für Integration, Datenreduktion und Absorptionskorrektur wurden mit einer b-zentrierten orthorhombischen Zelle erzielt. Die orthorhombische Zelle lässt sich aus der monoklin primitiven Zelle durch die Transformationen $a_\text{o} = \frac{1}{2}(a_\text{m} - c_\text{m})$, $b_\text{o} = b_\text{m}$ und $c_\text{o} = \frac{1}{2}(a_\text{m} + c_\text{m})$ ableiten. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten von 179 mm^{-1} und der Zwillingsbildung gilt die Absorptionskorrektur nur näherungsweise und resultiert in einer limitierter Datenqualität mit einem internen R-Wert von 12.7 %.

Die Verfeinerung der Struktur von UIr geschah in der monoklinen Aufstellung gegen die Strukturfaktorquadrate F^2 mit der Software *SHELXL-2016/6*.[160] Als Strukturmodell dienten die DFT-PBE-Strukturoptimierungen. Als Gitterparameter wurden die Ergebnisse der Pulverröntgenbeugung verwendet. Alle Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Aufgrund hoher Standardabweichungen ließen sich die Parameter U_{12} und U_{23} nicht anpassen und wurden gleich Null gesetzt. Der höchste Wert für die Restelektronendichte resultierend aus einem Abbrucheffekt betrug $6.77\,e\,\text{Å}^{-3}$ und war 0.65 Å entfernt vom U2-Atom. Kristallographische Daten sind beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* unter dem Eintrag CCDC 2086256 hinterlegt. Alle technischen Details zur Einkristallstrukturanalyse von UIr sind in Tabelle A.2.5 im Anhang aufgeführt.

Zur Beurteilung der Güte der Strukturlösung fanden folgende kristallographische Gütefaktoren Verwendung, die über die Differenz von beobachteten Strukturfaktoren F_o und berechneten Strukturfaktoren F_c definiert sind. Der *„konventionelle R-Wert“* $R_1(F)$ gibt die mittlere Ab-

weichung zwischen beobachteter und berechneter Strukturamplitude an:

$$R_1(F) = \frac{\sum_{hkl} \Delta_1}{\sum_{hkl} |F_o|} \tag{4.5}$$

Dabei ist $\Delta_1 = ||F_o| - |F_c||$. Der *„gewichtete R-Wert“* wR besitzt zusätzlich einen Wichtungsfaktor w. Bei Verfeinerung gegen F_o^2-Daten gilt:

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\Delta_2^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \tag{4.6}$$

Dabei ist $\Delta_2 = |F_o^2 - F_c^2|$. Als weiteres Gütekriterium wurde der *„Goodness of Fit“* S verwendet:

$$S(F^2) = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\Delta_2^2}{m - n}} \tag{4.7}$$

m : Zahl der Reflexe, n : Zahl der Parameter

Pulverröntgendiffraktometrie und Rietveld-Verfeinerung

Das Pulverröntgendiffraktogramm von UIr (Probe BC09) wurde im Service an der Totalstreuungsbeamline *P02.1* am *PETRA III* Synchrotron (*DESY*, Hamburg) aufgenommen. Das gesiebte Pulver von UIr wurde hierfür in einer Tantal-Ampulle unter Argon-Atmosphäre zunächst bei 600 °C für 12 h, dann bei 200 °C für 7 d angelassen. Die Messung erfolgte in einer rotierenden Quarz-Kapillare ($\oslash = 0.3$ mm). Als zweidimensionaler Flächendetektor fand ein *PerkinElmer XRD1621 CN3-EHS* (Pixel-Größe: 200×200 μm^2, 2048×2048 Pixel) Verwendung. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 1242.7 mm, die verwendete Wellenlänge $\lambda = 0.20709$ Å. Alle Messparameter wurden gegenüber einem LaB_6-Standard (*NIST 660b*) kalibriert. Die Kalibration und Datenintegration erfolgte mit der Software *DAWN*.[161]

Die Rietveld-Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms von UIr geschah mit Pseudo-Voigt-Funktionen und 14 Untergrundpolynomen. Die Anpassung der Reflexprofile erwies sich aufgrund teilweiser starker Asymmetrie und anisotrop verteilter Reflexbreiten als schwierig. Die Reflexform wurde mit dem Vorliegen von Mikrospannungen durch die Ausbildung der Transformationszwillinge interpretiert. Die Reflexprofile wurden deshalb mit einem anisotropen Modell für Partikelspannung nach Stephens[162] sowie mit anisotroper Partikelverbreiterung angepasst. Im Rahmen der Verfeinerungsstrategie wurde zunächst der Signalhalbwertsbreiteparameter U verfeinert. Die Anpassung der Reflexbreite erfolgte dann weiter mit dem Modell der anisotropen Partikelverbreiterung mit Kugelflächenfunktionen bis zur vierten Ordnung. Von diesen insgesamt neun Parametern wurden sechs für die weitere Anpassung fixiert und nur die Parameter $P00$, $P20$ sowie $P40$ weiter optimiert. Zusätzlich wurde die Partikelspannung mit den Symmetrieeinschränkungen eines orthorhombischen Kristallsystems verfeinert. Insgesamt fanden zehn Profilformparameter Verwendung, von denen jeder eine Signifikanz von zumindest 2σ besaß. Keiner dieser Parameter besaß eine Korrelation von mehr als 90 %. Die technischen Details zur Rietveld-Verfeinerung von UIr sind in Tabelle A.2.3 im Anhang zusammengefasst.

4.4 Messung von Magnetismus und Wärmekapazität

Messungen des Magnetismus und der Wärmekapazität erfolgten mit Hilfe eines *DynaCool*-Systems der Firma *LOT-Quantum Design*. Das *DynaCool*-System ermöglicht die physikalische Charakterisierung von Proben bei Temperaturen zwischen 1.8 K und 400 K und Magnetfeldern bis zu 9 T durch modular integrierbare Messoptionen.

Wärmekapazitätsmessungen erfolgten mit der Wärmekapazitätsoption der Firma *LOT-Quantum Design* in einem Temperaturbereich zwischen

1.8 K und 300 K. Hierzu wurden 10 mg bis 30 mg der pulverförmigen Proben mit Hilfe einer Hydraulikpresse zu dünnen Tabletten ($\oslash = 2.8$ mm) gepresst und mit Hilfe von etwa Fett (Apienzon N) mit der Probenhalterung verbunden. Wichtig für eine gelingende Messung mit dieser Messoption war ein guter Wärmekontakt zwischen Probe und Probenhalterung. Vorteilhaft hierfür waren dünne Probe und das verwendete Fett. Erfahrungsgemäß waren metallische Präparate aufgrund ihrer intrinsisch guten Wärmeleitfähigkeit unproblematisch. Für eine Untersuchung von Oxiden oder Halogeniden erwies es sich oftmals als vorteilhaft, die Probe mit einen geringen Anteil an Graphit zu vermengen, um den Wärmekontakt zu verbessern. Dieses Verfahren erlaubte jedoch nur eine qualitative Analyse der Wärmekapazität.

Magnetische Messungen wurden mit der VSM-Option (*Vibration Sample Magnetometer*) der Firma *LOT-Quantum Design* durchgeführt. Bei dieser Methode wird die Probe durch einen Linearmotor in Schwingung versetzt und so durch magnetische Induktion eine elektrische Spannung in der Detektorspule hervorgerufen. Für die Messungen in dieser Arbeit fanden pulverförmige Proben mit einer Masse zwischen 10 mg und 100 mg Verwendung. Sie wurden in einen Probehalter aus Polypropylen überführt, welcher über eine Messingrinne mit dem Messstab des Linearmotors verbunden wurde. Die Korrektur der aufgenommenen Daten erfolgte um die diamagnetischen Momente des Probenhalters und der Rumpfelektronen der Verbindungen.

4.5 DTA-Untersuchungen

DTA-Experimente wurden mit dem System *Setsys 16/18* der Firma *Setaram* durchgeführt. Für Temperaturen zwischen RT und 1400 °C wurde ein *DSC1500*-Messkopf mit einem Thermoelement Typ-S (Pt-PtRh10%), für Temperaturen zwischen 300 °C und 1600 °C ein *DSC1600*-Messkopf

mit einem Thermoelement Typ-B (PtRh6%-PtRh30%) verwendet. Als Probentiegel dienten für die Messköpfe angepasste Korund-Tiegel ($\oslash = 5\,\mathrm{mm}$, $h = 10\,\mathrm{mm}$), die nach Abschnitt 4.1.4 mit einer Schutzschicht aus ThO_2 versehen wurden. Als Referenz fanden reine Korund-Tiegel Verwendung. Proben- und Referenztiegel wurden zur Messung mit einem Korund-Deckel bedeckt. Alle Messungen erfolgten unter Argon-Schutzgas mit einer Flussrate von 1 l/h. Als Heizraten wurden Werte zwischen 5 °C/min bis 20 °C/min gewählt. Als Proben dienten entweder einzelne Bruchstücke von Reguli oder mit Hilfe einer Hydraulikpresse zu Tabletten ($\oslash = 2.8\,\mathrm{mm}$) gepresste Pulver. Die Probenmassen variierten zwischen etwa 20 mg und 50 mg.

5 Methodik und Voruntersuchungen

Dieses Kapitel hat das Ziel, die Wahl der theoretischen Methodik zu motivieren und ihre Vorhersagekraft abzuschätzen. In Abschnitt 5.1 wird die Wahl des Hamilton-Operators und der DFT-Funktionale diskutiert. In Abschnitt 5.2 werden die durchgeführten Basissatz-Konvergenztests beschrieben und eine Abschätzung zur Genauigkeit der berechneten physikalischen Eigenschaften gegeben. In Abschnitt 5.3 wird die Leistungsfähigkeit der gewählten DFT-Methodik zur Vorhersage von Grundzustandseigenschaften von UCo und UIr diskutiert. Hierbei werden vier Kategorien untersucht: Strukturoptimierung, Bildungsenthalpie, Elektronenstruktur und magnetische Eigenschaften. In Abschnitt 5.4 wird die Güte des Miedema-Modells zur Vorhersage von Bildungsenthalpien untersucht. Im letzten Teil dieses Kapitels, Abschnitt 5.5, wird die Fähigkeit des *USPEX*-Algorithmus zur Kristallstrukturvorhersage an einfachen intermetallischen Phasen getestet.

5.1 Wahl der theoretischen Methodik

5.1.1 Der Hamilton-Operator

Die Grundlage für die quantenchemischen Untersuchungen dieser Arbeit bilden Rechnungen mit der zeitunabhängigen Schrödingergleichung in der Born-Oppenheimer-Näherung. Unter Vernachlässigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen und Spinpolarisation[i] hat der verwendete Ha-

[i] Die Erweiterung des Hamilton-Operators für diese Fälle wurde in den Abschnitten 2.4.4 und 2.4.5 behandelt.

milton-Operator die Form:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \tag{5.1}$$

Dabei ist $\hat{T}_e$ der Operator der kinetischen Energie der Elektronen, $\hat{V}_{eN}$ der Operator der potentiellen Energie der Elektronen-Kern-Wechselwirkung und $\hat{V}_{ee}$ der Operator der potentiellen Energie für die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung. Die Wahl des Hamilton-Operators in dieser Form schränkt seine Verwendbarkeit ein. Durch die Born-Oppenheimer-Näherung werden die Bewegungen der Kerne und Elektronen entkoppelt, in dem die kinetische Energie der Kerne gleich null gesetzt wird. Gleichung 5.1 beschreibt demnach Elektronen, die sich in einem zeitlich konstanten Potential bewegen. Wechselwirkungen der Elektronen mit Gitterschwingungen oder elektromagnetischer Wellen sind damit nicht zu erfassen. Solche Wechselwirkungen rufen beispielsweise die Temperaturabhängigkeit physikalischer Größen, Strahlungsanregung, Schmelzvorgänge oder Supraleitung hervor. Die Berechnung dieser Phänomene ist jedoch über eine störungstheoretische Erweiterung von Gleichung 5.1 möglich[88] und wird in dieser Arbeit zur Berechnung von Phononendispersionen verwendet.

Weitere Näherungen sind in den Termen $\hat{V}_{eN}$ und $\hat{V}_{ee}$ enthalten. Das exakte Kernpotential in $\hat{V}_{eN}$ wird durch den PAW-Formalismus[125] angenähert. Die periodischen Randbedingungen in $\hat{V}_{eN}$ erzwingen das Vorliegen eines idealen Kristalls. Oberflächeneffekte, Defekte oder Mischbesetzungen sind über Superzellen beschreibbar. Die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung $\hat{V}_{ee}$ wird im Rahmen der DFT durch einen effektiven Einelektronen-Operator ersetzt. Dieses Vorgehen ist im Prinzip exakt. Doch durch die Einführung von genäherten Austausch-Korrelationspotentialen wird die DFT zu einer Grundzustandstheorie, wie in Kapitel Kapitel 2.4 diskutiert wurde. Als Konsequenz hieraus beschränken sich

der Großteil der DFT-Rechnungen dieser Arbeit auf Grundzustandseigenschaften von idealen Kristallen wie etwa die Gesamtenergie, die Gleichgewichtstruktur oder Spinpolarisation bei einer Temperatur von 0 K.

5.1.2 Motivation der DFT-Funktional-Wahl

Das GGA-PBE-Funktional erweist sich als robust in der Vorhersage der Eigenschaften einfacher bis moderat korrelierter Metalle. Grund hierfür ist, dass es den Grenzfall des homogenen Elektronengases korrekt beschreibt, welcher gewissermaßen ein ideales Metall darstellt. Eine Reihe von Studien belegen dieses Verhalten. Benchmark-Tests an Übergangsmetallen ergeben für das PBE-Funktional mittlere Abweichungen von 1.7 % für Atomabstände, 10.3 % für Kohäsionsenergien und 8.4 % für Kompressionsmodule.[102] Die Messdaten wurden hierfür auf 0 K extrapoliert. Verglichen mit LDA-Rechnungen halbiert das PBE-Funktional deren prozentuale Fehler um die Hälfte.[102] Meta-GGA-Funktionale ergeben keine signifikante Verbesserung. Hybrid-Funktionale verschlechtern sogar Energetik und elastische Eigenschaften, ebenfalls die modifizierten Versionen des PBE-Funktionals, rPBE und PBEsol.[102,163] PBE-Rechnungen an thermodynamischen Eigenschaften einfacher fcc-Metalle liefern eine gute Übereinstimmung mit erhobenen Daten.[20] LDA- und PBE-Rechnungen können in diesem Fall als *Ab-initio*-Fehlergrenzen für die Messdaten dienen. Die Fehlergrenzen können durch die Verwendung der experimentell beobachteten Struktur reduziert werden.[20] Eine Studie zur Vorhersage der relativen Phasenstabilität von 80 binären Übergangsmetall-Legierungssystemen[19] ergab für die Vorhersagen des PBE-Funktionals eine Übereinstimmung von über 90 % mit empirischen Daten.

Auch für Studien an Actinoiden wurde das PBE-Funktional erfolgreich eingesetzt. Es liefert robuste Vorhersagen für die Grundzustandseigenschaften der frühen elementaren Actinoide.[41,164] Außerdem werden solche Actinoidverbindungen gut beschrieben, die breite 5f-Bänder und damit nur eine moderate f-Elektronenkorrelation besitzen. Dies ist beispielsweise bei UIr_3 der Fall, dessen elektronische Struktur in Theorie und Experiment im Detail untersucht worden ist.[165] Mit zunehmender Elektronenkorrelation nimmt die Genauigkeit der PBE-Näherung ab. Im Fall der elementaren Actinoide beginnt dieser Trend bei α-Pu, dessen relative Volumenzunahme im Vergleich zu α-Np vom PBE-Funktional nicht mehr erfasst wird.[164] Noch stärker ist dieser Effekt bei δ-Pu, dass zu den stark korrelierten Metallen zählt. Die relative Phasenstabilität bleibt jedoch selbst bei Pu noch exakt.[166] Die fehlerhafte Volumenexpansion von Pu kann durch spinpolarisierte PBE-Rechnungen korrigiert werden. Die magnetische Ordnung imitiert gewissermaßen die vorherrschenden Korrelationseffekte. Dies kann mit dem statischen Korrelationsfehler der DFT in Verbindung gebracht werden.[42] Experimentell ist umstritten, ob metallisches Pu nicht magnetisch ist.[41,82] DFT+DMFT-Rechnungen konnten einen nicht-magnetischen Grundzustand von Pu beschreiben.[80]

Die Kombination von DFT mit DMFT ist sehr erfolgreich für die Beschreibung stark korrelierter Metalle.[79] Sie ermöglicht die Beschreibung von dynamischen Effekten wie der Spin-Fluktuation oder der Quasipartikel-Bildung und die daraus resultierende Renormalisierung der Elektronenmassen, die für diese Materialklasse wichtig sind.[106] DFT+DMFT-Rechnungen erfassen viele Eigenschaften von δ-Pu wie etwa dessen Phononendispersion oder elektronische Zustandsdichte.[41] Die DFT+DMFT-Methode ist jedoch sehr rechenaufwendig und auf kleine Elementarzellen beschränkt. Zusätzlich ist sie noch nicht vollständig in gängigen DFT-Programmen in Bezug auf die Berechnung der Gesamtenergie oder Strukturoptimierungen implementiert. Deshalb wird die DFT+DMFT selten

für *Ab-initio*-Strukturvorhersagen eingesetzt.[80] Vielfach wird stattdessen der DFT+U-Ansatz verwendet, um eine Verbesserung der Grundzustandseigenschaften von Actinoidverbindungen zu erhalten.

Die DFT+U-Methode stellt das statische Limit der DMFT dar. Sie wurde entwickelt, um lokalisierte Elektronen im Rahmen der DFT beschreiben zu können. Dazu wird ein parametrisierter HF-Austausch-Term für die korrelierten Orbitale verwendet, um die Selbstwechselwirkung in diesen Orbitalen zu korrigieren. Der DFT+U-Ansatz mit einer semiempirischen Wahl des Hubbard-Parameters U wird für Actinoidverbindungen vielfach verwendet, um die magnetischen Grundzustandseigenschaften dem Experiment anzupassen.[50,105,111] Die Einführung eines orbitalabhängigen Potentials durch die DFT+U-Methode verbessert dabei vor allem die Beschreibung der sonst unterschätzen Orbitalmomente der Actinoidatome. Dieser Ansatz wird auch hier verfolgt werden. Zusätzlich wird noch der Effekt der DFT+U-Korrektur auf die thermochemischen Eigenschaften der untersuchten intermetallischen Phasen untersucht.

Es ist umstritten, inwieweit der DFT+U-Ansatz für schwach bis moderat korrelierte Metalle gerechtfertigt ist.[106] Denn die Verwendung des HF-Austausches führt bei Metallen zu unphysikalischen Effekten. Dazu gehören eine Verstärkung des Stoner-Parameters, Bandverbreiterungen und eine Reduzierung der Zustandsdichte am Fermi-Niveau.[106] Da bei HF nur eine Determinante verwendet wird, reduziert DFT+U auch den Multireferenz-Charakter der Elektronen. Diese Effekte sind bei der Verwendung von Hybrid-Funktionalen noch stärker ausgeprägt als bei der DFT+U-Methode, da hier der exakte Austausch auf alle Elektronen wirkt.[167] Im Extremfall wird das homogene Elektronengas von der HF-Theorie als Isolator beschrieben. Diese Effekte müssen also bei der Verwendung der DFT+U-Korrektur für Metalle berücksichtigt werden.

5.1.3 Abschätzung der Elektronenkorrelation in UCo und UIr

Die Vorhersagequalität des PBE-Funktionals hängt entscheidend vom Ausmaß der Elektronenkorrelation der untersuchten Verbindung ab. Deshalb sollen die Korrelationseffekte in UCo und UIr abgeschätzt werden. Nach den Ausführungen in Kapitel 2.2.2 äußert sich Elektronenkorrelation in Metallen primär durch schmale Bänder am Fermi-Niveau und eine damit einhergehende Vergrößerung der effektiven Elektronenmasse m^*. Beide Effekte sind über zwei experimentell zugängliche Parameter abschätzbar: Die 5f-Bandbreite nach dem Hill-Kriterium[52] über die kürzesten Abstände $d_{\mathrm{M-M}}$ der Actinoidatome untereinander, m^* über den elektronischen Anteil der Wärmekapazität γ. In Tabelle 5.1 sind diese Daten für UCo und UIr denen der frühen Actinoide gegenübergestellt.

Tabelle 5.1: Abschätzung der Elektronenkorrelation in Actinoidverbindungen über kürzesten Actinoidatomabstand $d_{\mathrm{M-M}}$ und die elektronische Wärmekapazität γ. Berechnete γ-Werte in Sommerfeld-Näherung von PBE-PAW-Rechnungen mit Spinpolarisation und SOC aus dieser Arbeit.

Verbindung	Lit.	$d_{\mathrm{M-M}}$/Å	$\gamma/\frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{mol\,K^2}}$ Exp.	DFT
α-Th	[168]	3.6	4.3	3
α-Pa	[169]	3.2	6.6	7
α-U	[170]	3.1	9.15	7
α-Np	[169]	2.6	14	(−)
α-Pu	[171]	2.6	17	(−)
δ-Pu	[171]	3.3	64	9
UCo	[172]	2.8	8	9
UIr	[53]	3.4	48(1)	11

Für ausgewählte Verbindungen sind zusätzlich theoretische γ-Werte aus der Sommerfeld-Näherung von DFT-Rechnungen angegeben. Als Referenz für die Diskussion soll α-U dienen. Dessen Grundzustandseigenschaften lassen sich noch gut mit dem PBE-Funktional erfassen.[41,164] Der kürzeste U−U-Abstand liegt mit knapp 3.1 Å unterhalb des Hill-Limits von 3.4 Å von Uran, so dass ein signifikanter 5f-Orbitalüberlapp und ein relativ breites 5f-Band zu erwarten sind. Eine Berechnung der Vielteilchen-Elektronenstruktur von α-U mittels *Quasiparticle Self-consistent GW* (QSGW) findet nur moderate Korrelationseffekte.[173] Aufgrund der geringen 5f-Orbitalbesetzung wirken sie sich hauptsächlich auf unbesetzte Zustände aus, so dass die DFT-Vorhersagen der Grundzustandseigenschaften nur zu einem geringen Anteil betroffen sind. So beträgt der QSGW-Verstärkungsfaktor nur $\gamma_{\mathrm{QSGW}}/\gamma_{\mathrm{LDA}} = 1.22$. Der Wert für $\gamma_{\mathrm{LDA}} = 6.48\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$ ist in Übereinstimmung mit den PBE-Rechnungen dieser Arbeit, aufgeführt in Tabelle 5.1.[173] Der beobachtete Wert von $\gamma_{\mathrm{exp}} = 9.15\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$ wird zwar um knapp 30 % von den DFT-Rechnungen unterschätzt[170], jedoch sind im Messwert zusätzliche Beiträge enthalten, wie etwa durch Elektronen-Phononen-Kopplung.[173] Diese Beiträge können nicht separiert werden, so dass ein Vergleich eher qualitativ erfolgen sollte.

Für Thorium und Protactinium sollten Korrelationseffekte noch geringer als in Uran ausfallen, da die 5f-Orbitalbesetzung noch weiter abnimmt. Somit liegen die 5f-Bänder primär oberhalb des Fermi-Niveaus. Dies äußert sich in einer Verringerung des γ-Wertes im Vergleich zu Uran. Er wird nun auch deutlich besser durch die DFT-Rechnungen erfasst. Für Neptunium und Plutonium steigt der γ-Wert im Vergleich zu Uran weiter an. In den α-Modifikationen sind noch moderate Korrelationseffekte zu erwarten, da die Atomabstände beider Verbindungen noch deutlich unterhalb des Hill-Limits liegen. Im Vergleich zum γ-Wert von α-Pu steigt derjenige von δ-Pu um das mehr als das Dreifache auf $64\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$ an.[171]

δ-Pu liegt mit einem Atomabstand $d_{\mathrm{M-M}} = 3.4\,\text{Å}$ am Hill-Limit und gilt als stark korreliertes Metall, dessen Grundzustandseigenschaften nicht mehr adäquat mit DFT zu beschreiben sind.[41]

Die Verbindungen UCo und UIr geben ein zweigeteiltes Bild. Die Daten von UCo ähneln denen von α-U. Der Wert von $\gamma = 8\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$ besitzt eine ähnliche Größe wie der von α-U.[172] Der kleinste U−U-Abstand liegt mit 2.8 Å deutlich unterhalb des Hill-Limits. Die moderaten Korrelationseffekte, die für UCo zu erwarten sind, sollten daher ausreichend von der DFT erfasst werden. Dies zeigt auch die gute Übereinstimmung vom empirischen und berechneten γ-Wert. Die Verbindung UIr hingegen liegt mit einem U−U-Abstand von 3.4 Å am Hill-Limit und hat mit $\gamma_{\mathrm{exp}} = 48(1)\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$ eine elektronische Wärmekapazität[53] in der Größe derjeniger von δ-Pu, so dass ausgeprägtere Korrelationseffekte als bei UCo zu erwarten sind. Der elektronische Beitrag zur Wärmekapazität wird mit $\gamma_{\mathrm{PBE}} = 11\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$ nur zu etwa 20 % erfasst. Auch hier ist der Vergleich qualitativ zu verstehen. Denn in UIr sind neben Beiträgen aus der Elektronen-Phononen-Kopplung zusätzlich auch mögliche magnetische Beiträge zur Wärmekapazität vorhanden, die aus der ferromagnetischen Ordnung dieser Verbindung resultieren. Die notwendige Berücksichtigung von magnetischen Energiebeiträgen erschwert die DFT-Rechnungen an UIr. Es sind starke anisotrope magnetische Eigenschaften zu erwarten, für die SOC berücksichtigt werden muss.

Die Formen der partiellen Zustandsdichten (pDOS) der 5f-Elektronen von α-U, UCo und UIr unterstützen die getätigte Abschätzung der Korrelationseffekte. Die 5f-pDOS-Daten werden in Abbildung 5.1 miteinander verglichen. Die Strukturen der 5f-pDOS von α-U und UCo in Abbildung 5.1(a) und (b) weisen eine gewisse Ähnlichkeit auf: Die 5f-Bänder sind mit einer Dispersion von ungefähr 4 eV relativ breit. Die pDOS steigt im Mittel monoton bis zu einem Maximum an der Fermi-Energie an. Damit ähneln die Formen der 5f-pDOS der Zustandsdichte des Hubbard-

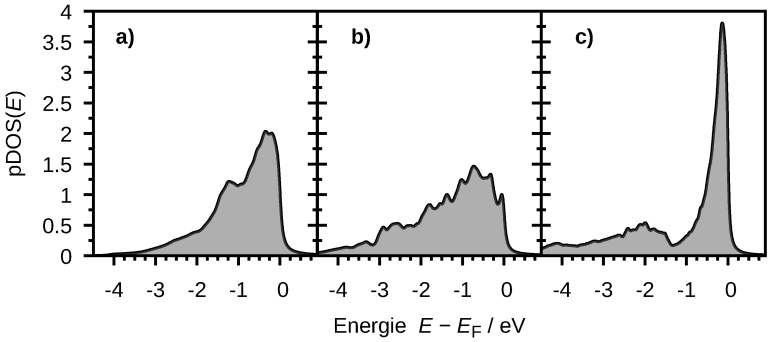


Abbildung 5.1: U-5f pDOS von **(a)** α-U, **(b)** UCo, **(c)** UIr. PBE-PAW-Rechnungen mit Spinpolarisation und SOC.

Models für schwach korrelierte Metalle, welches in Abbildung 2.7(b) in Kapitel 2.2.3 diskutiert wurde. Im Vergleich dazu ist die 5f-pDOS von UIr in Abbildung 5.1(c) zweigeteilt. Sie besitzt ein scharfes Maximum an der Fermi-Energie. Dieses lässt sich mit dem Quasipartikel-Peak eines stark korrelierten Metalls in Verbindung bringen, wie in Abbildung 2.7(c) gezeigt. Der breite Buckel mit einem Maximum bei etwa -2 eV entspräche dem besetzten Hubbard-Band in Abbildung 2.7(c). Die 5f-pDOS von UIr weist demnach Charakteristika eines stark korrelierten Metalls auf.

Nach den Überlegungen dieses Abschnittes sind somit für UCo zuverlässige DFT-Vorhersagen zu erwarten. Für UIr ist mit einer systematischen Unterschätzung der Elektronenkorrelation zu rechnen, die in der Interpretation der DFT-Rechnungen berücksichtigt werden muss.

5.2 Konvergenz-Tests

Im folgendem Abschnitt werden die Konvergenzeigenschaften der verwendeten PAW-Basisfunktionen diskutiert. Zusätzlich wird die Konvergenz von ausgewählten physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Auflösung des reziproken Raums untersucht.

5.2.1 Konvergenz der PAW-Basisfunktionen

Im PAW-Formalismus werden die partiellen Pseudowellenfunktionen ϕ_i^{PS} über ebenen Wellen entwickelt, die bis zu einer maximalen Cutoff-Energie E_{cut} berücksichtigt werden. Die Ladungsdichte und das Potential werden ebenfalls in ebenen Wellen entwickelt, deren Cutoff-Energie auf $8 \times E_{\mathrm{cut}}$ festgesetzt wurden. Für die Konvergenz-Tests wurden bcc-Strukturen verwendet. Die Basissatz-Konvergenz wird am Beispiel der PAW-Basis von U und Ir diskutiert. Die Valenzelektronenkonfiguration der U-Basisfunktionen ist $6\mathrm{s}^2 6\mathrm{p}^6 7\mathrm{s}^2 6\mathrm{d}^1 5\mathrm{f}^3 7\mathrm{p}^0$. Die Konfiguration der Ir-Basisfunktionen ist $6\mathrm{s}^2 5\mathrm{d}^7 6\mathrm{p}^0$. Eine Liste aller verwendeten Basissätze und ihre Valenzelektronenkonfiguration enthält Tabelle A.1.1 im Anhang. Ihr Konvergenzverhalten ist in Abbildung A.1.1 im Anhang aufgeführt. Das Konvergenzverhalten der relativen Gesamtenergie ΔE gegenüber E_{cut} ist für die PAW-Funktionen U und Ir in Abbildung 5.2(a) gezeigt. Die PAW-Funktionen von Ir konvergieren zu $\Delta E \leq 1$ mRy für $E_{\mathrm{cut}} = 40$ Ry. Für die Basisfunktionen von U ist dafür ein Wert von $E_{\mathrm{cut}} = 65$ Ry nötig. Der höhere Cutoff-Wert der U-Basisfunktionen resultiert aus der Berücksichtigung der abgeschlossenen 6s- und 6p-Kernschalen in der Valenzelektronenkonfiguration. Abbildung 5.2(b) zeigt das Konvergenzverhalten in Bezug auf den relativen Druck Δp innerhalb der Elementarzellen. Für Strukturoptimierungen mit variablen EZ ist eine Konvergenz in Bezug auf Δp wichtig, um Pulay-Effekte durch einen zu kleinen Basissatz zu vermeiden. Für eine hinreichende Konvergenz zu $\Delta p \leq 1$ GPa sind leicht

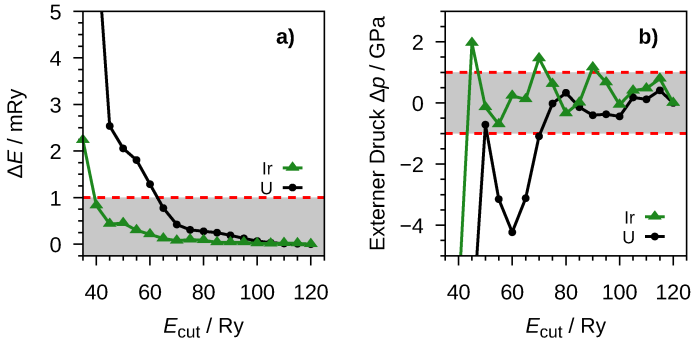


Abbildung 5.2: PAW-Basissatzkonvergenz von U und Ir in Bezug auf *(a)* relative Gesamtenergie ΔE und *(b)* relativer Druck Δp. Skalarrelativistische PBE-PAW-Rechnungen in bcc-Struktur ohne Spinpolarisation.

höhere Werte von E_{cut} nötig als für die die Konvergenz der Gesamtenergie. Die PAW-Funktionen von Ir benötigen hierfür $E_{\text{cut}} = 75$ Ry, die PAW-Funktionen von U $E_{\text{cut}} = 70$ Ry. Die Basisfunktionen der übrigen Elemente zeigen ein ähnliches Verhalten. Für Strukturoptimierungen mit variablen EZ wurden deshalb in der Regel $E_{\text{cut}} = 70$ Ry, für Rechnungen mit konstanten EZ $E_{\text{cut}} = 60$ Ry verwendet.

5.2.2 Konvergenz gegenüber *k*-Punktgitter

Die Dichte des k-Punktgitters und die Art und Weise der Integration des reziproken Raums ist bei Metallen kritisch. Für die Integration des reziproken Raums wurde generell ein Marzari-Vanderbilt-Smearing (MV) verwendet.[136] Elektronische und magnetische Eigenschaften wurden zusätzlich mit einer Integration nach der Tetraeder-Methode berechnet.[137] In den folgenden LDA-Rechnungen wird die Konvergenz ausgewählter physikalischer Eigenschaften von UIr im CrB-Typ ($Cmcm$, $oS8$) in Bezug auf das k-Punktgitter diskutiert. Der Effekt der Größe des Smearings σ auf die Konvergenz wird ebenfalls berücksichtigt.

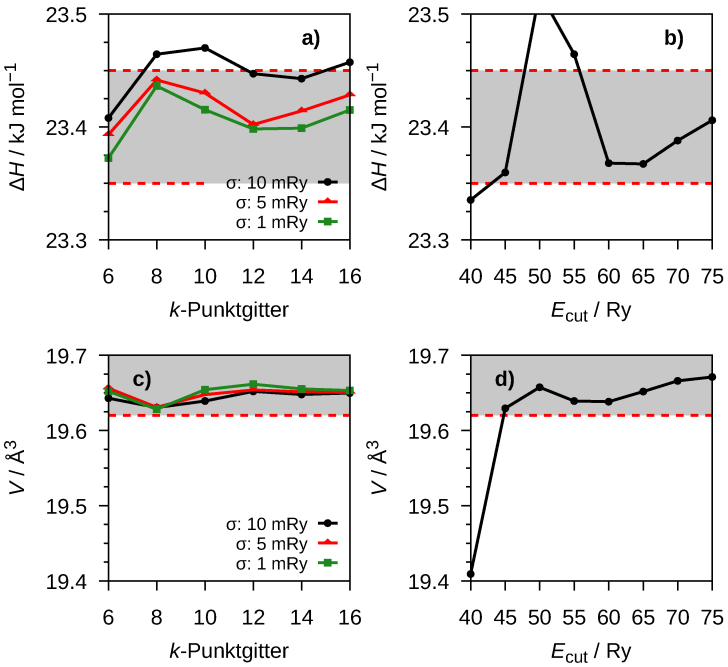


Abbildung 5.3: Konvergenzverhalten von UIr ($Cmcm$, $oS8$) gegenüber einem $k \times k \times k$-Punktgitter mit Integration über den reziproken Raum mit einem MV-Smearing von 10 mRy (schwarz), 5 mRy (rot), 1 mRy (grün) und der Basissatz-Größe der ebenen Wellen in Bezug auf: **(a)**, **(b)** die Umwandlungsenthalpie ΔH in den NaTl-Strukturtyp ($Fd\overline{3}m$, $cF16$) und **(c)**, **(d)** das atomare Volumen V_A. Skalar-relativistische LDA-PAW-Rechnungen mit Spinpolarisation.

Abbildung 5.3(a) zeigt die Abhängigkeit der Umwandlungsenthalpie ΔH vom CrB- in den NaTl-Strukturtyp ($Fd\overline{3}m$, $cF16$) von der Dichte des k-Punktgitters und der Größe des Smearing σ. Für eine angestrebte Genauigkeit von $\Delta H = \pm 0.1\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ ist die Auflösung des reziproken Raums unkritisch. Alle Rechnungen mit den untersuchten Werten für k

und für σ liegen in diesem Bereich. Abbildung 5.3(b) enthält die Abhängigkeit von ΔH in Abhängigkeit der Cutoff-Energie E_{cut}. Für die gewählte Basissatzgröße von 60 Ry bis 75 Ry ist die gewünschte Genauigkeit von $\Delta H = \pm 0.1\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ gegeben. Auch die Konvergenz des Atomvolumens V_{A}, Abbildung 5.3(c) und (d), ist problemlos auf eine Genauigkeit von $V_{\mathrm{A}} = \pm 0.1\,\mathrm{Å}^3$ möglich.

In Abbildung 5.4 sind die Konvergenzeigenschaften von elektronischen und magnetischen Eigenschaften gegenüber der Dichte des k-Punktgitters sind zusammengestellt. Die Konvergenz des elektronischen Terms der Wärmekapazität γ in Abbildung 5.4(a) erfolgt nicht vollständig in den untersuchten Auflösungen des reziproken Raums. Der Wert γ ist direkt proportional zur Zustandsdichte am Fermi-Niveau und ist, wie alle Eigenschaften der Fermi-Fläche, extrem abhängig von der Anzahl der k-Punkte und der Größe von σ. Dies zeigt ein Vergleich der Ergebnisse mit einem Smearing von $\sigma = 10$ mRy (schwarze Kurve) mit der genaueren Tetraeder-Integration (blaue Kurve). Die Smearing-Rechnung konvergiert zwar schon bei einem $10 \times 10 \times 10$ k-Punktgitter, aber zu einem Wert, der um 1 $\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$ größer ist als der von der Tetraeder-Methode bei einem $16 \times 16 \times 16$ k-Punktgitter. Die Genauigkeit der Konvergenz wird grob zu $\gamma = \pm 1\ \mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$ abgeschätzt. Dies ist hinreichend für diese Arbeit, da die Abweichung zum Experiment teilweise weitaus größer ist. Genauere Werte von γ erfordern ein dichteres k-Punktgitter.

Abbildung 5.4(b) zeigt die k-Punktgitter-Konvergenz des Gesamtspinmoments μ_{Spin}. Ab einem $10 \times 10 \times 10$ k-Punktgitter ist μ_{Spin} unabhängig von der Wahl der Integration des reziproken Raums zu einer gewünschten Genauigkeit von $\mu_{\mathrm{Spin}} = \pm 0.1\,\mu_{\mathrm{B}}$ konvergiert.

Die Konvergenz der MAE von UIr ist in Abbildung 5.4(c) aufgeführt. Aufgrund der geringen Symmetrie von UIr und den ausgeprägten SOC-Wechselwirkungen der Uranatome liegt die Größe der MAE im Bereich

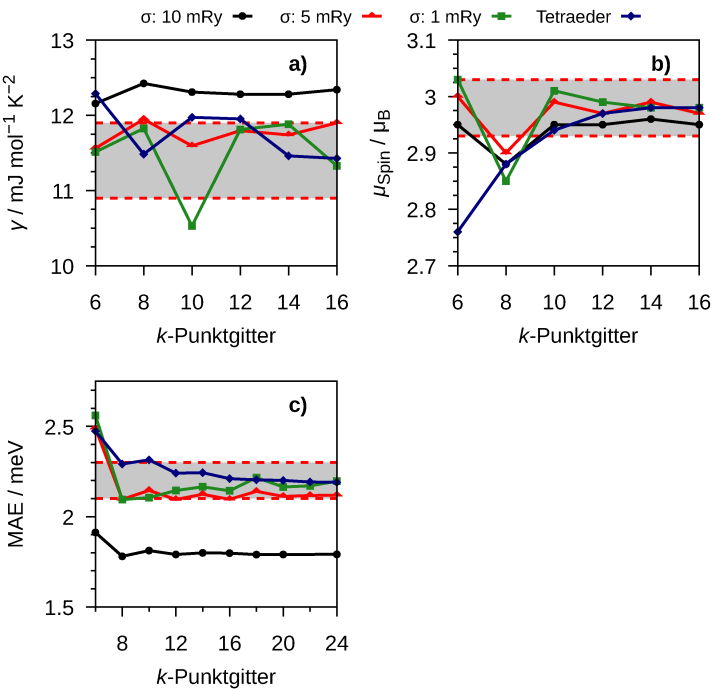


Abbildung 5.4: Konvergenz physikalischer Eigenschaften von UIr ($Cmcm$, $oS8$) gegenüber einem $k \times k \times k$-Punktgitter. Integration über den reziproken Raum mit einem MV-Smearing von 10 mRy (schwarz), 5 mRy (rot), 1 mRy (grün), sowie mit der Tetraeder-Methode. **(a)** Der elektronische Term der Wärmekapazität γ aus der Sommerfeld-Näherung. **(b)** Das gesamte Spinmoment μ_{Spin}. **(c)** Die magnetokristalline Anisotropie (MAE). LDA-Rechnungen mit Spinpolarisation mit **(a)** und **(b)** skalar-relativistischer PAW-Basis und **(c)** vollrelativistischer PAW-Basis mit SOC.

von einigen meV pro Atom. Somit ist ihre Konvergenz hier weitaus leichter zu erreichen als beispielsweise bei Übergangsmetallverbindungen, deren MAE typischerweise im μeV-Bereich liegt.[21] Mit der Tetraeder-Methode (blaue Kurve) ist die MAE von UIr bei einem $24 \times 24 \times 24$

k-Punktgitter nahezu vollständig konvergiert. Bei einem zu großer Wert von $\sigma = 10$ mRy (schwarze Kurve) wird die MAE um etwa 1 meV deutlich unterschätzt. Für eine Genauigkeit von MAE $= \pm 0.1$ meV ist ein $12 \times 12 \times 12$ k-Punktgitter mit einem MV-Smearing von $\sigma = 1$ mRy ausreichend.

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der Konvergenz-Tests noch einmal zusammengefasst. Berechnungen von Enthalpien ΔH, von strukturellen Daten wie etwa dem Atomvolumen V_A oder der Spinpolarisation μ_Spin gelingen mit der angegebenen Konvergenz-Genauigkeit mit einer Auflösung der reziproken Raums von etwa $0.03\,2\pi/\text{Å}$ und einem MV-Smearing von $\sigma = 10$ mRy. Im Fall von UIr im CrB-Typ entspricht dies einem $10 \times 10 \times 10$ k-Punktgitter. Diese Daten können direkt aus Strukturoptimierungen gewonnen werden. Für die Berechnung der elektronischen Wärmekapazität und der MAE ist eine größere Auflösung der reziproken Raums von $\leq 0.02\,2\pi/\text{Å}$ und ein kleinerer Smearing-Wert von $\sigma = 1$ mRy notwendig. Diese Daten werden aus separaten SCF-Rechnungen mit der optimierten Struktur berechnet.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der k-Punkt-Konvergenz von physikalischen Eigenschaften von UIr: die Umwandlungsenthalpie ΔH, das Atomvolumen V_A, das gesamte Spinmoment μ_Spin, der elektronische Term der Wärmekapazität γ, die MAE. Spinpolarisierte LDA-PAW-Rechnungen.

Größe	erzielte Genauigkeit	k-Punktdichte / $2\pi\text{Å}^{-1}$	σ / mRy
ΔH	$\pm 0.1\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$		
V_A	$\pm 0.1\,\text{Å}^3$	≈ 0.03	10
$\mu_\mathrm{Spin,tot}$	$\pm 0.1\,\mu_\mathrm{B}$		
γ	$\pm 1\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K^2}}$	≤ 0.02	1
MAE	± 0.1 meV		

5.3 Grundzustandseigenschaften von α-U, UCo und UIr

Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Vorhersage von Grundzustandseigenschaften von α-U ($Cmcm$, $oS4$), UCo ($I2_13$, $cI16$) und UIr ($P2_1/c$, $mP16$) von der Wahl der DFT-Methode untersucht. Verglichen werden Rechnungen in der PBE-, LDA- und LDA+U-Näherung, sowie der Effekt von SOC. Je ein Abschnitt beschäftigt sich mit der Gleichgewichtsstruktur, der Bildungsenthalpie, der Elektronenstruktur und mit magnetischen Eigenschaften.

5.3.1 Gleichgewichtsstruktur

Tabelle 5.3 enthält die Daten der Strukturoptimierungen und Kompressionsmodule K von α-U, UCo und UIr aus skalar-relativistischen Rechnungen der LDA-, PBE- und LDA+U-Näherung. Die Ergebnisse der LDA- und PBE-Rechnungen entsprechen den erwarteten Trends.[ii] Die LDA-Rechnungen unterschätzen die Gitterparameter um bis zu 4 %. Die PBE-Rechnungen liegen mit Abweichungen bis maximal 1.3 % deutlich näher an den experimentell bestimmten Werten. Bei diesem Vergleich bleibt jedoch der Temperaturunterschied zwischen Theorie und Experiment unberücksichtigt. Auffallend bei den PBE-Rechnungen von α-U und UCo ist, dass die experimentell bestimmten Gitterparameter auch bei RT nicht überschätzt werden, was untypisch für die PBE-Näherung ist.[20] Die Kompressionsmodule der LDA-Rechnungen sind zwischen 20 % bis 30 % größer als die der PBE-Rechnungen entsprechend der Tendenz der Überbindung des LDA-Funktionals. Das experimentell ermittelte Kompressionsmodul von 135 GPa von α-U[174] wird durch das PBE-Funktional mit 136 GPa hinreichend genau erfasst.

[ii] Die allgemeinen Trends werden in Kapitel 2.4.2 diskutiert.

Tabelle 5.3: Strukturelle Daten und Kompressionsmodul K von α-U, UCo und UIr aus DFT-Rechnungen bei 0 K im Vergleich zu Messwerten bei RT. Messdaten von UCo und UIr aus dieser Arbeit. Rechnungen mit Spinpolarisation und skalar-relativistischen PAWs.

		a/Å	b/Å	c/Å	β/°	K/ GPa
α-U	LDA	2.753	5.773	4.867	(−)	176†
	PBE	2.817	5.869	4.923	(−)	136†
		(−)	(−)	(−)	(−)	139†
	Exp.[174,175]	2.8539(1)	5.8678(1)	4.9554(1)	(−)	135
UCo	LDA	6.135	(−)	(−)	(−)	222†
	LDA+U (1 eV)	6.200	(−)	(−)	(−)	216†
	LDA+U (2 eV)	6.223	(−)	(−)	(−)	204†
	PBE	6.307	(−)	(−)	(−)	188†
	Exp.	6.3586(2)	(−)	(−)	(−)	(−)
UIr	LDA	5.551	10.172	5.506	100.06	157
	PBE	5.619	10.631	5.597	98.82	133
	Exp.	5.6119(6)	10.5862(7)	5.5908(7)	98.944(7)	(−)

† Rechnungen mit voll-relativistischen PAWs mit SOC.

DFT+U-Rechnungen führen unabhängig vom verwendeten DFT-Funktional mit steigendem U zu einer Vergrößerung der Gitterparameter und einer Verkleinerung des Kompressionsmoduls.[176–178] Für LDA+U-Rechnungen ist dieser Effekt in Tabelle 5.3 am Beispiel von UCo mit $U_{\text{eff}} = 1$ eV und $U_{\text{eff}} = 2$ eV illustriert. Diese Werte liegen im Rahmen von empirischen Werten von U_{eff} für Uranatome aus der Literatur[111,168,179,180] und auch im Bereich von *Ab-initio*-Rechnungen von U_{eff}, die im späteren Teil dieser Arbeit vorgestellt werden. Der a-Gitterparameter steigt von 6.135 Å bei der LDA-Rechnung auf 6.223 Å bei einem U_{eff}-Wert von 2 eV. Der Wert von B sinkt von 222 GPa auf 204 GPa. Die DFT+U-Korrektur führt mit steigendem U zu einer Lokalisation der 5f-Elektronen der Uranatome, die dadurch nicht mehr an der Bindung beteiligt sind. Entsprechend vergrößern sich die Gitterparameter. Die stärkere Lokalisation der Elektronen führt auch zu einer verringerten Elektronenabstoßung zwischen den Atomen, was sich durch die Verkleinerung des Kompressionsmoduls bemerkbar macht.

Der Einfluss von SOC auf die Strukturoptimierung wurde am Beispiel von UCo mit dem PBE-Funktional untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Effekte von SOC auf die DFT-Strukturoptimierung von UCo im Vergleich zu skalar-relativistischen (SR) Rechnungen (PBE/PAW). Experimentell bestimmte Daten bei RT.

		a/Å	x(U)	x(Co)	B/GPa
DFT	SR	6.307	0.034	0.297	191
	SOC	6.312	0.033	0.296	188
Exp.		6.3586(2)	0.0334(3)	0.296(2)	(−)

Die Berücksichtigung von SOC beeinflusst die Ergebnisse der Strukturoptimierung im Vergleich zu skalar-relativistischen Rechnungen nur geringfügig. Der Gitterparameter a von UCo vergrößert sich um weniger als 0.1 %, das Kompressionsmodul verringert sich um weniger als 2 %. Die Lageparameter x der Uran- und Cobaltatome verbessern sich leicht zugunsten einer Übereinstimmung zum Experiment. Bei allen Parametern liegt die Veränderung durch SOC jedoch unterhalb den Fehlergrenzen des PBE-Funktionals selbst, so dass SOC für Strukturoptimierungen vernachlässigt werden kann.

5.3.2 Bildungsenthalpie

Die Bildungsenthalpie ΔH_f von UCo und UIr aus LDA-, PBE- und LDA+U-Rechnungen sind in Tabelle 5.5 aufgeführt. Aufgrund fehlender Messdaten werden sie mit Daten des Miedema-Modells verglichen.[68,149]

Tabelle 5.5: Bildungsenthalpie pro Atom ΔH_f von UCo und UIr aus DFT-Rechnungen in der LDA-, LDA+U- und PBE-Näherung im Vergleich zum Miedema-Modell. Rechnungen bei 0 K mit Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis, wenn nicht anders angegeben.

	$\Delta H_\mathrm{f}/\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$	
	UCo	UIr
LDA	−29	−30
LDA+U(1 eV)	−31	−43
LDA+U(2 eV)	−33	−67
PBE	−26	−50
PBE+SOC	−32	−60
Miedema	−33	−74

Die Güte des Miedema-Modells zur Vorhersage von ΔH_f für die hier untersuchten Verbindungen wird in Abschnitt 5.4 diskutiert. Aufgrund der hohen Streuung dient es nur für eine grobe Abschätzung der empirischen Bildungsenthalpie. Für UCo beträgt ΔH_f nach dem Miedema-Modell $-33\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, für UIr $-74\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Unter Berücksichtigung der groben Korrelation zwischen ΔH_f und Schmelzpunkt T, liegt das Verhältnis von ΔH_f für UCo ($T \approx 800\,°\mathrm{C}$) und UIr ($T \approx 1500\,°\mathrm{C}$) jedoch in einem vernünftigen Bereich.[iii]

Im Fall von UCo unterschätzt die LDA-Näherung die Miedema-Enthalpie um knapp 12 %. Die Unterschätzung der PBE-Näherung liegt bei 21 %. Die PBE-Rechnungen liegen für UIr mit einer Abweichung von 32 % näher am Miedema-Modell als LDA-Rechnungen mit einer Abweichung von 60 %. Die Berücksichtigung von SOC bei den PBE-Rechnungen reduziert den Unterschied von ΔH_f mit dem Miedema-Modell auf etwa 3 % für UCo und auf etwa 18 % für UIr. In absoluten Zahlen ist die Korrektur mit $8\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bzw. $10\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ von ähnlicher Größe. Für thermochemische Rechnungen liefert die Berücksichtigung von SOC-Effekten also einen deutlichen Beitrag. Die Korrektur von ΔH_f ist zwar klein gegenüber absoluten Fehlern der DFT, kann aber für die relative Phasenstabilität wie etwa bei metallischem Pu entscheidend sein.[181]

Für UCo reduziert die LDA+U-Korrektur bei $U_\mathrm{eff} = 2$ eV den Fehler von ΔH_f auf $0\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Doch ist die absolute Variation der Bildungsenthalpie von $4\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ gering. Die LDA+U-Korrektur hat auf UIr einen deutlich größeren Einfluss. Hier ändert sich ΔH_f um knapp $40\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ von der LDA-Rechnung zur LDA+U-Rechnung mit $U_\mathrm{eff} = 2$ eV. Dadurch wird der Fehler im Vergleich zu den Miedema-Daten auf knapp 9 % reduziert.

[iii] Siehe hierzu die DTA-Experimente an UCo in Kapitel 8.5.1 und an UIr in Kapitel 9.6.2.

Die unterschiedliche Auswirkung der LDA+U-Korrektur auf ΔH_f für UCo und UIr lässt sich mit dem Ausmaß der Elektronenkorrelation in beiden Verbindungen erklären, die im Abschnitt 5.1.3 diskutiert worden ist. Demnach sollte UIr aufgrund größerer Korrelationseffekte der 5f-Elektronen und aufgrund eines schmaleren 5f-Bandes stärker von Selbstwechselwirkungsfehlern betroffen sein als UCo. Der Selbstwechselwirkungsfehler ist immer positiv und verringert deshalb die Bildungsenthalpie.[iv] Dies spiegelt sich in Tabelle 5.5 durch eine größere Differenz zwischen der LDA- und Miedema-Bildungsenthalpie von UIr gegenüber der von UCo wieder. Der LDA+U-Ansatz korrigiert die Selbstwechselwirkung innerhalb des 5f-Bandes. Da sie aber bei UIr stärker ausgeprägt ist als bei UCo ist die absolute Korrektur von ΔH_f im Fall von UIr größer.

Für thermochemische Rechnungen haben also sowohl SOC als auch die DFT+U-Korrektur merkliche Auswirkungen. SOC-Effekte wirken auf ΔH_f für UCo und UIr in ähnlicher Größe. Inwieweit sie für relative Energien verschiedener Kristallstrukturen der gleichen Zusammensetzung relevant sind, bleibt zu prüfen. Die DFT+U-Korrektur zeigt schon für UCo und UIr deutlich verschiedene absolute Auswirkungen auf ΔH_f und sollte daher für die Kristallstrukturvorhersage dieser Verbindungen berücksichtigt werden.

5.3.3 Elektronenstruktur

Der Effekt der verwendeten DFT-Näherungen auf die elektronischen Eigenschaften wird anhand der Zustandsdichte von α-Uran diskutiert. In Abbildung 5.5 werden die berechneten Zustandsdichten von α-Uran[151] aus der LDA-, PBE- und LDA+U-Näherung mit Daten aus Photoelektronenspektroskopie-Messungen von Baer und Lang[182] verglichen. Für die Rechnungen wurden die empirischen Gitterparameter aus Tabelle 5.3

[iv] Zur Selbstwechselwirkung siehe Abschnit 2.4.3

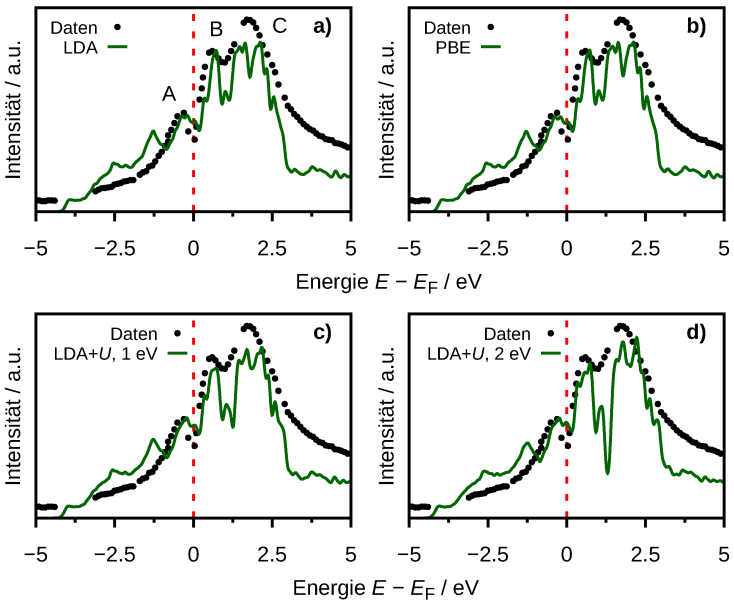


Abbildung 5.5: Berechnete DOS von α-Uran (grün) im Vergleich zu XPS- und BIS-Daten (Punkte) von Baer und Lang[182] (Al-K$_\alpha$, 1487 eV). Rechnungen mit PAW-Basis, Spinpolarisation und SOC. Maxima im Spektrum sind mit Buchstaben gekennzeichnet. **(a)** LDA, **(b)** PBE **(c)** LDA+U (U_{eff} = 1 eV), **(d)** LDA+U (U_{eff} = 2 eV). [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *31*, 025501. Copyright 2018 IOP Publishing.]

verwendet und SOC berücksichtigt. Die Lage der Maxima A, B und C im Spektrum werden von allen DFT-Methoden erfasst. Temperatureffekte wurden vernachlässigt. Die Zustandsdichte der LDA- und PBE-Rechnungen in Abbildung 5.5(a) und (b) sind nahezu identisch. Diese Beobachtung entspricht den Erfahrungswerten mit LDA- und GGA-Funktionalen, nach dem sich deren Vorhersagen der elektronischen Struktur bei Verwendung der experimentell bestimmten Gitterparameter annähern.[88] Wird die LDA+U-Korrektur auf die 5f-Elektronen von Uran

angewandt, öffnet sich eine Bandlücke bei etwa 1.2 eV, die nicht in den gemessenen Spektren vorkommt. Dies ist in Abbildung 5.5(c) und (d) gezeigt. Mit steigendem U_{eff} spalten die spektralen Maxima B und C immer stärker auf. Im Fall von $U_{\text{eff}} = 2$ eV, Abbildung 5.5(d) reduziert dies die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Bildung von Bandlücken ist der primäre Effekt der DFT+U-Näherung und für Metalle generell problematisch.[v] Im Fall von α-Uran öffnet sich die Bandlücke in den unbesetzten Zuständen, so dass die Zustände am Fermi-Niveau für kleine Werte von U zunächst wenig beeinflusst werden. Dennoch liefert die LDA+U-Korrektur keine Verbesserung für die Vorhersage der spektralen Eigenschaften gegenüber der LDA- oder PBE-Näherung.

Der Effekt von SOC auf die Elektronenstruktur wird am Beispiel von von bcc-Uran in Abbildung 5.6 gezeigt. Im linken Teil der Abbildung ist ein Ausschnitt der Bandstruktur entlang des $\mathrm{P} - \Gamma - \mathrm{N}$ Pfades aus PBE-Rechnungen mit SOC (schwarz) und ohne Berücksichtigung von SOC (grau) gezeigt. Im rechten Teil ist die Zustandsdichte abgebildet. Den größten Einfluss hat SOC in den unbesetzten Zuständen zwischen 1 eV und 3 eV. Diese sind jedoch für die Grundzustandseigenschaften nicht relevant. Im besetzten Teil der Bandstruktur zeigt die Berücksichtigung von SOC einen geringeren Einfluss. Die Bänder zwischen -4 eV und -1 eV bleiben nahezu unverändert. Die Dispersion von zwei Bändern auf dem $\mathrm{P} - \Gamma$ Pfad ändert sich jedoch mit SOC zwischen -1 eV und dem Fermi-Niveau. Die Bänder sind in Abbildung 5.6 durch eine grüne Ellipse hervorgehoben. In der skalar-relativistischen Rechnung kreuzen sich zwei Bänder, die aufgrund unterschiedlicher Symmetrie ($\mathrm{L}_1^{(1)}$, $\mathrm{L}_3^{(2)}$) nicht miteinander mischen. Unter Berücksichtigung von SOC transformiert das $\mathrm{L}_1^{(1)}$-Niveau zu $\mathrm{L}_6^{(2)}$ und das $\mathrm{L}_3^{(2)}$-Niveau spaltet in ein $\mathrm{L}_6^{(2)}$- und $\mathrm{L}_5^{(2)}$-Niveau auf. Die zwei $\mathrm{L}_6^{(2)}$-Niveaus können nun miteinander mischen, so

[v] Für den Effekt der DFT+U-Näherung auf Bandlücken siehe Diskussion in Kapitel 2.4.3.

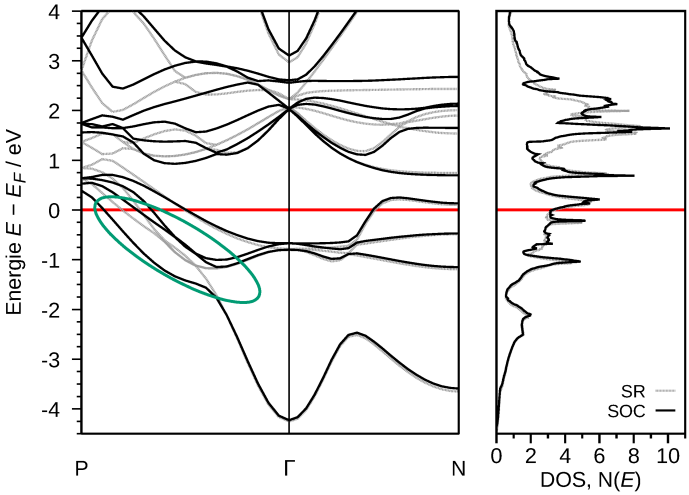


Abbildung 5.6: Effekt von SOC auf die Bandstruktur von bcc-U. Vergleich der PBE-Rechnung mit skalar-relativistischer (SR) PAW-Basis (grau, gestrichelt) und voll-relativistischer PAW-Basis mit SOC (schwarz). Ausschnitt der Bandstruktur entlang des $\mathrm{P} - \Gamma - \mathrm{N}$ Pfades (links) und DOS (rechts).

dass sich die Bänder unter Einfluss von SOC nicht mehr kreuzen. Der Effekt von SOC liegt also im Detail. Die grobe Form der Zustandsdichte bleibt erhalten und wird auch durch die skalar-relativistische Näherung hinreichend beschrieben. Für Untersuchungen der Fermi-Fläche sollten aber SOC-Effekte berücksichtigt werden.

Um die Güte der Vorhersage der Elektronenstruktur der DFT-Näherungen zu überprüfen wurden die Valenzbandspektren von α-Uran und UIr simuliert und in Abbildung 5.7 mit experimentell ermittelten Daten verglichen. Die simulierten Spektren wurden aus pDOS-Daten von PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und SOC erzeugt.

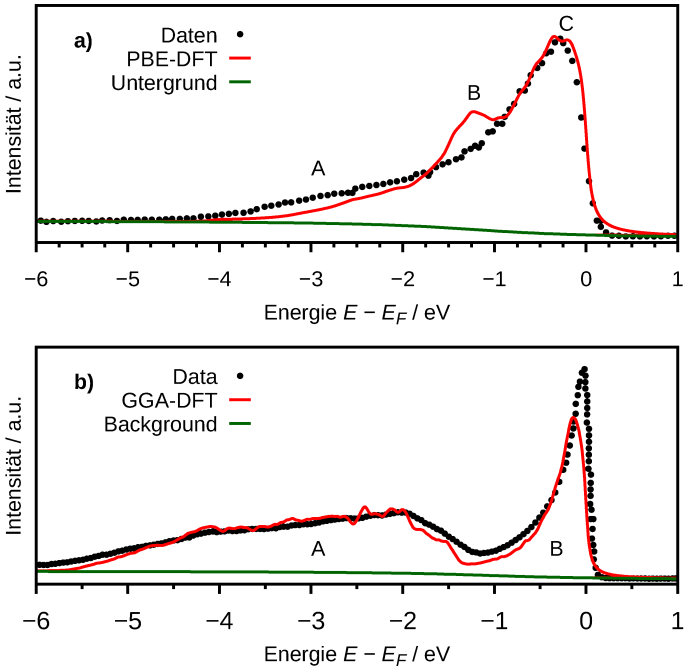


Abbildung 5.7: Valenzbandspektren von **(a)** α-U[182] (Al-K$_\alpha$, 1487 eV) und **(b)** UIr[183] (425 eV) im Vergleich zu PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und SOC. DFT-pDOS verbreitert mit Lorentz-Funktion und um Wirkungsquerschnitte[184] von Ir 5d und U 5f korrigiert. Untergrund mit Arcus-Tangens-Funktion angenähert. Daten (Punkte), DFT-Rechnungen (rot), Untergrund (grün). Spektrale Besonderheiten mit Buchstaben beschriftet.

Sie wurden um ihre Wirkungsquerschnitte[184] korrigiert und über eine Faltung mit einer Lorentz-Funktion zur Verbreiterung und einer Arcus-Tangens-Funktion zur Untergrundkorrektur an die experimentell bestimmten Spektren angepasst. Dabei wurden nur Beiträge der U 5f-pDOS und Ir 5d-pDOS zur Intensität berücksichtigt. Die Beiträge der übrigen Orbitale können aufgrund ihres geringen Wirkungsquerschnittes bei den Anregungsenergien vernachlässigt werden.

Das Valenzbandspektrum von α-Uran in Abbildung 5.7(a) besitzt eine Banddispersion von etwa 4 eV und fällt monoton von einem Maximum am Punkt A zu tieferen Energien ab. Die Lage und Breite des Maximums wird von der DFT-Simulation erfasst. An Punkt B und Punkt C über-, bzw. unterschätzt die Simulation jedoch die spektrale Intensität. Diese Diskrepanz resultiert aus einer unterschätzten Elektronenkorrelation durch die DFT-Rechnung. Vielteilchen-Rechnungen mit der QSGW-Methode finden an diesen Stellen entsprechende Abweichungen zwischen der QSGW-DOS und der DFT-DOS.[173] Das Valenzbandspektrum von UIr in Abbildung 5.7(b) lässt sich in zwei Bereiche einteilen. Ein breites Signal A erstreckt sich zwischen -6 eV bis etwa -1 eV. Es lässt sich primär der Ir 5d-pDOS zuordnen und wird durch die DFT-Simulation hinreichend wiedergegeben. Das zweite Signal B besitzt eine λ-artige Form mit einem scharfen Maximum an der Fermi-Energie. Es entspricht dem Quasipartikel-Signal des 5f-Bandes der Uranatome. Die Intensität dieses Signals wird durch die DFT-Rechnungen deutlich unterschätzt, da sie die Massen-Renormalisierung am Fermi-Niveau durch die Elektronenkorrelation nur teilweise erfassen. Dennoch wird die Charakteristik des Spektrums zumindest qualitativ richtig simuliert. So können die DFT-Rechnungen selbst in einem problematischen Fall wie bei UIr Beiträge zur Interpretation von Messdaten liefern.

5.3.4 Magnetische Eigenschaften

Der Einfluss der verwendeten DFT-Näherungen auf die magnetischen Eigenschaften wird anhand des ferromagnetischen UIr diskutiert.[185] Als Modell für die Voruntersuchungen wurde die Kristallstruktur von UIr durch ihren unverzerrten CrB-Aristotyp ($Cmcm$, $oS8$) angenähert.

Tabelle 5.6 listet ausgewählte magnetische Eigenschaften von UIr aus Rechnungen mit der LDA-, LDA+U- und PBE-Näherung auf. Von allen drei Näherungen ergeben Rechnungen mit dem LDA-Funktional die geringste Spinpolarisation. Dies gilt sowohl für das gesamte Spinmoment μ_{Spin} als auch für das atomare Spinmoment der Uranatome $\mu_{\mathrm{Spin}}(\mathrm{U})$. Der LDA-Stoner-Parameter von UIr ist mit $I_{5\mathrm{f}} = 0.49\,\mathrm{eV}$ in guter Übereinstimmung mit atomaren LDA-Rechnungen von Uran, die einen Wert von 0.44 eV liefern.[114]. Da der Stoner-Parameter nur wenig von der chemischen Umgebung abhängt, wird eine ähnliche Größe für $I_{5\mathrm{f}}$ auch für weitere Uranverbindungen dieser Arbeit erwartet. Im Vergleich zum

Tabelle 5.6: Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von UIr im CrB-Typ ($Cmcm$, $oS8$) von DFT-Näherung und Basissatz. Das gesamte Spinmoment μ_{Spin}, Spinmoment der Uranatome $\mu_{\mathrm{Spin}}(\mathrm{U})$ und Stoner-Parameter der U 5f-Orbitale $I_{5\mathrm{f}}$.

Funktional	Basis	μ_{Spin} / μ_{B}	$\mu_{\mathrm{Spin}}(\mathrm{U})$ / μ_{B}	$I_{5\mathrm{f}}$ / eV
LDA		1.5	1.3	0.49
LDA+U (1 eV)	PAW	1.8	1.6	0.62
LDA+U (2 eV)		1.9	1.8	0.72
PBE	PAW	1.7	1.5	0.54
	LAPW+LO	1.7	1.6	0.58
PBE+SOC	PAW	1.4	1.2	(−)
	LAPW+LO	1.5	1.4	0.55

Experiment wird jedoch generell sowohl die Spinpolarisation als auch der Stoner-Parameter durch LDA-Rechnungen überschätzt.[83] Davon ist auch für UIr auszugehen, obwohl kein experimentell bestimmter Wert für μ_{Spin} bestimmt worden ist.

Die LDA+U-Näherung führt bei bandartigem Magnetismus metallischer Verbindungen bei hohen Werten von U_{eff} zu einer unphysikalischen Vergrößerung von I und der Spinpolarisation. Für eine DC-Korrektur in der FLL-Näherung gilt für die Vergrößerung $\Delta I \approx U_{\mathrm{eff}}/(2l+1)$.[106] Mit $l = 3$ für die U 5f-Orbitale liegen die berechneten Werte für $I_{5\mathrm{f}}$ in Tabelle 5.6 in diesem Bereich. Entsprechend steigt μ_{Spin}. Das atomare Spinmoment $\mu_{\mathrm{Spin}}(\mathrm{U})$ nähert sich mit steigendem U_{eff} einem lokalisierten Moment von $2\,\mu_{\mathrm{B}}$ einer f^2-Konfiguration an. Zur Beschreibung des Magnetismus sollte die LDA+U-Korrektur für UIr deshalb nur für kleine Werte von $U_{\mathrm{eff}} < 1$ eV angewandt werden.

Das PBE-Funktional berechnet einen um etwa 10 % größeren Wert für $I_{5\mathrm{f}}$ als die LDA-Näherung. Damit, und auch mit den berechneten Spinmomenten, liefert es ähnliche Ergebnisse wie die LDA+U-Näherung mit $U_{\mathrm{eff}} = 1$ eV. Die Verwendung von GGA-Funktionalen ergibt generell keine Verbesserung in der Beschreibung von magnetischen Eigenschaften im Vergleich zu LDA-Funktionalen, da sie primär zu einer verbesserten Vorhersage von strukturellen Eigenschaften und Bindungsenergien entwickelt worden sind.[21,186]

Die Berücksichtigung von SOC führt zu einer Reduzierung der Spinpolarisation. Im Fall der PAW-PBE-Rechnugen an UIr reduziert sich μ_{Spin} von $1.7\,\mu_{\mathrm{B}}$ auf $1.4\,\mu_{\mathrm{B}}$ mit SOC. Der Grund hierfür ist, dass durch SOC die zwei Spinkomponenten, die in der skalar-relativistischen Näherung voneinander unabhängig sind, nun miteinander mischen können.[110] Die Berücksichtigung von SOC-Wechselwirkungen kann also der Überschätzung der Spinpolarisation durch die DFT-Funktionale entgegenwirken.

Tabelle 5.7: MAE und Gesamtspinmoment μ_{Spin} von UIr im CrB-Typ in Abhängigkeit von PAW- und APW+2LO-Basis. Spinpolarisierte PBE-Rechnungen mit SOC.

Basissatz	PP-PAW			APW+2LO		
Magnetisierungsrichtung	[100]	[010]	[001]	[100]	[010]	[001]
MAE pro Atom / meV	3.6	8.4	0	3.3	8.2	0
μ_{Spin} / μ_{B}	1.4	1.3	1.4	1.5	1.4	1.5

Für das PBE-Funktional wurde zusätzlich die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Wahl der Basisfunktionen überprüft. Für skalar-relativistische Rechnungen weisen die Daten in Tabelle 5.6 in Rahmen der Rechengenauigkeit auf keine Abhängigkeit hin. Unter Berücksichtigung von SOC gibt es leichte Unterschiede. Die Reduzierung der Spinpolarisation fällt im Fall der APW+2LO-Basis mit $0.2\,\mu_{\mathrm{B}}$ etwas geringer aus als für Rechnungen in der PAW-Basis mit $0.3\,\mu_{\mathrm{B}}$. Ursache hiervon ist wahrscheinlich die unterschiedliche Implementierung der SOC im verwendeten (L)APW- und PAW-Programm. Leichte Unterschiede ergeben sich auch in der berechneten MAE von UIr. Daten dazu sind in Tabelle 5.7 aufgeführt. Rechnungen mit der PAW-Basis liefern leicht größere Werte für die MAE. Jedoch belaufen sich die Unterschiede auf weniger als 0.3 meV pro Atom und sollten daher im Vergleich zu Fehlern, die aus den Näherungen der DFT-Funktionale resultieren, nicht ins Gewicht fallen.

5.4 Güte des Miedema-Modells

In dieser Arbeit wird das Miedema-Modell verwendet, um die Bildungsenthalpien binärer intermetallischer Phasen der Zusammensetzung MN

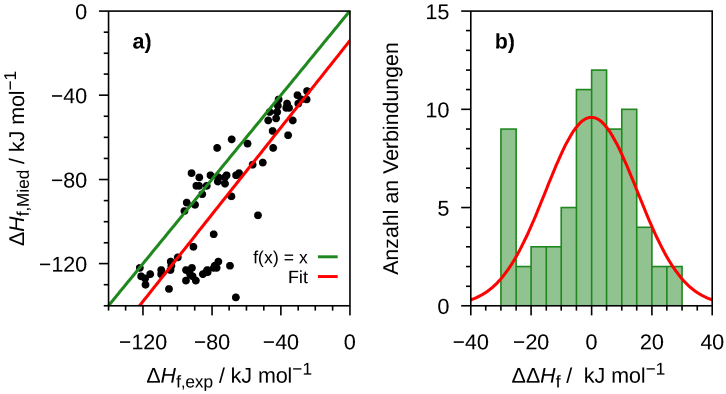


Abbildung 5.8: (a) Vergleich der Bildungsenthalpie des Miedema-Modells $\Delta H_{\mathrm{f,Mied}}$ mit experimentell ermittelten Daten[187] $\Delta H_{\mathrm{f,exp}}$ für Verbindungen der Zusammensetzung MN (Details s. Text). Daten (Punkte), Idealkurve (grün), lineare Anpassung (rot) **(b)** Histogramm zur Streuung der Enthalpie um die mittlere Abweichung der linearen Anpassung aus **(a)** mit Gauß-Verteilung (rot).

abzuschätzen.[68] Dabei sind die Metalle M frühe Übergangsmetalle der Gruppe 3 und 4, sowie die Lanthanoide und Actinoide. Die Metalle N sind die Eisen- und Platinmetalle der Gruppe 8, 9 und 10. Kleppa und Mitarbeitende haben von 75 dieser Verbindungen die Bildungsenthalpien experimentell bestimmt.[187] Anhand dieser Daten soll die Güte des Miedema-Modell abgeschätzt werden.

Abbildung 5.8(a) zeigt eine Auftragung dieser gemessenen Bildungsenthalpien $\Delta H_{\mathrm{f,exp}}^{298\,\mathrm{K}}$ gegen die Vorhersagen des Miedema-Modells $\Delta H_{\mathrm{f,Mied}}^{0\,\mathrm{K}}$. Dabei ist in grün die ideale Gerade und in rot eine lineare Anpassung der Daten gezeigt. Nach der Auswertung von Abbildung 5.8(a) liefert das Miedema-Modell im Mittel eine systematische Überschätzung von $\Delta H_{\mathrm{f}} \approx -14 \pm 6\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Hierbei bleibt jedoch die Temperaturabhängigkeit der experimentell bestimmten Werte unberücksichtigt, die an die

Daten des Miedema-Modells bei $T = 0$ K angepasst werden müssen:

$$\Delta H_{\mathrm{f}}^{0\,\mathrm{K}} = \Delta H_{\mathrm{f}}^{298\,\mathrm{K}} - \int_{0\ \mathrm{K}}^{298\ \mathrm{K}} C_p \, dT \tag{5.2}$$

Dabei lässt sich die molare Wärmekapazität C_p über das Debye-Modell abschätzen. Die untersuchten Metalle besitzen Debye-Temperaturen θ_{D} zwischen 100 K und 500 K, was einem Beitrag zwischen 15 kJ mol^{-1} und 10 kJ mol^{-1} entspricht. Unter Berücksichtigung dieser Temperaturabhängigkeit der Messdaten $\Delta H_{\mathrm{f,exp}}^{298\,\mathrm{K}}$ wird der systematische Fehler des Miedema-Models korrigiert. Es liefert demnach *im Mittel* eine relativ gute Vorhersage der absoluten Größe von ΔH_{f}. Jedoch ist die Fehlerbreite mit $\sigma = \pm 15$ kJ mol^{-1} hoch, wie die Anpassung der Daten mit einer Gauß-Verteilung in Abbildung 5.8(b) zeigt.

Für Systeme mit großer Bildungsenthalpie liefert die das Miedema-Modells trotz der großen Fehlerbreite das richtige Vorzeichen für ΔH_{f} und kann deshalb die Mischbarkeit immer noch mit einer großen Genauigkeit vorhersagen.[16] Schwächen zeigt das Miedema-Modell vor allem bei Systemen mit kleiner Bildungsenthalpie, da hier die große Fehlerbreite zu einer Umkehrung des Vorzeichens von ΔH_{f} führen kann und so eine falsche Mischbarkeit vorhergesagt wird.

5.5 Voruntersuchungen zum USPEX-Algorithmus

Eine *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersage soll zuverlässig das experimentell beobachtete strukturelle Energieminimum finden. Dabei ist es zwar wünschenswert, jedoch zunächst nicht zwingend erforderlich, dass das beobachtete auch das vorhergesagte globale Energieminimum ist. Solange die experimentell bestimmte Kristallstruktur im Satz der prognostizierten stabilsten Strukturen auftaucht, können die relative Phasenstabilität und die Vorhersage der physikalischen Eigenschaften für diese Strukturen

mit genaueren Rechenmethoden als bei der Strukturvorhersage korrigiert werden. Vor diesem Hintergrund soll die Vorhersagekraft des *USPEX*-Algorithmus in Kombination mit DFT-Rechnungen untersucht werden. Für die Voruntersuchungen wurden mit α-U (*Cmcm*, *oS*4) und ThCo (*Cmcm*, *oS*8) zwei Systeme ausgewählt, deren Grundzustandseigenschaften durch DFT-Rechnungen mit dem PBE-Funktional hinreichend erfasst werden sollten. Beide Systeme sind nicht magnetisch und mit vier, bzw. acht Atomen in der Elementarzelle klein, so dass der Rechenaufwand moderat bleibt. Beide Verbindungen besitzen eine orthorhombische Kristallstruktur. ThCo kristallisiert im CrB-Strukturtyp, dem Aristotyp der Kristallstruktur von UIr.[188] Für die *USPEX*-Rechnungen wurden größtenteils die Standardeinstellungen des Programms verwendet. Details zum Input und zur verwendeten Optimierungsstrategie werden in Kapitel 3.4.1 diskutiert.

Die Ergebnisse der *USPEX*-Untersuchungen sind ermutigend. Die experimentell beobachteten Strukturen werden für beide Systeme innerhalb der ersten zwei Generationen und den ersten 30 untersuchten Strukturen gefunden. In Abbildung 5.9 sind die relativen Energien der Strukturen in Abhängigkeit der Strukturnummer aufgetragen. Sowohl für die Strukturvorhersage von α-U in Abbildung 5.9(a), als auch für ThCo in Abbildung 5.9(b), ist die Kristallstruktur im energetischen Minimum deutlich von den übrigen Strukturen separiert. Problematisch kann die geringe Energiedifferenz zwischen den stabilsten Strukturen sein. Die fünf stabilsten Strukturen liegen in einem Energieintervall von nur $10\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Nach Abschnitt 5.3.2 besitzt der Einfluss von SOC eine ähnliche Größe. Die DFT+U-Korrektur für UIr variiert ΔH_f um mehr als $30\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Es ist demnach denkbar, dass sowohl SOC als auch die DFT+U-Korrektur die relative Phasenstabilität beeinflussen.

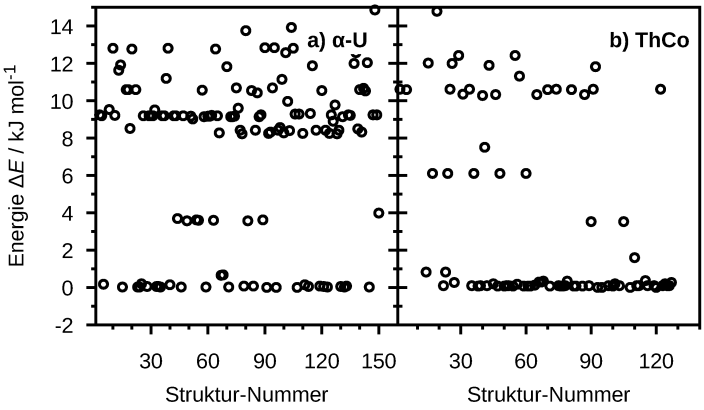


Abbildung 5.9: *USPEX*-Kristallstrukturvorhersage von **(a)** α-U und **(b)** ThCo als Auftragung der relativen Energien pro Atom ΔE im Vergleich zur Minimumstruktur in Abhängigkeit der Strukturnummer. Skalar-relativistische PBE-PAW-Rechnungen ohne Spinpolarisation.

In Tabelle 5.8 sind die fünf stabilsten Strukturen der *USPEX*-Rechnungen zusammen mit kristallographischen Informationen und ihrem mittleren Atomvolumen V_{A} aufgeführt. Im Fall von α-U werden neben der beobachteten Kristallstruktur ($Cmcm$, $oS4$) zwei weitere Strukturen mit niedrigerer Symmetrie gefunden, die nahezu dieselbe Energie besitzen. Die monokline Struktur ($P2_1/m$, $mP4$) ist dabei eine direkte Untergruppe der experimentell ermittelten Struktur. Das Vorliegen weiterer niedrig symmetrischer Strukturen neben der Minimumstruktur ist bei vielen *USPEX*-Untersuchungen dieser Arbeit aufgetreten. Dies liegt zum Teil daran, dass die Erkennung der Symmetrie und die Erkennung äquivalenter Strukturen über einen Fingerabdruck-Algorithmus[22] der Software nicht immer zuverlässig funktioniert. Zum Teil sind diese Strukturen auch noch nicht vollständig konvergiert, da die Strukturoptimierungen mit maximal 20 Zyklen durchgeführt worden sind, um Re-

Tabelle 5.8: Die fünf stabilsten Strukturen der *USPEX*-Rechnungen an α-U und ThCo: Kristallographische Daten, das mittlere Atomvolumen V_A, sowie die relative Energie pro Atom ΔE. PBE-Rechnungen mit skalar-relativistischer PAW-Basis ohne Spinpolarisation.

Verbindung	Raumgruppe, Pearson-Symbol	Wyckoff-Sequenz		$V_A/\text{Å}^3$	$\Delta E/\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
		Th	Co		
α-U	$P2_1/m$, $mP4$	$2e^2$		20.4	0.0
	$Cmcm$, $oS4$	$4c$		20.1	0.0
	$P\bar{1}$, $aP4$	$2i^2$		20.3	0.0
	$Pnma$, $oP4$	$4c$		21.0	3.6
	$P\bar{1}$, $aP4$	$2i^2$		20.6	3.8
ThCo	$Cmcm$, $oS8$	$4c$	$4c$	20.7	0.0
	$P2_1/m$, $mP4$	$2e$	$2e$	20.7	0.3
	$P6_3/mmc$, $hP4$	$2a$	$2c$	21.6	3.5
	$P\bar{1}$, $aP4$	$2i$	$2i$	20.9	7.5
	$Fm\bar{3}m$, $cF8$	$4a$	$4b$	21.5	10.3

chenzeit zu sparen. Inwieweit diese Strukturen wirkliche lokale Minima darstellen wurden nicht näher untersucht. Die zweitstabilste Struktur ist ebenfalls orthorhombisch ($Pnma$, $oP4$). Sie entspricht dem Strukturtyp der Hochdruckmodifikation Cs-IV, in dem eine Reihe von Hochdruckphasen der elementaren Actinoide kristallisieren.[189] Sie wird pro Atom um $3.6\,\text{kJ}\,\text{mol}^{-1}$ weniger stabil berechnet als die experimentell bestimmte Kristallstruktur.

Die Befunde für die Strukturvorhersage von ThCo ähneln denen von α-U. Die stabilste Kristallstruktur der *USPEX*-Rechnung entspricht den experimentellen Beobachtungen. Die monokline Struktur ($P2_1/m$, $mP4$) ist auch hier eine direkte Untergruppe der experimentell bestimmten

Struktur und entspricht der primitiven Aufstellung der beobachteten Elementarzelle. Die nächste Struktur ($P6_3/mmc$, $hP4$) ist pro Atom um $3.5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ weniger stabil und kristallisiert im NiAs-Typ. Neben einer nicht vollständig konvergierten Verbindung ($P\overline{1}$, $aP4$) wird noch eine kubische Verbindung ($Fm\overline{3}m$, $cF8$) gefunden, die im NaCl-Typ vorliegt. Die relative Phasenabfolge von NiAs- und NaCl-Typ entspricht der chemischen Intuition. Der NiAs-Typ wird generell mit sinkenden ionischen Bindungsanteilen gegenüber dem NaCl-Typ bevorzugt.[72]

Die Voruntersuchungen am *USPEX*-Algorithmus zeigen, dass er in Kombination mit dem PBE-Funktional die experimentell bestimmte Kristallstruktur von Metallen mit mäßiger Elektronenkorrelation finden kann. Die Elementarzellen von UCo und UIr sind mit maximal 16 Atomen ebenfalls klein, so dass auch in diesen Fällen eine erfolgreiche Strukturvorhersage mit dem *USPEX*-Algorithmus wahrscheinlich scheint, wenn das PBE-Funktional die relativen Energie hinreichend genau auflösen kann.

5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die theoretische Methodik motiviert und ihre Vorhersagekraft abgeschätzt. Die Wahl eines zeitunabhängigen Hamilton-Operators in Kombination mit der Born-Oppenheimer-Näherung und der PBE-Näherung der DFT beschränkt den Großteil der zu tätigen Vorhersagen auf Grundzustandseigenschaften bei 0 K. Eine Literaturübersicht weist dem PBE-Funktional eine robuste Vorhersagekraft für moderat korrelierte intermetallische Actinoidverbindungen zu.

Die Verbindung UCo sollte eine mäßige Elektronenkorrelation ähnlich wie α-U aufweisen und wie dieses noch zuverlässig mit dem PBE-Funktional beschreibbar sein. Die Verbindung UIr zeigt Charakteristika von ausgeprägter Elektronenkorrelation. Hier ist mit einer syste-

matischen Unterschätzung der Elektronenkorrelation durch das PBE-Funktional zu rechnen, die in der Interpretation der DFT-Rechnungen berücksichtigt werden muss. DFT+DMFT-Rechnungen sollten verbesserte Vorhersagen liefern. Aufgrund des großen Rechenaufwandes dieser Methode werden Effekte der unterschätzen Elektronenkorrelation nur mit der DFT+U-Methode untersucht werden.

Der Effekt der PBE-, LDA- und DFT+U-Näherungen auf die Grundzustandseigenschaften von α-U, UCo und UIr wurden untersucht. Die Ergebnisse sind in literaturbekannte Trends einzuordnen. Das PBE-Funktional liefert robustere Strukturvorhersagen als die LDA-Näherung. SOC-Wechselwirkungen können hierfür vernachlässigt werden. Für thermochemische Rechnungen haben sowohl SOC als auch die DFT+U-Korrektur merkliche Auswirkungen auf die Größe der Bildungsenthalpie. Ihr Effekt auf die relative Phasenstabilität sollte daher in der Kristallstrukturvorhersage von UCo und UIr berücksichtigt werden. Elektronenstrukturen werden von der PBE- und LDA-Näherungen ähnlich vorhergesagt. Selbst für einen problematischen Fall von UIr kann die PBE-Näherung wichtige Charakteristika des experimentell bestimmten Valenzbandspektrums qualitativ richtig simulieren. Die DFT+U-Korrektur liefert im Fall von metallischen Verbindungen keine verbesserte Beschreibung der Elektronenstruktur. Der Effekt von SOC auf die Elektronenstruktur liegt im Detail. Die grobe Form wird auch durch die skalar-relativistische Näherung hinreichend beschrieben. Für Untersuchungen der Fermi-Fläche sollten aber SOC-Effekte berücksichtigt werden. Magnetismus wird durch die LDA-Näherung überschätzt. Die Verwendung des PBE-Funktionals liefert keine Verbesserung. Aufgrund einer unphysikalischen Vergrößerung des Stoner-Parameters sollte die die DFT+U-Korrektur nur für kleine Werte von $U_{\text{eff}} < 1$ eV angewandt werden, um die Vorhersagekraft von orbitalabhängigen magnetischen Eigenschaften zu verbessern.

Das Miedema-Modell ist aufgrund seiner großen Streuung nur für eine grobe Abschätzung der beobachteten Bindungsenthalpien geeignet. Die Voruntersuchungen am *USPEX*-Algorithmus zeigen, dass er problemlos die experimentell ermittelten Kristallstrukturen von Metallen mit kleinen Elementarzellen auffinden kann. Problematisch sind die geringen Energieunterschiede der vorhergesagten Kristallstrukturen. Die fünf energetisch stabilsten Strukturen liegen in einem Energieintervall von nur etwa $10\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ und somit in der Größenordnung der Effekte von SOC und der DFT+U-Korrektur. Im Fall von UCo und UIr scheint deshalb eine erfolgreich Strukturvorhersage nicht vom *USPEX*-Algorithmus abzuhängen, sondern vielmehr davon ob das verwendete DFT-Funktional die relative Energie zwischen den vorgesagten Kristallstrukturen genau genug auflösen kann.

6 Kristallstrukturvorhersage der binären Verbindungen UCo und UIr

6.1 Einführung

In diesem Kapitel wird die Methode der *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersage auf die intermetallischen Actinoidverbindungen UIr und UCo angewandt. Das Vorgehen gestaltet sich wie folgt: Zunächst wird in Abschnitt 6.2 eine Pettifor-Strukturkarte erstellt. Sie zeigt, welche Strukturtypen die binären MN-Verbindungen in der chemischen Umgebung von UCo und UIr bilden. Die auftretenden Strukturtypen werden in zwei Strukturtyp-Klassen eingeteilt, die untereinander durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und polymorphe Phasenumwandlungen verknüpft sind. Es zeigt sich in Abschnitt 6.3, dass die *USPEX*-Rechnungen sowohl für UIr als auch UCo nicht die beobachtete Kristallstruktur, sondern den NaTl-Strukturtyp ($Fd\overline{3}m$, $cF16$) als globales Energieminimum finden. Der NaTl-Typ als Lehrbuchbeispiel einer Zintl-Verbindung tritt für binäre MN-Phasen nur bei Verbindungen der s- und p-Block-Elemente auf. Er selbst kommt in der hier erstellten Pettifor-Karte nicht vor. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment wird in Abschnitt 6.4 näher diskutiert. Hier werden quantenchemische Rechnungen an ausgewählten Vertretern der zwei Strukturtyp-Klassen für eine größere Auswahl an Verbindungen der Actinoide, Lanthanoide und Übergangsmetalle durchgeführt und ihre energetischen und elektronischen Eigenschaften diskutiert. Die so gewonnenen Erkenntnisse werden als Ausblick für eine Voraussage der Hochdruck-Phasenabfolge von PaCo in Abschnitt 6.5 verwendet.

6.2 Die Pettifor-Karte der chemischen Umgebung von UIr und UCo

Zum Überblick, welche Strukturtypen die binären MN-Verbindungen in der chemischen Umgebung von UCo und UIr bilden, wurde zunächst eine Pettifor-Karte erstellt. Als M-Elemente wurden die Übergangsmetalle der Gruppe 3 und 4, sowie die Lanthanoide und die Actinoide gewählt, als N-Elemente die Eisen- und Platinmetalle der Gruppe 8, 9 und 10. Bei polymorphen Verbindungen ist nur die bei Raumtemperatur und -druck stabile Modifikation gezeigt. Die Daten stammen bis auf den NbRu-Strukturtyp als RT-Modifikation von TiRh[190] und TiIr[191] aus der Pearson-Datenbank[192]. Abbildung 6.1 enthält die so erstellte Pettifor-Karte. Der farbige Hintergrund gibt zusätzlich die Bildungsenthalpie ΔH_f der binären MN-Verbindungen nach dem Miedema-Modell wieder. Eine rote Farbe steht für einen stark negativen Wert von ΔH_f, eine blaue Farbe für einen positiven Wert von ΔH_f. Für eine bessere Darstellung wurden die Daten geglättet. Für Pa und Np gibt es keine Datengrundlage für das Miedema-Modell. Die Bildungsenthalpien von Verbindungen dieser zwei Elemente wurden linear aus den Werten der angrenzenden Actinoide interpoliert.

Die Größe der Bildungsenthalpie nach Miedema korreliert mit der Anzahl der bekannten binären Phasen. Der Bereich der größten Bildungsenthalpie mit Werten über $-120\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ erstreckt sich L-förmig von links oben nach rechts unten in Abbildung 6.1. Er umfasst alle Verbindungen von Pd und Pt, sowie die der Gruppe 4 mit allen Eisen- und Platinmetallen. Für diese Elementkombinationen sind fast alle MN-Verbindungen bekannt. Lücken sind nur für Elemente zu beobachten, die ausschließlich als kurzlebige Radioisotope vorkommen. Im Gegensatz dazu sind fast keine binären Phasen der Lanthanoide und Actinoide mit Co und der Gruppe 8 bekannt. Hier liegt die Bildungsenthalpie nach Miede-

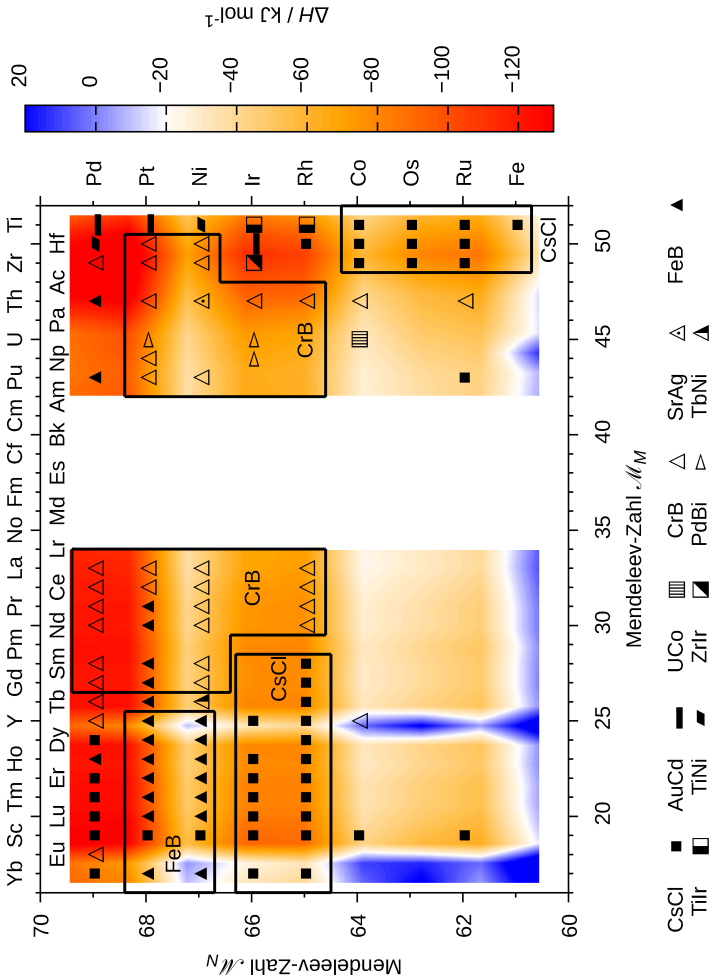


Abbildung 6.1: Ausschnitt der Pettifor-Karte binärer MN-Verbindungen. Die Strukturtypen sind bis auf den NbRu-Typ[190,191] in der Pearson-Datenbank beschrieben[192]. Strukturtyp-Regionen sind schwarz umrandet. Die Farbskalierung gibt die Bildungsenthalpie der Verbindungen nach dem Midema-Modell in kJ mol^{-1} an.

ma nur zwischen -20 und $20\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Die Korrelation der Miedema-Enthalpie mit der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von intermetallischen Verbindungen ist bekannt und wird auch dafür genutzt, die Gesamtanzahl an intermediären Verbindungen in Phasendiagrammen von Metallen abzuschätzen.[11]

In Abbildung 6.1 gibt es drei dominante Strukturtypen, die sich in Strukturfelder separieren lassen: der CsCl-, der CrB- und der FeB-Typ. Diese Strukturfelder sind durch eine Umrandung hervorgehoben. Der CsCl-Typ tritt in zwei Strukturfeldern auf. Eines umfasst die Verbindungen der Gruppe 4 mit den Metallen Co, Fe, Ru und Os. Zum anderen Strukturfeld gehören die Verbindungen der schweren Lanthanoide ab Sm, sowie Sc und Y mit den Metallen Rh und Ir. Der CrB-Strukturtyp tritt ebenfalls in zwei Strukturfeldern auf. Das erste umfasst Verbindungen der leichten Lanthanoide von La bis Gd mit Ni, sowie den Platinmetallen Rh, Ir, Pd und Pt. In diesem Strukurfeld gibt es mit GdPt, SmPt, NdPt und PrPt vier Ausnahmen, die bei Raumtemperatur (RT) im FeB-Typ kristallisieren.[193] NdPt und PrPt besitzen jedoch eine CrB-Hochtemperaturmodifikation.[194] Das zweite CrB-Strukturfeld umfasst die Verbindungen der frühen Actinoide von Th bis Pu mit Ni und den Platinmetallen Rh, Ir, und Pt, sowie von Hf und Zr mit Ni und Pt. Auch hier gibt es mit ThNi, UIr, UPt und NpIr vier Ausnahmen. ThNi kristallisiert im SrAg-Typ, einer CrB-FeB-Stapelvariante.[195] UIr[46], UPt[57] und NpIr[58] kristallisieren im PdBi-Strukturtyp, der eine Verzerrungsvariante des CrB-Typs ist. Aufgrund zu weniger Vertreter bilden der SrAg- und der PdBi-Typ kein eigenes Strukturfeld. Sie sind jedoch mit dem CrB-Typ in ein kristallchemisch ähnliches Strukturfeld und somit zufriedenstellend eingeordnet. Der FeB-Typ bildet nur ein Strukturfeld, welches Verbindungen der Lanthanoide ab Dy, sowie den zweiwertigen Eu und Yb mit den Metallen Ni und Pt umfasst. Die Verbindungen von Sc bilden hier eine Ausnahme: alle bekannten Verbindungen von Sc mit den Eisen- und Platinmetallen kristallisieren im CsCl-Typ.

In Abbildung 6.1 treten noch acht weitere Strukturtypen auf. Sie besitzen jedoch zu wenige Vertreter, um eigene Strukturfelder zu bilden. Alle auftretenden Strukturtypen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Sie enthält kristallographische Daten und Informationen zu den auftretenden Koordinationspolyedern.[i] Die Strukturtypen lassen sich bis auf den PdBi- und den ZrIr-Strukturtyp in zwei Gruppen aufteilen. Die erste Gruppe besteht aus CrB-FeB-Stapelvarianten, die zweite Gruppe aus Verzerrungsvarianten des CsCl-Typs. Beide Gruppen sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

6.2.1 CrB-FeB-Stapelvarianten

Der CrB-Typ und der FeB-Typ sind zwei Endglieder einer Gruppe von Strukturtypen, die weit über hundert Vertreter bei binären intermetallischen Phasen besitzt.[72] Ihr charakteristisches Strukturmotiv bilden verknüpfte trigonale Prismen der Atome M, die Zickzack-Ketten der Atome N umschließen (Abbildung 1.1a). Im CrB-Typ sind die trigonalen Prismen über zwei der drei Vierecksflächen und die zwei Dreiecksflächen zu Ebenen verknüpft. Im FeB-Typ bilden sich über zwei Vierecksflächen verknüpfte Stränge aus trigonalen Prismen. Die Stränge sind untereinander spitzenverknüpft. Parthé und Mitarbeitende konnten insgesamt elf Stapelvarianten dieser zwei Typen identifizieren, von denen vier in Abbildung 6.2 aufgeführt sind.[197] Die unterschiedlichen Stapelvarianten sind vergleichbar, wenn man eine monokline Aufstellung der Elementarzelle wählt. Die Stränge der Prismen laufen dann entlang der b-Achse, die senkrecht zur Bildebene steht. Der CrB-Typ (Abbildung 6.2a) ist der einzige Strukturtyp dieser Gruppe, in dem Schichten trigonaler Prismen vorkommen.

[i] Der Vertex-Code bezeichnet wie viele und welche Flächen sich an einer Ecke berühren. Der CsCl-Typ besitzt den Vertex-Code $8^{0.3}$. Alle acht Ecken des Würfels sind gleichwertig und verknüpfen null Dreiecksflächen und drei Vierecksflächen miteinander.

Tabelle 6.1: Systematisierung der Strukturtypen aus Abbildung 6.1: Kristallographische Daten, KZ und Vertex-Code der Koordinationspolyeder.

Strukturtyp	Raumgruppe, Pearson-Symbol	KZ	Koordinationspolyeder Vertex-Code	Bezeichnung
CsCl-Typ und Verzerrungsvarianten[72]				
CsCl	$Pm\bar{3}m$, $cP2$	8	$8^{0.3}$	Würfel
CuAu	$P4/mmm$, $tP2$	14	$8^{0.3}6^{0.4}$	Rhombendodekaeder
NbRu[190]	$Cmmm$, $oS4$	14	$8^{0.3}6^{0.4}$	Rhombendodekaeder
AuCd	$Pmma$, $oP4$	12	$12^{2.2}$	Antikuboktaeder
TiNi[196]	$P2_1/m$, $mP4$	12	$12^{2.2}$	Antikuboktaeder
		14	$8^{0.3}6^{0.4}$	Rhombendodekaeder
UCo	$I2_13$, $cI16$	11	$9^{2.2}2^{0.3}$	–
CrB-FeB-Stapelvarianten[197]				
CrB, c†	$Cmcm$, $oS8$	9	$6^{5.0}3^{4.0}$	äq. kap. trig. Prisma
		17	$6^{1.2}4^{4.1}2^{4.2}$ $2^{3.2}2^{1.4}1^{4.0}$	vollst. kap. pent. Prisma
SrAg, $(hc)_2$†	$Pnma$, $oP16$			
TbNi-lt, h_4c_2†	$P2_1/m$, $mP24$		Alle wie CrB.	
FeB, $(h)_2$†	$Pmna$, $oP8$			
CrB-Verzerrungsvariante[46]				
PdBi	$P2_1/c$, $mP16$	10	$5^{5.0}3^{3.1}$ $1^{4.1}1^{4.0}$	4x kap. trig. Prisma
		16	$3^{3.2}2^{6.0}2^{3.2}$ $2^{3.1}2^{2.2}2^{1.2}$ $1^{5.0}1^{4.2}1^{4.1}$	6x kap. pent. Prisma
CsCl-CrB-Stapelvariante[198]				
ZrIr	$Cmcm$, $oS16$	9	$6^{5.0}3^{4.0}$	äq. kap. trig. Prisma
		15	$10^{4.1}2^{5.0}$ $2^{3.1}1^{4.0}$	äq. kap. pent. Prisma
		14	$8^{0.3}6^{0.4}$	Rhombendodekaeder

† Stapelfolge nummeriert nach [197].

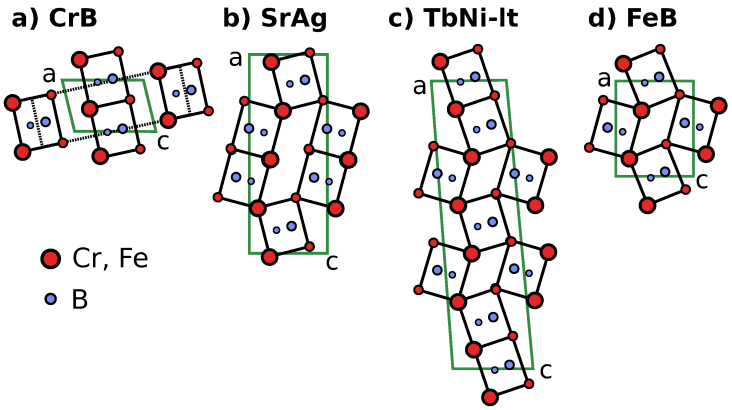


Abbildung 6.2: CrB-FeB-Stapelvarianten nach Parthé.[197] Jede Atomsorte sitzt auf zwei y-Positionen. Die jeweils größeren Kreise befinden sich auf $y = \frac{3}{4}$, die kleineren Kreise auf $y = \frac{1}{4}$ in der monoklinen Zelle. Die trigonal-prismatischen Stränge laufen entlang der b-Achse senkrecht zur Zeichenebene. Die orthorhombische Zelle des CrB-Typs ist gestrichelt eingezeichnet.

Im SrAg-Typ (Abbildung 6.2b) und im TbNi-lt-Typ (Abbildung 6.2c) treten einzelne Stränge und Doppelstränge trigonaler Prismen auf. Im FeB-Typ (Abbildung 6.2d) gibt es nur einzelne Stränge. In Tabelle 6.1 sind für diese vier Strukturtypen ihre charakteristische Stapelabfolge nach Parthé über eine Jagodzinski-Wyckoff Notation angegeben.[197] Diese Notation resultiert aus einem Model, das einen mikroskopischen Ansatz zur Erklärung der auftretenden CrB-FeB-Stapelvarianten liefern soll: Aus einer periodischen Verzwilligung dichtester Packungen mit der angegebenen Stapelabfolge lassen sich die einzelnen Strukturtypen herleiten.[199] Eine Prismenverknüpfung über die Dreiecksflächen wie im CrB-Typ resultiert aus einer Verzwilligung von kubisch-dichtesten Packungen, spitzenverknüpfte Prismen aus einer Verzwilligung hexagonal-dichtester Packungen.

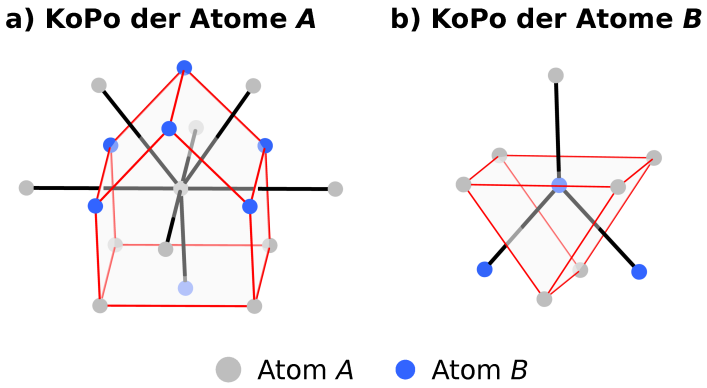


Abbildung 6.3: Auftretende Koordinationspolyeder der CrB-FeB-Stapelvarianten. **(a)** Die Atome M bilden ein allseitig-überkapptes pentagonales Prisma. **(b)** Die Atome N bilden ein dreifach-überkapptes trigonales Prisma.

Eine weitere wichtige Gemeinsamkeit der CrB-FeB-Stapelvarianten ist, dass die Atome immer von den gleichen zwei Koordinationspolyedern umgeben sind, wie in Tabelle 6.1 aufgeführt. Unter Verwendung der maximalen Abstandsregel von Brunner und Schwarzenbach[69] besitzen die Atome M die Koordinationszahl (KZ) 17. Ihr Koordinationspolyeder kann als allseitig-überkapptes pentagonales Prisma aufgefasst werden.[11] Die Atome N besitzen die KZ 9 und sind durch ein äquatorial-überkapptes trigonales Prisma koordiniert. Die Koordinationspolyeder sind in Abbildung 6.3 illustriert. Die ähnliche chemische Umgebung der Strukturtypen trägt der Tatsache Rechnung, dass der CrB-Typ und der FeB-Typ häufig Polymorphe einer Verbindung sind. Für die untersuchten Verbindungen aus der Pettifor-Karte in Abbildung 6.1 trifft dies für CeNi[200], NdPt[194] und PrPt[194] zu. Vielfach liegen beide Strukturtypen nebeneinander als Phasengemenge oder sogar als Verwachsungszwillinge vor.[201,202]

Parthé und Mitarbeitende konnten zeigen, dass sich Verbindungen, die im CrB-Typ oder FeB-Typ kristallisieren durch unterschiedliche Achsenverhältnisse der Elementarzellen in zwei Gruppen einteilen lassen.[203] Im Fall des CrB-Strukturtyps ist eine Separation über das a/c-Verhältnis möglich. Der a-Gitterparameter ist proportional zur Höhe der trigonalen Prismen, der c-Gitterparameter zur Länge ihrer Basis und zum Abstand der N-Atome in den Zickzack-Ketten. Die erste Gruppe umfasst Verbindungen, bei denen das Element N aus den p-Block-Elementen B, Al, Ga, Si, Ge, Sn und Pb besteht. Das a/c-Verhältnis ist hier größer als 0.95. Die Verbindungen dieser Gruppe besitzen elongierte Prismen, sowie kurze Abstände in den Zickzack-Ketten. Beck und Mitarbeitende konnten zeigen, dass sie als $(8-2)$-Elektronenverbindungen dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept gehorchen.[54] Die N-Atome bilden dabei die polyanionischen Zickzack-Ketten, die durch starke kovalente Bindungsanteile verknüpft sind. Die zweite Gruppe bildet sich aus Verbindungen, bei denen N ein Element der Gruppe 8, 9, 10 oder 11 ist. Die Elementarzellen dieser Verbindungen haben ein a/c-Verhältnis von kleiner als 0.95. Hier liegen gestauchte Prismen und relativ große Atomabstände in den Zickzack-Ketten vor. Es dominieren ungerichtete Wechselwirkungen.

6.2.2 CsCl-Verzerrungsvarianten

Der CsCl-Typ ist, seinem Namensgeber zum Trotz, ein typischer Strukturtyp metallischer Verbindungen mit mehreren hundert Vertretern.[72] Im CsCl-Typ ist jedes Atom M kubisch von acht N-Atomen umgeben wie in Abbildung 1.2 gezeigt. Ihr Abstand beträgt $\frac{\sqrt{3}}{2}a$, bezogen auf den Gitterparameter a. Sechs weitere M-Atome befinden sich nur etwa 15% weiter entfernt mit einem Abstand von a. Nach der maximalen Abstandsregel gehören diese sechs Atom nicht mehr zur Koordinationssphäre. Da sie aber bei metallischen Verbindungen einen deutlichen Einfluss auf die Bindung haben, wird die KZ des CsCl-Typs oft als 8+6 angegeben.

Zusammen bilden diese 14 Atome ein Rhombendodekaeder als Koordinationspolyeder. Fünf der Strukturtypen aus Tabelle 6.1 können als Verzerrungsvarianten des CsCl-Typs aufgefasst werden. Sie sind durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen[204] über zwei Stammbäume mit dem CsCl-Typ verknüpft. Diese Stammbäume sind in Abbildung 6.4 gezeigt. Der erste Stammbaum in Abbildung 6.4(a) verknüpft den CsCl-Typ mit dem UCo-Typ.[45] Der UCo-Strukturtyp bildet eine $2\boldsymbol{a}$–$2\boldsymbol{a}$–$2\boldsymbol{a}$-Überstruktur des CsCl-Typs, bleibt jedoch kubisch. Die Überstruktur bildet sich allein durch eine Verzerrung der Atompositionen entlang der dreizähligen Achsen. Der UCo-Strukturtyp wird in Kapitel 8 im Detail behandelt.

Der zweite Stammbaum in Abbildung 6.4(b) verbindet über vier Symmetrieabstiege den CsCl-Aristotyp mit dem Hettotypen TiNi.[206] Mit dem CuAu-[72], dem NbRu-[190] und dem AuCd-Strukturtyp[72] sind auch die drei weiteren Hettotypen bekannt. Der Phasenübergang von CsCl-Typ zum TiNi-Typ erfolgt diffusionslos und primär über Scherung und Verzerrung der ursprünglich kubischen Elementarzelle. Er gehört somit zur Klasse der martensitischen Phasenumwandlungen.[ii] CsCl-Verzerrungsvarianten nach diesem Stammbaum bilden die Metalle der Gruppe 4 mit Ni oder den Platinmetallen Rh, Ir, Pd und Pt. Der materialwissenschaftlich bedeutsamste Vertreter dieser Gruppe ist das Formgedächtnis-Material TiNi.[208,209] Je nach Verbindung werden nicht alle Phasenübergänge ausgehend von der CsCl-Hochtemperaturphase durchlaufen. So kristallisieren TiIr und TiRh bei RT im NbRu-Typ[190,191], TiPd und TiPt im AuCd-Typ.[210] Die tetragonale Verzerrung vom CsCl- in den CuAu-Typ und die orthorhomische Verzerrung in den NbRu-Typ behalten das Rhombendodekaeder als Koordinationspolyeder des CsCl-Typs bei. Beide Verzerrungen entstehen rein durch eine Stauchung bzw. Streckung der Elementarzelle.

[ii] Nach G. Olson ist eine martensitische Phasenumwandlung „*a shear-dominant, lattice-distortive, diffusionless transformation occuring by nucleation and growth.*“[207]

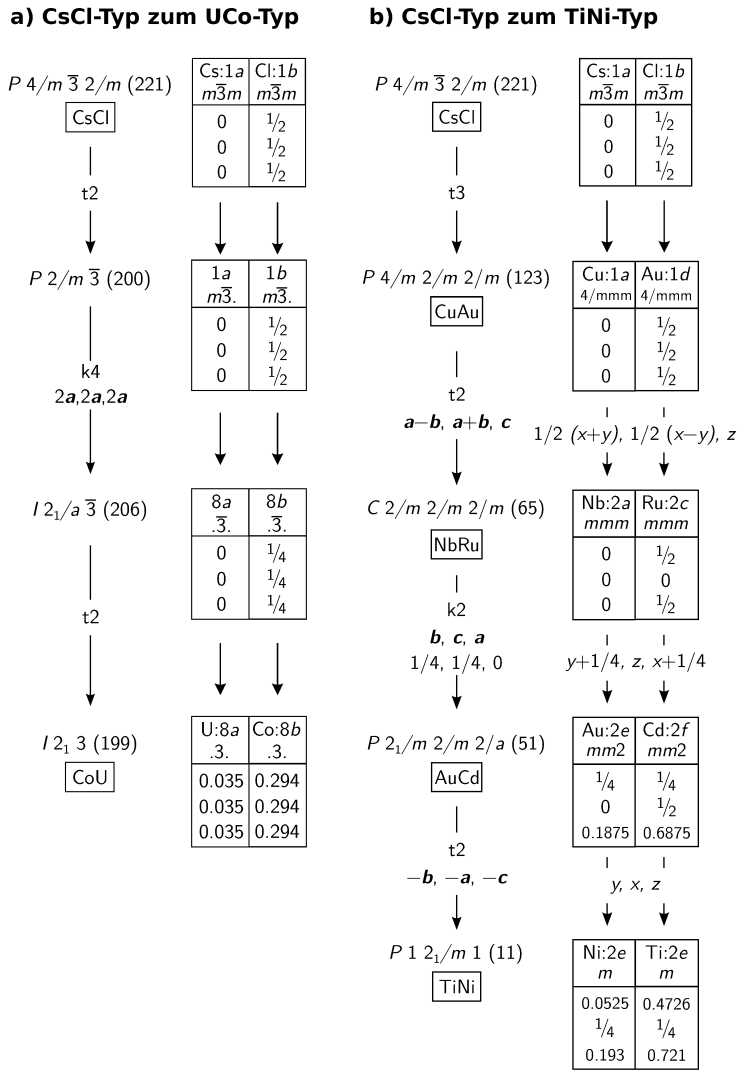


Abbildung 6.4: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen[204] zwischen dem CsCl-Typ und zwei seiner Verzerrungsvarianten: **(a)** UCo-Typ[45] und **(b)** TiNi-Typ[196]. Strukturdaten AuCd-Typ.[205]

Im AuCd-Typ bildet sich ein Antikuboktaeder, das Koordinationspolyeder der hexagonal-dichtesten Packung. Hier beginnen die Atomlagen von der idealen Position in Bezug auf den CsCl-Typ abzuweichen. Im TiNi-Typ wird das größere Ti-Atom durch einen Rhombendodekaeder, das kleinere Ni-Atom durch einen Antikuboktaeder koordiniert. Hier tritt zusätzlich eine Scherung der Elementarzelle in das monokline Kristallsystem auf. Alle fünf Strukturtypen besitzen nur zwei Typen von Koordinationspolyedern: Rhombendodekaeder oder Antikuboktaeder. Ähnlich wie im Falle der CrB-FeB-Stapelvarianten demonstriert dies auch hier die strukturelle Verwandtschaft dieser Verbindungen und wahrscheinlich geringe Energieunterschiede zwischen den Strukturen.

6.2.3 CsCl- und CrB/FeB-Typ als Strukturtypen polymorpher Verbindungen

Es gibt eine Reihe von binären intermetallischen Verbindungen, von denen polymorphe Phasenumwandlungen von einer CsCl-Hochtemperaturmodifikation zu einer bei Raumtemperatur stabilen CrB- oder FeB-Struktur bekannt sind. So weisen viele Lanthanoid-Gold-Verbindungen eine solche Phasenumwandlung auf.[201] Im Falle der in der Pettifor-Karte in Abbildung 6.1 enthaltenen Verbindungen gilt dies für ZrPd[211], HfNi[212] sowie HoPd[213]. Diese und alle weiteren im vorherigen Text diskutierten temperaturinduzierten polymorphen Phasenumwandlungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Der Aspekt der polymorphen Phasenumwandlung verknüpft die eben vorgestellten Strukturtyp-Klassen miteinander. Es zeigt sich darüber hinaus noch eine weitere strukturchemische Verwandtschaft: Der CsCl-Typ und der CrB-Typ sind über den TiNi-Strukturtyp als gemeinsame Untergruppe miteinander verknüpft. Der TiNi-Typ bildet eine direkte Untergruppe des CrB-Typs, wie der Stammbaum in Abbildung 6.5 zeigt. Die Verwandtschaft zwischen dem CrB- und dem TiNi-Typ wird deutlich, wenn man den CrB-Typ in seiner primiti-

Tabelle 6.2: Binäre MN-Verbindungen aus Abbildung 6.1, die empirisch nachgewiesen in zwei oder drei Modifikationen vorkommen. Die Strukturtyp-Abfolge gibt zuerst die Hochtemperatur-, zuletzt die Tieftemperaturmodifikation an.

Strukturtyp-Abfolge	Vertreter
CsCl (–) CuAu (–) NbRu	TiIr[191], TiRh[190]
CsCl (–) AuCd (–) TiNi†	TiNi[206], HfPd[214]
CsCl (–) AuCd	TiPd[210], TiPt[210]
CsCl (–) ZrIr	ZrIr[198], ZrRh[198]
CsCl (–) CrB	ZrPd[211], HfNi[212]
CsCl (–) FeB	HoPd[213]
CrB (–) FeB	NdPt[194], PrPt[194]

† TiNi-Typ oder CrB-Typ in Diskussion.

ven, monoklinen Zelle mit der Transformationsmatrix ($\bar{1}\,0\,0$, $0\,0\,1$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$) aufstellt.[214] Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, dass quantenchemische Rechnungen sowohl für TiNi[206] als auch für HfPd[26] vorhersagen, dass nicht der experimentell beobachtete TiNi-Typ, sondern der CrB-Strukturtyp thermodynamisch am stabilsten ist. Im Fall von TiNi soll der TiNi-Typ durch internen Druck aus Zwillingsbildung gegenüber einer Umwandlung in den CrB-Typ stabilisiert werden.[206] Im Falle von HfPd sind die strukturellen Parameter der Verfeinerung im CrB-Typ innerhalb der Standardabweichung gleich der Verfeinerung im TiNi-Strukturtyp.[214] Auch für ZrCo, dessen Kristallstruktur als CsCl-Typ bestimmt wurde, legen DFT-Rechnungen einen CrB-Strukturtyp als stabilste Struktur nahe.[24] Rechnungen in dieser Arbeit bestätigen diese Vermutung.

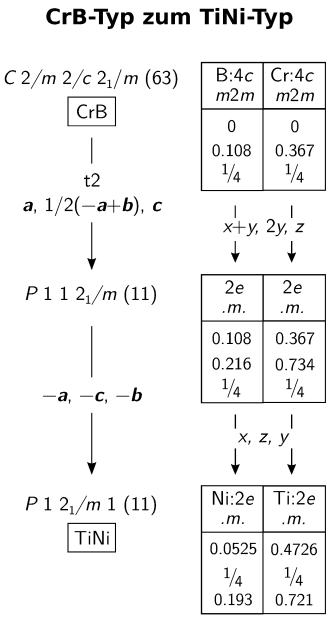


Abbildung 6.5: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen dem CrB-Typ[215] und dem TiNi-Typ[196].

Druckinduzierte Phasenumwandlungen binärer intermetallischer Phasen vom CrB-, bzw. FeB-Typ in den CsCl-Typ sind bislang nicht beobachtet worden. Beck und Mitarbeitende haben jedoch Phasenumwandlungen bei etwa 10 GPa für die Verbindungen CaSn, SrSn, BaSn, SrPb, BaPb mit DFT-Methoden berechnet.[54] Für ionische Verbindungen wie die Silberhalogenide oder TlI ist eine solche Umwandlung bestätigt. Letztere ist hier vor allem bemerkenswert, da sie sowohl eine Hochtemperatur- als auch eine Hochdruckmodifikation im CsCl-Typ besitzt.[216]

Dieses Kapitel soll mit einer Abschätzung beendet werden, bei welchen Verbindungen eine druckinduzierte Phasenumwandlung vom CrB- oder FeB-Typ in den CsCl-Typ wahrscheinlich ist. Abbildung 6.6(a) zeigt in einer Histogrammdarstellung die bekannten intermetallischen Phasen im CsCl-Typ und im CrB- bzw. FeB-Typ in Abhängigkeit des Verhältnis der Atomvolumina ihrer Komponenten M und N. Die Daten stammen aus der Pearson-Datenbank.[72] Der CrB- und der FeB-Typ treten bei Normalbedingungen im Mittel bei einem deutlich größeren Volumenverhältnis als der CsCl-Typ auf. Dies wird in Abbildung 6.6(a) durch eine Anpassung der Daten mit Gaußkurven illustriert. Das Volumenverhältnis V_M/V_N ist druckabhängig, wenn das Atomvolumen einer Komponente bei steigendem Druck schneller abnimmt als das der anderen Komponente. Die Druckabhängigkeit des Atomvolumens ist über das Kompressionsmodul K_0 des Elements gegeben:

$$K_0 = -V_0 \frac{dp}{dV} \approx -V_0 \frac{\Delta p}{\Delta V} \tag{6.1}$$

Nähert man Gleichung 6.1 linear an, so lässt sich die druckabhängige Abnahme des Atomvolumens abschätzen. Das Volumenverhältnis V_M/V_N sinkt demnach umso schneller, je größer die Differenz des Kompressionsmoduls beider Elemente ist. Der Umwandlungsdruck vom CrB-FeB-Typ in den CsCl-Typ lässt sich unter der Annahme abschätzen, dass die Phasenumwandlung bei Unterschreiten eines kritischen Volumenverhältnisses stattfindet. In Abbildung 6.6(b) und (c) wird die Änderung des Atomvolumenverhältnisses bei einem Druck von 5 GPa und 10 GPa illustriert. Die verwendeten Kompressionsmoduli der untersuchten Elemente und ihre Atomvolumina sind im Anhang aufgeführt. Für einen Großteil der CrB- und FeB-Verbindungen nähert sich das Volumenverhältnis ihrer Komponenten dem Erwartungswert für das Verhältnis des CsCl-Typs an. Druckinduzierte Phasenübergänge vom CrB- bzw. FeB-Typ in

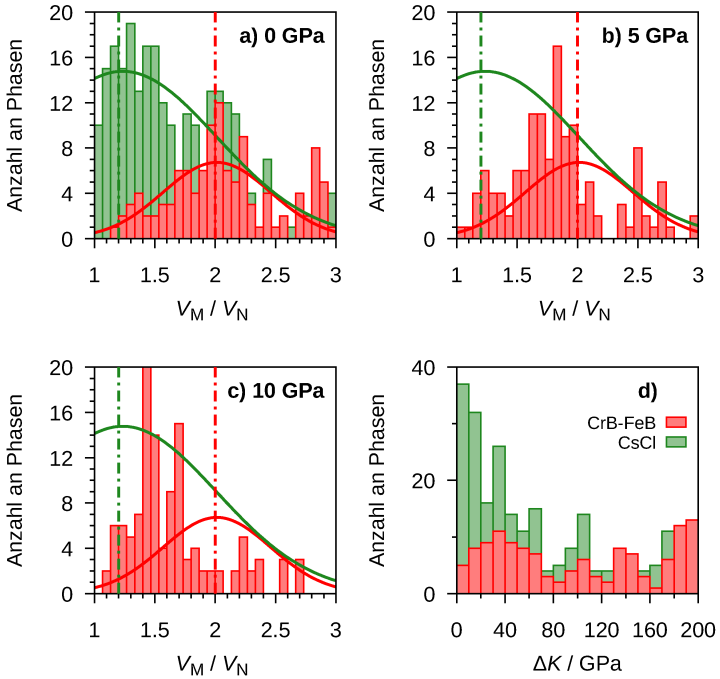


Abbildung 6.6: (a) Histogramm und Gaußverteilung zum Auftreten des CsCl-Typs (grün) und des CrB-FeB-Typs (rot) von MN-Verbindungen in Abhängigkeit des Atomvolumenverhältnisses V_M/V_N. Erwartungswerte der Gaußkurven als gepunktete Linien. Daten aus der Pearson-Datenbank.[192] **(b)** Variation von V_M/V_N der CrB-FeB-Verbindungen bei Druck von 5 GPa, bzw. **(c)** bei 10 GPa. Details siehe Text. **(d)** Histogramm zum Auftreten des CsCl-Typs (grün) und des CrB-FeB-Typs (rot) in Abhängigkeit der Differenz der Kompressionsmodule der Elemente ΔK.

den CsCl-Typ sollten für solche Verbindungen am wahrscheinlichsten zu beobachten sein, deren Komponenten die größten Kompressionsmoduldifferenzen aufweisen. Abbildung 6.6(d) weist über 20 Verbindungen mit $\Delta K > 160$ GPa auf. Für die Elementkombinationen aus der Pettifor-

Karte in Abbildung 6.1 wären dies die Verbindungen von Rh mit den Lanthanoiden La, Ce, Pr und Nd, die bei Raumtemperatur im CrB-Typ kristallisieren. Für PrRh konnte ein solcher Übergang schon durch chemischen Druck über Substitution von Pr-Atomen durch größere Y-Atome induziert werden.[217]

6.3 USPEX-Rechnungen

Die Pettifor-Karte und kristallographische Analyse der chemischen Umgebung von UCo und UIr haben die strukturelle Verwandtschaft der auftretenden Strukturtypen gezeigt. Jedoch ist der Strukturkartenansatz ungeeignet, die experimentell bestimmten Kristallstrukturen von UCo und UIr vorherzusagen, weil diese zu wenige Vertreter zum Ausbilden eines Strukturfeldes besitzen. Die Voruntersuchungen aus Kapitel 5.5 haben demonstriert, dass der *USPEX*-Algorithmus prinzipiell in der Lage sein sollte, für kleine Elementarzellen wie bei UCo und UIr die beobachte Struktur zu finden, wenn das verwendete DFT-Funktional die relativen Energieunterschiede der vorhergesagten Strukturen genau genug auflösen kann. Wünschenswert wäre, wenn das vorhergesagte globale Energieminimum der experimentell bestimmten Kristallstruktur entspräche. Jedoch reicht es prinzipiell aus, wenn sich die beobachtete Struktur unter den stabilsten lokalen Minima befindet. Dann könnte die relative Phasenabfolge mit genaueren Rechenmethoden noch korrigiert werden, die für die gesamte Vorhersage zu rechenaufwendig wären. Im Folgendem werden die *USPEX*-Rechnungen an UCo und UIr vorgestellt. Die Vorhersage beschränkt sich auf eine Temperatur $T = 0\,\mathrm{K}$ und einen Druck von $p = 0\,\mathrm{bar}$, so dass die Enthalpie H in dem Fall der inneren Energie U entspricht, die direkt aus den DFT-Rechnungen erhältlich ist. Die Rechnungen wurden mit vier Formeleinheiten UCo beziehungsweise UIr durchgeführt. Die Anzahl an Formeleinheiten genügt, um die empirische Struktur

von UCo ($cI16$) in einer primitiven Elementarzelle aufstellen zu können. Für die bekannte Kristallstruktur von UIr im PdBi-Strukturtyp ($mP16$) wären acht Formeleinheiten notwendig. Auf den Versuch der Strukturvorhersage dieser Verzerrungsvariante des CrB-Typs ($oS8$) wurde aus dem Grund verzichtet, da schon allein die Vorhersage des CrB-Typs problematisch war. Jedoch ist UIr auch im CrB-Typ ein geeignetes Modellsystem, das die Energetik, Struktur und physikalischen Eigenschaften für den Zweck der Kristallstrukturvorhersage hinreichend genau beschreibt.[53] Die DFT-Methoden für die Strukturoptimierung und Berechnung der Gesamtenergie der *USPEX*-Rechnungen wurden entsprechend der Diskussion aus Kapitel 5.1 gewählt. Technische Details zu den Rechnungen sind in Kapitel 3.4.1 beschrieben. Neben dem PBE-Funktional werden zusätzlich Rechnungen mit dem LDA-Funktional, sowie zwei Rechnungen mit der DFT+U-Korrektur mit einem effektiven Hubbard-Parameter von $U_{\text{eff}} = 1$ eV und 2 eV durchgeführt. Nach den Ausführungen aus Kapitel 5.1.2 ist eine physikalische Rechtfertigung der DFT+U-Korrektur für metallische Verbindungen problematisch. Für den Standpunkt der Kristallstrukturvorhersage ist dieser Aspekt zunächst zweitrangig, solange die DFT+U-Korrektur die richtige relative Phasenabfolge vorhersagt.

Tabelle 6.3 enthält eine Übersicht der Ergebnisse der *USPEX*-Rechnungen an UCo. Sie stellt die kristallographischen Informationen, die relative Energie und das mittlere Atomvolumen der fünf stabilsten Strukturen der jeweiligen Rechenmethode zusammen. Alle vier *USPEX*-Rechnungen ergeben relativ ähnliche Phasenabfolgen. Die fünf stabilsten Strukturen liegen in einem Energieintervall von etwa 10 kJ mol^{-1}, ähnlich wie in den *USPEX*-Voruntersuchungen in Kapitel 5.5. Die *USPEX*-Rechnungen finden als stabilste Verbindung für UCo den NaTl-Strukturtyp ($Fd\overline{3}m$, $cF16$) statt dem beobachteten UCo-Strukturtypen ($I2_13$, $cI16$). Als zweitstabilste Verbindung wird bei allen Rechnungen bis auf die LDA+U-Rechnung mit $U_{\text{eff}} = 2$ eV der UCo-Strukturtyp gefunden.

Tabelle 6.3: Die fünf stabilsten Strukturen der *USPEX*-Rechnungen an UCo, geordnet nach den vier verwendeten DFT-Methoden. Aufgelistet sind kristallographische Daten, das mittlere Atomvolumen V_A, sowie die relative Energie pro Atom ΔE.

Raumgruppe, Pearson-Symbol	Wyckoff-Sequenz U	Wyckoff-Sequenz Co	$V_\mathrm{A}/\mathrm{Å}^3$	$\Delta E/\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
PBE				
$Fd\bar{3}m$, $cF16$	$8a$	$8b$	15.2	0.0
$I2_1\bar{3}$, $cI16$	$8a$	$8a$	15.7	0.1
$P\bar{1}$, $aP8$	$2i^2$	$2i^2$	15.9	5.8
$C2$, $mP8$	$4c$	$4c$	15.9	6.0
$Pmn2_1$, $oP8$	$2a^2$	$2a^2$	15.9	6.1
LDA				
$Fd\bar{3}m$, $cF16$	$8a$	$8b$	14.1	0.0
$I2_1\bar{3}$, $cI16$	$8a$	$8a$	14.7	2.3
$P\bar{1}$, $aP8$	$2i^2$	$2i^2$	14.8	8.9
$P2_1/m$, $mP8$	$2e^2$	$2e^2$	14.8	9.4
$Pmn2_1$, $oP8$	$2a^2$	$2a^2$	14.9	9.8
LDA+$U = 1\,\mathrm{eV}$				
$Fd\bar{3}m$, $cF16$	$8a$	$8b$	14.3	0.0
$I2_1\bar{3}$, $cI16$	$8a$	$8a$	14.9	2.6
$P2_1/m$, $mP4$	$2e$	$2e$	15.58	8.8
$P2_1/c$, $mP8$	$4e$	$4e$	15.6	8.9
$P2_1/c$, $mP8$	$4e$	$4e$	15.0	10.2
LDA+$U = 2\,\mathrm{eV}$				
$Fd\bar{3}m$, $cF16$	$8a$	$8b$	14.6	0.0
$C2/m$, $mS16$	$4i^2$	$8j$	15.7	6.7
$Pmmn$, $oP8$	$2a, 2b$	$4f$	15.6	6.9
$P2_1/m$, $mP4$	$2e$	$2e$	15.6	6.9
$Pmn2_1$, $oP8$	$2a^2$	$2a^2$	15.5	8.7

Im Falle des PBE-Funktionals ist der Energie-Unterschied zwischen beiden Strukturen mit 0.1 kJ mol^{-1} im Rahmen der gewählten Konvergenzkriterien identisch. Die anderen Methoden finden Energieunterschiede zwischen 2 und 3 kJ mol^{-1} und sind damit hinreichend genau, um die empirische Struktur identifizieren zu können. Die LDA+U-Korrektur bietet hier keine Verbesserung für die relative Energetik. Unter den fünf stabilsten Strukturen finden sich neben dem NaTl- und dem UCo-Typ verschiedene Strukturen von niedriger Symmetrie. Teilweise resultieren diese in Analogie zu den Voruntersuchungen in Abschnitt 5.5 aus nicht vollständig konvergierten Strukturoptimierungen der zwei stabilsten Strukturtypen, teilweise aus richtigen lokalen Minima wie etwa dem TiNi-Typ ($P2_1/m$, $mP4$).

Die *USPEX*-Ergebnisse der Kristallstrukturvorhersage von UIr ergeben eine ähnliche Phasenabfolge wie für UCo. Die Daten sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt. Auch hier finden drei von vier DFT-Methoden den NaTl-Typ als stabilsten Strukturtyp. Der UCo-Typ ist für die LDA- und LDA+U-Rechnungen mit $U_{\text{eff}} = 1$ eV unter den fünf stabilsten Strukturtypen. Der experimentell beobachtete CrB-Strukturtyp wird nur im Falle der LDA+U-Rechnungen mit $U_{\text{eff}} = 1$ eV unter den ersten fünf Strukturtypen gefunden. Er wird mit einer um über 12 kJ mol^{-1} kleineren Bildungsenthalpie als der NaTl-Typ berechnet. Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment ist im Falle der Kristallstrukturvorhersage von UIr somit deutlich stärker ausgeprägt als für UCo. Die verwendeten DFT-Funktionale liefern keine gesicherte Vorhersage des CrB-Typs, der selbst bei einer nachträglichen Analyse nicht als möglicher Kandidat für den empirischen Kristallstrukturtyp in Betracht käme.

Auffallend ist, dass sowohl für UIr als auch für UCo die Ergebnisse der LDA+U-Rechnungen mit $U_{\text{eff}} = 2$ eV stärker von den übrigen drei Rechnungen abweichen als diese untereinander. Dies hat hauptsächlich mit technischen Problemen der SCF-Konvergenz zu tun.

Tabelle 6.4: Die fünf stabilsten Strukturen der *USPEX*-Rechnungen an UIr, geordnet nach den vier verwendeten DFT-Methoden. Aufgelistet sind kristallographische Daten, das mittlere Atomvolumen V_A, sowie die relative Energie pro Atom ΔE.

Raumgruppe, Pearson-Symbol	Wyckoff-Sequenz U	Wyckoff-Sequenz Ir	$V_\mathrm{A}/\mathrm{Å}^3$	$\Delta E/\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
PBE				
$Fd\overline{3}m$, $cF16$	$8a$	$8b$	17.8	0.0
$C2/m$, $mS16$	$4i^2$	$8j$	19.0	5.0
$Pmna$, $oP4$	$2f$	$2e$	18.6	8.1
$Pma2$, $oP4$	$2c$	$2c$	18.9	8.4
$P1$, $aP8$	$1a^4$	$1a^4$	19.2	8.5
LDA				
$Fd\overline{3}m$, $cF16$	$8a$	$8b$	16.8	0.0
$Pnma$, $oP8$	$4c$	$4c$	16.9	2.5
$I2_1\overline{3}$, $cI16$	$8a$	$8a$	17.4	5.5
$C2/m$, $mS16$	$4i^2$	$8j$	17.8	10.3
$Pmna$, $oP4$	$2f$	$2e$	17.3	11.7
LDA+$U = 1\,\mathrm{eV}$				
$Fd\overline{3}m$, $cF16$	$8a$	$8b$	17.0	0.0
$I2_1\overline{3}$, $cI16$	$8a$	$8a$	17.6	7.1
$C2/m$, $mS16$	$4i^2$	$8j$	18.2	9.4
$P2_1/m$, $mP4$	$2e$	$2e$	17.7	12.1
$Cmcm$, $oS16$	$4c^2$	$8g$	18.0	12.2
LDA+$U = 2\,\mathrm{eV}$				
$Pma2$, $oP4$	$2c$	$2c$	19.1	0.0
$P\overline{1}$, $aP4$	$2i$	$2i$	19.2	3.5
Pm, $mP4$	$1a, 1b$	$1a, 1b$	20.0	3.5
$C2$, $mS8$	$4c$	$2a, 2b$	19.6	3.7
$Pmmm$, $oP2$	$1c$	$1f$	19.3	3.8

Bei der Kristallstrukturvorhersage von UCo werden etwa 70 %, im Fall von UIr sogar nur knapp 60 % der Verbindungen erfolgreich optimiert. Das Auffinden der stabilsten Struktur ist somit nicht mehr nur abhängig von der Auswahl der Startstrukturen durch den *USPEX*-Algorithmus, sondern auch davon, ob die SCF-Konvergenz für eine Verbindung erreicht werden kann. Ein Beispiel ist hierfür die Strukturoptimierung von UIr im CrB-Strukturtyp. Sie gelang nur durch manuelle Variation der Konvergenzparameter und einer expliziten Vorgabe einer $5f^2$-Startbesetzung der 5f-Orbitale. Innerhalb der *USPEX*-Rechnungen mit $U_{\mathrm{eff}} = 2\,\mathrm{eV}$ wird diese Struktur nicht gefunden. Die Konvergenzprobleme machen den LDA+U-Ansatz für die hier untersuchten Verbindungen problematisch. Es bedarf eines automatisierten Screenings der Startparameter, um eine genügend genaue SCF-Konvergenz innerhalb der *USPEX*-Rechnungen zu erzielen.

Das Auffinden des NaTl-Typs als stabilsten Strukturtyp für UCo und UIr ist insofern überraschend, als dass er in der diskutierten Pettifor-Strukturkarte von binären Verbindungen selbst nicht auftritt.[iii] Der NaTl-Strukturtyp wird bei allen Rechnungen innerhalb von den ersten fünf Generationen aufgefunden, was für ein breites und tiefes Minimum in der jeweiligen DFT-Energiehyperfläche spricht. Es gibt keinen Grund zu der Annahme, dass das Auftreten des NaTl-Typs durch Fehler im *USPEX*-Algorithmus resultiert. Vielmehr liegt es nahe, dass die falsch vorhergesagte Phasenabfolge und Energetik durch die Näherungen der DFT-Funktionale hervorgerufen werden. Die *USPEX*-Rechnungen liefern dafür erste Hinweise, die im folgenden aufgeführt werden.

[iii] Er ist jedoch in pseudobinären Uranverbindungen bekannt.[218] Dies wird in Kapitel 7 eingehend untersucht.

In den Abbildungen 6.7 und 6.8 sind die Ergebnisse der *USPEX*-Rechnungen an UCo und UIr gegenübergestellt. Sie zeigen eine Auftragung der Bildungsenthalpie ΔH_{f} bei 0 K gegen ihr relatives Atomvolumen ΔV im Vergleich zum mittleren Atomvolumen der Elemente. Die Farbkodierung gibt die mittlere effektive Koordinationszahl der U–N-Kontakte an, die zusätzlich nach ihrem mittlerem Abstand gewichtet ist. Diese Größe soll in dieser Arbeit als *gewichtete* ECoN (wECoN) bezeichnet werden. Sie wurde in Kapitel 2.1.4 diskutiert. Die Fünfecke in Abbildung 6.7 entsprechen Messdaten bei Raumtemperatur. Die experimentell bestimmte Bildungsenthalpie wurde mit dem Miedema-Modell abgeschätzt. Die Rauten stehen für separate Strukturoptimierungen der beobachteten Struktur mit Hilfe der jeweiligen Rechenmethode.

Aus den *USPEX*-Ergebnissen der Kristallstrukturvorhersage von UCo und UIr lassen sich zwei grobe Trends feststellen. Erstens weisen alle Rechnungen, bis auf die LDA+U-Rechnungen mit $U_{\mathrm{eff}} = 2\,\mathrm{eV}$ für UIr, eine negative Korrelation des Volumens mit der Bildungsenthalpie auf. Dieser Effekt ist durch die linearen Regressionen illustriert, die in den Abbildungen 6.7 und 6.8 durch gestrichelte Linien gezeigt sind. Eine zweite Korrelation findet sich für die wECoN und die Bildungsenthalpie: Die stabilsten Verbindungen weisen alle die höchsten Werte für die wECoN auf, die instabilsten Verbindungen niedrige Werte. Zwischen diesen Extremen ist die Korrelation weniger ausgeprägt. Diese Trends lassen sich so interpretieren, dass die verwendeten Funktionale für UCo und UIr dicht-gepackte Verbindungen mit möglichst geringen Volumen als stabilste Strukturen vorschlagen. Dies ist ein möglicher Grund für das Auftreten des NaTl-Strukturtyps. Sowohl UCo als auch UIr besitzen in diesem Strukturtyp ein deutlich kleineres Atomvolumen als in allen übrigen optimierten Strukturen. So beträgt der Unterschied zum UCo-Typ im Mittel etwa 0.6 $\mathrm{Å}^3$. Jedoch wird möglicherweise die stabilisierende Wirkung eines kleinen Volumens durch die verwendeten Funktionale überschätzt.

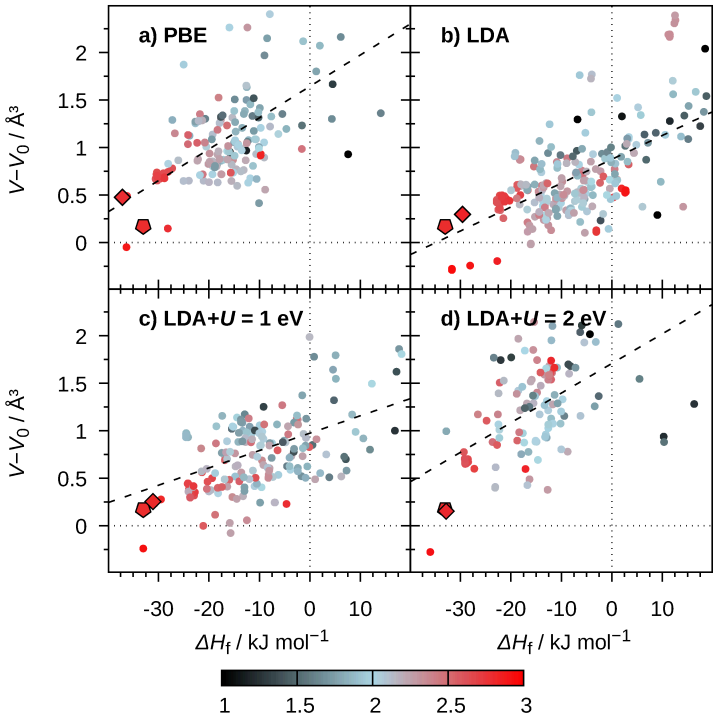


Abbildung 6.7: Ergebnisse der *USPEX*-Rechnungen von UCo bei Verwendung verschiedener spinpolarisierter Dichtefunktionale: **(a)** PBE, **(b)** LDA, **(c)** LDA+U, $U_{\text{eff}} = 1\,\text{eV}$, **(d)** LDA+$U$, $U_{\text{eff}} = 2\,\text{eV}$. Die optimierten Strukturen sind als Auftragung ihrer Bildungsenthalpie ΔH_{f} bei 0 K gegen ihr relatives Volumen ΔV gezeigt. ΔV ist die Differenz vom optimierten und dem mittleren Atomvolumen der Elemente U und Co. Die Farbskalierung gibt die effektive Koordinationszahl der U–Co Kontakte an, gewichtet mit ihrem mittleren Abstand. Rauten (◇) zeigen Strukturoptimierungen der beobachteten Struktur mit dem jeweiligen Dichtefunktional, Fünfecke (⬠) Messdaten bei RT. Die experimentell bestimmte Bildungsenthalpie wurde mit dem Miedema-Modell abgeschätzt. Die gestrichelten Linien entsprechen linearen Regressionen durch alle Datenpunkte.

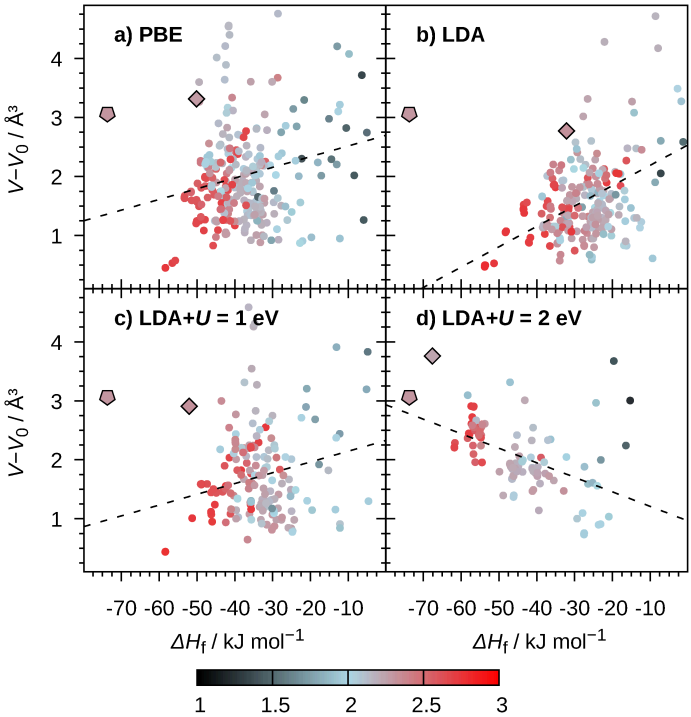


Abbildung 6.8: Ergebnisse der *USPEX*-Rechnungen von UIr bei Verwendung verschiedener spinpolarisierter Dichtefunktionale: **(a)** PBE, **(b)** LDA, **(c)** LDA+U, $U_{\text{eff}} = 1\,\text{eV}$, **(d)** LDA+$U$, $U_{\text{eff}} = 2\,\text{eV}$. Weitere Details siehe Abbildung 6.7.

Im Fall von UCo passt die experimentell bestimmte Struktur zu den eben diskutierten Trends. Der UCo-Typ lässt sich ähnlich wie der NaTl-Typ aus einer kubisch-innenzentrierten Kugelpackung herleiten.[iv] Die kürzesten U–U-Abstände von UCo mit knapp 2.8 Å haben eine ähnliche Größe wie die im NaTl-Typ mit 2.7 Å. Beide Abstände sind deut-

[iv] Zur Gruppe-Untergruppe-Beziehung des W-Typs und des UCo-Typs siehe Kapitel 8.2.

lich unterhalb des Hill-Limits von 3.4 Å. Nach den Ausführungen aus Kapitel 5.1.3 sind ein signifikanter 5f-Orbitalüberlapp, Bänderbildung und nur moderaten Korrelationseffekten zu erwarten, welche vom PBE-Funktional gut zu beschreiben sind. Außerdem ist UCo nicht magnetisch, was weitere Fehler in Bezug auf die Austauschwechselwirkung minimiert. Entsprechend gut ist die Übereinstimmung der Strukturoptimierung im UCo-Typ mit dem PBE-Funktional (Abbildung 6.7a) mit den empirischen Strukturdaten und dem Miedema-Modell in Bezug auf das relative Volumen und die Bildungsenthalpie: Das relative Volumen wird um etwa 0.3 $Å^3$ überschätzt, die Bildungsenthalpie nicht mehr als 5 $kJ\,mol^{-1}$. Auch die optimierten Strukturparameter stimmen sehr gut mit den Messdaten überein, wie in Kapitel 5.3.1 diskutiert worden ist. In Hinblick auf den verschwindend geringen Energieunterschied zwischen UCo- und NaTl-Typ, scheint der Fehler der DFT-Näherung hier nicht stark ins Gewicht zu fallen.

Anders verhält es sich im Fall von UIr. Hier besitzt die beobachtete PdBi-Struktur mit knapp 3 $Å^3$ ein deutlich höheres relatives Volumen als der Trend der *USPEX*-Rechnungen für das PBE-Funktional (Abbildung 6.8a) vermuten lässt. Es ist deutlich größer als das relative Volumen von 0.5 $Å^3$ der berechneten NaTl-Struktur. Außerdem wird im PdBi-Strukturtyp die wECoN nicht optimiert. Er lässt sich nicht aus einer dichten Kugelpackung ableiten. Die kürzesten U–U-Abstände in der PdBi-Struktur liegen zwischen 3.4 Å und 3.8 Å und somit nahe am oder knapp über dem Hill-Limit. Es sind demnach ein im Vergleich zu UCo deutlich schmaleres 5f-Band und dadurch höhere Selbstwechselwirkungsfehler und Korrelationseffekte zu erwarten, wie in Kapitel 5.1.3 diskutiert worden ist. Das schmalere 5f-Band führt bei UIr zum Auftreten von Ferromagnetismus, was eine Beschreibung mit DFT zusätzlich verkompliziert. Es fällt auf, dass alle DFT-Methoden das relative Volumen im Vergleich zum Experiment gut beschreiben, wenn das lokale

Minimum des PdBi-Typs optimiert wird. Auch die anderen strukturellen Parameter und teilweise auch die elektronische Struktur werden nach Kapitel 5.3 hinreichend genau berechnet. Wird das lokale Minimum getroffen, ist die DFT-Vorhersage zufriedenstellend. Unbefriedigend ist die Berechnung der relativen Stabilität des PdBi-Strukturtyps in Bezug auf das Miedema-Modell. Für das PBE-Funktional wird die Enthalpie um über $20\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, für das LDA-Funktional sogar um über $40\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ unterschätzt. Der Energieunterschied zum NaTl-Strukturtyp beträgt für das PBE-Funktional etwa $10\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, für das LDA-Funktional wiederum das Doppelte. Aus Sicht einer *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersage würde also das lokale Minimum des PdBi-Strukturtyps übersehen werden.

Die LDA+U-Korrektur hat einen deutlichen Einfluss auf die Größe der Bildungsenthalpie für UIr, indem sie die Selbstwechselwirkung der 5f-Elektronen reduziert. Entsprechend steigt ΔH_f mit $U_\mathrm{eff} = 2\,\mathrm{eV}$ (Abbildung 6.8d) von $-30\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ auf über $-70\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ und verringert somit den Unterschied zum Miedema-Modell auf weniger als $5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Außerdem dreht sich bei diesem Hubbard-U-Wert die Korrelation des Volumens mit der Bildungsenthalpie um, so dass nun größere relative Volumina energetisch bevorzugt werden. Der so beschriebene Trend stimmt nun auch deutlich besser mit den experimentell bestimmten Daten überein. Es gelang nicht, die beobachtete PdBi-Struktur mit diesem U-Wert von 2 eV zu optimieren. Gezeigt ist in Abbildung 6.8d eine Optimierung des unverzerrten CrB-Typs, was die Überschätzung des relativen Atomvolumens im Vergleich zum Experiment erklärt.

Der Effekt der LDA+U Korrektur ist für UCo von geringer Bedeutung. Die relative Energetik und die Volumenexpansion wird im Vergleich zum reinen LDA-Funktional zwar leicht verbessert. Die Energieunterschiede liegen hier im Bereich von etwa $3\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Jedoch wird gleichzeitig das falsche Energieminimum des NaTl-Strukturtyps im Vergleich zum UCo-

Typ weiter stabilisiert. Die *USPEX*-Rechnungen bestätigen die Voruntersuchungen, dass Selbstwechselwirkungsfehler für UIr eine größere Rolle spielen als für UCo und dass ein LDA+U-Ansatz hier eine verbesserte Beschreibung der Energetik liefert.

6.4 DFT-Rechnungen ausgewählter Strukturtypen

Die *USPEX*-Rechnungen an UCo und UIr bestimmen als stabilste Struktur den NaTl-Strukturtyp im Gegensatz zu den experimentell beobachteten UCo- und PdBi-Strukturtypen. Das lokale Minimum des UCo-Typs besitzt eine ähnliche Energie wie der NaTl-Typ und würde so in weitere Analysen der Ergebnisse einfließen. Die Stabilität des PdBi-Typs wird soweit unterschätzt, dass er bei einer *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersage übersehen würde. Diese Diskrepanz ist nicht durch Fehler des genetischen Algorithmus zu erklären. Wahrscheinlich sind die Näherungen der DFT-Funktionale Ursache hierfür. In diesem Abschnitt soll die Überschätzung der energetischen Stabilisierung des NaTl-Strukturtyps durch die DFT-Rechnungen näher untersucht und mögliche Verbesserungen für die Strukturvorhersage vorgeschlagen werden werden. Dies geschieht anhand von Trends in der Elektronenstruktur und Energetik von MN-Verbindungen ausgewählter Strukturtypen aus der Pettifor-Karte aus Abbildung 6.1. Als Elemente M wurden die leichten Actinoide Th bis Pu, als Vertreter der frühen Übergangsmetalle Ti und Zr und als Vertreter der Lanthanoide Nd ausgewählt, welches die gleiche Valenzelektronenanzahl wie U besitzt. Für die Elemente N wurde zusätzlich zu Co und Ir auch Rh ausgewählt. Als Funktionale wurden das PBE- und LDA-Funktional verwendet. Die Rechnungen wurden mit Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis durchgeführt. Die DFT+U-Korrektur wurde wegen der schon in den *USPEX*-Rechnungen auftretenden Konvergenz-Probleme nur für ausgewählte Untersuchungen an

Tabelle 6.5: Analyse der ECoN und des mittleren effektiven Abstandes d_{av} der Strukturoptimierungen der UIr-Verbindungen im angegeben Strukturtyp. PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und skalarrelativistischer PAW-Basis.

		Strukturtyp					
		CsCl	TiNi	CrB	FeB	UCo	NaTl
U–Ir	d_{av}/Å	2.97	2.80	2.86	2.84	2.95	3.00
	ECoN	8.0	6.0	6.3	6.1	7.9	8.2
U–U	d_{av}/Å	3.43	3.96	3.72	3.74	2.85	2.85
	ECoN	6.0	12.0	9.4	9.5	3.0	4.0
Ir–Ir	d_{av}/Å	3.43	3.96	3.03	3.08	2.85	2.85
	ECoN	6.0	12.0	2.3	2.4	3.0	4.0

UCo und UIr eingesetzt. Ähnliches gilt für die Untersuchung von SOC-Effekten. Als Strukturtypen wurden neben dem NaTl-Typ der CrB- und der FeB-Typ als Vertreter der CrB-FeB-Stapelvarianten ausgewählt. Als Vertreter der CsCl-Verzerrungsvarianten wurden der CsCl-Strukturtyp als Aristotyp und der TiNi- und UCo-Typ als Hettotypen der zwei Verzerrungsvarianten ausgewählt, die in Abschnitt 6.2.2 diskutiert worden sind. Technische Details sind in Kapitel 3.4.1 aufgeführt. In den Tabellen A.3.1 bis A.3.8 im Anhang sind die Strukturparameter der optimierten Strukturen und ihre Bildungsenthalpie zusammengestellt.

Strukturelle Unterschiede der ausgewählten Strukturtypen werden anhand einer ECoN-Analyse deutlich. Für die Strukturoptimierungen von UIr sind die Ergebnisse in Tabelle 6.5 aufgeführt. Der mittlere Abstand d_{av} und die ECoN's der heteroatomaren U–Ir-Kontakte ähneln sich für die sechs Strukturtypen. Die ECoN's reichen von etwa 6 bei CrB- und FeB-Typ zu etwa 8 beim CsCl- und NaTl-Typ. Die Werte von d_{av} variieren zwischen 2.8 Å und 3.0 Å. Bei den homoatomaren Kontakten gibt

es deutliche Unterschiede bei den Strukturtypen. Beim CsCl- und TiNi-Strukturtyp liegen die homoatomaren Kontakte in einer zweite Koordinationssphäre. Ihre ECoN's liegen zwischen 6.0 und 12.0 bei mittleren Abständen zwischen 3.43 Å und 3.96 Å. Der CrB/FeB-Typ besitzt Ir–Ir-Kontakte mit einer ECoN ≈ 2 und $d_{\mathrm{av}} \approx 3$ Å. U–U-Kontakte *und* Ir–Ir-Kontakte in der ersten Koordinationssphäre werden nur beim UCo-Typ (ECoN = 3.0, $d_{\mathrm{av}} = 2.85$ Å) und beim NaTl-Typ (ECoN = 4.0, $d_{\mathrm{av}} = 2.85$ Å) ausgebildet. Die Besonderheit dieser zwei Strukturtypen liegt also an relativ kurzen Abständen der Uranatome, die eine Bindungsbeteiligung der f-Orbitale ermöglichen.

6.4.1 Unterschiede der PBE- und LDA-Rechnungen

Vor der Analyse der elektronischen Struktur und Energetik sollen Unterschiede der berechneten Grundzustandseigenschaften der PBE- und LDA-Rechnungen diskutiert werden. Dies erfolgt in Analogie zu den Voruntersuchungen aus Kapitel 5.3 mit folgenden Eigenschaften: Die Gleichgewichtsstruktur, die Bildungsenthalpie, die Elektronenstruktur und die Spinpolarisation. Die Diskussion erfolgt anhand vier repräsentativer Größen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.9 zusammengestellt. Unterschiede in der Gleichgewichtsstruktur werden über das mittlere Atomvolumen V_{A} in Abbildung 6.9(a) untersucht. Wie aus den generellen Trends zu erwarten, liefert das PBE-Funktional größere Atomvolumina als die LDA-Näherung.[v] Für die meisten Verbindungen liegt die Überschätzung von V_{A} zwischen etwa 1 Å^3 und etwa 2 Å^3, was hier einer prozentualen Vergrößerung von etwa 5 % bis 10 % entspricht. Die Verteilung von ΔV_{A} folgt jedoch keiner Gauß-Kurve. Es gibt vielmehr einen minimalen Schwellenwert, der bei etwa 1 Å^3 liegt.

[v] Siehe Kapitel 2.4.2.

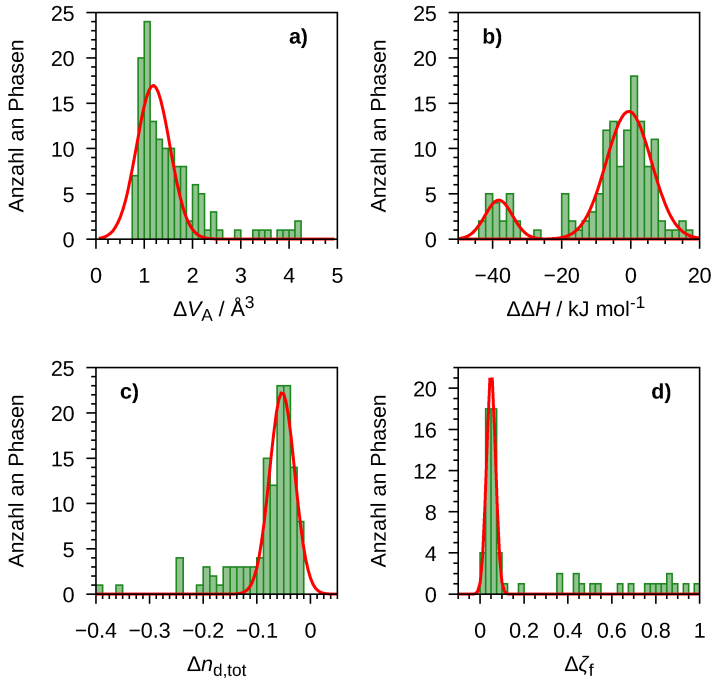


Abbildung 6.9: Histogramme zu den Unterschieden ausgewählter Grundzustandseigenschaften aus PBE- und LDA-Rechnungen der MN-Verbindungen (siehe Text). Rechnungen mit skalar-relativistischer PAW-Basis und Spinpolarisation. Fit durch Gauß-Kurve in rot. **(a)** Die Differenz des mittleren atomaren Volumens ΔV_{A}. **(b)** Die Differenz der Bildungsenthalpie bei 0 K $\Delta\Delta H$, **(c)** Die Differenz der Besetzungszahl aller d-Orbitale $\Delta n_{\mathrm{d,tot}}$ aus pDOS-Rechnungen und **(d)** die Differenz der reduzierten Spindichte der f-Orbitale $\Delta\zeta_{\mathrm{f}}$.

Die Verteilung der Enthalpiedifferenz $\Delta\Delta H$ ist in Abbildung 6.9(b) gezeigt. Die Differenz folgt für einen Großteil der Verbindungen einer Gauß-Verteilung um eine mittlere Differenz von etwa $0\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, jedoch mit einer überraschend großen Standardabweichung von $\sigma = 7\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Im Gegensatz zum Atomvolumen ist hier kein systematischer Trend zu erkennen. Für eine kleine Anzahl an Verbindungen berechnet das PBE-Funktional um $40\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ deutlich größere Bildungsenthalpien als die LDA-Näherung. Alle diese Verbindungen enthalten Pu. Diese systematische Abweichung resultiert daraus, dass die LDA-Rechnung von α-Pu als Referenz der für die Bildungsenthalpie nicht vollständig konvergiert werden konnte.

Zur Untersuchung der Unterschiede der Elektronenstruktur wurde als Größe die Summe der Besetzungszahlen aller d-Orbitale der M- und N-Atome $\Delta n_{\mathrm{d,tot}}$ gewählt. Ihre Differenz ist in Abbildung 6.9(c) aufgetragen. Im Mittel zeigt sich nur eine geringe Abweichung von etwa -0.05 Elektronen zwischen den PBE- und LDA-Rechnungen. Dies entspricht den Erfahrungen, dass beide Funktionale ähnliche Energieeigenwerte und damit ähnliche Zustandsdichte liefern.[88] Eine Reihe von Verbindungen zeigt eine ausgeprägtere Abweichungen von bis zu -0.4 Elektronen. Dieses Verhalten ist nicht mit den Abweichungen der anderen untersuchten Größen zu korrelieren und wurde nicht weiter untersucht.

Die reduzierte Spindichte $\zeta_{\mathrm{f}} = (n_{\mathrm{f}}^{\uparrow} - n_{\mathrm{f}}^{\downarrow})/(n_{\mathrm{f}}^{\uparrow} + n_{\mathrm{f}}^{\downarrow})$ wurde als magnetische Größe gewählt. Sie wurde aus den Besetzungszahlen der f-Orbitale $n_{\mathrm{f}}^{\uparrow,\downarrow}$ gewonnen und gibt das Ausmaß der Spinpolarisation dieser Orbitale wieder. Abbildung 6.9(d) zeigt die Verteilung der Differenz dieser Größe. Hierfür wurden nur die Verbindungen von $M = \mathrm{U, Np, Pu, Nd}$ verwendet. Alle anderen Verbindungen besitzen keine magnetische Ordnung. Erwartungsgemäß ergeben die PBE-Rechnungen eine leicht größere Spinpolarisation als die LDA-Rechnungen.[vi] Die Ausreißer mit einem deutlich grö-

[vi] Siehe hierzu Kapitel 5.3.

ßeren $\Delta\zeta_{\mathrm{f}}$ entsprechen Verbindungen, die nur vom PBE-Funktional als magnetisch berechnet werden. Für die LDA-Rechnungen erfüllen diese Verbindungen das Stoner-Kriterium nicht. Das PBE-Funktional berechnet generell einen größeren Stoner-Parameter $I_{5\mathrm{f}}$ als LDA-Funktionale. Für Verbindungen an der Grenze zur ferromagnetischen Instabilität kann dies den Ausschlag zur Ausbildung eines spinpolarisierten Grundzustand geben.

Von den vier untersuchten Grundzustandseigenschaften folgen das mittlere Atomvolumen, die elektronischen und magnetischen Eigenschaften den Trends der PBE- und LDA-Näherung. Die unspezifische und breite Streuung der Differenz der Bildungsenthalpie beider Näherungen ist in dieser Größe unerwartet.

6.4.2 Vergleich mit experimentell bestimmten Daten

Im Folgenden wird für die Verbindungen, für die empirische Messdaten zur Verfügung stehen, Theorie und Experiment miteinander verglichen. Dies geschieht in Bezug auf den stabilsten Strukturtyp, das mittlere Atomvolumen V_{A} und die Bildungsenthalpie ΔH_{f}. Fehlende Messdaten für ΔH_{f} werden durch eine Vorhersage mit dem Miedema-Modell ersetzt.[68,149] In Tabelle 6.6 sind die experimentell beobachteten Messergebnisse für die untersuchten MN-Verbindungen von M = Ti, Zr und Th und N = Co, Rh und Ir aufgeführt. Für Übergangsmetallverbindungen dieser Art sind die PBE- und LDA-Näherung gut geeignet.[vii] Beide Funktionale liefern ähnliche Ergebnisse. Die berechneten mittleren Atomvolumina sind mit einer Abweichung von maximal 1 Å^3, bzw. 4 % in guter Übereinstimmung mit den Messdaten bei Raumtemperatur. Die PBE-Näherung liefert entsprechend der Statistik aus Abbildung 6.9(a) einen um etwa 1 Å^3 größeren Wert für V_{A} als die LDA-Näherung und liegt damit näher an den experimentell ermittelten Daten.

[vii] Siehe Diskussion und Literatur in Kapitel 5.1.

Tabelle 6.6: Vergleich der DFT-Rechnungen der MN-Verbindungen bei 0 K mit experimentell ermittelten Daten bei RT für M = Ti, Zr und Th. Stabilster Strukturtyp, mittleres Atomvolumen V_A und Bildungsenthalpie pro Atom ΔH_f.

Verbindung	Methodik	Verbindung	V_A/Å^3	ΔH_f/ kJ mol^{-1}	
ThCo	LDA	CrB	19.2	−37	
	PBE	CrB	20.7	−32	
	Exp.†	CrB[188]	21.3	−43	
ThIr	LDA	CrB	22.4	−94	
	PBE	CrB	23.7	−98	
	Exp.†	CrB[219]	23.1	−94	
TiCo	LDA	CsCl	12.2	−43	
	PBE	CsCl	13.2	−36	
	Exp.	CsCl[220]	13.5	−41(1)	[221]
	Mied.			−42	
TiRh	LDA	TiNi	14.1	−72	
	PBE	TiNi	15.0	−71	
	Exp.	TiNi[190]	14.7	−74(1)	[222]
	Mied.			−78	
TiIr	LDA	TiNi	14.4	−83	
	PBE	TiNi	15.3	−81.4	
	Exp.	NbRu[191]	14.8	−84(4)	[223]
	Mied.			−85	
ZrCo	LDA	CrB	15.3	−39	
	PBE	CrB	16.0	−32	
	Exp.	CsCl[224]	16.3	−36(1)	[221]
	Mied.			−59	

† Experimentell gemessene Bildungsenthalpie nach Midema-Modell bei 0 K abgeschätzt.

Für TiCo, TiRh, TiIr und ZrCo sind Messdaten für ΔH_f vorhanden. Das PBE-Funktional unterschätzt die experimentell bestimmten Werte von ΔH_f um maximal $5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, bzw. 12 % und liegt damit im Bereich für Benchmark-Tests dieses Funktionals.[102] Die LDA-Werte liegen mit einer Abweichung von maximal $3\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, bzw. 8 % in einer ähnlichen Größenordnung. Durch Extrapolation der Messdaten auf $T = 0\,\mathrm{K}$ sollte der Fehler nach Gleichung 5.2 in Kapitel 5.4 jedoch zunehmen. Die Bildungsenthalpien nach dem Miedema-Modell bei 0 K geben für die Titanverbindungen eine gute Näherung der experimentell ermittelten Werte von ΔH_f bei 298 K. Aufgrund der hohen Streuung der Güte des Miedema-Modells ist dies jedoch nicht zwangsläufig auf ΔH_f von ThCo und ThIr zu übertragen, für die empirische Messungen fehlen.

Für ThCo, ThIr, TiCo und TiRh stimmt der berechnete Strukturtyp mit der geringsten Enthalpie mit dem beobachteten Strukturtyp überein. TiIr kristallisiert im NbRu-Strukturtyp[191] ($Cmmm$, $oC4$) als eine Verzerrungsvariante des CsCl-Typs, wie in Abschnitt 6.2.2 diskutiert wurde. Der NbRu-Typ gehörte nicht zu dem untersuchten Satz an Strukturtypen. PBE- und LDA-Funktional berechnen stattdessen den TiNi-Typ als stabilsten Strukturtyp für TiIr als Untergruppe des NbRu-Typs. Wahrscheinlich verhindert ein lokales Minimum der vorgegebenen TiNi-Startstruktur eine Konvergenz der Strukturoptimierung in den empirisch bestimmten Strukturtyp. Im Fall von ZrCo gibt es deutliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. Beide verwendeten Funktionale sagen als stabilste Struktur einen CrB-Typ im Gegensatz zu dem beobachteten CsCl-Typ voraus. Dieses Ergebnis stimmt mit Strukturvorhersagen von Levy und Mitarbeitenden überein.[24] Da für diese Elementkombination nicht davon auszugehen ist, dass die verwendeten DFT-Funktionale signifikant falsche Ergebnisse liefern[19], wäre eine Überprüfung der experimentell bestimmten Daten hier interessant. Zusammengenommen ergibt sich im Falle der binären Verbindungen von Titan,

Zirkonium und Thorium mit den Eisen- und Platinmetallen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Näherung der Korrelationsenergie des LDA- und PBE-Funktionals über das freie Elektronengas ist hier sehr erfolgreich. Die Abwesenheit von stark korrelierten Elektronen sowie von Magnetismus befördert diesen Erfolg der DFT.

Für die Verbindungen der f-Metalle der Lanthanoide und Actinoide zeigen sich deutliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. Dies zeigen die Daten für NdRh, UCo, UIr und NpIr in Tabelle 6.7. Nur im Fall

Tabelle 6.7: Vergleich der DFT-Rechnungen ausgewählter MN-Verbindungen bei 0 K mit experimentell bestimmten Daten bei RT für M = U, Np und Nd. Stabilster Strukturtyp, mittleres Atomvolumen V_A und Bildungsenthalpie pro Atom ΔH_f.

Verbindung	Methodik	Verbindung	V_A/Å^3	ΔH_f/ kJ mol^{-1}
NdRh	LDA	NaTl	20.0	−55
	PBE	CrB	22.4	−69
	Exp.	CrB[193]	22.4	−64(2) [225]
	Mied.			−77
UCo	LDA	NaTl	14.1	−32
	PBE	NaTl	15.1	−27
	Exp.†	UCo	16.0	−33
UIr	LDA	NaTl	16.8	−54
	PBE	NaTl	17.8	−58
	Exp.†	PdBi	20.5	−74
NpIr	LDA	NaTl	16.0	−30
	PBE	NaTl	17.4	−36
	Exp.†	PdBi[58]	20.9	−70

† Empirische Bildungsenthalpie nach Midema-Modell bei 0 K abgeschätzt.

von NdRh wird der beobachtete CrB-Strukturtyp vom PBE-Funktional richtig vorhergesagt. In allen anderen Fällen berechnen die verwendeten DFT-Näherungen immer den NaTl-Typ als stabilsten Strukturtyp. Das Vorliegen eines systematischen Fehlers in der Vorhersage fallen vor allem bei UIr und NpIr auf. Hier wird selbst nach der PBE-Näherung, entgegen üblicher Trends, das atomare Volumen um mehr als 15 % oder 3.5 $Å^3$ unterschätzt. Auch die Bildungsenthalpien weichen zwischen Miedema-Modell und DFT nun um bis zu 33 $kJ\,mol^{-1}$ ab. Diese Analyse ist in Einklang mit vorhergegangenen *USPEX*-Untersuchungen. Die Elektronenkorrelation der schmalen f-Elektronenbänder werden durch die PBE- und LDA-Näherungen nur unzureichend erfasst. Sie sagen deshalb den NaTl-Typ fälschlicherweise als globales Minimum vorher.

6.4.3 Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse

Alle in diesem Kapitel untersuchten MN-Verbindungen sind eine Kombination aus einem elektronenreichen Übergangsmetall N = Co, Rh, Ir mit einem weniger elektronegativen und elektronenarmen d-, bzw. f-Metall M. Die Verbindungen sind typische unpolare, metallische Verbindungen mit einer geringen Elektronegativitätsdifferenz kleiner als 1. Es dominieren ungerichtete Bindungswechselwirkungen, die aus der Delokalisierung der Leitungselektronen und Bänderbildung resultieren. Die Charakteristika der Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse dieser Verbindungen wurden schon in Kapitel 2.2.4 diskutiert. Abbildungen der berechneten elektronischen Zustandsdichten und COHP-Analysen sind den Abbildungen A.3.1 bis A.3.17 im Anhang hinterlegt. Zusammengefasst setzt sich die elektronische Struktur der Actinoid-Verbindungen (M = Th, Pa, U, Np, Pu) aus drei Teilen zusammen:

1. Ein teilweise besetztes, breites spd-Band aus den sp-Orbitalen der N-Atome und den spd-Orbitalen der M-Atome.

2. Ein vollbesetztes, schmales d-Band der N-Atome.
3. Ein schmales f-Band am Fermi-Niveau, das weniger als halb gefüllt ist.

Für die Actinoide ergibt sich die folgende vereinfachte Valenzelektronenverteilung: $\mathrm{f}^n\,\mathrm{d}^{10}\,\mathrm{spd}^2$, mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$. Für die Nd-Verbindungen gilt: $\mathrm{f}^3\,\mathrm{d}^{10}\,\mathrm{spd}^2$. Für die Verbindungen von Ti und Zr gilt: $\mathrm{d}^{10}\,\mathrm{spd}^3$. Bindende Beiträge der COHP-Analyse stammen aus dem breiten spd-Band für M–N-, M–M- und N–N-Kontakte und dem weniger als halb-gefüllten f-Band für M–M-Kontakte. Das vollbesetzte d-Band ist nichtbindend.

Trends aus einer Löwdin-Analyse der Valenzelektronen- und Ladungsverteilung aus den PBE-Rechnungen der MN-Verbindungen sind in Abbildung 6.10 in Abhängigkeit vom Metall M zusammengestellt. Die Daten stammen aus einer Projektion der Bloch-Funktionen auf einen orthonormalen Satz an Atomorbitalen. Diese Projektion ist abhängig von den vorhandenen Projektoren der PAW-Basis. Alle M-Atome besitzen eine ähnliche Konfiguration. Ihre Daten sind vergleichbar, wenn die s-, p- und d-Besetzungen summiert werden. Für die N-Atome sind nur die Daten von Co und Ir vergleichbar. Die Ergebnisse für Rh wurden deshalb nicht aufgeführt. Die in Abbildung 6.10 gezeigten Daten stellen einen Mittelwert über die Valenzelektronenverteilung aller sechs untersuchten Strukturtypen der MN-Verbindungen dar. Die ermittelten Standardabweichungen liegen in einem Bereich von $\sigma \approx 0.1$ Elektronen. Die Elektronenverteilung der untersuchten binären Phasen zeigt also nur eine geringe Abhängigkeit vom Strukturtyp.

Aus Abbildung 6.10(a) geht eine gewisse Abhängigkeit der Elektronenverteilung vom Metall M hervor. Die mittlere spd-Orbitalbesetzung $\overline{n}_{\mathrm{spd}}(M)$ steigt von den Nd-Atomen über die Pu-Atome bis zu den Pa-Atomen von knapp 2 auf etwa 3 an Die Th-Atome besitzen etwas kleinere Werte für $\overline{n}_{\mathrm{spd}}(M)$, da sie im Vergleich zu den übrigen Actinoidatomen eine größere Löwdin-Ladung $\overline{q}$ besitzen. Die Zr-Atome haben mit

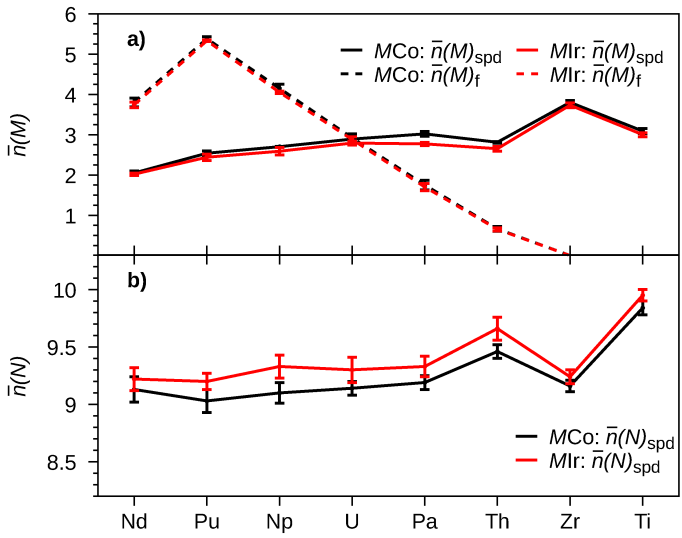


Abbildung 6.10: Mittlere Löwdin-Orbitalbesetzung $\overline{n}$ und -Ladungen $\overline{q}$ der binären Verbindungen MCo (schwarz) und MIr (rot) in Abhängigkeit von Metall M. Die Mittelung erfolgt über die sechs verwendeten Strukturtypen. **(a)** Orbitalbesetzung von Atom M: $\overline{n}_{\mathrm{spd}}(M)$ (Linie), $\overline{n}_{\mathrm{f}}(M)$ (gestrichelt). **(b)** Orbitalbesetzung von Atom N: $\overline{n}_{\mathrm{spd}}(N)$. Spinpolarisierte PBE-Rechnungen mit skalar-relativistischer PAW-Basis.

$\overline{n}_{\mathrm{spd}}(M) \approx 3.8$ eine um etwa ein Elektron größere spd-Orbitalbesetzung als die übrigen M-Atome entsprechend einer VEK von 13 statt 12. Bei den Ti-Atomen mit derselben VEK wie die Zr-Atome wird das zusätzliche Elektron nahezu vollständig dem Atom N zugerechnet und es bleibt bei $\overline{n}_{\mathrm{spd}}(M) \approx 3$. Unterschiede zwischen MCo- und MIr-Verbindungen sind wenig ausgeprägt und lassen sich mit einer leicht vergrößerten Löwdin-Ladungsverteilung der MIr-Verbindungen erklären. Die f-Orbitalbesetzung $\overline{n}_{\mathrm{f}}(M)$ entspricht für die Actinoide einer effektiven Valenz von drei und reicht von $\overline{n}_{\mathrm{f}}(M) \approx 1$ bei Th bis $\overline{n}_{\mathrm{f}}(M) \approx 5$ bei Pu. Von Np zu Pu ist eine steigende Überbesetzung der 5f-Orbitale im Vergleich zu einer

Valenz von drei zu beobachten, von Pa zu Th eine steigende Unterbesetzung. Nur für U gilt $\overline{n}_{\mathrm{f}}(M) \approx 3$. Nd besitzt mit $\overline{n}_{\mathrm{f}}(M) \approx 4$ eine effektive Valenz von 2.

In Abbildung 6.10(b) ist die mittlere spd-Orbitalbesetzung $\overline{n}_{\mathrm{spd}}(N)$ der N-Atome gezeigt. Sie liegt für die f-Metallverbindungen und die Verbindungen von Zr zwischen 9 und einem Maximalwert von 9.6, der bei ThIr erreicht wird. Nur für TiN-Verbindungen liegt $\overline{n}_{\mathrm{spd}}(N)$ bei knapp 10. Die Größe $\overline{n}_{\mathrm{spd}}(N)$ gibt die gesamte Elektronenanzahl an den N-Atomen an. Für die Ladung der M-Atome gilt entsprechend $\overline{q}(M) = \overline{n}_{\mathrm{spd}}(N) - 9$. Die Ti-Atome besitzen mit $\overline{q} \approx 1e$ die größte Löwdin-Ladung, gefolgt von den Th-Atomen mit $\overline{q} \approx 0.6e$. Die physikalische Aussagekraft von Löwdin-Ladungen ist beschränkt. Dies gilt vor allem für metallische Verbindungen, bei denen die Leitungselektronen mögliche Ionenladungen der Kerne effektiv abschirmen.

Abschätzung der Elektronenlokalisation

Die Größe der Abweichung der f-Orbitalbesetzung $\Delta_{\mathrm{f}}(M)$ von einer idealen Valenz von 3 soll als Maß für die Abschätzung der Elektronenlokalisation der f-Elektronen untersucht werden. Sie ist in Abbildung 6.11 für alle f-Metallverbindungen einzeln aufgetragen. Die Größe der Ordinate $n_{\mathrm{spd}}(M) + q(N)$ entspricht allen spd-Elektronen, die die M-Atome der Verbindung zur Verfügung stellen. Die Größen der Abszisse und Ordinate summieren sich daher immer zu der Elektronenanzahl von 3 und folgen dem linearen Zusammenhang $f(x) = 3 - x$, der als rote Linie in Abbildung 6.11 aufgetragen ist. Der Wert von $\Delta n_{\mathrm{f}}(M)$ folgt bei den untersuchten Verbindungen einem elementspezifischen Trend. Für die Th-, Pa- und U-Atome werden mit $\Delta n_{\mathrm{f}}(M) < 0$ mehr Elektronen aus den f-Orbitalen auf das spd-Valenzband transferiert als von einer idealen Konfiguration von f^1, f^2 oder f^3 zu erwarten wäre. Für die Np-, Pu- und Nd-Atome

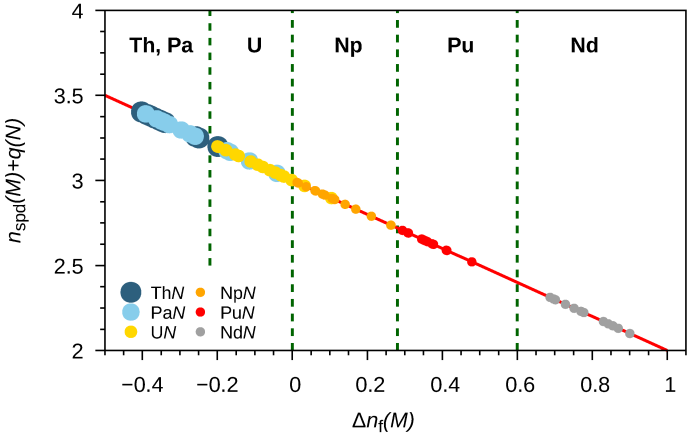


Abbildung 6.11: Abschätzung der f-Elektronenlokalisation von MN-Verbindungen: Elementspezifische Abweichung der f-Orbitalbesetzung $\Delta n_f(M)$ der MN-Verbindungen der f-Metalle von einer idealen Valenz von drei. Die aufgetragenen Größen folgen dem linearen Zusammenhang $f(x) = 3 - x$ (rote Linie). Skalar-relativistische PBE-PAW-Rechnungen mit Spinpolarisation.

gilt $\Delta n_f(M) > 0$, so dass die f-Orbitalbesetzung größer ist als erwartet. Für die Nd-Atome wird statt der f^3-Konfiguration schon fast eine f^4-Konfiguration erreicht. Bemerkenswert ist, dass der Gang der Größe $\Delta n_f(M)$ qualitativ der erwarteten Zunahme der f-Elektronenlokalisation folgt. Den kleinsten Wert von $\Delta n_f(M)$ besitzen Th- und Pa-Verbindungen, die bandartige f-Elektronen besitzen. Der Wert von $\Delta n_f(M)$ steigt von den U- zu den Np- und Pu-Verbindungen entsprechend der steigenden Lokalisation der f-Elektronen und ist maximal bei den Nd-Verbindungen, dessen f-Elektronen für bekannte Verbindungen vollständig lokalisiert sind.[40,226] Da die DFT-Näherung die Lokalisation von Elektronen nur unzureichend modellieren kann, ist die Frage interessant, inwieweit die Größe von $\Delta n_f(M)$ mit einem Fehler der DFT korreliert ist. Aufgrund einer fehlenden empirischen Datenlagen lässt sich dies hier jedoch nicht

abschließend behandeln. Qualitativ soll dies trotzdem über die Parameter des Hubbard-Modells, die Bandbreite W des f-Bandes und die Coulomb-Abstoßung U, versucht werden.[viii]

Die Größe von Δn_f lässt sich qualitativ am besten für die zwei Grenzfälle $W \gg U$ und $W \ll U$ diskutieren. Der Grenzfall $W \gg U$, d.h. das Vorliegen von bandartigen f-Elektronen, ist nach den Untersuchungen der vorherigen Kapitel mit der DFT-Theorie erfolgreich modellierbar. Er gilt für Th-, Pa- und teilweise auch für U-Verbindungen. Eine große f-Bandbreite führt zu einer großen Überlappung mit dem spd-Band. Entsprechend können die f-Orbitale mit dem spd-Band mischen und es kommt zu einer Abnahme der f-Orbitalbesetzung. Der Größe von Δn_f überlagert sich größtenteils für die Th- und Pa-Verbindungen. Dies liegt vermutlich daran, dass die W/U-Verhältnisse dieser Verbindungen eine ähnliche Größe aufweisen.[ix] Zusätzlich ist die Größe von W abhängig von der Kristallstruktur, so dass auch hierdurch die Werte von Δn_f überlagern können. Messdaten für die f-Orbitalbesetzung aus spektroskopischen Untersuchungen sind für fcc-Th und α-Uran verfügbar. Bezogen auf Δn_f liegen sie für fcc-Th bei -0.5[182] bis -0.4[82], für α-Uran zwischen -0.5[227] bis 0[82]. Sie liefern zumindest qualitativ ähnliche Ergebnisse wie die Rechnungen dieser Arbeit.

Für Nd und seine Verbindungen gilt $W \ll U$. Die f-Elektronen sind vollständig lokalisiert, so dass mit $W \approx 0\,\mathrm{eV}$ die Bandbeschreibung zusammenbricht. Die f-Lokalisation und die verschwindend kleine Bandbreite W lässt sich mit reinen LDA- oder GGA-Rechnungen nicht gut modellieren. Es sollten also deutliche Fehler in der DFT-Vorhersage auftreten. Spektroskopische und magnetische Daten legen für Nd-Verbindungen eine f^3-Konfiguration nahe.[40,226] Die nicht geradzahlige Überbesetzung der DFT-Rechnung von $\Delta n_\mathrm{f} \approx 0.8$ lässt sich als ein multikonfigureller

[viii] Für das Hubbard-Modell siehe Kapitel 2.2.3.
[ix] Vgl. dazu Tabelle 2.1 in Kapitel 2.2.3.

$f^3 + f^4$ DFT-Grundzustand interpretieren, bei dem der Anteil der f^4-Konfiguration überschätzt wird. Zusätzlich zeigt die breite Streuung von Δn_f in Abbildung 6.11, dass die DFT die Bandbreite W überschätzt. Für atomähnliche f-Orbitale sollte die chemische Umgebung und die Kristallstruktur wenig bis keine Relevanz haben und Δn_f für alle hier untersuchten Nd-Verbindungen ähnlich groß sein. Die PBE-Rechnungen dieser Arbeit ergeben stattdessen 4f-Bänder mit endlicher Bandbreite, die von der Kristallstruktur beeinflusst werden und Werte von Δn_f, die in ähnlicher Weise wie diejenigen der Th-Verbindungen streuen. Die DFT+U-Korrektur führt im Fall der Nd-Verbindungen zu einer verbesserten Beschreibung, wie die PBE+U-Testrechnungen an NdCo im CsCl-Typ zeigen. Die Berücksichtigung der Coulomb-Abstoßung der f-Elektronen reduziert die Bandbreite und auch den Anteil der f^4-Konfiguration, so dass wieder $n_f \approx 3$ erreicht wird. Hier führt also vermutlich der Selbstwechselwirkungsfehler der DFT zu einer Überbesetzung der 4f-Orbitale.

Eine Interpretation von Δn_f wie im Fall der Nd-Verbindungen ist für die Pu- und Np-Verbindungen nicht möglich, da die f-Elektronen hier nur *teilweise* lokalisiert und $W \approx U$ gilt. Im Gegensatz zu den Nd-Verbindungen scheint hier die Größe von Δn_f nicht mit dem Selbstwechselwirkungsfehler korreliert zu sein. Im Vergleich zu Messdaten wird zumindest der multikonfigurelle Grundzustand dieser Verbindungen qualitativ richtig von der DFT erfasst. Spektroskopische Untersuchungen an α-Np, α-Pu und δ-Pu weisen auf eine multikonfigurellen Grundzustand mit einem Wert von Δn_f zwischen 0 und 0.3 hin.[82,228] Sie decken sich von ihrer Größe mit DFT-Studien an den Elementen[41] und auch mit den Werten dieser Arbeit. Eine DFT+U-Korrektur mit $U \geq 4\,\text{eV}$ führt im Fall von δ-Pu zu keiner verbesserten Beschreibung der physikalischen Eigenschaften.[82] Hierdurch wird eine noch größere Überbesetzung Δn_f und entgegen der spektroskopischen Untersuchungen nahezu eine f^6-Orbitalbesetzung vorhergesagt. Für die leichten Actinoide U, Np und Pu

scheinen starke intra-atomare Coulomb-Wechselwirkungen, die durch den statischen DFT+U-Ansatz modelliert werden können, weniger beutend zu sein als bei den Lanthanoiden.[41] Bei den Actinoiden sind vielmehr dynamische Effekte wichtig, die schon mit einem Wert von $U \approx 1\,\mathrm{eV}$ durch die DFT+DMFT-Methode beschrieben werden können.[41,80]

Zusammenhang zwischen Spinpolarisation und Lokalisation der f-Elektronen

Abbildung 6.12 zeigt für die magnetischen MN-Verbindungen eine Auftragung von $\Delta n_\mathrm{f}(M)$ gegen die reduzierte Spindichte der f-Orbitale $\zeta_\mathrm{f} = (n_\mathrm{f}^\uparrow - n_\mathrm{f}^\downarrow)/(n_\mathrm{f}^\uparrow + n_\mathrm{f}^\downarrow)$. Die Größe ζ_f gibt das Ausmaß der Spinpolarisation der f-Orbitale an. Da SOC-Wechselwirkungen bei den Rechnungen nicht berücksichtigt wurden, sollten lokalisierte, atomartige f-Elektronen nach

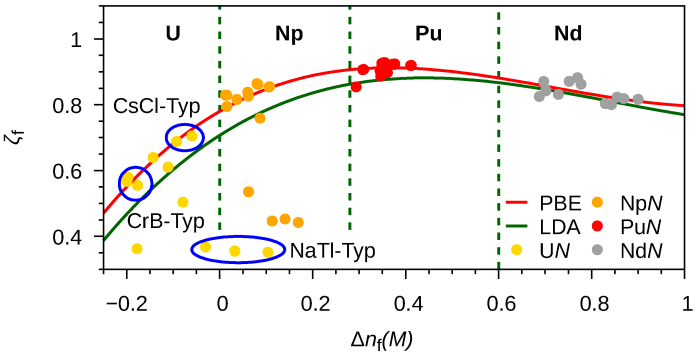


Abbildung 6.12: Abschätzung der f-Elektronenlokalisation magnetischer MN-Verbindungen: Reduzierte Spindichte ζ_f der f-Orbitale von magnetischen MN-Verbindungen in Abhängigkeit von $\Delta n_\mathrm{f}(M)$. Polynom-Fit der PBE-Daten (rote Linie) und der LDA-Daten (grün). LDA-Daten sind nicht gezeigt. Für Uranverbindungen sind ausgewählte Strukturtypen hervorgehoben. Weitere Erläuterungen siehe Text. Skalar-relativistische PBE-PAW-Rechnungen mit Spinpolarisation.

der 1. Hund'schen Regel eine maximale Spinpolarisation von $\zeta_f = 1$ aufweisen. Je delokalisierter und damit bandartiger die f-Elektronen sind, desto kleiner kann ζ_f werden. Für alle Nd-Verbindungen liegt ζ_f zwischen 0.8 und 0.85 und damit nahe am Maximalwert, wie für die lokalisierten f-Elektronen von Nd zu erwarten ist. Ähnliches gilt für die Verbindungen von Pu. Hier ist ζ_f mit einem Wert um 0.9 am größten von allen untersuchten Verbindungen. Dies zeigt auch eine Polynom-Anpassung der Daten, die in Abbildung 6.12 in rot gezeigt und mit einer Anpassung der LDA-Daten in grün verglichen wird. Von Pu zu Np sinkt die Spinpolarisation auf $\zeta_f \approx 0.8$. Es gibt zusätzlich eine Reihe von Np-Verbindungen, die mit $\zeta_f < 0.5$ eine deutlich geringere Spinpolarisation aufweisen. Für die U-Verbindungen sinkt ζ_f mit maximalen Werten um 0.7 noch weiter. Die Streuung von ζ_f ist mehr ausgeprägt als bei den Np-Verbindungen. Sie zeigt eine gewisse Abhängigkeit vom Strukturtyp. Minimale Werte von $\zeta_f < 0.4$ besitzen U-Verbindungen im NaTl-Typ. Hier sollte ein relativ breites f-Band vorhanden sein, entsprechend der vier kurzen U–U-Kontakte, die mit Abständen zwischen 2.70 Å und 2.85 Å deutlich unter dem Hill-Limit liegen. Im Gegensatz dazu besitzen die f-Elektronen für Verbindungen im CsCl-Typ mit $\zeta_f \approx 0.7$ eine deutlich höher Spinpolarisation entsprechend der größeren U–U-Abstände zwischen 3.24 Å und 3.45 Å und der damit verbundenen geringeren Überlappung der f-Orbitale.

Die in Abbildung 6.12 für ζ_f aufgetragenen Werte der Actinoide werden durch die Vernachlässigung der SOC-Wechselwirkung im Vergleich zu experimentellen Befunden teils drastisch überschätzt. Dies gilt vor allem für die Pu- und Np-Verbindungen mit teilweise lokalisierten f-Elektronen. Intra-atomare Austauschwechselwirkungen in Kombination mit SOC reduzieren oder unterdrücken teils vollständig die Spinpolarisation dieser Verbindungen.[105] Beispiele hierfür sind δ-Pu[41] oder NpIr[58]. Dieser Effekt lässt sich durch Kombination von DFT+U-Rechnungen mit SOC

demonstrieren wie in späteren Kapiteln für UCo und UIr gezeigt werden wird. Die hohe Spinpolarisation skalar-relativistischer Rechnungen führt zu einer Fehlerkompensation der DFT-Rechnung, die durch die überschätze magnetische Ordnung eine bessere Vorhersage der strukturellen Eigenschaften ergibt. Eine hohe Spinpolarisation simuliert in gewisser Weise lokalisierte Elektronen, da spinpolarisierte f-Elektronen genauso wie lokalisierte Elektronen nicht zur Bindung beitragen. Der Effekt wird bei DFT-Vorhersagen von δ-Pu deutlich. Nicht-magnetische PBE-Rechnungen führen zu einer Überschätzung der Bindungsanteile der f-Elektronen und dadurch zu einer Unterschätzung des Atomvolumens von über 20 %.[164] Berücksichtigung der Spinpolarisation reduziert den Fehler deutlich auf etwa 1 %.[166], jedoch auf Kosten eines magnetischen Grundzustandes, der experimentell nicht bestätigt ist. Dieses Verhalten erinnert an den statischen Korrelationsfehler der DFT wie er etwa bei der Beschreibung der Dissoziation von molekularen Wasserstoff beobachtet wird.[42] Spinpolarisierte Rechnungen ergeben hier zwar das richtige asymptotische Verhalten, jedoch auf Kosten von Spinkontamination durch teilweise Mischung mit dem Triplett-Zustand. Die Beschreibung der Dissoziation mit einem reinen Singulett-Zustand gelingt nur durch Multireferenz-Methoden.

6.4.4 Relative Stabilität der Strukturtypen

Im Folgenden wird die relative Stabilität der sechs Strukturtypen im Bezug auf den CsCl-Typ diskutiert. Die Ergebnisse für die Rechnungen mit dem PBE-Funktional sind in Abbildung 6.13, für die Rechnungen mit dem LDA-Funktional in Abbildung 6.14 aufgeführt und nach dem Element N = Co, Rh, Ir sortiert.

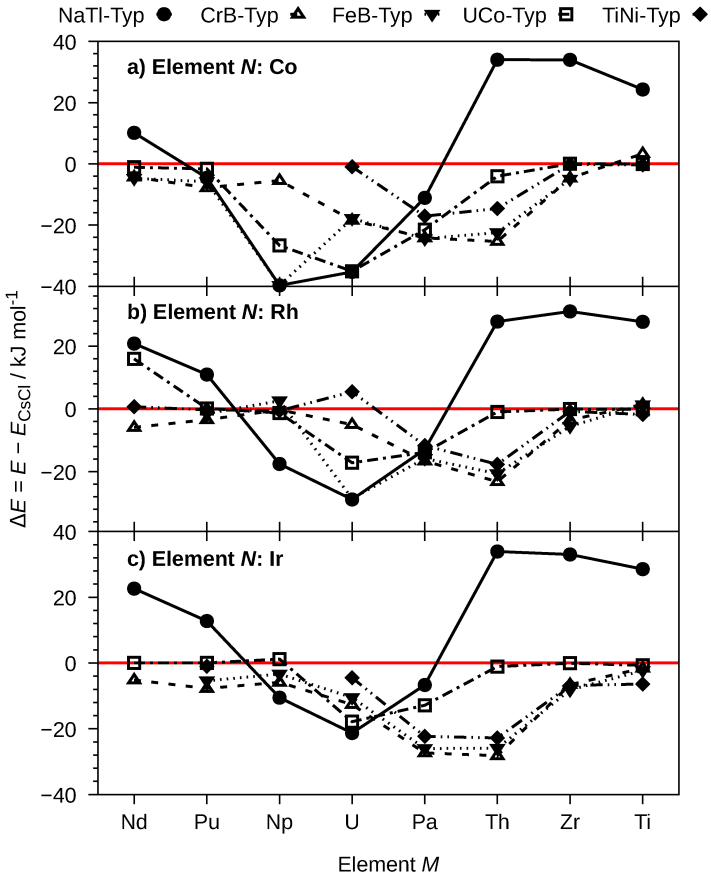


Abbildung 6.13: Relative Energie pro Atom ΔE von binären Verbindungen der Zusammensetzung MN in Abhängigkeit vom Strukturtyp. Als Referenz wurde der CsCl-Typ gewählt. Die Strukturoptimierungen wurden mit Spinpolarisation und dem PBE-Funktional durchgeführt. **(a)** N = Co, **(b)** N = Rh, **(c)** N = Ir.

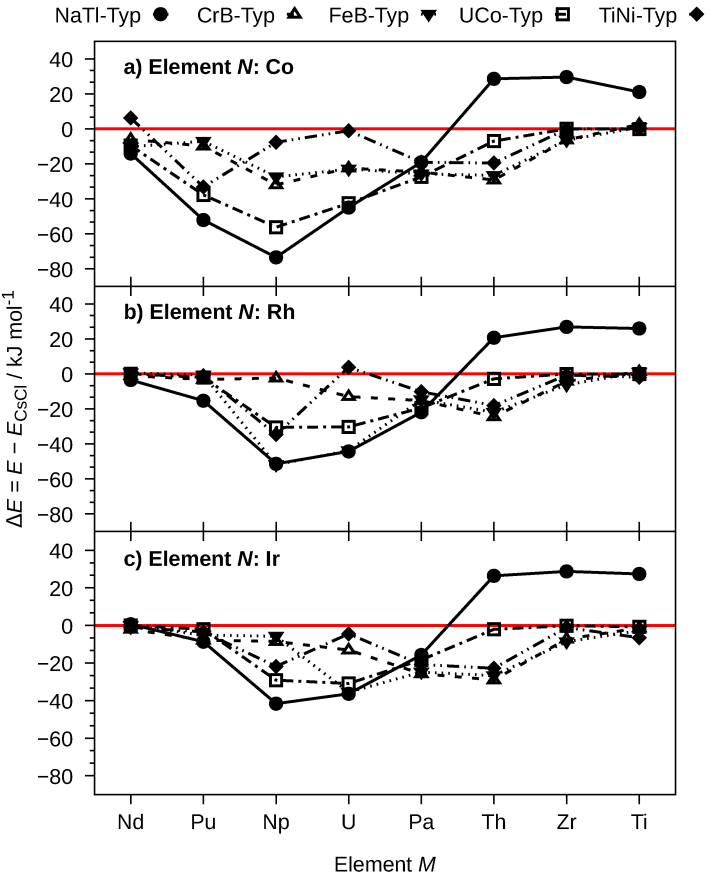


Abbildung 6.14: Relative Energie pro Atom ΔE von binären Verbindungen der Zusammensetzung MN in Abhängigkeit vom Strukturtyp. Als Referenz wurde der CsCl-Typ gewählt. Die Strukturoptimierungen wurden mit Spinpolarisation und dem LDA-Funktional durchgeführt. **(a)** N = Co, **(b)** N = Rh, **(c)** N = Ir.

Die relative Phasenabfolge der PBE-Rechnungen ist für alle Elemente N ähnlich. Der NaTl- und der UCo-Typ sind für M = Pa, U und Np mit bis zu 40 kJ mol^{-1} deutlicher stabiler als der CsCl-Typ. Für U und Np ist der NaTl-Typ für alle Elemente N am stabilsten. Für Nd, Pu, sowie Th, Zr und Ti ist der NaTl-Typ deutlich instabiler als der CsCl-Typ. Der UCo-Typ konvergiert für diese Elemente zum CsCl-Typ. Leichte Unterschiede gibt es dabei bei den PuCo-Verbindungen im Vergleich zu PuRh und PuIr. Nach Abschnitt 6.2.1 besitzen der CrB-Typ und der FeB-Typ eine ähnliche chemische Umgebung. Diese Strukturtypen haben daher für alle untersuchten Verbindungen eine nahezu gleiche relative Energie. Für die M-Atome Nd, Pu, Pa und Th, sowie für ZrCo sind diese am stabilsten von den sechs Strukturtypen. Im Fall von NpCo und URh konvergiert der FeB-Typ aufgrund einer ungünstigen Wahl der Startstruktur in den NaTl-Strukturtyp. Der TiNi-Typ als Verzerrungsvariante des CsCl-Typs ist für M = Zr, Ti und N = Rh, Ir am stabilsten. Wie in Abschnitt 6.4.2 diskutiert konvergieren die Rechnungen jedoch nicht in die experimentell beobachtete Verzerrungsvariante mit höherer Symmetrie.

Nach Abbildung 6.13 scheinen der NaTl- und der UCo-Typ mit vier, bzw. drei kurzen M–M-Kontakten nur für solche Actinoide gegenüber dem CsCl-Typ stabilisiert zu werden, die eine genügend hohe bindende f-Elektronenanzahl aufweisen. Dies ist nur bei Pa, U und Np der Fall. Abzüglich der spinpolarisierten 5f-Elektronen liegt hier der bindende Anteil zwischen 1.9 und 2.3 5f-Elektronen. Die Th-Verbindungen besitzen mit $\Delta n_{\mathrm{f}} \approx 0.7$ zu wenig 5f-Elektronen. Die 5f-Elektronen der Pu-Verbindungen sind zu stark spinpolarisiert. Es steht daher nur eine Anzahl an 5f-Elektronen wie bei den Th-Verbindungen zur Bindungsbildung zur Verfügung. Ähnliches gilt für die Nd-Verbindungen. Der Vergleich zum Experiment zeigt jedoch, dass der Energiegewinn durch die 5f-Elektronenbindung durch das PBE-Funktional überschätzt wird. Unter Normalbedingungen wird im Falle von UIr und NpIr der NaTl-Typ

statt des CrB-Typs als stabilster Strukturtyp vorhergesagt. Die Überschätzung der Bindungsbeteiligung der f-Elektronen ist bei den LDA-Rechnungen noch ausgeprägter. Sie werden in Abbildung 6.14 gezeigt. Hier ist der NaTl-Typ für alle f-Elemente bis auf Th stabiler als der CsCl-Typ. Im Fall von Nd und Pu resultiert das aus einer verringerten Spinpolarisation der f-Elektronen, so dass mehr f-Elektronen zur Bindung zur Verfügung stehen. Im Gegensatz dazu liefern die LDA-Rechnungen relativ ähnliche Ergebnisse wie das PBE-Funktional für die Verbindungen der Metalle Ti, Zr und Th, die keine oder nur wenig f-Elektronen besitzen. Es ist also wahrscheinlich eine fehlerhafte Überstabilisierung von f-Elektronenbindungen, die im Falle der Actinoide zur Vorhersage von Strukturtypen mit direkten M–M-Kontakten führen. Für das PBE-Funktional ist der Effekt weniger ausgeprägt als beim LDA-Funktional, da es den Anteil der f-Elektronen an der Bindung durch eine überschätzte Spinpolarisation reduziert.

Einfluss von SOC und DFT+U auf relative Energetik der Strukturtypen

Bis hierhin wurden für die Diskussion die Effekte von SOC-Wechselwirkungen und der DFT+U-Korrektur nicht berücksichtigt. Nach den Voruntersuchungen in Kapitel 5.3.2 haben beide Effekte jedoch eine merkliche Auswirkung auf die Größe der Bildungsenthalpie. Der Einfluss der DFT+U-Korrektur ist unter den vorhergehenden Befunden besonders interessant, da sie durch Lokalisation die Bindungsbeteiligung der f-Elektronen reduziert. Der Einfluss beider Effekte auf die relative Phasenstabilität werden im Folgenden diskutiert. Aufgrund von technischen Schwierigkeiten erfolgt die Analyse mit gewissen Einschränkungen. Für die DFT+U-Korrektur ist nur die FLL-DC-Korrektur in *Quantum ESPRESSO* implementiert. Diese führt in Kombination mit SOC zu nicht gelösten Konvergenzproblemen. Deshalb werden die Effekte von SOC-

Wechselwirkungen und der DFT+U-Korrektur hier nur getrennt voneinander untersucht. Zusätzlich werden nur die Elementkombinationen UCo und UIr für die vier Strukturtypen NaTl, UCo, CrB und CsCl betrachtet.

Der Einfluss von SOC und PBE+U auf die relative Stabilität der Strukturtypen gegenüber dem CsCl-Typ ist für UCo und UIr in Abbildung 6.15 gezeigt. Zunächst soll der Effekt von SOC diskutiert werden. Die Gesamtenergie unter Berücksichtigung von SOC wurde durch SCF-Rechnungen auf Basis der optimierten Struktur von skalar-relativistischen PBE-Rechnungen erhalten. Für UCo, Abbildung 6.15(a), wird die relative Energie ΔE von SOC maximal um $10\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ beeinflusst und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie thermochemische Untersuchungen anderer Systeme der frühen Actinoide.[176,181] Die relative Stabilität des CrB-Typs bleibt unverändert. Der NaTl-Typ wird um knapp $2.5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ stärker durch SOC destabilisiert als der UCo-Typ. Ein Beitrag dazu liefert die Reduzierung der Spinpolarisationsenergie durch SOC. Sie beträgt für den NaTl-Typ $0.8\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Der UCo-Typ ist nicht-magnetisch und daher nicht von einer magnetischen Destabilisierung betroffen. Weitere Effekte von SOC wurden nicht im Detail untersucht. In der Summe korrigiert die Berücksichtigung von SOC im Fall von UCo die relative Phasenstabilität und es wird nun korrekt der experimentell bestimmte UCo-Typ vorausgesagt.

Im Fall von UIr in Abbildung 6.15(b) verbessert die Berücksichtigung von SOC ebenfalls die relative Energetik. Der Energieunterschied von NaTl- und CrB-Typ wird von anfänglich etwa $10\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ auf weniger als $1\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ reduziert. Wird die beobachtete Verzerrung des CrB-Typs in den PdBi-Typ berücksichtigt, ist dieser mit SOC sogar um $0.2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ stabiler als der NaTl-Typ. Jedoch wird nun der UCo-Strukturtyp mit etwa $0.6\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ stabiler als der PdBi-Typ vorhergesagt. Nichtsdestotrotz liegt der experimentell bekannte Strukturtyp durch Berücksichtigung von SOC nun so nahe am globalen Energieminimum, dass die Ge-

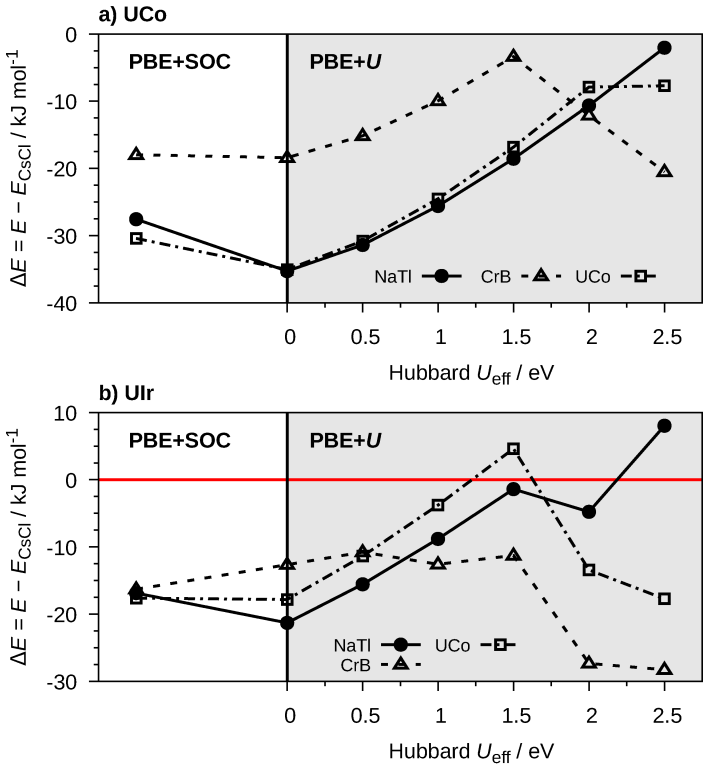


Abbildung 6.15: Einfluss von SOC und PBE+U-Korrektur auf die relative Energie pro Atom ΔE von **(a)** UCo und **(b)** UIr in Abhängigkeit vom Strukturtyp. Die Rechnungen wurden mit Spinpolarisation und PAW-Basisfunktionen durchgeführt. Bei Rechnungen mit SOC wurde als magnetische Achse die [001]-Richtung gewählt.

fahr verringert ist, ihn bei einer *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersage zu übersehen. Trotz der geringen absoluten Änderung der Bildungsenthalpie, die im Fehlerbereich des PBE-Funktionals selbst liegt,[20] kann die Berücksichtigung von SOC die relative Energetik von UCo und UIr verbessern. Grund hierfür sind die geringen Energieunterschiede der einzel-

nen Strukturtypen untereinander. Im Fall von UIr ist der Effekt von SOC allein jedoch nicht ausreichend, um die experimentell beobachtete Struktur richtig vorherzusagen. Dennoch ist die Verwendung von SOC trotz der ungefähr achtmal so großen Rechenzeit empfehlenswert. Einerseits kann SOC für die Actinoide physikalisch motiviert werden. Andererseits wird durch Berücksichtigung von SOC der *Ab-initio*-Charakter der Vorhersage beibehalten und nicht durch empirische Parameter aufgehoben, wie sie oftmals bei der DFT+U-Korrektur verwendet werden.

Die DFT+U-Korrektur ist nicht nur durch die Wahl von U, sondern auch durch technische Schwierigkeiten für die hier untersuchten Systeme problematisch, wie schon teilweise in Abschnitt 6.3 diskutiert worden ist. Dennoch soll ihr Effekt auf die relative Phasenstabilität von UCo und UIr diskutiert werden. Die DFT+U-Korrektur wurde in der vereinfachten Formulierung von Cococcioni und de Gironcoli mit einem effektiven $U_{\text{eff}} = U - J$ angewandt.[107] Die PBE+U-Rechnungen in Abbildung 6.15 wurden mit empirischen Werten für U_{eff} im Größenbereich von Literaturangaben[50,111,176] zwischen 0 eV und 2.5 eV durchgeführt. Für jedes U_{eff} wurde die Struktur optimiert und die Gesamtenergie hieraus bestimmt. Die relative Stabilität gegenüber dem CsCl-Typ sinkt für die UCo-Verbindungen in Abbildung 6.15(a) mit steigendem U_{eff}. So ist der NaTl-Typ bei $U_{\text{eff}} = 0\,\text{eV}$ noch um $35\,\text{kJ}\,\text{mol}^{-1}$ stabiler als der CsCl-Typ. Bei $U_{\text{eff}} = 2.5\,\text{eV}$ beträgt der Energieunterschied weniger als $1\,\text{kJ}\,\text{mol}^{-1}$. Die Phasenabfolge bleibt bis $U_{\text{eff}} = 1.5\,\text{eV}$ erhalten: Der NaTl-Strukturtyp ist am stabilsten, gefolgt vom UCo-Typ und dem CrB-Typ. Für $U_{\text{eff}} = 2.0\,\text{eV}$ konvergiert der CrB-Typ in einen magnetischen Grundzustand und wird der stabilste der untersuchten Strukturtypen. Ähnliches erfolgt bei $U_{\text{eff}} = 2.5\,\text{eV}$ für den UCo-Typ. Die verwendete DFT+U-Korrektur liefert für UCo keine Verbesserung der relativen Energetik. Der experimentell beobachtete UCo-Typ wird bis $U_{\text{eff}} = 2.0\,\text{eV}$ zunehmend gegenüber dem NaTl-Typ destabilisiert. Durch seinen ma-

gnetischen Grundzustand profitiert UCo im NaTl-Typ von der Vergrößerung des Stoner-Parameters durch das steigende U_{eff}. Der UCo-Typ wird erst stabiler als der NaTl-Typ, wenn er selbst in einen magnetischen Grundzustand bei $U_{\text{eff}} = 2.5\,\text{eV}$ konvergiert.

Die PBE+U-Rechnungen an UIr in Abbildung 6.15(b) ergeben für die relative Energetik des NaTl-Typs und des UCo-Typs ein ähnliches Verhalten wie bei UCo. Bis zu $U_{\text{eff}} = 1.5\,\text{eV}$ sinkt die relative Stabilität dieser Strukturtypen gegenüber dem CsCl-Typ. Die relative Stabilität des NaTl-Typs gegenüber dem UCo-Typ steigt mit steigendem U_{eff}. Bei $U_{\text{eff}} = 1.5\,\text{eV}$ wird der nicht-magnetische UCo-Typ sogar instabiler als der magnetische CsCl-Typ. Der Sprung von ΔE des UCo-Typs bei $U_{\text{eff}} = 2.0\,\text{eV}$ resultiert aus zwei Effekten. Erstens wird der UCo-Typ hier magnetisch. Zweitens konvergiert der CsCl-Typ hier von einer delokalisierten in eine lokalisierte f^3-Elektronenkonfiguration, die den CsCl-Typ sprunghaft destabilisiert und damit die Werte von ΔE der übrigen Strukturtypen vergrößert. Die relative Stabilität des CrB-Typs gegenüber dem CsCl-Typ bleibt bis $U_{\text{eff}} = 2.0\,\text{eV}$ relativ konstant. Dies führt schon bei einem relativ kleinen $U_{\text{eff}} = 1.0\,\text{eV}$ dazu, dass sich die Phasenabfolge ändert und nun der CrB-Typ entsprechend den empirischen Befunden am stabilsten ist. Wie schon die *USPEX*-Untersuchungen zeigen, kann die DFT+U-Korrektur bei UIr die fehlerhafte Vorhersage des NaTl-Typs korrigieren. Jedoch resultiert die verbesserte Energetik nicht zwangsläufig in einer verbesserten physikalischen Beschreibung des Systems, wie in Kapitel 5.1.2 schon diskutiert wurde.

Einfluss von DFT+*U*-Korrektur auf f-Elektronenstruktur

Für UIr im CsCl-Typ, NaTl-Typ und CrB-Typ wurde der Einfluss der DFT+U-Korrektur auf die Elektronenstruktur der 5f-Elektronen näher untersucht. Mit steigendem U_{eff} werden die 5f-Elektronen zunehmend

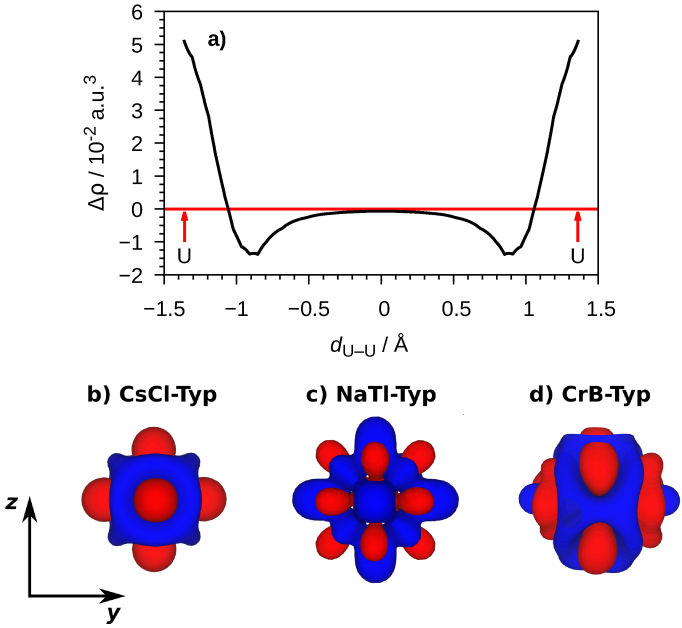


Abbildung 6.16: Ladungsdichtedifferenz $\Delta\rho$ von PBE+U-Rechnungen an UIr mit $U_{\text{eff}} = 2$ eV und $U_{\text{eff}} = 0$ eV. **(a)** $\Delta\rho$ im NaTl-Typ auf der U–U-Bindungsachse. Lage der Uranatome ist gekennzeichnet. **(b)** bis **(d)** Isoflächen mit $\Delta\rho = 0.003$ a.u.^{3} der Uranatome im CsCl-, NaTl-, und CrB-Typ. Ausrichtung entlang der kartesischen z-Achse. Dichtezunahme (rot), Dichteabnahme (blau) für $U_{\text{eff}} = 2$ eV. Rechnungen mit Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis.

an den Uranatomen lokalisiert. Dieser Effekt wird in Abbildung 6.16(a) illustriert. Sie zeigt die Differenz der Ladungsdichte $\Delta\rho$ einer PBE+U-Rechnung mit $U_{\text{eff}} = 2$ eV und $U_{\text{eff}} = 0$ eV auf der U–U-Bindungsachse von UIr im NaTl-Typ. An der Position der Uranatome steigt die Ladungsdichte mit $U_{\text{eff}} = 2$ eV deutlich an, auf Kosten der Ladungsdichte zwischen den Uranatomen. Durch diese Lokalisation der 5f-Elektronen nehmen sie weniger an der Bindung teil. Dies erklärt die sinkenden re-

Tabelle 6.8: Analyse der PBE+U-Rechnungen von UIr in verschiedenen Strukturtypen für $U_{\text{eff}} > 2\,\text{eV}$. Der Trend der 5f-Orbitalbesetzung bezogen auf Spin-Majoritätskomponente. U_{eff} berechnet mittels Linear-Response-Theorie. Spinpolarisierte Rechnungen mit skalarrelativistischer PAW-Basis.

Strukturtyp	CsCl	NaTl	CrB
Lagesymmetrie der U-Atome	$m\overline{3}m$	$\overline{4}3m$	$m2m$
5f-Orbitalaufspaltung	A_{2u}, T_{1u}, T_{2u}	A_1, T_1, T_2	$2 \times A_1$, A_2, $2 \times B_1$, $2 \times B_2$
Trend der Orbitalbesetzung	$T_{1u} \rightarrow 3\,(f^3)$	$A_1 \rightarrow 0.5$ $T_2 \rightarrow 1.5(f^2)$	$A_1 \rightarrow 1$ $B_1 \rightarrow 1(f^2)$
U_{eff} / eV	3.6	3.3	2.1

lative Stabilität von NaTl- und UCo-Typ mit steigendem U_{eff} in Abbildung 6.16. Denn nach den vorausgegangenen Überlegungen werden der NaTl-Typ und der UCo-Typ gegenüber dem CsCl-Typ durch die Bindungsbeteiligung der 5f-Elektronen stabilisiert.

Die Elektronenlokalisation durch die PBE+U-Rechnungen erfolgt dadurch, dass die ausgewogen besetzten 5f-Orbitale in der reinen PBE-Rechnung teils vollbesetzt, teils vollständig geleert werden. Dieser Effekt ist in den Abbildungen 6.16(b) bis (d) gezeigt, die eine Isofläche von $\Delta\rho$ der Uranatome in den drei untersuchten Strukturtypen zeigen. Eine Dichtezunahme gegenüber der reinen PBE-Rechnung ist in rot, eine Dichteabnahme in blau gezeigt. Die Diskussion erfolgt in Zusammenhang mit Tabelle 6.8, in der die 5f-Orbitalaufspaltung durch die Lagesymmetrie der Uranatome und die Trends der Orbitalbesetzungen durch die PBE+U-Korrektur aufgeführt sind. In der Lagesymmetrie $m\overline{3}m$ des CsCl-Typs spalten die 5f-Orbitale in einen A_{2u}-, T_{1u}- und T_{2u}-Term auf. Der T_{1u}-Term wird für $U_{\text{eff}} > 2\,\text{eV}$ mit etwa drei Elektronen besetzt. Er wird

aus dem f_{x^3}-, f_{y^3}- und f_{z^3}-Orbitalen in der kubischen Darstellung gebildet. Diese drei Orbitale ähneln in der Form p-Orbitalen. Entsprechend wird die Elektronendichte in Abbildung 6.16(b) entlang der Koordinatenachsen vergrößert, die auf die Würfelflächen zeigen. Elektronendichte in Richtung der Würfelecken wird reduziert. Im NaTl-Typ, Abbildung 6.16(c), spalten die 5f-Orbitale in der Lagesymmetrie $\bar{4}3m$ in einen A_1-, T_1- und T_2-Term auf. Die Orbitalbesetzung erfolgt entgegengesetzt zum CsCl-Typ. Der T_1-Term wird entleert. Ladungsdichte wird in Orbitallappen vergrößert, die sich trigonal prismatisch um die acht kürzesten Bindungsachsen verteilen. Die vier dazugehörigen Orbitale in A_1- und T_2-Symmetrie werden etwa zur Hälfte besetzt, so dass nahezu eine f^2-Konfiguration erhalten wird. In kubischen Gruppen gibt es keine zweifach entarteten f-Orbitale. Das führt im Fall des NaTl-Typs dazu, dass eine $5f^2$-Konfiguration nicht vollständig lokalisiert werden kann und sich auf vier Orbitale verteilt. Für eine Lokalisation müsste eine Symmetriereduktion erfolgen. In der Lagesymmetrie $m2m$ der Uranatome im CrB-Typ ist eine lokalisierte $5f^2$-Konfiguration möglich. Hier sind alle 5f-Orbitale einfach entartet und spalten in $2\times A_1$, A_2, $2\times B_1$ und $2\times B_2$ auf. Ein A_2-Niveau entsprechend dem $5f_{xyz}$-Orbital und ein B_1-Niveau entsprechend dem $5f_{x(x^2-3y^2)}$-Orbital werden mit nahezu einem Elektron besetzt. Die resultierende Ladungsverteilung ist in Abbildung 6.16(d) gezeigt.

Die vorausgegangene Diskussion zeigt deutlich die technischen Nachteile der gewählten DFT+U-Korrektur auf. Durch die Symmetrierestriktion der Kristallstruktur kann ein energetisch günstiger lokalisierter Zustand nicht immer automatisch erreicht werden, sondern erst durch manuelle Symmetrieerniedrigung. Dies spiegelt sich auch in den mithilfe von Linear-Response-Theorie berechneten U_{eff}-Werten wieder, die zusätzlich in Tabelle 6.8 aufgeführt sind. Hier besitzt nur UIr im CrB-Typ mit $U_{\text{eff}} = 2.1\,\text{eV}$ ein physikalisch annähernd noch vertretbaren Wert.[41,176] Die berechneten Werte von U_{eff} sind im NaTl-Typ mit 3.3 eV und im

CsCl-Typ mit 3.6 eV deutlich höher. Das liegt vermutlich daran, dass auch für diese zwei Strukturtypen ein lokalisierter f^2-Zustand günstig wäre, er aber durch die Symmetrierestriktion der kubischen Gruppe nicht erreicht wird. Die gegenseitige Abhängigkeit von Symmetrie, Elektronenkonfiguration und Größe von U_{eff} macht die DFT+U-Korrektur in Bezug auf eine *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersage für die hier untersuchten Verbindungsklassen problematisch. In dieser Form ist sie nicht zu empfehlen, da alle drei Größen zunächst unbekannt sind.

Abschließende Beurteilung der SOC- und DFT+*U*-Korrektur

Weder die Berücksichtigung von SOC noch eine DFT+U-Korrektur liefert für die Verbindungen UCo und UIr eine einheitliche und vollständige Korrektur der relativen Phasenstabilität in Bezug auf das Experiment. SOC führt in beiden Fällen zu Verbesserungen, reicht bei UIr jedoch nicht für eine Korrektur der Phasenabfolge aus. Dennoch ist diese Korrektur aufgrund ihrer physikalischen Stringenz trotz der vergrößerten Rechenzeit zu empfehlen. Im Falle von magnetischen Systemen gibt es durch die räumliche Orientierung des Spins jedoch viele lokale Minima. Dies verschlechtert vor allem bei GGA-Rechnungen die SCF-Konvergenz. Um diese Problematik zu umgehen, wäre es eine interessante Möglichkeit, zunächst die Strukturen der Verbindungen mit skalar-relativistischen Rechnungen mit Spinpolarisation zu optimieren, um gute strukturelle Vorhersagen zu erhalten. Eine Verbesserung der Energetik könnte in einem zweiten Schritt durch SOC, jedoch ohne Spinpolarisation erfolgen, um die Konvergenzprobleme zu umgehen. Für UCo und UIr sind die Ergebnisse solcher Rechnungen in Tabelle 6.9 aufgeführt. Sie erreichen nicht die Genauigkeit der Rechnungen mit SOC *und* Spinpolarisation, verbessern aber die relative Energetik der skalar-relativistischen Vorhersagen.

Tabelle 6.9: Effekt von Spinpolarisation (sp) und SOC auf die relative Energie ΔE pro Atom von UCo und UIr im CrB-, UCo- und NaTl-Typ gegenüber dem CsCl-Typ. Rechnungen mit dem PBE-Funktional und PAW-Basis. PBE+U-Rechnungen mit $U = 0.5\,\mathrm{eV}$ und $J = 0.5\,\mathrm{eV}$.

Verbindung	Strukturtyp	ΔE / kJ mol^{-1}			
		sp	sp+SOC	SOC	SOC+U
UCo	CrB	−18.4	−18.0	−18.4	−17.1
	UCo	−35.1	−30.4	−30.8	−29.0
	NaTl	−35.3	−27.6	−28.0	−24.6
UIr	CrB	−12.6	−16.3	−16.8	−16.6
	UCo	−17.8	−17.6	−20.5	−18.4
	NaTl	−21.3	−16.9	−18.4	−15.8

Die DFT+U-Korrektur führt zu einer signifikanten Verbesserung der Phasenabfolge im Falle von UIr, verschlechtert sie aber im Fall von UCo. Die Verbesserung der relativen Energetik ist somit schwierig systematisch zu kontrollieren. Neben den technischen Konvergenzschwierigkeiten bleibt die Wahl von U_{eff} für die Klasse der intermetallischen Verbindungen problematisch. Zwar gibt es Möglichkeiten, diesen Wert über Linear-Response-Theorie zu bestimmen.[107,109] Doch ist dieses Verfahren auf stark korrelierte Systeme mit Bandlücke optimiert und liefert für UCo und UIr aus physikalischer Sicht viel zu hohe Werte für U_{eff}.[41,80] Ähnliches gilt für die FLL-DC-Korrektur. Für die hier untersuchten Systeme wäre vermutlich die AMF-DC-Korrektur eine bessere Wahl.[106] Aus physikalischer Sicht wäre die Verwendung von DFT+DMFT optimal zur Berechnung der Eigenschaften der Actinoidverbindungen, da sie wichtige dynamische Effekte erfasst. Doch stellt diese Methode noch höhere Anforderungen an Rechenzeit und Konvergenz. Die statische Alternative wäre hier eine DFT+U-Korrektur mit AMF-DC und SOC in der rotationsin-

varianten Formulierung von Liechtenstein[108] mit *kleinen* Werten von U und J. Hierdurch kommt es noch nicht zu der unphysikalischen Lokalisation der 5f-Elektronen. Jedoch wird ein orbitalabhängiger Term in den Hamilton-Operator integriert, der vor allem die Vorhersagekraft für die physikalischen Eigenschaften der Actinoide verbessern kann.[41,50,111,179] Dieser Ansatz wird zur Vorhersage der magnetischen Eigenschaften von UIr in Kapitel 9.5.2 verwendet. In Tabelle 6.9 sind Werte von PBE+U-Rechnungen mit $U = 0.5\,\text{eV}$ und $J = 0.5\,\text{eV}$ mit SOC, jedoch ohne Spinpolarisation aufgeführt. Sowohl für UCo, als auch für UIr verbessert diese DFT+U-Korrektur die relative Energetik im Vergleich zur reinen PBE+SOC-Rechnung. Im Fall von UIr ist jedoch noch immer der UCo-Typ stabiler als der CrB-Typ.

6.5 Druckabhängige Rechnungen an PaCo

Im vorherigen Abschnitt wurde diskutiert, dass der NaTl- und der UCo-Typ mit direkten M–M-Kontakten der Actinoidatome durch die Bindungsbeteiligung der 5f-Elektronen stabilisiert werden. Diese Bindungsbeteiligung wird jedoch von den verwendeten DFT-Funktionalen überschätzt, so dass die vorhergesagte relative Phasenstabilität nicht mit Messdaten übereinstimmt. Die relative Energetik lässt sich jedoch unter anderem durch Berücksichtigung von SOC verbessern. Die überschätzte Stabilisierung durch die f-Elektronen legt nahe, dass der NaTl- und der UCo-Typ tatsächlich Hochdruckmodifikationen sind. Die DFT-Theorie überschätzt bei Raumdruck die Überlappung der f-Orbitale, die nur eine geringe radiale Ausdehnung besitzen. Durch Kompression der Elementarzelle sollte jedoch auch real die Überlappung der f-Orbitale zunehmen, so dass ihr Anteil an der Bindung steigt. Dieser Effekt soll hier am Beispiel von druckabhängigen Rechnungen an PaCo in den sechs gewählten Strukturtypen demonstriert werden. Für druckabhängige Rech-

nungen wird nun die Enthalpie $H = U + pV$ statt der inneren Energie U zur Berechnung der thermodynamischen Stabilität verwendet. PaCo wurde aus mehreren Gründen für diese Untersuchung ausgewählt. Zunächst liegen nach Abbildung 6.13 die relativen Energien der untersuchten PaCo auf einen engen Bereich von ca. 15 kJ mol^{-1}, was die Beobachtung von druckinduzierten Phasenumwandlungen wahrscheinlich macht. Das Element Pa hat mit einer 5f-Orbitalbesetzung von etwa $5f^2$ genügend f-Elektronen für eine mögliche Bindung zur Verfügung. Gleichzeitig sollten Pa-Verbindungen besser mit DFT zu beschreiben sein als U-Verbindungen, weil ihre 5f-Elektronen breitere Bänder bilden und daher geringere Korrelationseffekte vorherrschen. Außerdem sind die hier untersuchten Pa-Verbindungen nicht-magnetisch, was die Beschreibung zusätzlich vereinfacht. Die folgenden Ergebnisse wurden durch Strukturoptimierungen mit dem PBE-Funktional in der skalar-relativistischen Näherung erhalten, die bei vorgegebenen Druck durchgeführt wurden. Die Enthalpie wurde durch eine finale SCF-Rechnung auf Grundlage der optimierten Struktur mit SOC erhalten.

In Abbildung 6.17(a) sind die berechneten Enthalpien relativ zur Enthalpie des NaTl-Typs bis zu einem Druck $p = 70$ GPa aufgetragen. In diesem Druckbereich werden zwei Phasenumwandlungen vorhergesagt. Zwischen 0 GPa und 8 GPa sind der CrB-, bzw. FeB-Typ am stabilsten. Die Enthalpien beider Strukturtypen sind annähernd gleich. Ab einem Druck von 8 GPa wird der UCo-Strukturtyp stabiler als der CrB-Typ. Sein Phasengebiet wird bis zu einem Druck von ca. 57 GPa prognostiziert. Bei $p > 57$ GPa wird der NaTl-Typ am stabilsten. Somit bestätigen sich die anfänglichen Vermutungen, dass der UCo-Typ und der NaTl-Typ hier Hochdruckmodifikationen sind. Die Phasenübergänge sollten nach 1. Ordnung ablaufen, da keine direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den Strukturtypen existieren. Zusätzlich nimmt das mittlere Atomvolumen an den Phasenübergängen sprunghaft ab, wie in Abbil-

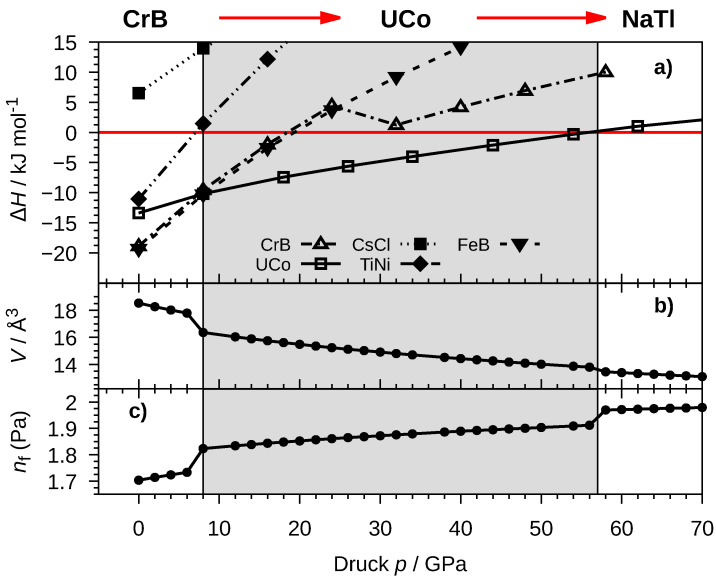


Abbildung 6.17: (a) Druckabhängigkeit der relativen Enthalpie pro Atom ΔH gegenüber dem NaTl-Typ von PaCo in unterschiedlichen Strukturtypen. Phasengebiete sind hervorgehoben. **(b)** Mittleres Atomvolumen V_A und **(c)** 5f-Orbitalbesetzung n_f(Pa) des stabilsten Strukturtyps. PBE-PAW-Rechnungen mit SOC.

dung 6.17(b) gezeigt ist. Dabei ist die Volumenkontraktion beim Übergang vom CrB- in den UCo-Typ mit 1.5 Å^3 deutlich ausgeprägter als beim Übergang in den NaTl-Typ mit etwa 0.3 Å^3.

Die 5f-Orbitalbesetzung, gezeigt in Abbildung 6.17(c), nimmt mit steigendem Druck zu. Dies geschieht sowohl innerhalb eines Phasengebietes, als auch sprunghaft an den Phasengrenzen. Innerhalb der Phasen sinkt die Steigung der Besetzungszunahme vom CrB-, über den UCo- zum NaTl-Typ, bei dem die f-Orbitalbesetzung im untersuchten Druckbereich nahezu konstant bei $n_f \approx 2$ liegt. Ähnlich wie beim Atomvolumen ist der Sprung der 5f-Orbitalbesetzung beim Übergang vom

CrB- in den UCo-Typ mit etwa 0.1 ausgeprägter als beim Übergang in den NaTl-Typ mit etwa 0.05. Die mit dem Druck zunehmende 5f-Orbitalbesetzung ist ein deutlicher Hinweis auf den steigenden Anteil der 5f-Orbitale an der Bindung. Verständlich wird die Begünstigung der 5f-Orbitale aus Abbildung 2.9 in Kapitel 2.2.4. Eine Kompression aus dem Gleichgewichtsabstand ist allgemein mit einem Energieaufwand verbunden. Doch lässt sich dieser Energieaufwand hier minimieren, wenn Elektronen auf die 5f-Orbitale wechseln. Denn aufgrund ihrer geringen radialen Ausdehnung sind die 5f-Orbitale die einzigen Orbitale, die durch Kompression zunächst noch ihre attraktiven Wechselwirkungen vergrößern können. Dies zeigt sich sowohl in der druckinduzierten Zunahme der 5f-Orbitalbesetzung, als auch in dem Wechsel zu Strukturtypen wie den UCo-Typ mit drei und den NaTl-Typ mit vier direkten M–M-Kontakten, was zusätzlich die 5f-Orbitalüberlappung erhöht. Im Experiment wurde die mit Druck zunehmende Bindungsbeteiligung der 5f-Elektronen bei den elementaren Actinoiden untersucht. Bei Normaldruck sind bei den schweren Actinoiden ab Am die 5f-Elektronen lokalisiert und sie kristallisieren in dichtesten Kugelpackungen. Für Am und Cm sind druckinduzierte Phasenumwandlungen nachgewiesen, deren niedrigsymmetrische Kristallstrukturen aus der direkten Bindungsbeteiligung der 5f-Elektronen resultieren.[81,229,230] Bei anderen Hochdruckmodifikationen der metallischen Elemente gelten ähnliche Argumente, so etwa bei den Alkalimetallen und der Variation der Besetzung ihrer s- und p-Orbitale mit steigendem Druck.[231–233] Die druckabhängigen Studien an PaCo bestätigen mit dem Gang der Phasenabfolge vom CrB-, über den UCo-, in den NaTl-Typ die vorhergehenden Vermutungen, dass der UCo-, als auch der NaTl-Typ durch 5f-Bindungsbeteiligung stabilisiert werden.

Eine Analyse der Elektronenstruktur lässt die Phasenabfolge dieser drei Verbindungen über ein verallgemeinertes Zintl-Klemm-Busmann-Konzept verstehen.[234] Hierfür sind die elektronischen Zustandsdichten von PaCo in den drei Strukturtypen in Abbildung 6.18 aufgeführt. Die Phasenumwandlung vom UCo- in den NaTl-Typ ist mit einem Metall-Isolatorübergang verknüpft: PaCo im NaTl-Typ wird als Halbleiter mit einer Bandlücke von etwa 0.25 eV vorhergesagt, wie in Abbildung 6.18(a) gezeigt. Das volle Valenzband ermöglicht nun ein „Elektronenzählen“: Nach dem verallgemeinerten Zintl-Klemm-Busmann-Konzept versucht Co als Übergangsmetall eine Edelgaskonfiguration mit 18 Elektronen einzunehmen.[234] Werden alle $5 + 9$ Valenzelektronen dem Co-Atom zugewiesen, fehlen vier Elektronen zur Edelgaskonfiguration, die durch die vier Co–Co-Kontakte im NaTl-Typ ausgeglichen werden. Im UCo-Typ, Abbildung 6.18(b), werden nur drei Co–Co-Kontakte gebildet. Es fehlt also ein Valenzelektron zur abgeschlossenen Edelgasschale. Demnach ist PaCo im UCo-Typ metallisch. Eine Analyse der DOS zeigt, dass das Fermi-Niveau mit einem zusätzlichen Elektron in einer Pseudo-Bandlücke bei 0.6 eV zu liegen kommt. Nach dieser Analyse wären für UCo im UCo-Typ mit einem Elektron mehr als Pa halbleitende Eigenschaften wahrscheinlich. Weniger ausgeprägt ist dieser Effekt für PaCo im CrB-Typ in Abbildung 6.18(c). Hier werden nur zwei Co–Co-Kontakte gebildet, so dass zusätzlich zwei Elektronen für eine Edelgaskonfiguration benötigt werden. Das Fermi-Niveau läge mit zwei zusätzlichen Elektronen bei 0.6 eV auch in einer Pseudo-Bandlücke. Sie ist jedoch weniger ausgeprägt als im Fall des UCo- und des NaTl-Typs.

Der CrB-Typ als auch der NaTl-Typ sind typische Vertreter von Hauptgruppen-Valenzverbindungen, die dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept gehorchen. Beispiele hierfür wären CaSi[54], bei denen die Si-Atome zweifach verknüpfte Stränge der Chalkogenide nachbilden oder LiAl mit einer Diamantteilstruktur.[235] Auch der UCo-Typ lässt sich von einer

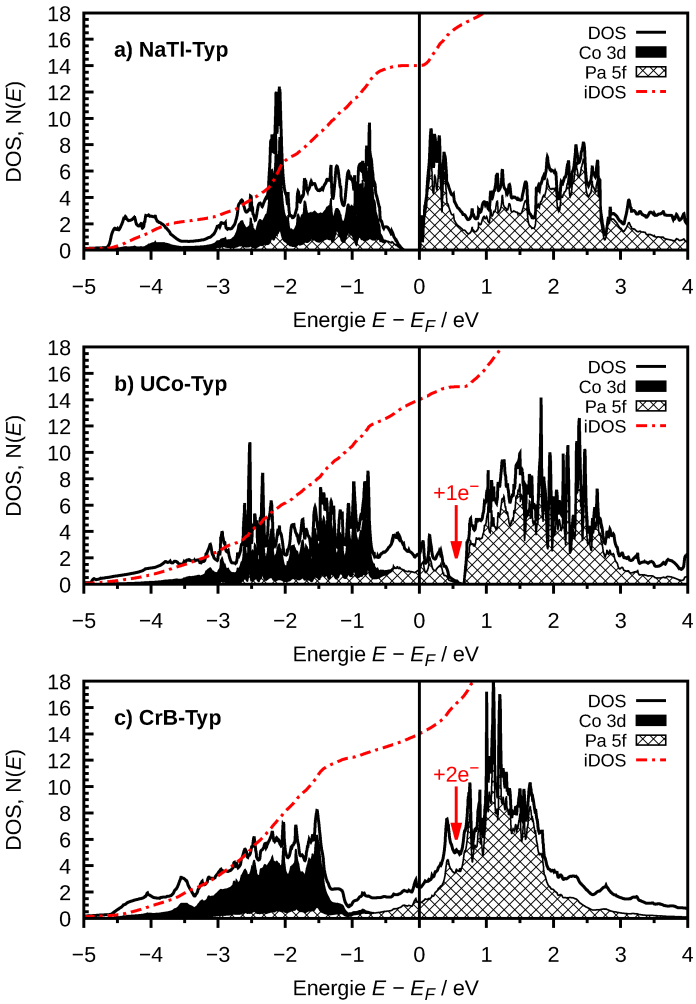


Abbildung 6.18: DOS von PaCo im **(a)** NaTl-Typ, **(b)** UCo-Typ und **(c)** CrB-Typ. Gesamte DOS (schwarze Linie), iDOS (rot, gestrichelt), Co 3d-pDOS (schwarz), Pa 5f-pDOS (schraffiert). Lokale Minima und nötige zusätzliche Elektronenanzahl sind hervorgehoben. PBE-PAW-Rechnungen bei $p = 0$ GPa ohne Spinpolarisation.

Elementmodifikation herleiten. Elementares Phosphor kristallisiert bei $p = 340\,\mathrm{GPa}$ in einer Hochdruck-Modifikation von Na ($cI16$, $I4\overline{3}d$).[236] Ein Phosphoratom muss mit fünf verfügbaren Elektronen drei Bindungen für eine Edelgaskonfiguration eingehen, genauso wie im hp-Na-Typ. Der UCo-Typ ist eine binäre Ordnungsvariante dieser Elementstruktur. Weitere Details werden in Kapitel 8 behandelt. Obwohl ein gewisses Verständnis durch das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept für die PaCo-Verbindungen erreicht wird, sollte es nicht zur Interpretation der Bindungsverhältnisse verwendet werden. Für die hier untersuchten Verbindungen liegen keine starken Co–Co-Bindungen vor. Dies wird an den Untersuchungen der f-Elektronenbeteiligung deutlich. Es sind die Wechselwirkungen der Actinoidatome, die mit den f-Elektronen den UCo-Typ und den NaTl-Typ stabilisieren.

6.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Methodik der Kristallstrukturvorhersage auf die zwei intermetallischen Actinoidverbindungen UCo und UIr angewendet. Der Strukturkartenansatz ist ungeeignet die Kristallstrukturen von UCo und UIr vorherzusagen, weil diese zu wenig Vertreter für ein eigenständiges Strukturfeld besitzen. Die strukturchemische Umgebung beider Verbindungen wurde dennoch über eine Pettifor-Strukturkarte untersucht. Alle auftretenden MN-Strukturtypen sind eng verwandt. Sie lassen sich entweder CrB-FeB-Stapelvarianten oder CsCl-Verzerrungsvarianten zuordnen. Beide Strukturtypklassen treten in polymorphen intermetallischen Verbindungen auf und sind teils durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen miteinander verknüpft. Druckinduzierte Phasenumwandlungen vom CrB-FeB-Typ in den CsCl-Typ sind hier vor allem bei den Elementkombinationen von Rh mit den Lanthanoiden La, Ce, Pr oder Nd zu erwarten.

Eine *Ab-initio*-DFT-Kristallstrukturvorhersage von UCo und UIr wurde mit dem genetischen Algorithmus *USPEX* durchgeführt. Weder die PBE-, LDA-, noch die DFT+U-Näherung findet in skalar-relativistischen Rechnungen die experimentell beobachteten Kristallstrukturen. In allen Fällen wird der NaTl-Typ statt des UCo-, bzw. des PdBi-Typs als der stabilste Strukturtyp gefunden. Im Fall von UCo sind die Energieunterschiede zwischen UCo- und NaTl-Typ so gering, dass der UCo-Typ bei einer *Ab-initio*-Vorhersage als Kandidat berücksichtigt würde. Im Fall von UIr liegen die relativen Energien zwischen PdBi-Typ und NaTl-Typ mit bis zu $20\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ so weit auseinander, dass von keiner gesicherten Vorhersage des PdBi-Typs ausgegangen werden kann. Die Unterschiede in der Vorhersagegenauigkeit wurden über die unterschiedliche Ausprägung von Korrelationseffekten bei UCo und UIr diskutiert. UCo im UCo-Typ ist ein mäßig korreliertes Metall, dass durch die DFT-Näherung hinreichend genau beschrieben wird. Die DFT+U-Korrektur liefert hier keine Verbesserung. Selbstwechselwirkungsfehler haben bei UIr aufgrund eines schmaleren 5f-Bandes größeren Einfluss als bei UCo, so dass die DFT+U-Korrektur zu einer verbesserten Beschreibung der Energetik führt.

Die Überschätzung der energetischen Stabilisierung des NaTl-Typs durch die DFT wurde für MN-Verbindungen mit M = Th, Pa, U, Np, Pu, Nd, Ti, Zr und N = Co, Rh, Ir in ausgewählten Strukturtypen näher untersucht. Die berechneten Grundzustandseigenschaften folgen den bekannten Trends für LDA- und GGA-Funktionale. Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse stimmen mit Konzepten von Multiband-Metallen überein. Bei f-Elementverbindungen variiert die Besetzung der f-Orbitale nach einem elementspezifischen Trend, der mit einer steigenden f-Elektronenlokalisation verknüpft werden kann. Lokalisation und Korrelation der 5f-Elektronen der Actinoide werden von den verwendeten DFT-Funktionalen durch eine überschätze Spinpolarisation imitiert. Die relative Stabilität der untersuchten Strukturtypen zeigt, dass der

UCo-Typ und der NaTl-Typ nur durch eine ausreichende Anzahl bindender f-Elektronen stabilisiert werden. Die Bindungsbeteiligung der f-Elektronen wird durch das PBE-Funktional und noch stärker durch das LDA-Funktional überschätzt, so dass der UCo-Typ und der NaTl-Typ überstabilisiert werden.

Die Berücksichtigung von SOC verbessert sowohl für UCo als auch für UIr die relative Energetik. Aufgrund der physikalischen Motivation und durch die Beibehaltung des *Ab-initio*-Charakters ist die Verwendung von SOC trotz längeren Rechenzeiten zu empfehlen. Beispielrechnungen legen nahe, dass SOC auch ohne Berücksichtigung von Spinpolarisation genügend genaue Vorhersagen der relativen Energetik liefert.

Die DFT+U-Korrektur ist für die Systeme dieser Arbeit nicht zu empfehlen, da eine Verbesserung der relativen Energetik nicht systematisch kontrolliert werden kann. Dazu kommen technische Konvergenzschwierigkeiten und die problematische Wahl der Größe von U für intermetallischen Verbindungen. Kleine Werte von $U \approx 1$ eV in Kombination mit SOC können jedoch eine verbesserte physikalische Beschreibung liefern.

Druckabhängige Rechnungen an PaCo demonstrieren, dass sowohl der UCo-Typ und der NaTl-Typ mögliche Hochdruckmodifikationen binärer Actinoidverbindungen sind, die durch druckinduzierte, steigende Bindungsbeteiligung der 5f-Elektronen stabilisiert werden. PaCo im NaTl-Typ ist ein Halbleiter mit kleiner Bandlücke. Sowohl der UCo-Typ, als auch der NaTl-Typ lassen sich im Rahmen eines verallgemeinerten Zintl-Klemm-Busmann-Konzepts interpretieren.

7 Zum Auftreten des NaTl-Strukturtyps am Beispiel von UCo und UCo_xRh_{1-x}

7.1 Einführung

Der NaTl-Typ ist wie der CsCl-Typ eine binäre Ordnungsvariante der kubisch-innenzentrierten Kugelpackung. Die Gruppe-Untergruppe-Beziehungen beider Strukturtypen sind in Abbildung 7.1 aufgeführt. Die Ausordnung der Atome im CsCl-Typ erfolgt durch Maximierung der heteroatomaren Kontakte. Jedes Atom M ist von acht N-Atomen umgeben. Im Fall des NaTl-Typs ist jedes M-Atom gleichförmig von vier M-Atomen und vier N-Atomen in der ersten Koordinationssphäre umgeben. Jede Atomsorte bildet dabei eine Diamantteilstruktur. Die Ausbildung von vier homoatomaren Kontakten ist für MN-Verbindungen ungewöhnlich, lässt sich jedoch mit dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept verstehen. Der NaTl-Typ ist hierfür ein Lehrbuchbeispiel.[237] Typische Vertreter des NaTl-Typs sind Verbindungen eines Alkalimetalls mit den Metallen der Gruppe 13, deren Metallradienverhältnis nahe eins liegt. Dazu gehören LiAl, LiGa, LiIn, NaIn und NaIn.[235,238] Nach Zintl und Brauer gibt das Alkalimetall ein Elektron an das Metall der Gruppe 13 ab. Dieses bildet mit den insgesamt vier Valenzelektronen ein polyanionisches, sp^3-gebundenes Diamantnetzwerk, in dem die Alkalimetallkationen stabilisierend eingebaut sind.[239] Dieses vereinfachte Bild allein ist nicht haltbar. Dies wird allein durch die Existenz der Verbindungen LiZn und LiCd deutlich, die ebenfalls im NaTl-Typ kristallisieren.[239] Für sie ist ein solches Elektronenzählen nicht schlüssig. Darüber hinaus besitzt

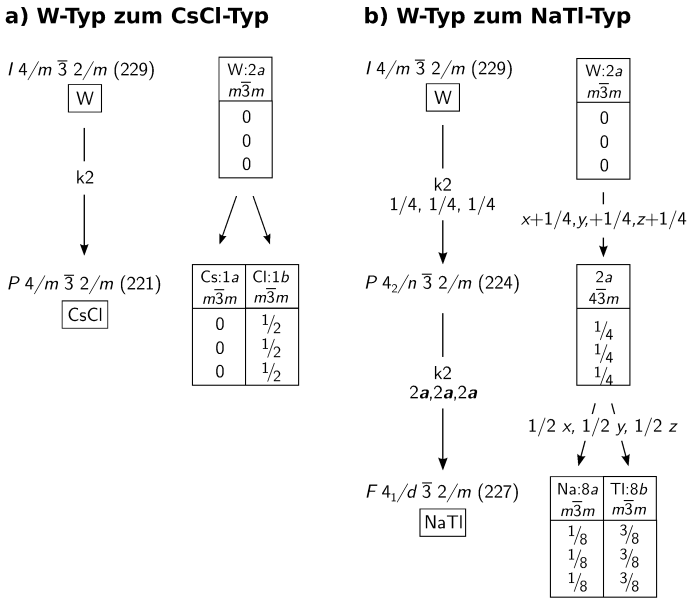


Abbildung 7.1: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen[204] zwischen dem W-Typ und dem **(a)** CsCl-Typ und **(b)** NaTl-Typ.

keine der aufgeführten Verbindungen im NaTl-Strukturtyp halbleitende Eigenschaften, wie von Valenzverbindungen zu erwarten wäre. Sie sind stattdessen metallische Leiter, wenn auch schlechte.[235]

Pearson kritisiert das Zintl-Konzept für den NaTl-Typ mit einer konträren Interpretation der Bindungssituation.[72] Nach Pearson sind Verbindungen, die im NaTl-Typ kristallisieren weder ausgeprägt ionisch, noch kovalent, sondern als Ordnungsvarianten der bcc-Struktur typisch metallische Verbindungen. Nach Pearson kann die Ausordnung im NaTl-Typ gegenüber derjenigen im CsCl-Typ unter zwei Bedingungen bevorzugt sein. Erstens müssen die größeren M-Atome leicht komprimierbar sein und zweitens das Radienverhältnis der Atome nahe bei eins liegen.

Dann erlaubt die Kompression der M-Atome für die Atomanordnung im NaTl-Typ ein geringeres Volumen und damit eine geringere freie Enthalpie als für die Anordnung der Atome im CsCl-Typ. Diese Bedingungen sind für die meisten Verbindungen im NaTl-Typ erfüllt, die Alkalimetalle enthalten. Alkalimetallatome sind mit Kompressionsmodulen zwischen 1 GPa und 11 GPa leicht komprimierbar.[240] Zusätzlich liegen die Radienverhältnisse dieser Verbindungen unter 1.15. Die Verbindung KTl kristallisiert mit einem Radienverhältnis von etwa 1.4 nur unter Druck im NaTl-Typ.[241]

Quantenchemische Untersuchungen von Christensen und Schmidt legen nahe, dass die Bindungseigenschaften der NaTl-Strukturen zwischen diesen zwei extremen Sichtweisen liegen.[235,238] Nach ihnen existieren sp^3-artige kovalente Wechselwirkungen im anionischen Teilgitter, nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Alkalimetallen, schwache ionische und kovalente Wechselwirkungen zwischen den zwei Teilgittern, sowie eine metallische Ladungsverteilung für die Leitungselektronen. Die relative Stärke der kovalenten sp^3-artigen Wechselwirkungen variiert mit der Größe des Anions. In der Reihe von LiB bis LiIn sind sie am stärksten bei der noch unbekannten Verbindung LiB und am schwächsten bei LiIn. LiB wird als Halbleiter vorhergesagt. LiIn besitzt eine metallische Elektronenverteilung.[238] Im Vergleich zum CsCl-Typ wird der NaTl-Typ über Bandstruktureffekte stabilisiert, die die kovalenten Wechselwirkungen und die sp^3-Hybridisierung beinhalten. Der CsCl-Typ besitzt jedoch eine größere Madelung-Energie und daher größere ionische Bindungsbeiträge. Steigender Druck begünstigt den CsCl-Typ gegenüber dem NaTl-Typ durch die steigende Madelung-Energie. Hochdruckexperimente an LiCd und LiIn bestätigen einen solchen Phasenübergang vom NaTl- in den CsCl-Typ.[242]

Die vorausgehenden Untersuchungen lassen eine Klasse von Verbindungen unberücksichtigt, die nach Dwight und Mitarbeitenden ebenfalls im NaTl-Typ kristallisieren.[218] Sie berichten von einer Reihe pseudobinärer Uranverbindungen $UN_xN'_{1-x}$ mit N = Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt in diesem Strukturtyp. Diese Arbeiten wurden von Espeso und Mitarbeitenden durch eine Einkristallstrukturanalyse an $UNi_{0.8}Pt_{0.2}$ bestätigt.[243] Physikalische Untersuchungen charakterisieren $UNi_{0.8}Pt_{0.2}$ als schlechten metallischen Leiter mit einem moderat vergrößerten elektronischen Beitrag zur Wärmekapazität.[244,245] Diese Studien unterstützen die quantenchemischen Befunde der vorliegenden Arbeit. Nach dem vorherigen Kapitel ist der NaTl-Typ eine mögliche Hochdruckmodifikation binärer intermetallischer Verbindungen der frühen Actinoide, wenn eine ausreichend große Anzahl an bindenden 5f-Elektronen zur Verfügung steht. In den erfolgreich synthetisierten pseudobinären Uranverbindungen wird der NaTl-Typ durch chemischen Druck stabilisiert, der durch Substitution unterschiedlich großer Atome N induziert wird.

Es ist fragwürdig, inwieweit die analysierte Bindungssituation der NaTl-Strukturen der Hauptgruppenelemente für die Interpretation der Eigenschaften dieser Actinoidverbindungen anwendbar ist. Zwar konnte im vorherigen Kapitel gezeigt werden, dass PaCo mit 14 Valenzelektronen dem verallgemeinertem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept genügt und halbleitende Eigenschaften aufweist. Doch bleibt zu überprüfen, ob diese Befunde auf kovalente, sp^3-artige Bindungen der Cobaltatome zurückzuführen sind. Dies wird in diesem Kapitel am Beispiel von UCo im NaTl-Typ geschehen.

Zunächst wird jedoch in Abschnitt 7.2 die druckabhängige Phasenstabilität dieser Verbindung mit DFT-Rechnungen untersucht. Es folgt in Abschnitt 7.3 eine Analyse der Elektronenstruktur und Bindung von UCo im NaTl-Typ. Die DFT-Untersuchungen der elektronischen Struktur sagen voraus, dass UCo ein halbmetallischer Ferromagnet ist. In Ab-

schnitt 7.4 wird diese, für eine Verbindung mit einem schweren Element ungewöhnliche Eigenschaft[246,247] im Detail analysiert. Die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen werden im Abschnitt 7.5 mit experimentell bestimmten Daten verglichen und die Güte der Vorhersage abgeschätzt. Als Modellsystem wurde dafür die pseudobinäre Verbindung UCo_xRh_{1-x} gewählt, die die gleiche Valenzelektronenanzahl wie UCo besitzt. Die Ergebnisse zur Phasenstabilität, Elektronenstruktur, Bindung und zur Vorhersage der physikalischen Eigenschaften von UCo im NaTl-Typ sind im Verlauf der Studien dieser Doktorarbeit bereits teilweise veröffentlicht worden.[151] Zur Vollständigkeit werden sie hier übersetzt und überarbeitet aufgeführt. Herauszustellen ist hier eine neue, kritische Analyse der Vorhersage des halbmetallischen Verhaltens von UCo, die sich aus den Erkenntnissen der Doktorarbeit entwickelt hat.

7.2 Phasenstabilität von UCo im NaTl-Typ

Nach den Untersuchungen an PaCo in Kapitel 6.5 ist der NaTl-Typ eine mögliche Hochdruckmodifikation binärer intermetallischer Phasen der frühen Actinoide, die durch druckinduzierte Bindungsbeteiligung der 5f-Elektronen stabilisiert wird. Die dynamische und thermodynamische Phasenstabilität des NaTl-Typs gegenüber angrenzenden Phasen soll im Folgenden am Beispiel des binären U-Co-Phasendiagramms näher untersucht werden.[151]

Abbildung 7.2(a) enthält die Phononendispersion von UCo im NaTl-Typ bei einem Druck von 0 GPa.[151] Sie weist keine imaginären Frequenzen auf und zeigt somit, dass der NaTl-Typ ein lokales Minimum der Energiehyperfläche von UCo darstellt.

Abbildung 7.2(b) bis (d) zeigt Berechnungen der konvexen Hülle des binären U-Co-Phasendiagramms mit dem PBE-, LDA- und LDA+U-Ansatz bei einem Druck von 0 GPa und 20 GPa.[151]

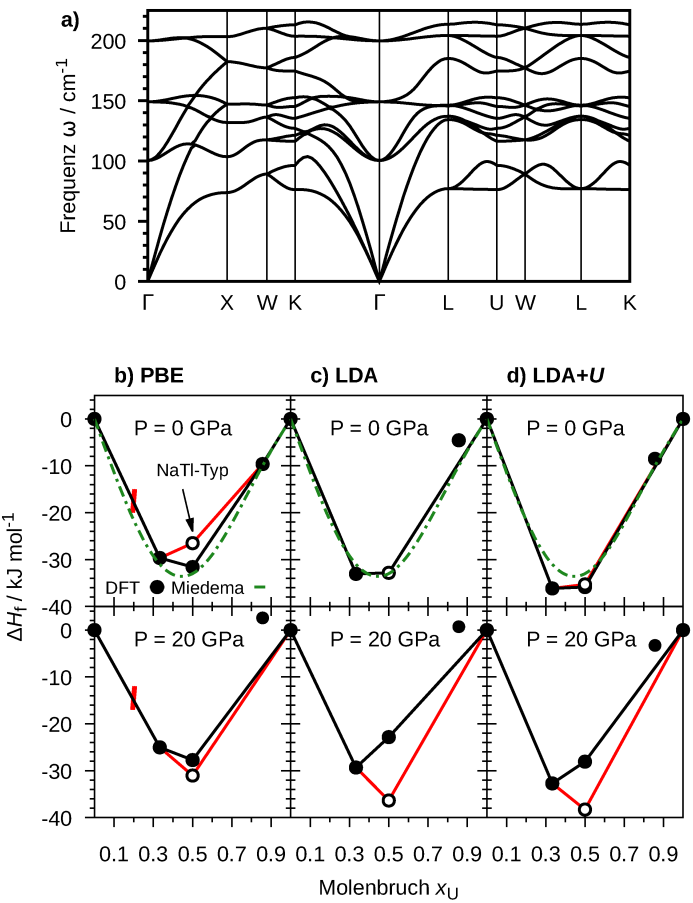


Abbildung 7.2: **(a)** Phononendispersion von UCo im NaTl-Typ bei 0 GPa. **(b)** bis **(d)**: Bildungsenthalpie ΔH pro Atom für UCo und im Phasendiagramm angrenzende Phasen bei $p = 0$ GPa und 20 GPa mit unterschiedlichen Funktionalen. **(a)** PBE, **(b)** LDA und **(c)** LDA+U ($U = 1.5$ eV, $J = 0.5$ eV). Durchgezogene Linien repräsentieren die konvexe Hülle der thermodynamisch stabilen Phasen (schwarz: UCo-Typ, rot: NaTl-Typ, grün-gestichelt: Miedema-Modell). Rechnungen mit Spinpolarisation, SOC und relativistischer PAW-Basis. [Übernommen und überarbeitet mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *31*, 025501. Copyright 2018 IOP Publishing.]

Neben den Elementen wurden UCo_2 ($Fd\overline{3}m$, $cF24$) und U_6Co ($I4/mcm$, $tI28$) als angrenzende Phasen von UCo ($I2_13$, $cI16$) untersucht.[6] SOC-Effekte wurden bei den Rechnungen berücksichtigt. Sie erweisen sich nach Kapitel 5.3.2 als vorteilhaft für die Vorhersage thermochemischer Eigenschaften. Drücke wurden über die Volumenabhängigkeit der Gesamtenergie nach der Zustandsgleichung (*Equation of State*, EOS) von Murnaghan ermittelt. Weitere technische Details sind in Kapitel 3.4.2 zu finden. Eine Zusammenstellung der optimierten Gitterparameter, der berechneten Kompressionsmodule und Bildungsenthalpien findet sich im Anhang, Tabelle A.4.1.

Die Ergebnisse des PBE-Funktionals bei 0 GPa entsprechen dem beobachteten Phasendiagramm am besten.[151] Sie sind in Abbildung 7.2(b) gezeigt. Alle drei berechneten binären Phasen UCo_2, UCo-Typ UCo und U_6Co liegen auf der konvexen Hülle. Sie werden demnach als thermodynamisch stabil vorhergesagt, in Einklang mit den Untersuchungen am Phasendiagramm.[6] Der NaTl-Typ wird etwa $6\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ instabiler als der UCo-Typ berechnet. Es ist bemerkenswert, dass die PBE-Bildungsenthalpien hier nicht mehr als $1\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ von den Werten des semiempirischen Miedema-Modells abweichen, die durch die grün-gestrichelte Linie in Abbildung 7.2(b) dargestellt sind. Nach den LDA- und LDA+U-Rechnungen in Abbildung 7.2(c) und (d) wird U_6Co thermodynamisch instabil gegenüber einer Zersetzung in UCo im UCo-Typ und α-U vorhergesagt. Die LDA+U-Rechnung reduziert den Fehler der LDA-Rechnung dabei leicht. In beiden Fällen besitzt UCo im NaTl- und UCo-Typ nahezu denselben Wert für ΔH_f. Die LDA+U-Näherung sagt für UCo_2 und UCo im UCo-Typ stärker exotherme Bildungsenthalpien voraus als das PBE-Funktional. Für UCo_2 ist ΔH_f nun etwa um $6\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ größer. Die Rechnungen bei einem Druck von 20 GPa liefern für die drei Funktionale qualitativ ähnliche Ergebnisse. In allen drei Fällen wird die Verbindung U_6Co bei diesem Druck thermodynamisch instabil. Der NaTl-Typ ist nun

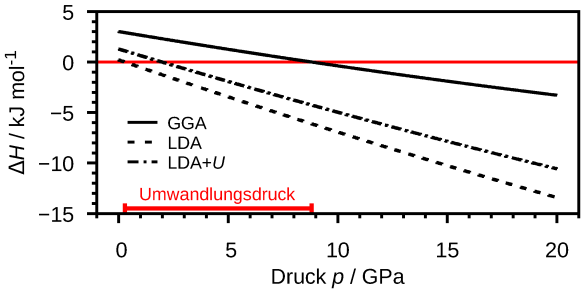


Abbildung 7.3: Druckabhängigkeit der Umwandlungsenthalpie ΔH pro Atom von UCo im UCo-Typ in den NaTl-Typ berechnet mit verschiedenen Funktionalen. LDA+U-Rechnungen mit $U = 1.5\,\mathrm{eV}$, $J = 0.5\,\mathrm{eV}$. Druck aus Murnaghan-EOS. Rechnungen mit Spinpolarisation, SOC und relativistischer PAW-Basis. [Übernommen und überarbeitet mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *31*, 025501. Copyright 2018 IOP Publishing.]

stabiler als der UCo-Typ und auch thermodynamisch stabil gegenüber einer Zersetzung in die angrenzenden Phasen. Die Größe des berechneten Enthalpieunterschieds zwischen dem UCo-Typ und dem NaTl-Typ variiert jedoch zwischen den Funktionalen. Er ist beim PBE-Funktional mit etwa $5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ am geringsten, gefolgt von der LDA+U-Näherung mit $10\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$und am größten bei den LDA-Rechnungen mit $14\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Dieses Verhalten deckt sich mit den Untersuchungen aus Kapitel 6.4.4. Demnach wird die Stabilisierung des NaTl-Typs durch f-Elektronen vom LDA-Funktional noch stärker als vom PBE-Funktional überschätzt. Aus denselben Gründen wird der Umwandlungsdruck von UCo- in den NaTl-Typ durch das LDA-Funktional mit etwa 0.1 GPa deutlich geringer als durch das PBE-Funktional mit etwa 9 GPa vorhergesagt. Dies ist in Abbildung 7.3 gezeigt.[151] Die LDA+U-Ergebnisse liegen zwischen diesen beiden Extremen wie nach den Voruntersuchungen aus Kapitel 5.3.1 zu erwarten ist. Nach den vorgestellten Ergebnissen ist UCo im NaTl-Typ somit nicht nur ein lokales Minimum, sondern auch unter Hochdruck thermodynamisch stabil.

7.3 Elektronenstruktur und Bindungsanalyse

Allgemeine Trends der Elektronenstruktur des NaTl-Typs werden anhand der MCo-Verbindungen der leichten Actinoide M = Th, Pa, U, Np und Pu diskutiert. Ihre spinpolarisierte Zustandsdichten aus den skalarrelativistischen PBE-Rechnungen des vorherigen Kapitels werden in Abbildung 7.4 miteinander verglichen. Die DOS strukturiert sich bei allen Verbindungen grob in zwei Teile: ein Valenzband mit überwiegend Co 3d-Charakter und ein Leitungsband mit überwiegend M 5f-Charakter. Das Valenzband lässt sich zusätzlich in zwei Bereiche einteilen. Ein Subband mit verschwindend geringer Co 3d-Zustandsdichte ist durch eine Pseudobandlücke von Co 3d-Band abgetrennt. Dieses Subband wird hauptsächlich aus bindenden Co sp-Orbitalen und M spd-Orbitalen gebildet. Für ThCo in Abbildung 7.4(a) liegt es zwischen -3.5 eV und -2.5 eV, für alle übrigen Verbindungen zwischen -5 eV und -3.5 eV. Die Einteilung in ein Valenz- und Leitungsband ist nur für den Halbleiter PaCo strikt möglich. Diese Bezeichnungen sollen jedoch auch in der Diskussion der übrigen Verbindungen verwendet werden.

Die Verbindung ThCo, Abbildung 7.4(a), ist metallisch und weist keine magnetische Ordnung auf. Das Fermi-Niveau liegt nahe an einem Maximum der Co 3d-pDOS. Mit 13 Valenzelektronen ist das Valenzband noch nicht vollständig gefüllt. Dies ist der Grund dafür, dass es im Vergleich zu den Valenzbändern der anderen Verbindungen verschoben ist.

Die Verbindung PaCo, Abbildung 7.4(b), ist mit 14 VE der einzige Halbleiter in dieser Reihe an Verbindungen mit einer Bandlücke von etwa 0.25 eV. Die Elektronenverteilung im Valenzband lässt sich vereinfacht zu $\mathrm{d}^{10}\mathrm{spd}^2\mathrm{f}^2$ angeben, wie schon in Kapitel 6.4.3 diskutiert wurde.

Bei UCo in Abbildung 7.4(c) und mit 15 Valenzelektronen wird das Leitungsband mit einem Elektron besetzt. Durch die hohe Zustandsdichte an E_F ist das Stoner-Kriterium erfüllt und UCo wird ferroma-

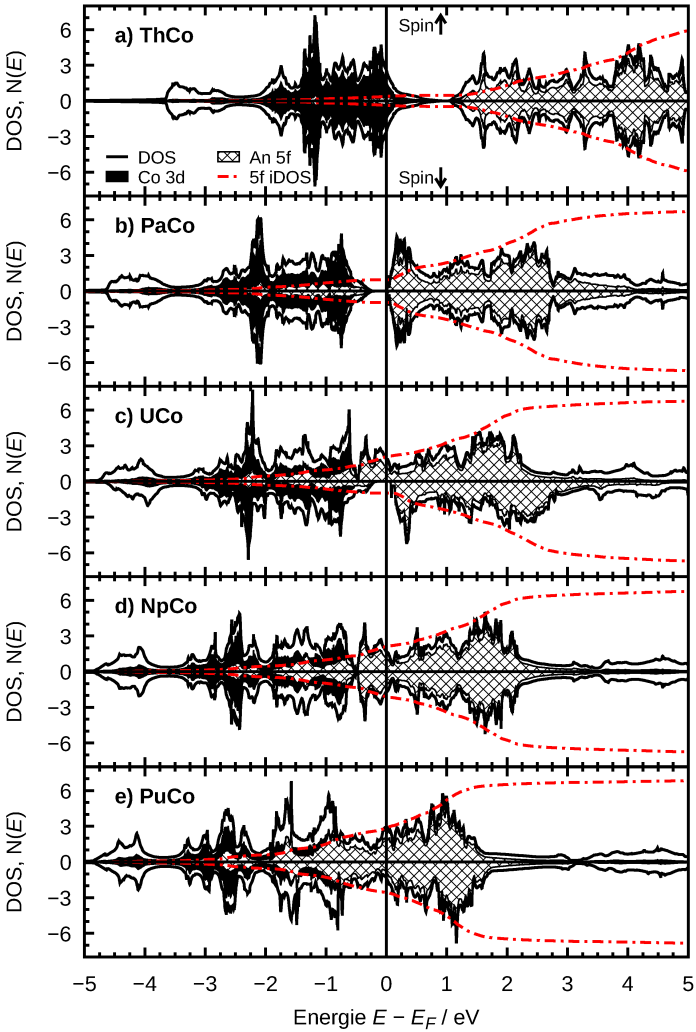


Abbildung 7.4: Elektronische DOS von MCo-Verbindungen im NaTl-Typ. **(a)** ThCo, **(b)** PaCo, **(c)** UCo, **(d)** NpCo, **(e)** PuCo. DOS (schwarze Linie), Co 3d-pDOS (schwarz), M 5f-pDOS /schraffiert, 5f-iDOS (rot, gestrichelt). PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis.

gnetisch. Die Aufspaltung des 5f-Bandes durch die Austauschwechselwirkung führt dazu, dass das $5f^{\uparrow}$-Leitungsband nun mit dem Valenzband überlagert und metallisch wird. Nur das $5f^{\downarrow}$-Leitungsband besitzt noch eine Bandlücke von etwa 0.3 eV. UCo wird also als ein halbmetallischer Ferromagnet[246,248] vorhergesagt, der eine Zustandsdichte an E_{F} mit einer Spinpolarisation[i] $P(E_{\mathrm{F}})$ von 100 % besitzt.[151] Eine detaillierte Analyse dieser physikalischer Eigenschaften erfolgt im nächsten Abschnitt.

Bei NpCo, Abbildung 7.4(d) mit 16 Valenzelektronen liegt das Fermi-Niveau in einem lokalen Minimum der DOS. Die Verbindung besitzt deshalb keine magnetische Ordnung. Die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband ist für NpCo nahezu geschlossen.

Im Fall von PuCo, Abbildung 7.4(e), mit 17 Valenzelektronen überlagern sich Valenz- und Leitungsband. Inwieweit jedoch eine Bandbeschreibung der 5f-Elektronen durch die DFT von PuCo noch gerechtfertigt ist, bleibt zu überprüfen.

Nach der Diskussion der Elektronenstruktur soll zur Bindungsanalyse als erster Schritt das Konzept des Nachbardiagramms von Pearson angewandt werden. Hintergründe zu dieser Methode sind in Kapitel 2.1.5 aufgeführt. Ein Nachbardiagramm liefert eine visuelle Übersicht über die bekannten strukturellen Daten und ermöglicht darüber hinaus auch einen Vergleich mit den quantenchemischen Rechnungen dieser Arbeit. In Abbildung 7.5 ist das Nachbardiagramm des NaTl-Strukturtyps aufgeführt. Messdaten sind durch schwarze Punkte gekennzeichnet. Sie stammen größtenteils aus der Pearson-Datenbank.[192] Daten der pseudobinären Uranverbindungen stammen aus der Arbeit von Dwight, welche nicht vollständig in der Pearson-Datenbank aufgeführt sind.[218] Als Atomradien wurden die Metallatomradien von Teatum, Gschneidner und Waber verwendet[73] und nach Pearson auf die KZ 8 angepasst.[72] Die quan-

[i] Die Spinpolarisation ist als $P(E_{\mathrm{F}}) = \dfrac{N^{\uparrow}(E_{\mathrm{F}}) - N^{\downarrow}(E_{\mathrm{F}})}{N^{\uparrow}(E_{\mathrm{F}}) + N^{\downarrow}(E_{\mathrm{F}})}$ definiert.

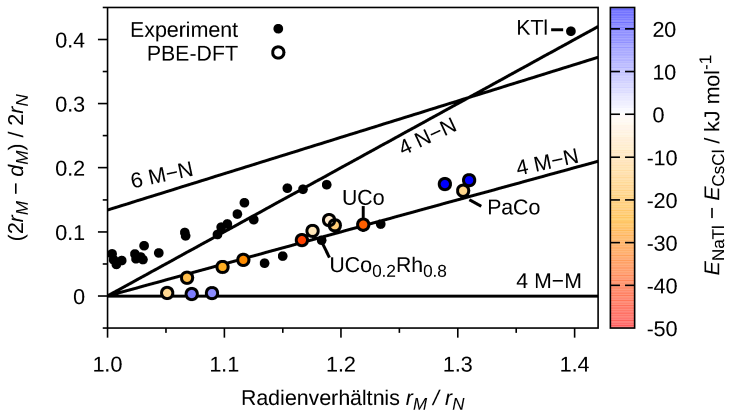


Abbildung 7.5: Das Nachbardiagramm des NaTl-Strukturtyps. Empirischen Daten (schwarz) aus der Pearson-Datenbank. DFT-Ergebnisse (farbig) aus Strukturoptimierungen mit PBE-Funktional, Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis. Die Farbskalierung (rot: exotherm, blau: endotherm) entspricht dem Energieunterschied pro Atom der optimierten Struktur im NaTl-Typ im Vergleich zum CsCl-Typ. Im Text erwähnte Verbindungen sind hervorgehoben.

tenchemischen Daten stammen aus den Strukturoptimierungen des vorherigen Kapitels. Metallatomradien wurden hierfür aus Strukturoptimierungen der Elemente in der bcc-Struktur gewonnen. Daten hierzu sind in Tabelle A.4.2 im Anhang aufgeführt. Die Farbskalierung der Datenpunkte entspricht dem Energieunterschied pro Atom der Struktur im NaTl-Typ im Vergleich zum CsCl-Typ.

Die Verbindungen in Abbildung 7.5 spalten in zwei Gruppen auf.[151] Die Verbindungen der ersten Gruppe liegen um die Kontaktlinie der vier N–N-Kontakte der kleineren N-Atome. Diese Verbindungen gehören ausnahmslos zu den „klassischen“ NaTl-Verbindungen der Alkalimetalle mit den Metallen der Gruppe 12 und 13. Der Großteil dieser Verbindungen besitzt ein Radienverhältnis unter 1.15. Nur KTl, welches nur

unter Hochdruck im NaTl-Typ kristallisiert besitzt ein Verhältnis von 1.4.[241] Das Nachbardiagramm für diese Gruppe an Verbindungen lässt sich so interpretieren, dass die größeren M-Atome bis zu dem Punkt komprimiert werden, dass sich N–N-Kontakte ausbilden können. Dies unterstreicht die Relevanz der kovalenten Bindungswechselwirkungen der N-Atome für diese Verbindungen.[235,238] Durch das geringe Kompressionsmodul der Alkalimetallatome ist die Kompression dieser Atome mit wenig Energieaufwand verbunden, der vermutlich durch die Bildung der des kovalenten Netzwerkes der N-Atome überkompensiert wird.

Die pseudobinären Uranverbindungen $UN_xN'_{1-x}$ mit N = Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt und die berechneten NaTl-Strukturen der leichten Actinoide bilden die zweite Gruppe.[151] Sie folgen der Kontaktlinie der vier M–N-Kontakte. Im Gegensatz zu der ersten Gruppe spielen für die NaTl-Verbindungen der leichten Actinoide kovalente Wechselwirkungen zwischen den N-Atomen scheinbar keine Rolle. Denn nach dem Nachbardiagramm werden die M-Atome nicht genügend komprimiert, um diese Kontakte auszubilden. Die Kompression erfolgt nur bis zur Ausbildung der vier M–N-Kontakte. Das Ausmaß der Kompression verdeutlicht ein Vergleich der Atomabstände mit denen der Elemente. So ist beispielsweise der U–U-Abstand in UCo_xRh_{1-x} mit etwa 2.79 Å[218] um knapp 0.3 Å kleiner als in α-U.[175]

Die Kompression der M–M-Kontakte ist bei den frühen Actinoiden mit einem größeren Energieaufwand verbunden als bei den Alkalimetallen. Denn die Kompressionsmodule der leichten Actinoide sind um etwa den Faktor zehn größer als die der Alkalimetalle. Sie liegen zwischen 50 GPa und 120 GPa. Scheinbar wird hier der Energieaufwand der Kompression nicht vollständig kompensiert. Zwar kann eine zunehmende Beteiligung attraktiver Wechselwirkungen der 5f-Orbitale den Energieaufwand minimieren. Dies wurde in Kapitel 6.5 demonstriert. Jedoch reicht dies nicht aus, um die NaTl-Verbindungen der leichten Actino-

ide bei Normalbedingungen zu stabilisieren. Es ist stattdessen zusätzlich physikalischer oder chemischer Druck notwendig. Die durchgeführten druckabhängigen Rechnungen an PaCo und UCo zeigen, dass der zur Stabilisierung notwendige Druck mit steigendem Radienverhältnis der Konstituenten zunimmt. Bei UCo mit einem Radienverhältnis von 1.2 wird der Umwandlungsdruck vom UCo-Typ in den NaTl-Typ zu etwa 9 GPa berechnet. Für PaCo mit einem Radienverhältnis von etwa 1.4 wird ein Umwandlungsdruck von 57 GPa vorhergesagt.

Die relative Stabilität des NaTl-Typs gegenüber dem CsCl-Typ ist nach Abbildung 7.5 nicht mit dem Radienverhältnis korreliert. Sowohl Pu-Verbindungen bei einem Radienverhältnis von etwa 1.1, als auch Th-Verbindungen bei etwa 1.3 sind im CsCl-Typ deutlich stabiler. Nach der Diskussion aus dem vorherigen Kapitel besitzen die Actinoidatome in diesen Verbindungen nicht genügend bindende f-Elektronen zur Stabilisierung des NaTl-Typs.

Die M–N-Kontaktlinie ist die sog. Leitlinie des NaTl-Typs.[151] Nach Simon ist es möglich für das Nachbardiagramm jedes Strukturtyps eine solche Leitlinie zu definieren.[249] Verbindungen auf dieser Leitlinie folgen der Vegard'schen Regel insofern, dass ihre kürzesten Atomabstände d_0 der gewichteten Summe ihrer Atomradien entsprechen. Für eine Verbindung der Zusammensetzung MN_n mit den Atomradien r_M und r_N sollte demnach folgender Zusammenhang gelten:

$$d_0 = \frac{2}{n+1}(r_M + n \cdot r_N) \tag{7.1}$$

Im Nachbardiagramm des NaTl-Strukturtyps können Verbindungen auf dieser Leitlinie als Ordnungsvarianten einer festen Lösung der bcc-Struktur angesehen werden, die der Vegard'schen Regel folgen.[151] Somit entspricht die Bindungssituation der NaTl-Verbindungen der leichten Actinoide mehr der Hypothese von Pearson[72] als der von Zintl und Brauer.

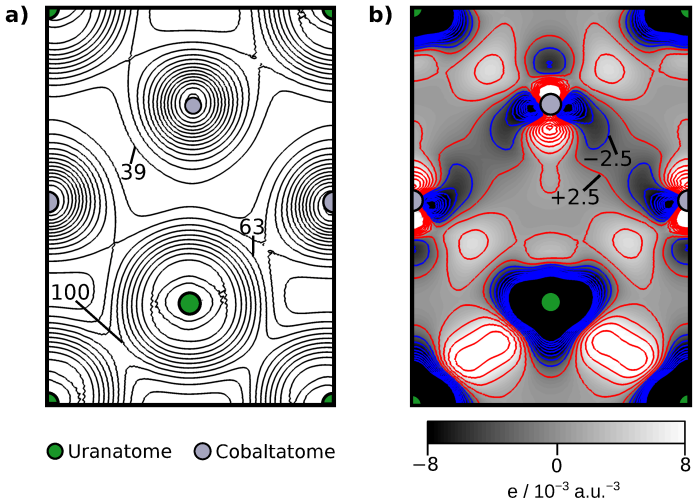


Abbildung 7.6: Elektronendichte von UCo im NaTl-Typ in der $(10\overline{1})$-Ebene. **(a)** Konturlinien der Ladungsdichte der Valenzelektronen in logarithmischer Auftragung. **(b)** Differenzelektronendichte $\rho_{\mathrm{SCF}} - \rho_{\mathrm{Atom}}$. Dichtezunahme (weiß und rote Linien), Dichteabnahme (schwarz, blaue Linien). Die Konturlinienwerte sind angegeben als 10^{-3} a.u.$^{-3}$. Die Atompositionen sind hervorgehoben. PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis.

Die Analyse des Nachbardiagramms des NaTl-Typs zeigt, dass in den actinoidhaltigen Verbindungen die M-Atome nur soweit komprimiert werden, dass sich M–N-Kontakte ausbilden.[151] Nicht zustande kommen N–N-Kontakte. Diese Beobachtung findet sich auch in Elektronendichtekarten aus PBE-Rechnungen wieder. Für UCo im NaTl-Typ ist ein Konturliniendiagramm der Ladungsdichte der $(10\overline{1})$-Ebene in logarithmischer Auftragung in Abbildung 7.6(a) gezeigt. Die sphärischen Ladungsdichten der Uranatome zeigen einen deutlichen Überlapp untereinander mit einer Ladungsdichte von etwa 0.1 a.u.$^{-3}$ auf dem Mittelpunkt der Bindungsachse. Dies entspricht dem Bild der komprimierten M–

M-Kontakte nach dem Nachbardiagramm. Die Ladungsdichte zwischen Uran- und Cobaltatomen ist in Richtung ihrer Kontaktlinie polarisiert im Einklang mit der Ausbildung von M–N-Kontakten im Nachbardiagramm. Die Ladungsdichte zwischen den Cobaltatomen fällt rapide ab. Zusätzlich wird sie eiförmig in Richtung der Uranatome in der zweiten Koordinationssphäre polarisiert. Dies folgt der Aussage nach dem Nachbardiagramm, dass N–N-Kontakte nicht gebildet werden. Eine weitere Analyse der Ladungsverteilung erlaubt die Auftragung der Differenzelektronendichte $\rho_{\mathrm{SCF}} - \rho_{\mathrm{Atom}}$ in Abbildung 7.6(b). Diese Art von Karte zeigt, an welcher Stelle die Elektronendichte der Verbindung ρ_{SCF} im Vergleich zur Überlagerung der Dichte freier Atome ρ_{Atom} vergrößert (rote Konturlinien), bzw. verringert ist (blaue Konturlinien). Die Ladungsdichte um die Uranatome wird vor allem auf den U–U-Bindungsachsen erhöht. Dies spricht für ein gewisses Ausmaß an kovalenten Bindungswechselwirkungen im Diamantteilgitter der Uranatome. Im geringerem Ausmaß gilt dies auch für die U–Co-Bindungen. Die Ladungsdichte entlang der Co–Co-Bindungsachsen wird reduziert, ein Anzeichen für nichtbindende Wechselwirkungen zwischen diesen Atomen.

Die kovalenten Bindungswechselwirkungen wurden am Beispiel von UCo im NaTl-Typ mit einer COHP-Analyse näher untersucht. Die Rechnungen wurden mit dem PBE-Funktional durchgeführt. Details sind in Kapitel 3.3.1 zu finden. Die COHP-Daten sind als −COHP in Abbildung 7.7 aufgetragen. Bindende Wechselwirkungen haben positive, antibindende Wechselwirkungen haben negative Funktionswerte. Zur vereinfachten Analyse ist die spinpolarisierte Zustandsdichte von UCo im NaTl-Typ erneut in Abbildung 7.7(a) angegeben.

Die Ergebnisse der COHP-Analyse decken sich mit den grundlegenden Charakteristika für Multiband-Metalle, die im Kapitel 2.2.4 diskutiert wurden. Abbildung 7.7(b) zeigt zwei Bereiche bindender U–U-Wechselwirkungen. Ein Bereich liegt zwischen −5 eV und −3.5 eV und resultiert aus bindenden Wechselwirkungen aus den spd-Bändern der U-Atome.

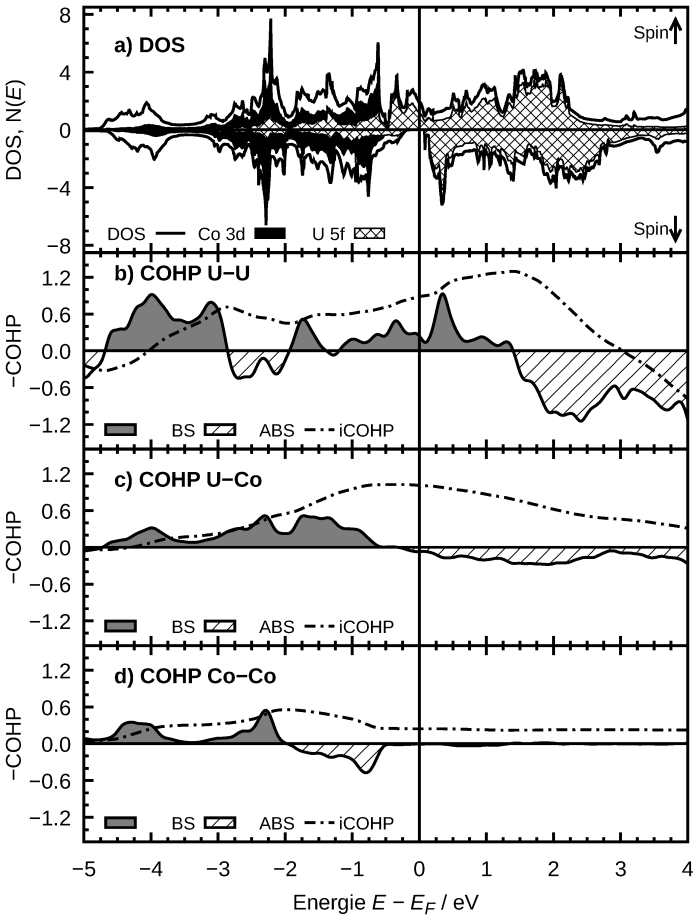


Abbildung 7.7: COHP-Analyse von UCo im NaTl-Typ. **(a)** DOS (schwarze Linie), Co 3d-pDOS (schwarz) und U 5f-pDOS (schraffiert). **(b)** bis **(d)** −COHP-Kurven der vier kürzesten U–U, U–Co und Co–Co-Abstände. Bindende Zustände (grau), antibindende Zustände (schraffiert), iCOHP (gestichelt, punktiert). PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis.

Ein zweiter bindender Bereich liegt ±1 eV um das Fermi-Niveau. Diese Wechselwirkungen resultieren aus den weniger als halb-gefüllten und somit bindenden f-Band. Die f-Zustände werden bei etwa 1.5 eV antibindend. Bindende U–Co-Wechselwirkungen in Abbildung 7.7(c) erstrecken sich nahezu im gesamten Bereich der besetzten Bänder bis etwa −0.5 eV. Sie resultieren primär aus dem attraktiven Überlapp der sp-Orbitale der Co-Atome mit den spd-Orbitalen der U-Atome. Oberhalb des Fermi-Niveaus sind diese Wechselwirkungen antibindend. Zwischen den Co-Atomen sind bindende Wechselwirkungen deutlich geringer ausgeprägt wie in Abbildung 7.7(d) gezeigt. Ein bindender Bereich resultierend aus dem sp-Bändern der Co-Atome befindet sich zwischen −5 eV und −3.5 eV. Die vollbesetzten d-Orbitale führen zu einem Satz bindender und antibindender Beiträge zwischen −3.5 eV und −0.5 eV. Die Beiträge heben sich gegenseitig auf, so dass die d-Orbitale zusammengenommen nichtbindend sind. Die Summe der bindenden Beiträge der Co–Co-Wechselwirkungen sind mit einem iCOHP-Wert von etwa −0.2 an E_F deutlich kleiner als die der U–Co-Wechselwirkungen und U–U-Wechselwirkungen. Diese beiden Bindungen haben iCOHP-Werte von etwa −1 am Fermi-Niveau. Dies ist im Einklang mit den vorherigen Analysen des Nachbardiagramms und der Ladungsdichte, wonach Co–Co-Kontakte nicht ausgebildet werden. Dies wird auch deutlich an der absoluten Größe des COHP-Wertes der Co–Co-Wechselwirkungen. Sie liegen bei maximal 0.6 entsprechend eines geringen Überlapps der Orbitale der Co-Atome. Im Gegensatz dazu erreicht die COHP-Kurve der U–U-Wechselwirkungen Werte von bis zu 1.2. Dies folgt der Analyse des Nachbardiagramms, wonach die U-Atome komprimiert werden und dadurch ihr Orbitalüberlapp zunimmt.

Die Bindungsanalyse ergibt einen wichtigen Unterschied in den Bindungswechselwirkungen der NaTl-Verbindungen der leichten Actinoide im Vergleich zu denen der Hauptgruppenelemente. Kovalente N–N-Bin-

dungen innerhalb der anionischen Teilstruktur spielen bei den Actinoidverbindungen eine untergeordnete Rolle. Wenn, dann treten kovalente Wechselwirkungen primär zwischen den kationischen M–M-Kontakten auf. Die Actionidverbindungen im NaTl-Typ bilden also gewissermaßen einen Antitypen zu den NaTl-Verbindungen der Hauptgruppenelemente. Die Stärke der kovalenten Wechselwirkungen wurde nicht weiter quantifiziert. Da sich die NaTl-Verbindungen der frühen Actinoide wie metallische, geordnete feste Lösungen verhalten, sind dominante ungerichtete Bindungen wahrscheinlich.

7.4 Vorhersage von halbmetallischen Ferromagnetismus

Nach der Übersicht in Abbildung 2.8 ist UCo im NaTl-Typ ein halbmetallischer Ferromagnet. Dies soll hier im Detail untersucht werden.[151] Die magnetischen Eigenschaften von UCo im NaTl-Typ lassen sich durch einen Bandmagnetismus der 5f-Elektronen nach dem Stoner-Modell verstehen Dies wird im Folgenden anhand von PBE-Rechnungen illustriert. Für das Vorliegen von einem bandartigen Magnetismus spricht der kurze U–U-Abstand und die im Vergleich zum effektiven Moment geringe Gesamtmagnetisierung. Mit etwa 2.7 Å liegt der kürzeste U–U-Abstand deutlich unter dem Hill-Limit von 3.4 Å für das Auftreten eines lokalisierten Magnetismus.[44,52] Die Gesamtmagnetisierung pro Formeleinheit ist mit $\mu_{\mathrm{tot}} = 0.5\,\mu_{\mathrm{B}}$ deutlich kleiner als das für ein f^3-System nach der LS-Kopplung erwartete effektive Moment von $\mu_{\mathrm{eff}} = 3.62\,\mu_{\mathrm{B}}$. Der Wert von μ_{tot} berechnet sich aus dem Spinmoment $\mu_{\mathrm{Spin}} = 0.9\,\mu_{\mathrm{B}}$ und dem Orbitalmoment $\mu_{\mathrm{L}} = -0.4\,\mu_{\mathrm{B}}$. Das kleine magnetische Moment resultiert daraus, dass von den etwa drei f-Elektronen zwei zur Bindung im Valenzband beitragen und nur ein Elektron im Leitungsband für das magnetische Moment verantwortlich ist. Es resultiert daher eine reduzierte Spindichte von $\zeta_{5\mathrm{f}} = 0.26$. Für drei lokalisierte Elektronen würde eine Orbitalbesetzung nach Hund zu $\zeta_{5\mathrm{f}} = 1$ führen.

Die Besetzung des Leitungsbandes mit einem f-Elektron führt dazu, dass sich das Fermi-Niveau des magnetisch unpolarisierten Systems bei einer hohen Zustandsdichte $N^{\circ}_{5\mathrm{f}}(E_{\mathrm{F}}) = 4.6\ \mathrm{eV}^{-1}$ befindet, wie in Abbildung 7.8(a) gezeigt. Mit einem Stoner-Austauschintegral der 5f-Elektronen $I_{5\mathrm{f}} = 0.52\,\mathrm{eV}$ wird das Stoner-Kriterium $I_{5\mathrm{f}} \cdot N^{\circ}_{5\mathrm{f}}(E_{\mathrm{F}}) = 2.39$ für das U 5f-Band erfüllt.[83] Die $5\mathrm{f}^{\uparrow}$- und $5\mathrm{f}^{\downarrow}$-Zustände werden durch die Austauschwechselwirkung um $\Delta E = I_{5\mathrm{f}} M_{5\mathrm{f}}$ aufgespalten, wobei $M_{5\mathrm{f}}$ die Spinpolarisation des 5f-Bandes ist. Diese Aufspaltung ist in Abbildung 7.8(b) gezeigt. Der Bandmagnetismus führt zu einer ferromagnetischen Ausordnung der Spinmomente der Uranatome. Antiferromagnetische Spinanordnungen nach einem Heisenberg-Modell sind in diesem Fall nicht zu erwarten.[83] Dies zeigen auch DFT-Testrechnungen. Antiferromagnetische Anordnungen sind nicht stabil und konvergieren in einen unpolarisierten Grundzustand. Die Spinpolarisation des 5f-Bandes führt dazu, dass Teile der U $5\mathrm{f}^{\uparrow}$-Zustände nun mit den Co $3\mathrm{d}^{\uparrow}$-Zuständen überlagern und mischen. Hierdurch wird ein Teil der Co $3\mathrm{d}^{\uparrow}$-Zustände oberhalb von E_{F} verlagert. Diese Mischung findet für die Spin$^{\downarrow}$-Zustände aufgrund der Bandlücke nicht statt, so dass in Summe die Co-Atome zu einem geringen Anteil von $\mu_{\mathrm{Spin}}(\mathrm{Co}) = -0.2\,\mu_{\mathrm{B}}$ magnetisch polarisiert werden und ihre Momente antiparallel zu denen der U-Atome ausgerichtet sind. Die durch Bandmischung induzierte magnetische Polarisation ist ein bekannter Effekt bei ferromagnetischen Verbindungen und wird unter dem Ausdruck des kovalenten Magnetismus diskutiert.[83]

Voraussetzung für das Auftreten des halbmetallischen Verhaltens in UCo ist die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband, die in Abbildung 7.8(a) als $\Delta_{3\mathrm{d},5\mathrm{f}}$ gekennzeichnet ist. Die Spinpolarisation des 5f-Bandes führt dazu, dass für die $5\mathrm{f}^{\uparrow}$-Zustände die Bandlücke geschlossen wird und diese Spinkomponente metallisch wird. Die Destabilisierung der $5\mathrm{f}^{\downarrow}$-Zustände vergrößert die Bandlücke für die Minoritätskomponente der Spins von etwa 0.12 eV auf 0.3 eV. Es resultiert eine Spinpolarisation

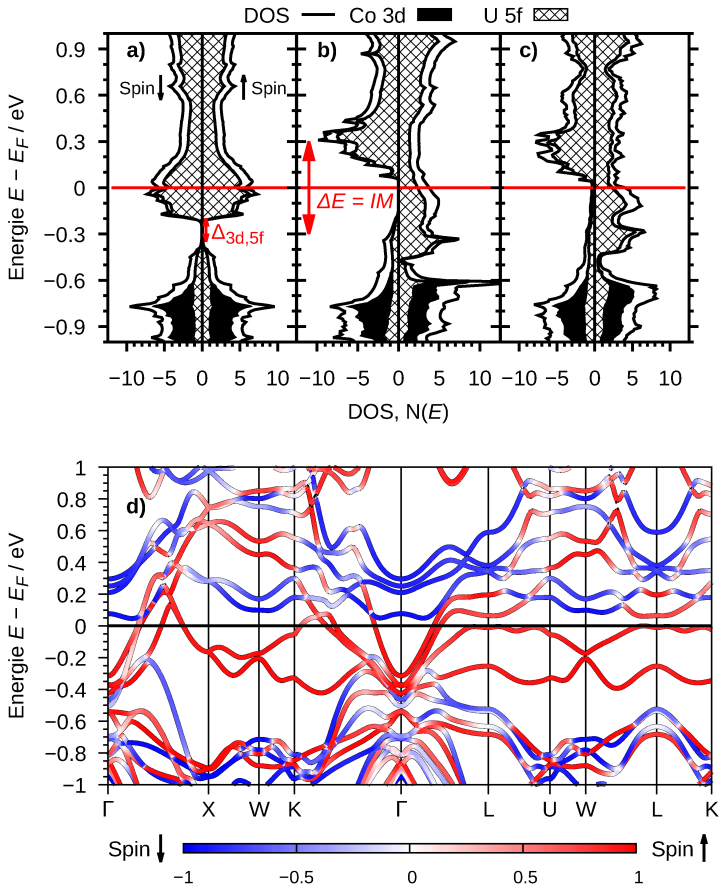


Abbildung 7.8: Elektronische Struktur von UCo im NaTl-Typ an E_{F}. **(a)** Nicht-magnetische DOS mit Bandlücke $\Delta_{3\mathrm{d},5\mathrm{f}}$. **(b)**Spinpolarisierte DOS mit Aufspaltung des 5f-Bandes $\Delta E = I_{5\mathrm{f}} M_{5\mathrm{f}}$ nach Stoner-Modell. **(c)** Spinpolarisierte DOS mit SOC, Spinquantifizierung entlang [001]. **(d)** Spinpolarisierte Bandstruktur mit SOC. Spinpolarisation der Bänder in Farbe: ↓ (blau), ↑ (rot). PBE-Rechnungen mit PAW-Basis.

$P(E_\mathrm{F})$ von 100 % an E_F, die UCo als halbmetallischen Ferromagneten charakterisiert. Ein Wert von $P(E_\mathrm{F}) = 100\,\%$ lässt sich allgemein nur bei einer Temperatur von 0 K und der Vernachlässigung von SOC-Effekten realisieren.[246] Beide Effekte führen zu einer Mischung der Spinzustände an E_F. Es ist daher eine weitverbreitete Annahme, dass die ausgeprägten SOC-Effekte von schweren Elementen das Auftreten von halbmetallischen Ferromagnetismus verhindern.[247] Der Effekt von SOC auf die DOS von UCo ist in Abbildung 7.8(c) gezeigt. Die Form der DOS bleibt zum größten Teil erhalten. Die Spinmischung zerstört jedoch die Bandlücke der Minoritätsspinkomponente. Die Spinpolarisation an E_F wird dabei nicht vollständig aufgehoben, sondern auf $P(E_\mathrm{F}) = 82\,\%$ reduziert. Eine detaillierte Analyse der Spinmischung erfolgt anhand eines Ausschnittes der Bandstruktur um das Fermi-Niveau, der in Abbildung 7.8(d) gezeigt ist. Die Spinpolarisation der Bänder ist dabei farbig hervorgehoben. Trotz der Berücksichtigung von SOC sind zwei Bänder zwischen -0.2 eV und E_F nahezu vollständig spinpolarisiert (rot). Eine Mischung der Spinzustände erfolgt fast ausschließlich um den Γ-Punkt, da hier SOC-Effekte am größten sind. Somit ist UCo im NaTl-Typ ein Beispiel für die Überlegungen von Picket und Eschrig, dass unter bestimmten Symmetrievoraussetzungen, die Spinpolarisation ausgewählter Bänder trotz SOC erhalten bleibt.[247]

Aus den vorausgegangenen Überlegungen lassen sich drei kritische Parameter für das Auftreten von halbmetallischem Ferromagnetismus bei UCo herausstellen: das Stoner-Austauschintegral I_5f, die Bandlücke $\Delta_\mathrm{3d,5f}$ und die Größe der SOC-Wechselwirkungen. Ideal wären ein großer Wert von I_5f, um die $5\mathrm{f}^\downarrow$- und $5\mathrm{f}^\uparrow$-Zustände genügend aufzuspalten, sowie ein großer Wert von $\Delta_\mathrm{3d,5f}$, um die Mischung der Spinzustände des $5\mathrm{f}^\uparrow$-Bandes mit dem Valenzband durch die SOC-Wechselwirkungen zu reduzieren. Die Abschätzung der Güte der Vorhersagekraft der DFT-Rechnungen gestaltet sich als schwierig, da sich ihre Fehler gegenläufig auf

Tabelle 7.1: Kritische Parameter zum Auftreten von halbmetallischen Ferromagnetismus in UCo im NaTl-Typ: Nicht-magnetische U 5f-pDOS $N^{\circ}_{5f}(E_F)$, Stoner-Austauschintegral I_{5f}, Bandlücke $\Delta_{3d,5f}$ und Spinpolarisation $P(E_F)$. Rechnungen bei einem Gitterparameter von $a = 6.224$ Å mit PBE-, LDA- und LDA+U-Methode ($U = 1.5$ eV, $J = 0.5$ eV) und PAW-Basis. SOC-Rechnungen mit Spinquantisierung entlang [001].

	PBE	LDA	LDA+U
$N^{\circ}_{5f}(E_F)$ / eV^{-1}	4.6	5.0	5.7
I_{5f} / eV	0.52	0.46	0.63
$\Delta_{3d,5f}$ / eV	0.12	0.12	0.10
$P(E_F)$	1.0	1.0	1.0
$P(E_F)$ mit SOC	0.82	0.07	0.74

die gewählten Parameter auswirken. Magnetismus und Austauschwechselwirkungen werden generell durch die DFT über-, Bandlücken generell unterschätzt (siehe dazu Kapitel 2.4.2). Dennoch soll im Folgenden eine Abschätzung versucht werden. Dafür werden in Tabelle 7.1 die kritischen Parameter aus Rechnungen mit der PBE-, der LDA- und der LDA+U-Methode ($U = 1.5$ eV, $J = 0.5$ eV) gegenübergestellt. Alle drei Rechnungen wurden bei demselben Gitterparameter von $a = 6.244$ Å durchgeführt, der aus der PBE-Strukturoptimierung gewonnen wurde. Die LDA- und PBE-Rechnungen liefern ähnliche Werte für die elektronischen Parameter $N^{\circ}_{5f}(E_F)$ und $\Delta_{3d,5f}$ aus spinunpolarisierten Rechnungen. Dies entspricht den Erfahrungswerten für beide Funktionalklassen nach Kapitel 5.3.3. Die LDA+U-Näherung ergibt eine um 1.1 eV^{-1} deutlich größere Zustandsdichte $N^{\circ}_{5f}(E_F)$ als das PBE-Funktional. Dieses Ergebnis ist überraschend, da die Hubbard-Korrektur allgemein zu einer Aufspaltung der Bänder am Fermi-Niveau und damit zu einer Reduk-

tion der Zustandsdichte an E_F führt. Die Bandlücke $\Delta_{3d,5f}$ wird in der LDA+U-Näherung im Vergleich zu den zwei anderen Methoden aufgrund der Verschiebung des 5f-Bandes reduziert. Die Werte für I_{5f} entsprechen der Größe und den Trends der Voruntersuchungen an UIr in Kapitel 5.3.4. Dies unterstreicht, dass I_{5f} primär eine atomare Eigenschaft ist, die nur wenig von der chemischen Umgebung abhängt.[83] Von den drei verwendeten Methoden liefert die LDA-Rechnung mit $I_{5f} = 0.46$ eV das kleinste Stoner-Austauschintegral. Die PBE-Rechnung ergibt einen um etwa 12 % größeren Wert. Mit 0.63 eV ist I_{5f} für die LDA+U-Rechnung am größten. Diese Methode führt generell zu einer unphysikalischen Vergrößerung des Stoner-Austauschintegrals.[106] Alle drei Rechenmethoden liefern ohne SOC eine Spinpolarisation von $P(E_F) = 100$ %. Unter Berücksichtigung von SOC-Effekten wird bei den LDA-Rechnungen mit $P(E_F) = 7$ % die Spinpolarisation nahezu vollständig aufgehoben. Die LDA+U-Rechnung ergibt mit $P(E_F) = 74$ % eine leicht geringere Spinpolarisation als die PBE-Rechnung mit $P(E_F) = 82$ %. Ein Vergleich der Ergebnisse der LDA- mit der PBE-Rechnung macht deutlich, dass vermutlich der kleinere LDA-Wert von I_{5f} die Spinpolarisation am Fermi-Niveau verhindert.

Eine Variation des effektiven Coulomb-Parameters U von LDA+U-Rechnungen steuert die Größe von I. Dies lässt somit eine Untersuchung der Spinpolarisation und weiterer magnetischer Eigenschaften in Abhängigkeit von I zu. Unter Verwendung der FLL-DC-Korrektur gilt folgender Zusammenhang:[106]

$$I \approx \frac{U + 2 \cdot l \cdot J}{2 \cdot l + 1} \tag{7.2}$$

Dabei ist l die Drehimpulsquantenzahl der korrelierten Orbitale und J der effektive Austauschparameter. Für die 5f-Orbitale gilt $l = 3$. Abbildung 7.9 zeigt eine Auftragung der Ergebnisse dieser Untersuchung für U-Werte zwischen 0 eV und 3 eV mit einem festen Wert von $J = 0.5$ eV. Das Spinmoment μ_{Spin} in Abbildung 7.9(a) nimmt mit steigendem U zu. Für

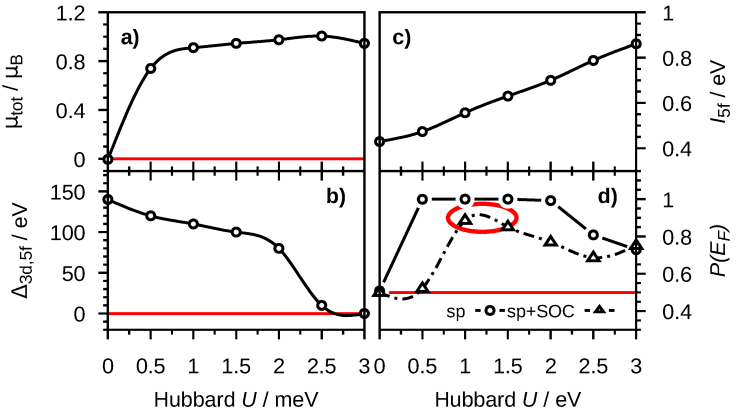


Abbildung 7.9: Abhängigkeit magnetischer und elektronischer Eigenschaften von UCo im NaTl-Typ vom effektiven Coulomb-Parameter U. Rechnungen mit LDA+U-Näherung und festem $J = 0.5$ eV. **(a)** Spinmoment pro Formeleinheit μ_{Spin}. **(b)** Bandlücke $\Delta_{3\mathrm{d},5\mathrm{f}}$ (siehe Text.). **(c)** Stoner-Austauschintegral $I_{5\mathrm{f}}$. **(d)** Spinpolarisation am Fermi-Niveau $P(E_{\mathrm{F}})$. Spinpolarisierte PBE-Rechnungen mit skalar-relativistischer PAW-Basis, wenn nicht anders angegeben. SOC-Rechnungen mit Spinquantifizierung entlang [001]. Linien für bessere Lesbarkeit.

einen spinpolarisierten Grundzustand wird mindestens ein $U = 0.5$ eV benötigt. Ab $U = 1$ eV tritt eine Sättigung mit $\mu_{\mathrm{Spin}} \approx 1.0\,\mu_{\mathrm{B}}$ auf. Die Bandlücke $\Delta_{3\mathrm{d},5\mathrm{f}}$ in Abbildung 7.9(b) sinkt mit steigendem U zunächst linear von etwa 150 meV auf 80 meV bei $U = 2$ eV und verschwindet ab $U = 2.5$ eV vollständig. Dieser Effekt resultiert aus der Verschiebung der besetzten 5f-Bänder zu tieferen Energien durch die LDA+U-Korrektur. Das Stoner-Austauschintegral $I_{5\mathrm{f}}$ in Abbildung 7.9(c) steigt nach Gleichung 7.2 nahezu linear von etwa 0.4 eV bei $U = 0$ eV auf 0.85 eV bei $U = 3$ eV an. In Abbildung 7.9(d) ist die Spinpolarisation $P(E_{\mathrm{F}})$ für Rechnungen ohne (Kreise) und mit Berücksichtigung von SOC (Dreiecke) aufgetragen. Ohne SOC ist ein $P(E_{\mathrm{F}}) = 100\,\%$ mit der Ausbildung

eines spinpolarisierten Grundzustandes gekoppelt und tritt ab einem $U = 0.5\,\mathrm{eV}$ und einem $I_{5f} = 0.47\,\mathrm{eV}$ auf. Die vollständige Spinpolarisation wird bis zur Schließung der Bandlücke $\Delta_{3d,5f}$ bei $U = 2.5\,\mathrm{eV}$ beibehalten und bricht dann zusammen. Mit SOC ist der spinpolarisierte Grundzustand bei $U = 0.5\,\mathrm{eV}$ mit $P(E_F) = 4\,\%$ noch nahzu unpolarisiert. Ein maximaler Wert von $P(E_F) = 77\,\%$ wird bei $U = 1\,\mathrm{eV}$ und $I_{5f} = 0.56\,\mathrm{eV}$ erreicht. Die Größe der kritischen Parameter sind hier in guter Übereinstimmung mit den PBE-Ergebnissen in Tabelle 7.1. Die Spinpolarisation sinkt mit steigendem U auf etwa 40 % bis 50 % ab. Dies kann einerseits an der Reduzierung von $\Delta_{3d,5f}$ und andererseits an einer Verstärkung der SOC-Wechselwirkung durch den Hubbard-Term liegen.[105] Beides begünstigt eine zunehmende Spinmischung am Fermi-Niveau.

Aus den vorgestellten Daten lässt sich ein Schwellenwert von $I_{5f} > 0.5\,\mathrm{eV}$ zum Ausbilden einer hohen Spinpolarisation abschätzen. Dieser Wert entspricht den Vorhersagen der PBE-Rechnungen. Die tatsächliche Ausbildung eines so hohen Wertes von I_{5f} ist fragwürdig, da selbst LDA-Rechnungen für eine Überschätzung von Stoner-Austauschintegralen im Vergleich zum Experiment bekannt sind.[83] Es ist daher zweifelhaft, ob eine hohe Spinpolarisation in UCo im NaTl-Typ realisiert werden kann. Selbst die Vorhersage eines ferromagnetischen Grundzustandes bleibt unter diesem Hintergrund zu überprüfen, wie auch ein Vergleich mit Messdaten im nächsten Abschnitt zeigt.

7.5 Experimentelle Untersuchungen an UCo_xRh_{1-x}

7.5.1 Phasenanalyse und DTA

Verbindungen der Zusammensetzung UCo_xRh_{1-x} wurden im Verlauf dieser Arbeit für einen Co-Anteil zwischen $0.15 \leq x \leq 0.6$ hergestellt. Die Synthese erfolgte aus den Elementen durch Aufschmelzen im Lichtbogen

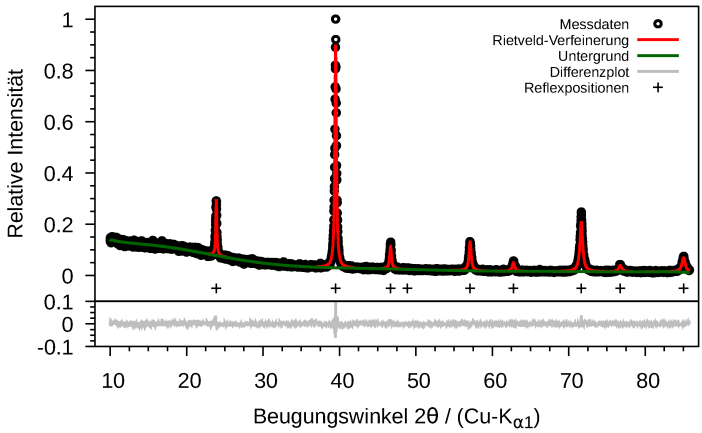


Abbildung 7.10: Pulver-Röntgendiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ (BC31) bei 298 K. Messdaten (Kreise), berechnetes Diffraktogramm (rot), Untergrund (grün) und Differenzkurve (grau), berechnete Reflexpositionen von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ (BC31) (+). Profil-R-Werte: $R_P = 5.8\%$, $wR_P = 7.5\%$, GOF = 1.0.

und anschließendem Anlassen unterhalb des Zersetzungspunktes. Details sind in Kapitel 4.1 aufgeführt. Röntgenographisch phasenreine Proben werden für einen Co-Anteil zwischen $0.2 \leq x \leq 0.5$ erhalten. Teilweise sind Spuren von UO_2 in den Diffraktogrammen sichtbar.

Abbildung 7.10 enthält das Pulverdiffraktogramm $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ und seine Rietveld-Verfeinerung. Die Probe wurde aufgrund ihrer Phasenreinheit für weitere physikalische Messungen der magnetischen Suszeptibilität und Wärmekapazität ausgewählt. Die Rietveld-Analyse gelingt ohne Auffälligkeiten. Technische Details sind in Tabelle A.2.3 im Anhang aufgeführt. Die breiten Reflexprofile resultieren durch das Mörsern der harten Proben. Sie lassen sich bevorzugt durch Lorentz-Funktionen anpassen. Die Mischbesetzung der Co- und Rh-Atome lässt sich verfeinern, folgt jedoch nicht den Erwartungen der nominellen Zusammensetzung

Tabelle 7.2: PXRD-Strukturparameter bei RT von UCo_xRh_{1-x} im NaTl-Typ ($Fm\overline{3}m$, $cF16$). U-Atome auf $8a$, Co- und Rh-Atome mischbesetzt auf $8b$. Co-Besetzung f(Co) angegeben. Für isotrope Auslenkungsparameter gilt U_{iso}(Co) = U_{iso}(Rh). Nominale Zusammensetzung als x in UCo_xRh_{1-x}.

a / Å	U_{iso}(U) / pm^2	U_{iso}(Co) / pm^2	f(Co)	x
6.4546(2)	58(10)	160(30)	0.32(3)	0.2
6.4477(2)	10(9)	140(20)	0.20(2)	0.3
6.4329(2)	−6(11)	140(30)	0.25(3)	0.4

nach der Einwaage, wie in Tabelle 7.2 für drei Zusammensetzungen x in UCo_xRh_{1-x} aufgeführt. Dies und die ungenauen Auslenkungsparameter sind auf die Qualität der Messdaten zurückzuführen, die primär zur Phasenanalyse und zur Bestimmung der Gitterparameter durchgeführt wurden. Die Thermoanalysen von UCo_xRh_{1-x} weisen komplexe Schmelzverhalten auf, wie beispielhaft anhand der Differenzthermoanalyse (DTA) von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ in Abbildung 7.11 gezeigt. Die DTA liefert drei endotherme Signale in der Schmelzkurve mit Onset-Temperaturen zwischen 725 °C und 803 °C. Das erste Signal wird mit einer peritektischen oder peritektoiden Zersetzung von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ interpretiert. Eine weitere Analyse des Schmelzverhaltens wurde nicht durchgeführt.

7.5.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ (Probe BC31) wurden über temperatur- und feldabhängige Messungen an polykristallinen Proben untersucht. Technische Details zu den Messungen befinden sich in Kapitel 4.4. Abbildung 7.12(a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ bei einer Feldstärke H von

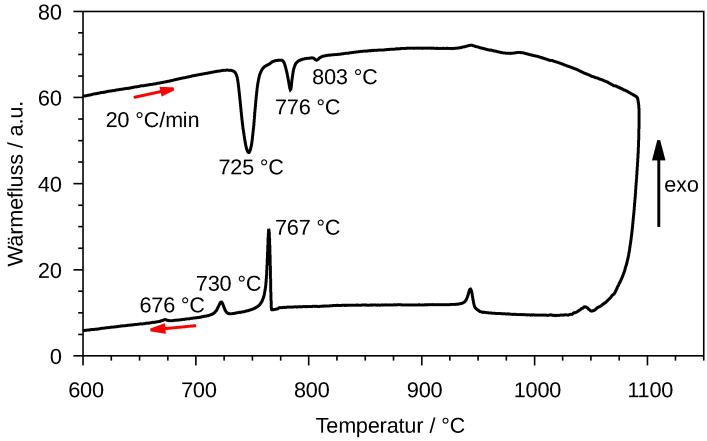


Abbildung 7.11: DTA von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ (BC31). Die Daten wurden zwischen 400 °C und 1100 °C mit einer Heizrate von 20 °C/min aufgenommen. Onset-Temperaturen ausgewählter Signale sind gekennzeichnet.

0.1 T zwischen 400 K und 4 K aus Messungen einer Nullfeld-Einkühlung (ZFC, schwarz) und Messungen mit Feld-Einkühlung (FC, rot). Bei Temperaturen zwischen 400 K und etwa 150 K stimmen die Werte von χ beider Messungen überein. In diesem Temperaturbereich steigt die paramagnetische Suszeptibilität leicht mit sinkender Temperatur. Zwischen 150 K und 55 K ist ein Sättigungseffekt bei $\chi \approx 9 \cdot 10^{-4}$ cm^3 mol^{-1} feststellbar, wobei die Sättigung der FC-Kurve etwas größer ausfällt als die der ZFC-Kurve. Die Sättigung von χ wird bei Temperaturen $T < 55$ K durch eine vermutlich ferromagnetische Ordnung der Spins überlagert. FC- und ZFC-Kurve zeigen die dafür charakteristischen Differenzen.

Eine Analyse der feldabhängigen Messungen bei $T = 4$ K in 7.12(b) deutet darauf hin, dass die magnetische Ausordnung nicht aus der Volumenphasen, sondern wahrscheinlich aus einer Fremdphase resultiert.

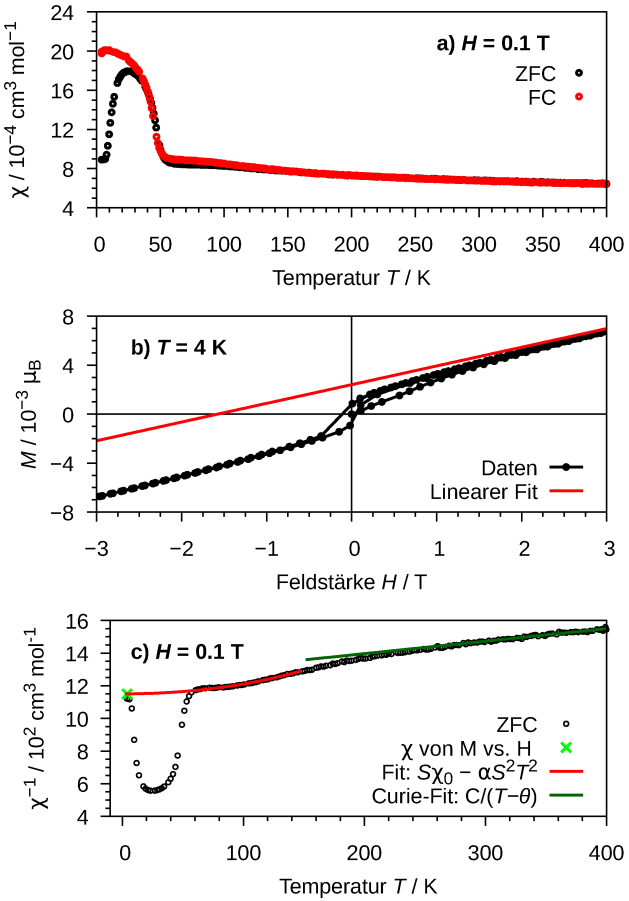


Abbildung 7.12: Magnetische Messungen an $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ (Probe BC31). **(a)** Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ zwischen 4 K und 400 K bei $H = 0.1$ T. Nullfeld-Einkühlung (ZFC, schwarz), Feld-Einkühlung (FC, rot). **(b)** Feldabhängigkeit bis $H = 9$ T des magn. Moments M pro Formeleinheit bei $T = 4$ K. Linearer Hochfeld-Fit in rot. **(c)** Fits der reziproken Suszeptibilität χ^{-1} : Hochtemperatur-Curie-Fit (grün), Tieftemperatur-Spinfluktuation-Fit (rot). Details siehe Text.

Die Daten weisen einen schwachen Hystereseverlauf auf, was charakteristisch für eine ferromagnetische Ordnung ist. Es tritt jedoch kein Sättigungseffekt auf. Die Hysterese wird stattdessen durch einen linearen Anstieg des magnetischen Momentes überlagert, was für eine paramagnetische Volumenphase spricht. Aus einer linearen Anpassung der Hochfeld-Daten (rote Linie) lässt sich bezogen auf die gesamte Probe ein spontanes magnetisches Moment von $\mu_s = 2.4 \cdot 10^{-3}\,\mu_B$ pro Formeleinheit extrapolieren. Ein solch geringer Wert von μ_s ist um eine Größenordnung kleiner als selbst für die schwächsten Bandferromagneten diskutiert wird.[84] Es kommt daher eine Fremdphase für dieses Verhalten in Betracht. Ein möglicher Kandidat hierfür wäre eine Mischung aus U_4Rh_5 und U_5Rh_4.[250] Onuki und Mitarbeitende haben die magnetischen Eigenschaften dieser als „URh“ bezeichneten Phase vermessen und finden eine Curie-Temperatur von 57 K und eine Sättigungsmagnetisierung von $0.27\,\mu_B$ pro Formeleinheit.[251] Dies entspräche einem Massenanteil von etwa 1 w.% in der hier untersuchten Probe. Dies liegt zwar im Nachweisbereich der Röntgenpulverdiffraktometrie. Doch ist eine schlechte Kristallinität durch das Schmelzverhalten von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$, U_4Rh_5 und U_5Rh_4 zu erwarten, was das Fehlen der Reflexe dieser Phasen im Pulverdiffraktogramm erklären könnte. Anhand der hier vorgestellten Daten ist es jedoch nicht abschließend möglich, den Ursprung der beobachteten magnetischen Ausordnung zu klären. Dies liegt primär daran, dass magnetische Messungen an polykristallinen Actinoidverbindungen durch die starke magnetische Anisotropie eine limitierte Aussagekraft besitzen.[43]

Nichtsdestotrotz wurden die Hoch- und Tieftemperaturmessdaten von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ näher untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.12(c) anhand der reziproken Suszeptibilität χ^{-1} gezeigt. Oberhalb 300 K lässt sich die Suszeptibilität mit dem Curie-Weiss-Gesetz $\chi = C/(T - \theta)$ mit $C = 1.030(2)\,\mathrm{K\,cm^3\,mol^{-1}}$ und $\theta = -1620(20)\,\mathrm{K}$ beschreiben. Das gefundene effektive magnetische Moment von $\mu_{eff} = 3.23\,\mu_B$ ähnelt den

Momenten anderer äquiatomarer, intermetallischer Uranverbindungen wie UGa[252] (3.1 μ_B) oder UIr[185] (3.60 μ_B). Für ein lokalisiertes $5f^2$-Elektronensystem ($^3H_4$) liegt μ_{eff} bei 3.58 μ_B, für ein $5f^3$-System ($^4I_{4.5}$) bei 3.62 μ_B. Aufgrund der ähnlichen Größe von μ_{eff} lässt dies keine eindeutige Zuordnung der Elektronenkonfiguration in $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ zu. Der hohe negative Wert der Weiss-Konstante ist auffällig und und typisch für diese Klasse der intermetallischen Uranverbindungen.[43] Er sollte nicht als Maß für die Stärke von antiferromagnetischen Wechselwirkungen gedeutet werden, sondern vielmehr als das Vorliegen eines starken temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Die Sättigung bei tiefen Temperaturen folgt einer quadratischen Temperaturabhängigkeit, wie es im Modell der Spinfluktuation[43,83,84] diskutiert wird:

$$\chi(T) = S\chi_0 - \alpha S^2 T^2 \tag{7.3}$$

Dabei ist S der Stoner-Verstärkungsfaktor nach Gleichung 2.31 und α eine Konstante für die Feinstruktur der Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Das Modell der Spin-Fluktuationen wird angewandt, um metallische Systeme nahe einer ferromagnetischen Instabilität zu beschreiben, für die das Stoner-Kriterium knapp nicht erfüllt ist. Ein klassisches Beispiel hierfür ist elementares Pd.[83] Oberhalb der charakteristischen Spinfluktuationstemperatur T_{SF} folgt das System einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz $\chi = C/(T - \theta^*) + \chi_0^*$, wobei die paramagnetische Curie-Temperatur θ^* grob dem Absolutwert von T_{SF} entspricht. Wird die magnetische Suszeptibilität von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ zwischen 150 K und 400 K mit einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz angepasst, so ergibt sich $\theta^* = -125$ K und somit $T_{SF} \approx 125$ K. Zwischen 75 K und 150 K lässt sich die Temperaturabhängigkeit von χ über Gleichung 7.3 beschreiben. Die so extrapolierte Sättigungssuszeptibilität stimmt gut mit der Suszeptibilität bei 4 K überein, die aus den feldabhängigen Messungen in

Tabelle 7.3: Physikalische Kenngrößen paramagnetischer intermetallischer Phasen von Uran. R_{U-U}: der kleinste U−U-Abstand der Verbindung, χ_{exp}: die zu 0 K extrapolierte magnetische Suszeptibilität pro Uranatom, γ: der elektronische Term der Wärmekapazität pro Uranatom, S_{exp} der Stoner-Verstärkungsfaktor.

Verbindung	R_{U-U}/Å	$\chi_{exp}/10^{-4}\,\frac{cm^3}{mol_U}$	$\gamma/\frac{mJ}{mol_U K^2}$	S_{exp}
$UCo_{0.3}Rh_{0.7}$	2.79	9.3	21	3.2
$UNi_{0.8}Rh_{0.2}$[245]	2.74	–	33	–
U_3Si[254]	2.86	7.7	23	2.4
U_6Fe[255]	2.65	5.0	26	1.4
U_6Co[255]	2.69	4.6	22	1.5
U_6Ni[255]	2.70	5.0	15	2.4

Abbildung 7.12(b) gewonnen und um den Anteil der ferromagnetischen Verunreinigung korrigiert wurde. Sie ist als Kreuz in Abbildung 7.12(c) dargestellt. Die polykristalline Form der Probe verhindert auch hier weitergehende Untersuchungen.

Die Verbindung $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ besitzt trotz der quadratischen Temperaturabhängigkeit von χ keine ausgeprägten Charakteristika für Spinfluktuationen. Beispielsweise fehlt ein $T^3 \ln T$-Term in der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen, wie er bei den prototypischen Vertretern der Actinoide für Spinfluktuation, UAl_2 oder UPt_3, auftritt.[253] Stattdessen sollte $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ als schwach temperaturabhängiger Paramagnet charakterisiert werden. Dies zeigt ein Vergleich mit den physikalischen Kenngrößen intermetallischer Uranverbindungen mit ähnlich kurzen U–U-Abständen. Literaturdaten polykristalliner Proben sind hierzu in Tabelle 7.3 zusammengestellt. Der Stoner-Verstärkungsfaktor S_{exp} wurde bei den Daten aus der zu 0 K extrapolierten magnetischen Suszeptibilität χ_{exp} und der unverstärkten Pauli-Suszeptibilität χ_0 zu $S_{exp} = \chi_{exp}/\chi_0$

abgeschätzt. Die Pauli-Suszeptibilität χ_0 lässt sich aus der elektronischen Wärmekapazität γ nach Gleichung 2.18 und Gleichung 2.30 wie folgt extrapolieren:

$$\chi_0 = \frac{3\mu_\mathrm{B}^2\gamma}{\pi^2 k_\mathrm{B}^2} \tag{7.4}$$

Die für $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ bestimmten Werte von S_exp und γ besitzen eine ähnliche Größe wie Vergleichssysteme aus der Literatur. Alle diese Verbindungen sind schwach temperaturabhängige Paramagneten, deren Suszeptibilitäten deutlich verstärkt im Vergleich zum freien Elektronengas sind.[43] Sie zeigen schwache Spinfluktuationseffekte und werden bei tiefen Temperaturen supraleitend mit einer maximalen Sprungtemperatur bei U_6Fe von $T_\mathrm{c} = 3.7\,\mathrm{K}$.[255] Aufgrund der ähnlichen Charakteristika könnte auch $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ unterhalb $T < 2\,\mathrm{K}$ supraleitend sein. Für diesen Temperaturbereich liegen bislang keine Daten vor.

Die magnetischen Daten scheinen die Vermutung aus Abschnitt 7.4 zu bestätigen, dass der berechnete spinpolarisierte Grundzustand von UCo aus einer Überschätzung des Stoner-Parameters I_5f durch die DFT-Näherung resultiert. Denn trotz der beobachteten ferromagnetischen Signatur in den magnetischen Daten ist $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ eher ein verstärkter Paramagnet. Dafür spricht ein Vergleich mit den physikalischen Kenngrößen ähnlicher intermetallischer Phasen von Uran.

7.5.3 Vergleich der Messdaten mit DFT-Rechnungen

Für eine direkte Vergleichbarkeit mit den experimentell bestimmten Daten von UCo_xRh_{1-x} wurden DFT-Rechnungen mit dem PBE-Funktional in der *Virtual Crystal Approximation* (VCA) durchgeführt, um die Mischbesetzung zu simulieren. Hierbei wird das Kristallpotential der mischbesetzten Atompositionen näherungsweise durch eine PAW-Basis dargestellt, welche aus einer Linearkombination der entsprechenden Basisfunktionen der Co- und Rh-Atome gewonnen wurde. Diese Methode erlaubt

die Berechnung von Mischbesetzungen unter Vermeidung von Superzellen. Sie beinhaltet jedoch nicht die Effekte einer statistischen Verteilung der Atome im realen Kristall. Jede Atomposition ist stattdessen durch das gleiche „virtuelle “Atom besetzt. Weitere Details zu den Rechnungen sind in Kapitel 3.1 aufgeführt.
Die berechneten magnetischen Eigenschaften von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ ähneln denen von UCo, die in Abschnitt 7.4 diskutiert wurden. Auch $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ wird als Ferromagnet vorausgesagt. Es ergibt sich eine Gesamtmagnetisierung von $\mu_{\mathrm{tot}} = 0.5\,\mu_{\mathrm{B}}$, ein Spinmoment $\mu_{\mathrm{Spin}} = 1.0\,\mu_{\mathrm{B}}$ und ein Orbitalmoment $\mu_{\mathrm{L}} = -0.5\,\mu_{\mathrm{B}}$. Für $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ ist mit $N^{\circ}_{5\mathrm{f}}(E_{\mathrm{F}}) = 3.3\ \mathrm{eV}^{-1}$ und $I_{5\mathrm{f}} = 0.52$ eV das Stoner-Kriterium trotz einer geringeren Zustandsdichte an E_{F} als bei UCo erfüllt. Im Gegensatz zu den magnetischen Messungen wird deshalb ein spinpolarisierter Grundzustand vorhergesagt. Inwieweit eine Vernachlässigung der Spinpolarisation in den DFT-Rechnungen zu einer verbesserten Beschreibung der strukturellen Daten und der Wärmekapazität führt wird im folgenden untersucht.

Abbildung 7.13(a) zeigt die Abhängigkeit des Gitterparameters a in Abhängigkeit der Zusammensetzung x von UCo_xRh_{1-x}. Verglichen werden Daten aus der Pulverröntgendiffraktometrie bei RT mit den DFT-Rechnungen bei 0 K. Phasenreine Proben zwischen $0.2 \leq x \leq 0.5$ sind grau hinterlegt. Hier folgt a dem Vegard'schen Verhalten und sinkt nahezu linear von 6.4546(2) Å bei $x = 0.2$ auf 6.4300(2) Å bei $x = 0.5$. Dieser Trend entspricht der relativen Größe der Rh- und Co-Atome. Die Daten bei $x = 0.2$ stimmen gut mit denen von Dwight überein, die durch einen Stern gekennzeichnet sind.[218] Der Gitterparameter wird zwischen $x = 0.5$ und $x = 0.6$ innerhalb der Standardabweichung konstant. Dieser Bereich ist daher eine erste Abschätzung für die obere Phasengrenze. Die untere Phasengrenze wird zwischen $x = 0.15$ und $x = 0.2$ vermutet. Der Gitterparameter der Verbindung $UCo_{0.15}Rh_{0.85}$ ist jedoch aufgrund der schlechten Kristallinität mit Ungenauigkeit behaftet. Weiterführende Untersuchungen der Phasengrenze wurden nicht unternommen.

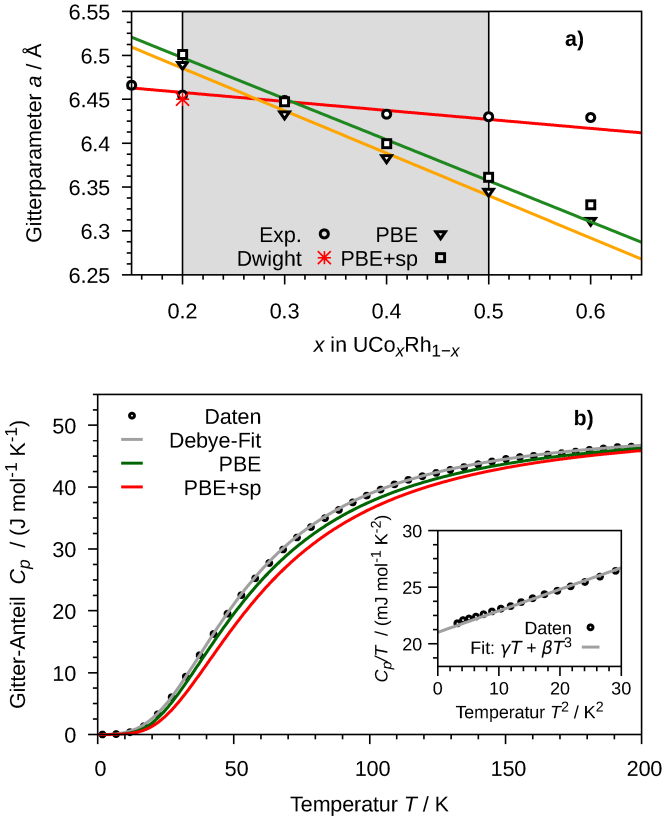


Abbildung 7.13: Experimentell bestimmte PXRD-Daten von UCo_xRh_{1-x} im Vergleich zu DFT-Rechnungen (spinpolarisierte PBE, skalar-relativistische PAW-Basis). **(a)** Gitterparameter a in Abhängigkeit zum Co-Gehalt x. Messdaten (Kreise) bei RT, linearer Fit (rot). Daten von Dwight[218] (Stern). Graue Fläche zeigt phasenreine Proben. DFT-Rechnungen bei 0 K ohne Spinpolarisation (sp) (Dreiecke), linearer Fit (orange), mit sp (Quadrate), linearer Fit (grün). **(b)** Gitteranteil der Wärmekapazität zwischen 1.8 K und 200 K. Messdaten (Kreise) um elektronischen Term γT korrigiert. Debye-Fit der exp. Daten (grau). PBE-Rechnung ohne Spinpolarisation (grün), mit Spinpolarisation (rot). Thermische Ausdehnung nicht berücksichtigt. Einschub: Bestimmung von γ aus Auftragung von T^2 vs. C_P/T.

Qualitativ zeigen die DFT-Rechnungen die gleiche Abhängigkeit des Gitterparameters von x wie die Beobachtungen. Jedoch wird die Steigung der Vegard'schen Gerade sowohl für die spinpolarisierten wie auch für die unpolarisierten Rechnungen im Vergleich zu den Messdaten deutlich überschätzt. Die Ausgleichsgerade der Messdaten wird bei etwa $x = 0.3$ von den DFT-Geraden geschnitten. Durch Berücksichtigung von Spinpolarisation ist der Gitterparameter für alle berechneten Zusammensetzungen etwa 0.1 Å größer als bei den unpolarisierten Rechnungen. Die Überschätzung des Stoner-Parameters I_{5f} scheint in Bezug auf die strukturellen Eigenschaften von UCo_xRh_{1-x} einen geringen Einfluss zu haben.

Eine Analyse der Wärmekapazität von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ ergibt, dass spinunpolarisierte DFT-Rechnungen die Messdaten besser wiedergeben. Dies ist in Abbildung 7.13(b) demonstriert. Sie zeigt den Gitteranteil der Wärmekapazität von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$. Der elektronische Beitrag γT wurde hierfür von den Messdaten abgezogen. Die Größe von $\gamma = 21\,\frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{mol\,K^2}}$ wurde aus Tieftemperaturdaten extrapoliert, wie im Einschub gezeigt. Der Gitteranteil der Wärmekapazität lässt sich über den gesamten Temperaturbereich über ein Debye-Modell (graue Kurve) mit einer Debye-Temperatur von $\theta_D = 229\,\mathrm{K}$ beschreiben. Die Simulation der Wärmekapazität aus spinunpolarisierten DFT-Rechnungen (grün) liegt deutlich näher an den Messergebnissen als die der spinpolarisierten Rechnungen (rot). Quantifiziert wird dies durch einen Vergleich der Debye-Temperaturen in Tabelle 7.4. Die Berücksichtigung der Spinpolarisation verdoppelt etwa den Fehler der nicht-magnetischen Rechnung von 15 K auf 31 K im Vergleich zum Experiment. Zu beachten ist hierbei, dass die Simulationen den Beitrag der thermischen Ausdehnung zur Wärmekapazität vernachlässigen. Der Wert von γ wird von beiden Rechnungen deutlich unterschätzt. Ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist hier jedoch nur qualitativ möglich, da der Messwert von γ noch zusätzliche Beiträge wie etwa aus der Elektronen-Phononen-Kopllung enthält, die in den Rechnungen

Tabelle 7.4: Debye-Temperatur θ_D und elektronischer Term der Wärmekapazität γ von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ aus Experiment und DFT-Rechnung bei 0 K, PBE-Funktional ohne und mit Spinpolarisation (sp) und PAW-Basis. Thermische Ausdehnung bei DFT nicht berücksichtigt.

Methode	θ_D/K	γ/ $\frac{mJ}{mol\,K^2}$
Exp.	229	21
PBE	244	10
PBE+sp	260	6

nicht berücksichtigt wurden. Doch auch hier liegt die nicht-magnetische Rechnung näher am Ergebnis der Messung, da die Stoner-Aufspaltung der spinpolarisierten Rechnung die Zustandsdichte am Fermi-Niveau reduziert.

Es bleibt festzustellen, dass eine Vernachlässigung der Spinpolarisation bei den DFT-Rechnungen von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ zu einer verbesserten Beschreibung der physikalischen Eigenschaften führt. Hierdurch werden die Auswirkungen der Überschätzung des Stoner-Parameters durch die PBE-Näherung reduziert, die zu der Vorsage eines ferromagnetischen Grundzustandes von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ führen. Ein ferromagnetischer Grundzustand kann experimentell bislang nicht bestätigt werden kann.

7.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde das Auftreten des NaTl-Typs bei intermetallischen Phasen der frühen Actinoide näher untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die Vermutungen aus Kapitel 6.5: Der NaTl-Typ ist eine mögliche Hochdruckmodifikation dieser Verbindungsklasse. Die thermodynamische Phasenstabilität von UCo im NaTl-Typ wurde dabei quanten-

chemisch im Detail untersucht. Der NaTl-Typ ist nicht nur ein lokales Minimum für UCo, sondern auch unter Hochdruck thermodynamisch stabil gegenüber einer Zersetzung in angrenzende Phasen. Bei Raumdruck lässt sich diese Verbindung durch Substitution und damit chemischen Druck in den pseudobinären Phasen $UN_xN'_{1-x}$ mit N = Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt stabilisieren.

Nach dem Nachbardiagramm des NaTl-Typs können diese Verbindungen als metallische Ordnungsvarianten einer der Vegard'schen Regel folgenden, festen Lösung der bcc-Kugelpackung angesehen werden. Im Gegensatz zu den NaTl-Verbindungen der Hauptgruppenelemente spielen kovalente N–N-Bindungen innerhalb der anionischen Teilstruktur hier eine untergeordnete Rolle. Dies zeigt eine Analyse der Elektronendichte und der COHP. Wenn, dann treten kovalente Wechselwirkungen primär zwischen den kationischen M–M-Kontakten der Actinoidatome auf. Die Actionidverbindungen im NaTl-Typ bilden daher gewissermaßen einen Antitypen zu den NaTl-Verbindungen der Hauptgruppenelemente. Die Stärke dieser Wechselwirkungen wurde nicht quantifiziert.

PBE-Rechnungen sagen UCo im NaTl-Typ als bandartigen, halbmetallischen Ferromagnet vorher. Dieses Verhalten lässt sich nach den Konzepten der Stoner-Theorie und des kovalenten Magnetismus einordnen. Trotz starker SOC-Wechselwirkungen bleiben bestimmte Elektronenbänder stark spinpolarisiert.

Die vorhergesagten magnetischen Eigenschaften resultieren wahrscheinlich aus einer Überschätzung des Stoner-Parameters durch die DFT. Dies zeigen magnetische Messungen am Modellsystem $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$. Die Verbindung ist ein verstärkter Paramagnet, wie ein Vergleich mit den physikalischen Kenngrößen ähnlicher intermetallischer Phasen von Uran nahelegt. Hiernach ist $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ bei $T < 2\,\mathrm{K}$ potentiell supraleitend. Eine ferromagnetische Signatur in den magnetischen Daten stammt womöglich aus einer Fremdphase.

Die Vernachlässigung der Spinpolarisation bei den DFT-Rechnungen führt zu einer verbesserten Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften von $UCo_{0.3}Rh_{0.7}$ in Theorie und Experiment. Hierdurch werden die Auswirkungen der Überschätzung des Stoner-Parameters durch die PBE-Näherung reduziert. Es bleibt daher offen, ob eine hohe Spinpolarisation am Fermi-Niveau und ein ferromagnetischer Grundzustand in UCo im NaTl-Typ realisiert werden kann.

Trotz der schwierigen Vorhersagbarkeit der magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung, bleibt UCo im NaTl-Typ in zwei Punkten ein interessantes Modellsystem:

Erstens ist die Kombination einer Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband mit einer anfänglich hohen Zustandsdichte im Leitungsband eine vielversprechende Basis, auf deren Grundlage neue halbmetallische Ferromagneten gefunden werden können. Es bleibt zu prüfen, inwieweit die Kristallsymmetrie oder die Symmetrie der besetzten Punktlagen halbmetallische Eigenschaften befördern. In diesem Zusammenhang ist die Halbheusler-Verbindung UNiSn erwähnenswert, die im MgAgAs-Strukturtyp kristallisiert und bei RT ein paramagnetischer Halbleiter ist.[256,257] Sowohl im NaTl-Typ als auch im MgAgAs-Typ besetzten die U-Atome eine Punktlage mit der Symmetrie $\bar{4}3m$. Halbmetallisches Verhalten ist für Verbindungen im MgAgAs-Typ weit verbreitet. So kristallisiert NiMnSb in diesem Strukturtyp, bei der zum ersten Mal halbmetallischer Ferromagnetismus beobachtet worden ist.[248]

Zweitens ist UCo im NaTl-Typ aufgrund der kleinen Elementarzelle und hohen Symmetrie geeignet für Untersuchungen durch aufwendigere Rechenmethoden wie etwa die DMFT. Vor allem das durch Bandlücken separierte Leitungsband mit näherungsweise einem Elektron ermöglicht hier, effizient nur den relevanten Teil der Elektronenstruktur zu analysieren. Sollte sich ein möglicher supraleitender Grundzustand in UCo_xRh_{1-x} bewahrheiten, wäre dieses System ein relativ einfaches Beispiel für ein

festkörperphysikalisches Modell, um die Eigenschaften eines supraleitenden Grundzustand in Nähe einer ferromagnetischen Instabilität zu untersuchen.

8 Über die strukturelle Verzerrung im UCo-Strukturtyp

8.1 Einführung

Der UCo-Strukturtyp ($I2_13$, $cI16$) wurde zuerst von Baenziger und Mitarbeitenden mit Hilfe von Pulverröntgendiffraktometrie beschrieben.[45] Zurzeit ist UCo der einzige gesicherte Vertreter. Ein weiterer Eintrag von LaCo zu diesem Strukturtyp in der Pearson-Datenbank[192] kann in der Originalarbeit nicht verifiziert werden.[258] Kristallographisch wird der UCo-Typ als Verzerrungsvariante des CsCl-Typs eingeordnet.[72] Bislang wurden die Ursachen dieser Verzerrung jedoch nicht näher untersucht. Baenziger notiert hierzu: „*The reason for this distortion is not apperent.*“[45] Eine erste physikalische Charakterisierung von UCo wurde von Chen und Mitarbeitenden durchgeführt.[172] Demnach ist UCo ein verstärkter Pauli-Paramagnet, der unterhalb von 1.2 K ein unkonventioneller Supraleiter wird.

Bislang wurden in dieser Doktorarbeit die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen dem CsCl- und dem UCo-Strukturtypen in Kapitel 6.2.2 aufgestellt. Die DFT-basierte *USPEX*-Kristallstrukturvorhersage aus Kapitel 6.3 bestätigt den Strukturvorschlag von Baenziger. Weitere PBE-Rechnungen in Kapitel 6.4.4 legen nahe, dass der UCo-Strukturtyp durch die Bildung eines bindenden 5f-Elektronenbandes stabilisiert wird und als eine mögliche Hochdruckmodifikation binärer Verbindungen der frühen Actinoide auftreten kann. Im folgendem Kapitel sollen struktur- und quantenchemische Untersuchungen durchgeführt werden, um erste Ansatzpunkte für die Ursache der auftretenden Verzerrung zu finden.

Zunächst wird eine strukturchemische Analyse des UCo-Typs in Abschnitt 8.2 zeigen, dass er aus einer fünffach-koordinierten Kugelpackung abgeleitet werden kann. Sie erlaubt eine Verzerrung und somit Bindungsoptimierung bei gleichbleibender Dichte. Danach wird in Abschnitt 8.3 der Einfluss der Verzerrung auf die elektronischen Eigenschaften von UCo untersucht, indem die elektronische Struktur und chemische Bindung des CsCl-Typs und des UCo-Typs miteinander verglichen werden. Weitere Erkenntnisse liefert die theoretischen Untersuchungen eines displaziven Phasenübergangs vom CsCl- in den UCo-Strukturtyp in Abschnitt 8.4. Eigene experimentelle Daten werden am Ende des Kapitels in Abschnitt 8.5 vorgestellt und mit den theoretischen Untersuchungen verglichen.

8.2 Der UCo-Typ als Ordnungsvariante einer fünffach-koordinierten Kugelpackung

Bislang wurde der UCo-Strukturtyp als Verzerrungsvariante des CsCl-Typs beschrieben. Eine direkte Ableitung aus dem W-Typ zeigt eine weitere kristallographische Verwandtschaft mit einer Hochdruckelementmodifikation von Natrium auf, die eine strukturchemische Rationalisierung des UCo-Typs ermöglicht. Diese Erkenntnis wird nun vorgestellt.

Der UCo-Strukturtyp lässt sich über zwei klassengleiche und zwei translationsgleiche Übergänge vom W-Typ ableiten. Der Stammbaum hierzu ist in Abbildung 8.1(a) aufgestellt. Über die klassengleichen Übergänge wird eine $2\mathbf{a}-2\mathbf{a}-2\mathbf{a}$-Überstruktur vom W-Typ gebildet. Der erste translationsgleiche Übergang vom Raumgruppe $I4_1\overline{3}d$ nach $I4\overline{3}d$ führt zur Verzerrung der Struktur, der finale translationsgleiche Übergang in die Raumgruppe $I2_13$ des UCo-Typs zur Ausordnung der Atompositionen. Der Prototyp der Kristallstruktur der Übergruppe von UCo ist bekannt. Es ist eine Hochdruckmodifikation von Natrium, die bei über 100 GPa stabil ist.[233]

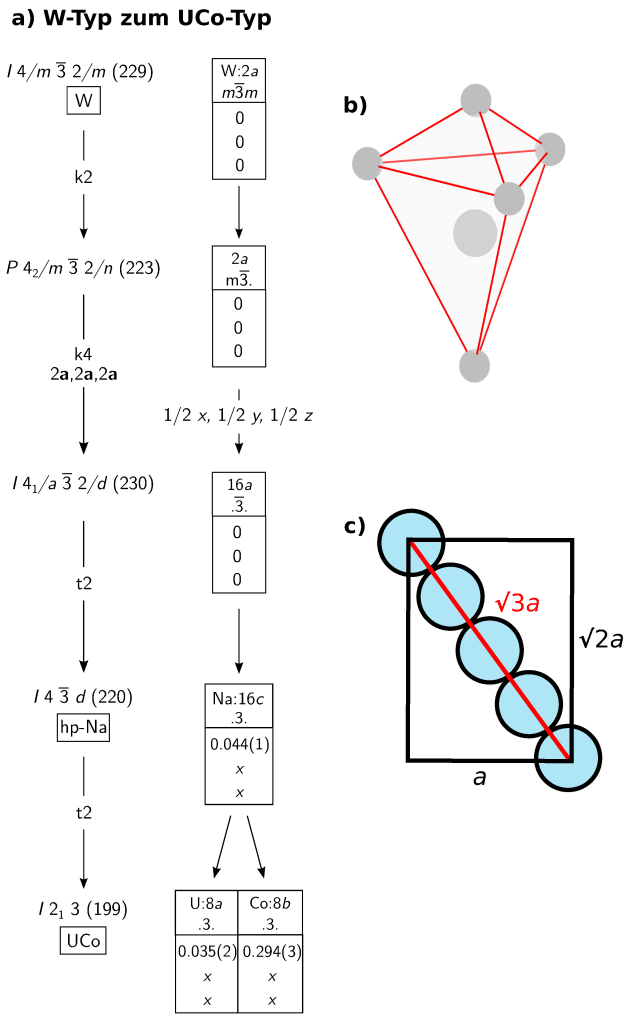


Abbildung 8.1: **(a)** Gruppe-Untergruppe-Beziehung[204] zwischen dem W-Typ und dem UCo-Typ. Strukturdaten für hp-Na[233] und UCo[45] aus der Literatur. **(b)** Das Koordinationspolyeder der $I\overline{4}3m$ fünfach-koordinierten Kugelpackung. **(c)** Zusammenhang der Kugelgröße und der Größe der Elementarzelle über Raumdiagonale (rot).

Sie ist die erste von einer Reihe von komplexen Kristallstrukturen, die Natrium und andere Alkalimetalle unter steigendem Druck bilden.[231,232] In hp-Na besetzen die Natriumatome die Punktlage 16c (x, x, x). Der Lageparameter x ist der einzige Parameter, der die Verzerrung steuert. In der unverzerrten bcc-Struktur ist $x = 0$, bezogen auf die Aufstellung von hp-Na. Der maximale Wert liegt aus Symmetriegründen bei $x = 0.125$. In der hp-Natriummodifikation beträgt der Wert $x = 0.044(1)$. Die Koordinationszahl steigt von acht in der bcc-Struktur auf elf im hp-Na-Strukturtyp. Das Koordinationspolyeder geht ähnlich wie im UCo-Strukturtyp von einem idealen Würfel in einen dreifach-überkappten, verzerrten Würfel über.[i] Für $x = 0.125$ ist jedes Atom trigonal planar.

Es gibt einen idealen Wert für den Lageparameter x, bei dem jedes Atom von fünf Atomen im gleichem Abstand koordiniert ist und sich eine fünffach-koordinierte Kugelpackung ausbildet. Ihre strukturellen Parameter sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Der Idealwert von x lässt sich aus trigonometrischen Beziehungen ermitteln und beträgt $x = (2 - \sqrt{2})/16 \approx 0.03661$. Als Koordinationspolyeder bildet sich eine trigonale Bipyramide aus, die in Abbildung 8.1(b) illustriert ist. Die

[i] Siehe Abbildung 1.2(b) in Kapitel 1.

Tabelle 8.1: Strukturelle Parameter der $I\bar{4}3m$-fünfach-koordinierten Kugelpackung.

Raumgruppe, Pearson-Symbol	$I\bar{4}3m$, $cI16$
Struktur-Prototyp	hp-Na
Wyckoff-Position	16c (x, x, x)
	$x = (2 - \sqrt{2})/16 \approx 0.03661$
Kugelradius r	$\sqrt{3}/8 \cdot a$
Packungsdichte ρ	$\sqrt{3}/8 \cdot \pi \approx 0.6802$

Verknüpfung der Atome in dieser Kugelpackung ergibt aufgrund der kubischen Symmetrie ein relativ komplexes Muster. Jedoch existiert ein einfacher Zusammenhang zwischen Kugeldurchmesser und der Größe der Elementarzelle: Sie ist durch vier Kugelabstände gegeben, die entlang einer Würfeldiagonalen laufen und in Abbildung 8.1(c) skizziert. Hieraus ergibt sich ein Kugelradius von $\sqrt{3}/8 \cdot a$ und eine Packungsdichte von $\sqrt{3}/8 \cdot \pi \approx 0.6802$.

Die Packungsdichte der $I\bar{4}3m$-fünffach-koordinierten Kugelpackung entspricht mit knapp 68 % genau derjenigen der bcc-Packung. In Abbildung 8.2(a) ist in schwarz die Abhängigkeit der Packungsdichte vom Lageparameter x gezeigt. Der x-Parameter der $I\bar{4}3m$-Kugelpackung entspricht dabei genau dem Grenzwert, bis zu dem die Packungsdichte gleich bleibt. Für größere Werte von x sinkt die Packungsdichte kontinuierlich auf knapp unter 40 % für $x = 0.125$. Somit realisiert die fünffach-koordinierte Kugelpackung die Verzerrung von der innenzentrierten Packung bei gleichbleibender Dichte.

Die DFT-optimierten Lageparameter der in dieser Arbeit berechneten Verbindungen im UCo-Typ schwanken um den idealen x-Wert der $I\bar{4}3m$ Kugelpackung. Sie sind als Histogramm in Abbildung 8.2(a) unter Verwendung der rechten Ordinatenachse eingetragen. Für die Auftragung wurden die MN-Verbindungen mit M = Th, Pa, U, Np und Pu, sowie mit N = Co, Rh und Ir verwendet. Eine Ausnahme bilden PuRh und PuIr, die in den CsCl-Strukturtyp konvergieren. Die Daten stammen aus den PBE-Strukturoptimierungen aus Kapitel 6.4. Werden die Daten mit einer Gauß-Verteilung (rot) angepasst, so liegt der Erwartungswert mit 0.0378(2) leicht oberhalb des Idealwertes der Kugelpackung. Drei Lageparameter mit $x \approx 0.01$ weichen deutlich von der Gauß-Verteilung ab. Sie gehören zu den Atomlagen der Th-Atome in ThCo, ThRh und ThIr. In diesen drei Verbindungen wird die Verzerrung fast ausschließlich von den Übergangsmetallatomen realisiert.

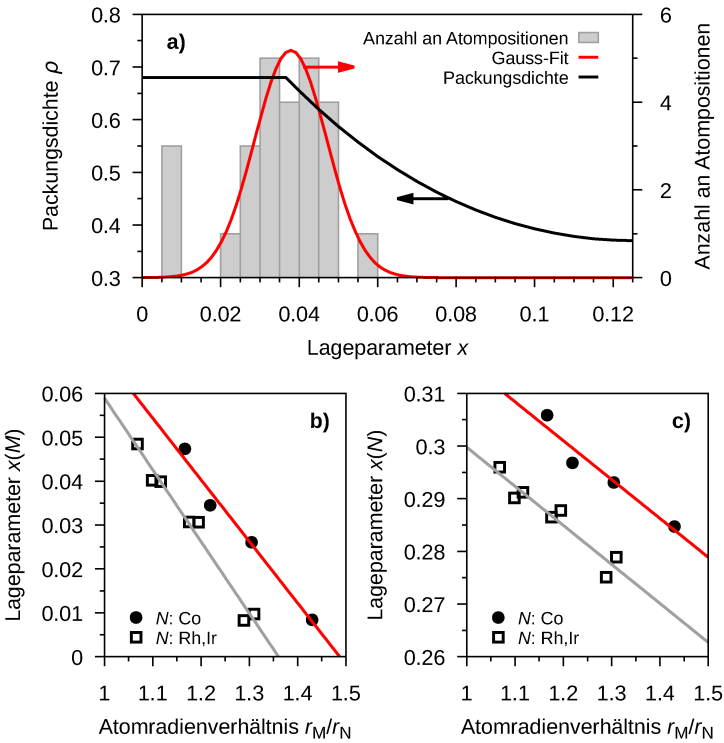


Abbildung 8.2: **(a)** Packungsdichte der $I\bar{4}3m$-Kugelpackung in Abhängigkeit des Strukturparameters x der Kugeln auf der Punktlage $16c$ (schwarz, linke y-Achse). Die Streuung der optimierten Strukturparameter x der Actionoidatome M bzw. $x - 1/4$ der Übergangsmetallatome N auf der Position $8a$ um den idealen Wert der Kugelpackung für die untersuchten MN-Verbindungen im UCo-Strukturtyp (Boxendiagramm, rechte y-Achse) und Gauss-Verteilung (rot). **(b)** Abhängigkeit des Strukturparameters x der Actionoidatome M vom Atomradienverhältnis der Metallatome. **(c)** Abhängigkeit des Strukturparameters x der Übergangsmetallatome N vom Atomradienverhältnis der Metallatome. Die Linien entsprechen linearen Regressionen der Daten. Die Metallradien wurden aus Strukturoptimierungen von bcc-Elementarzellen der Elemente gewonnen. PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und PAW-Basis.

Energetisch ist dies jedoch nicht günstig und der Energieunterschied zum CsCl-Typ hier mit maximal $4\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ sehr gering. Die beobachtete Streuung um den Idealwert der Kugelpackung trägt der Tatsache Rechnung, dass Metallatome nur schwer als starre Kugeln angenähert werden können, da sie im Gegensatz zu Ionen leicht komprimierbar sind.[72] Dass die Lageparameter trotzdem im Mittel um den Idealwert schwanken und nicht über den gesamten möglichen Bereich von x verteilt liegen, unterstreicht die strukturchemische Relevanz der $I\bar{4}3m$-Kugelpackung.

Die Größe des Lageparameters x ist umgekehrt proportional zum Verhältnis der Metallatomradien der Elemente. Dies ist für den Lageparameter der Atome M in Abbildung 8.2(b) und für den Lageparameter der Atome N in Abbildung 8.2(c) gezeigt. Verbindungen von Pu werden in diesen Auftragungen nicht berücksichtigt. Sie werden mit einem ferromagnetischen Grundzustand berechnet, der das Ausmaß der Verzerrung reduziert. Die Daten spalten in zwei Gruppen auf. Die eine Gruppe bilden Verbindungen mit Co, die zweite Gruppe Verbindungen mit Rh und Ir. Dieses Verhalten spiegelt die chemische Verwandtschaft von Rh und Ir wieder. Lineare Anpassungen der zwei Gruppen führen zu ähnlichen Steigungen, aber zu deutlich unterschiedlichen Schnittpunkten mit der Ordinatenachse. So beträgt der Grenzwert des Lageparameters der M-Atome für ein Radienverhältnis von eins für Verbindungen mit Co etwa 0.068 und für Verbindungen mit Rh und Ir etwa 0.059. In beiden Fällen wird der ideale Wert der $I\bar{4}3m$-Kugelpackung von $x = 0.03661$ überschritten. Eine mögliche Ursache für den beobachteten Zusammenhang zwischen Lageparameter und Atomradienverhältnis wurde bislang nicht gefunden.

8.3 Elektronenstruktur und Bindungsanalyse

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die $I\bar{4}3m$-Kugelpackung eine Verzerrung bei gleichbleibender Dichte ermöglicht. Es liegt nahe, diese Verzerrung mit einer Bindungsoptimierung in Verbindung zu bringen. Tatsächlich ergibt eine quantenchemische Untersuchung des UCo-Typs, dass die Verzerrung eine Optimierung der Fermi-Fläche und der kovalenten, homoatomaren Bindungen ermöglicht. Die Ergebnisse werden nun vorgestellt; zunächst durch eine Analyse des Nachbardiagramms, dann durch einem Vergleich der Elektronenstruktur und chemischen Bindung von UCo im CsCl- und im UCo-Strukturtyp. Die vorgestellten Rechnungen wurden mit dem PBE-Funktional und Spinpolarisation durchgeführt.

In Abbildung 8.3(a) ist das Nachbardiagramm des UCo-Typs gezeigt. Die Daten stammen aus den Strukturoptimierungen aus Kapitel 6.4 für M = Th, Pa, U, Np, Pu und N = Co, Rh und Ir. Die Strukturdaten sind in Tabelle A.3.1 im Anhang hinterlegt, die verwendeten Metallatomradien in Tabelle A.4.2. Röntgendiffraktometriedaten sind nur für UCo im UCo-Typ verfügbar.[45] Sie überschneiden sich in Abbildung 8.3 mit den PBE-Ergebnissen und sind deshalb nicht gesondert aufgeführt. Die Farbskalierung der Datenpunkte entspricht dem berechneten Energieunterschied des UCo-Typs zum CsCl-Strukturtyp pro Atom. Die Linien der spannungsfreien Kontakte (schwarz) sind für die Lageparameter $x(M) = 0.034$ und $x(N) = 0.297$ berechnet, die aus der Strukturoptimierung von UCo im UCo-Typ gewonnen wurden. Gestrichelte, graue Linien entsprechen der spannungsfreien Kontakte des CsCl-Typs mit $x(M) = 0$ und $x(N) = 0.25$. Die Basislinie des CsCl-Typs mit sechs M–M-Kontakten bei $y = 0$ ist mit der Basislinie der drei M–M-Kontakte des UCo-Typs überlagert.

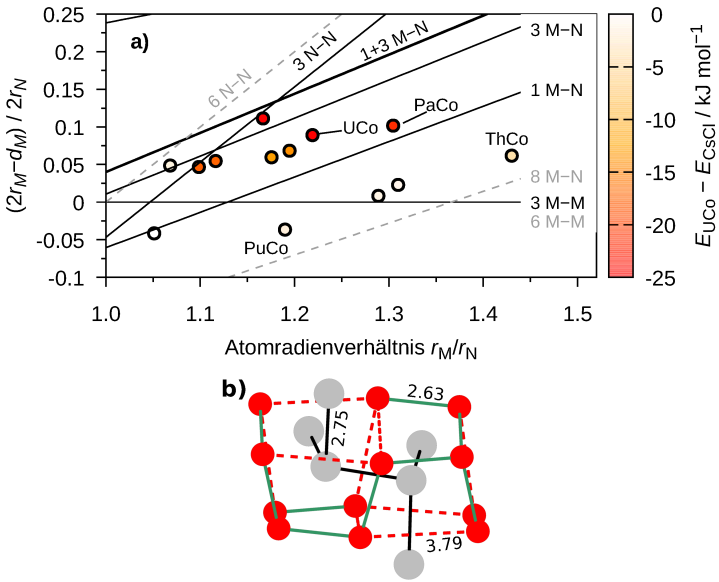


Abbildung 8.3: (a) Das Nachbardiagramm des UCo-Strukturtyps gezeichnet mit den Strukturparametern von UCo ($x(M) = 0.034$, $x(N) = 0.297$). Kontaktlinien des CsCl-Typs (grau-gestrichelt, $x(M) = 0.0$, $x(N) = 0.25$). Metallradien aus Strukturoptimierungen von bcc-Elementarzellen der Elemente. Farbskalierung entspricht dem Energieunterschied der optimierten Struktur im UCo-Typ im Vergleich zum CsCl-Typ. **(b)** Die lokale Koordination der U-Atome von UCo im UCo-Typ. U–U-Bindung (schwarz), kurze Co–Co-Bindung (grün), lange Co–Co-Bindung (rot, gestrichelt). Bindungslängen in Å. Skalarrelativistische PBE-PAW-Rechnungen mit Spinpolarisation.

Der Vergleich der spannungsfreien Geraden des UCo-Typs mit denen des CsCl-Strukturtyps zeigt, dass im UCo-Typ M–M-Kontakte über ein breites Radienverhältnis realisiert werden können, ohne M–N-Kontakte zu komprimieren. Dagegen liegt im CsCl-Typ die Gerade der acht spannungsfreien M–N-Kontakte für Radienverhältnisse zwischen 1 bis etwa 1.35 unterhalb derjenigen der sechs M–M-Kontakte. Hier müssen alle diese acht M–N-Kontakte komprimiert werden, um M–M-Kontakte auszubilden. Die Verzerrung von CsCl-Typ zum UCo-Typ führt dazu, dass die relative Lage der spannungsfreien M–N-Kontakte entlang der Ordinate verschoben werden. Die Gerade der 8 M–N-Kontakte des CsCl-Typs spaltet in drei Geraden auf, die sich nun überwiegend oberhalb der Geraden der M–M-Kontakte befinden. Diese Verschiebung der M–N-Kontakte lässt sich so interpretieren, dass gewisse MN-Abstände zugunsten der M–M-Kontakte aufgeweitet werden. Dies illustriert die lokale Koordinationssphäre der Uranatome in Abbildung 8.3(b). Es haben diejenigen Vierecksflächen den größten Flächeninhalt, durch welche die drei kurzen U–U-Kontakte führen.

Alle Verbindungen, die durch die Verzerrung in den UCo-Typ gegenüber dem CsCl-Typ stabilisiert werden, folgen grob einer Parallelen, die zwischen den Geraden der spannungsfreien M–N-Kontakte verläuft. Um M–N-Kontakte ausbilden zu können, müssen im UCo-Typ die drei kürzesten M–M-Kontakte gestaucht werden. Es werden nur solche Verbindungen im UCo-Typ gegenüber dem CsCl-Typ stabilisiert, bei denen der Energieaufwand dieser Stauchung minimiert wird. Dies ist ähnlich wie beim NaTl-Typ nur für solche Verbindungen zu erwarten, die eine genügend große Anzahl an bindenden f-Elektronen zur Verfügung haben.[ii] Dann liefert die Bildung eines bindenden f-Bandes durch die Stauchung der M–M-Abstände genügend Bindungsenergie, um den Energieaufwand der Kompression auszugleichen. Dies ist der Fall bei allen spinunpolari-

[ii] Siehe hierzu die Diskussion in Kapitel 6.4.4.

sierten Verbindungen mit Pa ($\approx 5f^2$) und U ($\approx 5f^3$), sowie bei NpCo ($\approx 5f^4$). Die Verbindungen von Th ($\approx 5f^1$) besitzen zu wenig bindende 5f-Elektronen für ein stabilisierendes 5f-Band. Für NpRh, NpIr und PuCo sind die 5f-Elektronen zu stark spinpolarisiert und somit nur noch zu einem geringen Anteil bindend.

Aus dem Nachbardiagramm lassen sich Grenzradienverhältnisse für den UCo-Typ abschätzen. Die untere Stabilitätsgrenze bildet der Schnittpunkt der spannungsfreien Gerade der drei N–N-Kontakte mit der Gerade der drei M–M-Kontakte bei einem Radienverhältnis von etwa 1.05. Unterhalb dieses Wertes müssten zunächst die N–N-Kontakte komprimiert werden, um M–M-Kontakte zu realisieren. Diese Kontakte zu komprimieren erfordert aufgrund der näherungsweise vollbesetzten d-Schale der N-Atome jedoch zu viel Energie. Eine mögliche obere Stabilitätsgrenze bildet der Schnittpunkt der Geraden der acht M–N-Kontakte des CsCl-Typs mit der Gerade der drei M–M-Kontakte bei einem Radienverhältnis von etwa 1.35. Oberhalb dieses Wertes sind schon im CsCl-Typ die M-Atome im Kontakt, so dass eine Verzerrung nicht benötigt wird, um diese Kontakte zu realisieren.

Mit steigendem Radienverhältnis steigt der Energieaufwand für die Verzerrung in den UCo-Typ. Denn zur Ausbildung der M–N-Kontakte müssen die M–M-Kontakte zunehmend mehr komprimiert werden. So ist UCo im UCo-Typ mit einem Radienverhältnis von 1.22 schon bei Normalbedingungen thermodynamisch stabil. Bei PaCo mit einem Radienverhältnis von 1.31 ist hierfür zusätzlich physikalischer Druck von etwa 8 GPa nötig, wie in Kapitel 6.5 diskutiert wurde. Wahrscheinlich ist, dass der UCo-Strukturtyp auch bei anderen Verbindungen der frühen Actinoide als Hochdruckmodifikation auftritt.

Die Kompression der M–M-Kontakte im UCo-Strukturtyp lässt sich über Elektronendichtekarten veranschaulichen wie in Abbildung 8.4 gezeigt.

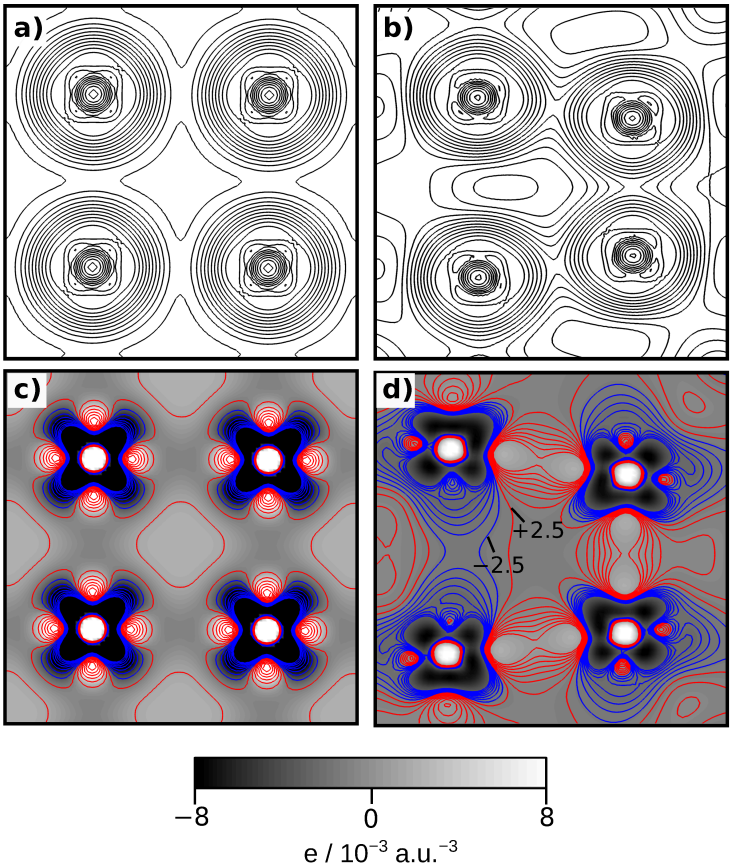


Abbildung 8.4: Elektronendichte um die Uranatome von UCo im **(a)** und **(c)** CsCl-Typ in (100)-Ebene und **(b)** und **(d)** im UCo-Typ (Parallele der ($\bar{2}32$)-Ebene). **(a)** und **(b)** Konturlinien der Ladungsdichte der Valenzelektronen in logarithmischer Auftragung. **(c)** und **(d)** Differenzelektronendichte $\rho_{\mathrm{SCF}} - \rho_{\mathrm{Atom}}$. Dichtezunahme (weiß und rote Linien), Dichteabnahme (schwarz, blaue Linien). Die Konturlinienwerte sind angegeben als 10^{-3} a.u.$^{-3}$. Die Atompositionen sind hervorgehoben. PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis.

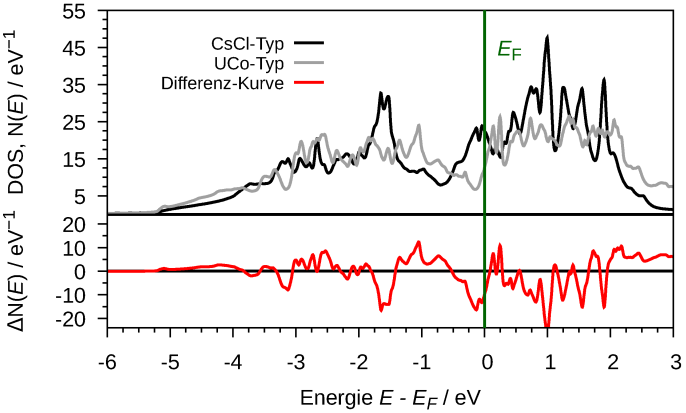


Abbildung 8.5: Vergleich der elektronischen Zustandsdichte von UCo im UCo-Typ (grau) und im CsCl-Typ (schwarz). **(a)** DOS und Differenzkurve (rot). PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und relativistischer PAW-Basis mit SOC.

Im CsCl-Typ, Abbildung 8.4(a), ist die Ladungsdichte um die Uranatome noch nahezu sphärisch. Im UCo-Typ, Abbildung 8.4(b), führt die Verzerrung dazu, dass die Ladungsdichte gestaucht wird. In der Differenzelektronendichtekarte des CsCl-Typs, Abbildung 8.4(c), wird sichtbar, dass die Ladungsdichte schon hier um die Uranatome in Richtung der U–U-Bindungsachse polarisiert wird, ohne dass jedoch ein direkter Kontakt zwischen den Atomen zustande kommt. Im UCo-Typ, Abbildung 8.4(d), wird die Elektronendichte auf der gesamten Bindungsachse maximiert.

Der Einfluss der Kompression der U–U-Kontakte zeigt sich auch im Vergleich der elektronischen Zustandsdichten von UCo im CsCl- und UCo-Typ. Sie sind in Abbildung 8.5 aufgeführt. Die Charakteristika der DOS beider Strukturtypen entsprechen den vorausgegangen Diskussionen über die Elektronenstruktur dieser Klasse an intermetallischen Phasen.[iii] Die mit der Verzerrung einhergehende Kompression führt im UCo-

[iii] Siehe hierzu die Kapitel 2.2.4 und 6.4.3.

Strukturtyp dazu, dass die Zustandsdichte abgeflacht wird. Beispiele hierfür sind in Abbildung 8.5 bei einer Energie von etwa −1.5 eV und direkt am Fermi-Niveau zu finden. Durch die Verzerrung in den UCo-Typ werden die Maxima der Zustandsdichte im CsCl-Typ an diesen Punkten aufgelöst. Gerade am Fermi-Niveau ist durch die Reduktion der Zustandsdichte ein stabilisierender Effekt nach dem Konzept der Peierls-Verzerrung oder der Ladungsdichtewellenbildung zu erwarten.[44] Bemerkenswert hierbei ist, dass das Fermi-Niveau vom UCo-Typ nicht in einem lokalen Minimum der Zustandsdichte liegt. Hierfür wäre eine geringere Valenzelektronenkonzentration von 14.7 statt 15 nötig. Sie könnte bei einer nominalen Zusammensetzung von $U_{1.1}Co_{0.9}$ realisiert werden. Auf diesen Sachverhalt wird in den experimentellen Arbeiten in Abschnitt 8.5 Bezug genommen.

Eine Detailansicht der Bandstruktur um das Fermi-Niveau ist für beide Strukturtypen in Abbildung 8.6 gezeigt. Die Farbskalierung der Bänder entspricht dabei ihrem U 5f-Charakter (blau 0 %, rot 100 %). Durch die Verzerrung in den UCo-Typ wird die Anzahl der Bänder reduziert, die das Fermi-Niveau kreuzen. Die Verzerrung ermöglicht somit das Auffüllen und Stabilisieren von teilbesetzten Bändern. Ein illustratives Beispiel hierfür ist der Γ–H-Pfad. Im CsCl-Typ, Abbildung 8.6(a), kreuzen fünf Bänder diesen Pfad. Sie sind durch eine grüne Ellipse hervorgehoben. Im UCo-Typ, Abbildung 8.6(b) ist die Fermi-Fläche entlang dieses Pfades vollständig aufgelöst. Es bildet sich hier eine Bandlücke. Um den Γ-Punkt beträgt sie etwa 0.5 eV. Das höchste besetzte und das erste unbesetzte Band besitzen am Γ-Punk nahezu keine Dispersion und einen hohen U 5f-Charakter. Die Besetzung der Bänder ist im UCo-Typ nahezu vollständig. Nur um den N-Punkt und den P-Punkt schneiden Bänder mit geringer Dispersion die Fermi-Energie, so dass UCo im UCo-Typ nahezu ein Halbmetall ist.

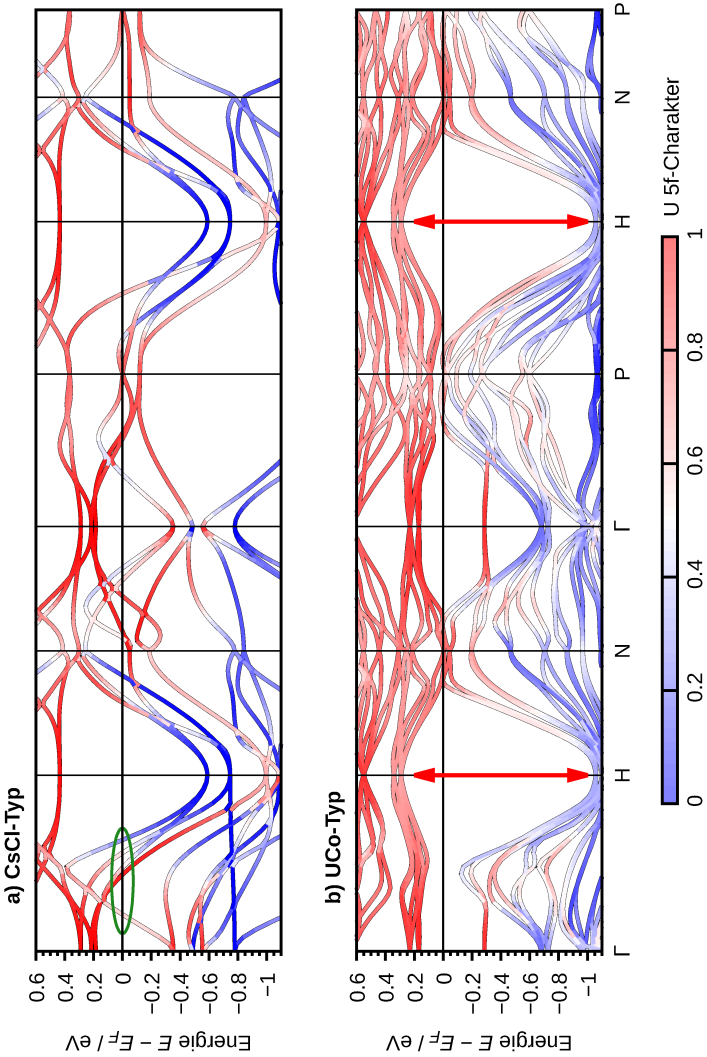


Abbildung 8.6: Vergleich der Bandstruktur am Fermi-Niveau von UCo im **(a)** CsCl-Typ und **(b)** im UCo-Typ. U 5f-Charakter der Bänder hervorgehoben (blau: 0 %, rot: 100 %). Weitere Kennzeichnungen siehe Text. PBE-Rechnungen mit relativischer PAW-Basis und SOC.

Tabelle 8.2: Analyse der ECoN, des mittleren effektiven Abstandes d_{av} und der integrierten COHP pro Bindung an E_{F} (iCOHP) von UCo im CsCl- und UCo-Typ. PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis.

		Strukturtyp	
		CsCl	UCo
U–Co	d_{av}/Å	2.81	2.79
	ECoN	8.0	7.7
	iCOHP	−0.90	−0.84
U–U	d_{av}/Å	3.24	2.77
	ECoN	6.0	3.2
	iCOHP	−0.70	−0.80
Co–Co	d_{av}/Å	3.24	2.63
	ECoN	6.0	3.0
	iCOHP	−0.02	−0.16

Neben der Stabilisierung durch die Reduktion der Fermifläche erfolgt eine zusätzliche Stabilisierung der strukturellen Verzerrung durch verstärkte bindende Wechselwirkungen der homoatomaren Kontakte. Dies wird dadurch ermöglicht, dass die heteroatomaren U–Co-Bindungen teilweise aufgedehnt werden. Ihr mittlerer Abstand bleibt dabei jedoch nahezu erhalten, wie die ECoN-Analyse in Tabelle 8.2 zeigt. Die effektive Koordinationszahl der U–Co-Kontakte sinkt bei der Verzerrung von 8.0 auf 7.7 bei einer Reduktion der mittleren Abstandes d_{av} von nur 0.02 Å. Im Gegensatz dazu bilden sich je drei ausgeprägte kurze U–U- und Co–Co-Kontakte durch die Verzerrung aus, deren mittlerer Abstand um mehr als 0.4 Å im Vergleich zum Abstand im CsCl-Typ abnimmt.

Verstärkte homoatomare U–U- und Co–Co-Wechselwirkungen zeigen auch Analysen der COHP-Kurven, die nach den einzelnen U–U-, U–Co- und Co-Co-Wechselwirkungen aufgelöst sind. Diese Daten sind für den CsCl-Typ in Abbildung 8.7 und für den UCo-Typ in Abbildung 8.8 aufgeführt. Die gezeigten COHP-Kurven sind jeweils auf eine Bindung normiert. Zur vereinfachten Interpretation zeigen Abbildung 8.7(a) und Abbildung 8.8(a) ebenfalls die DOS- und pDOS-Daten der Verbindungen.

Die COHP-Kurve der U–U-Bindungen des CsCl-Typs, gezeigt in Abbildung 8.7(b), weißt zwei bindende Bereiche zwischen −5 eV und −2.5 eV, sowie zwischen −1 eV und 1 eV auf. Der bindende Bereich bei tiefen Energien resultiert aus den breiten spd-Band, der bindende Bereich am Fermi-Niveau aus dem 5f-Band. Bei etwa −2 eV sind antibindende Zustände besetzt. Diese Zustände werden durch die Verzerrung in den UCo-Typ, Abbildung 8.8(b), aufgelöst. Pro U–U-Bindung steigt hierdurch die iCOHP von −0.70 eV auf −0.80 eV. Die Kompression der U–U-Kontakte im UCo-Typ vergrößert also deren bindende Wechselwirkungen.

Die Größe und Form der COHP-Kurven für die U–Co-Bindungen in Abbildung 8.7(c) und Abbildung 8.8(c) ähneln sich für beide Strukturtypen. Sie weisen einen bindenden Bereich zwischen −5 eV und −1 eV auf. Das Fermi-Niveau liegt im Gebiet antibindender U–Co-Wechselwirkungen. Der iCOHP-Wert wird bei der Verzerrung in den UCo-Typ von −0.9 eV auf −0.84 eV leicht reduziert. Die Aufdehnung gewisser U–Co-Kontakte hat auf die *mittlere* Bindungsstärke U–Co-Bindungen also einen geringen Effekt.

Die kovalenten Bindungswechselwirkungen zwischen den Co-Atomen sind sehr gering, wie in Abbildung 8.7(d) und Abbildung 8.7(d) gezeigt. Im CsCl-Typ sind diese Wechselwirkungen bei einem Abstand von 3.24 Å mit einem iCOHP-Wert von −0.02 eV nahezu vernachlässigbar. Die Ausbildung dreier kurzer Co–Co-Bindungen von 2.63 Å im UCo-Typ vergrößert die iCOHP auf einen Wert von −0.16 eV.

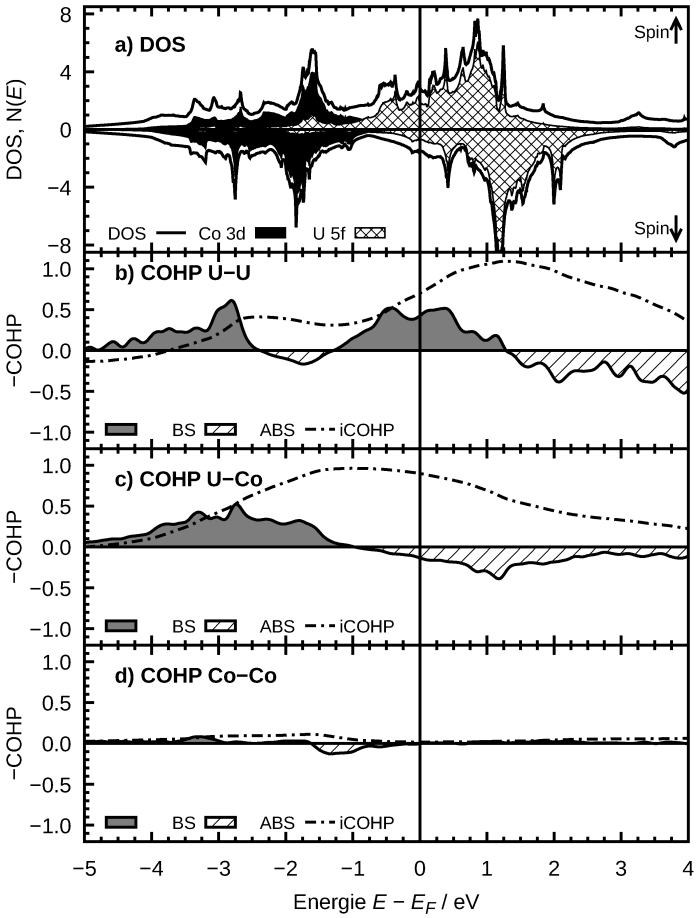


Abbildung 8.7: COHP-Analyse von UCo im CsCl-Typ. **(a)** DOS (schwarze Linie), Co 3d-pDOS (schwarz) und U 5f-pDOS (schraffiert). −COHP-Kurven **(b)** der sechs kürzesten U–U-, **(c)** der acht kürzesten U–Co- und **(d)** der sechs kürzesten Co–Co-Abstände. Bindende Zustände (grau), antibindende Zustände (schraffiert), iCOHP (gestichelt, punktiert). Kurven sind auf eine Bindung normiert. PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis.

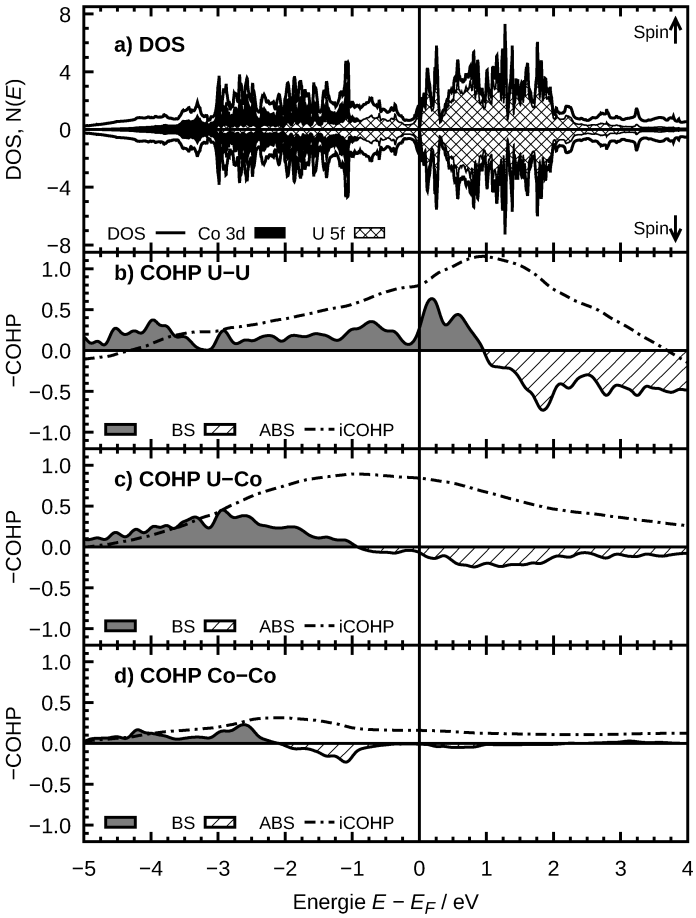


Abbildung 8.8: COHP-Analyse von UCo im UCo-Typ. **(a)** DOS (schwarze Linie), Co 3d-pDOS (schwarz) und U 5f-pDOS (schraffiert). −COHP-Kurven **(b)** der sechs kürzesten U–U-, **(c)** der acht kürzesten U–Co- und **(d)** der sechs kürzesten Co–Co-Abstände. Bindende Zustände (grau), antibindende Zustände (schraffiert), iCOHP (gestichelt, punktiert). Kurven sind auf eine Bindung normiert. PBE-Rechnungen mit Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis.

Aufgrund der geringen radialen Ausdehnung der Atomorbitale von Co und den nichtbindenden, weil vollständig gefüllten, d-Orbitalen bleiben die Co–Co-Wechselwirkungen trotzdem deutlich geringer als die der anderen Kontakte. Eine weitere Quantifizierung des Energiegewinns durch die Bindungsoptimierung und die Reduktion der Zustände am Fermi-Niveau wurde nicht durchgeführt. Beide Effekte kommen als mögliche Triebkräfte für die Verzerrung in Betracht.

8.4 Phasenumwandlung vom CsCl- in den UCo-Typ

In diesem Abschnitt wird eine mögliche Phasenumwandlung vom CsCl-Typ in den UCo-Strukturtyp untersucht. Die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen CsCl- und UCo-Typ erlaubt die Beschreibung in Form eines displaziven Phasenübergangs.[iv] Die Diskussion aus Abschnitt 8.2 legt eine zweite mögliche Phasenumwandlung nahe: Ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang eines hp-Na-Typs in den UCo-Strukturtyp. Ein solcher Phasenübergang kann mit den hier gewählten DFT-Methoden jedoch nicht beschrieben werden.

Die Symmetrieeigenschaften des Phasenübergangs vom CsCl- in den UCo-Typ wurden mit Hilfe der Software *Amplimodes* bestimmt, die auf dem *Bilbao-Crystallographic Server* zur Verfügung steht.[147] Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.3 aufgeführt. Demnach lässt sich die Verzerrung in den UCo-Typ über nur eine Mode mit M_5^--Symmetrie der Dimension 2 beschreiben. Der $\boldsymbol{K}$-Vektor dieser Mode entspricht der Translationssymmetrie des entstehenden innenzentrierten Gitters. Als Ordnungsparameter λ wurde der Lageparameter der Uranatome $x(\mathrm{U})$ gewählt.

Die dynamische Stabilität von UCo im CsCl- und UCo-Strukturtyp wurde durch Berechnung ihrer Phononendispersionen untersucht, die in Abbildung 8.9 gezeigt sind. Der CsCl-Typ, Abbildung 8.9(a), ist dyna-

[iv] Siehe Stammbaum in Abbildung 6.4 in Kapitel 6.2.2.

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Symmetriemoden-Analyse von UCo für einen Phasenübergang vom CsCl- in den UCo-Typ. Strukturdaten aus PBE-Rechnungen mit PAW-Basis.

Symmetriemode	M_5^- (E_g)
$\boldsymbol{K}$-Vektor	$(1/2, 1/2, 0)$
Isotropie-Untergruppe (Nr.)	$I2_13$ (199)
Dimension	2
Amplitude / Å	0.653
Ordnungsparameter λ	x(U)

misch instabil mit ausgeprägten imaginären Schwingungsfrequenzen entlang der gesamten Dispersionskurve. Die hervorgehobene Schwingungsmode am M-Punkt besitzt den am stärksten negativen Eigenwert. Ihre M_5^--Symmetrie entspricht der strukturellen Verzerrung in den UCo-Typ.[v] Der UCo-Strukturtyp, Abbildung 8.9(b), ist dagegen dynamisch stabil. Kleine imaginäre Beiträge am Γ-Punkt entsprechen Gitterschwingungen mit sehr großer Wellenlänge. Dieser Effekt ist bei Metallen auf Konvergenzprobleme der Auflösung des reziproken Raums zurückzuführen und gibt keine physikalische Instabilität wieder.[20]

Für den Phasenübergang aus dem CsCl-Typ in den UCo-Typ wurde ein Transformationspfad bei 0 K berechnet. Die Gesamtenergie jedes Pfadpunktes wurde über eine SCF-Rechnung bestimmt. Die jeweilige Kristallstruktur wurde linear aus den Strukturoptimierungen des CsCl- und des UCo-Typs in Abhängigkeit des Ordnungsparameters $\lambda = x$(U) extrapoliert. Die Strukturdaten stammen aus den Rechnungen in Kapitel 6.4.

[v] Die Größe der imaginären Mode ist nicht zwangsläufig mit der Größe des Energiegewinns durch die Verzerrung korreliert.[259]

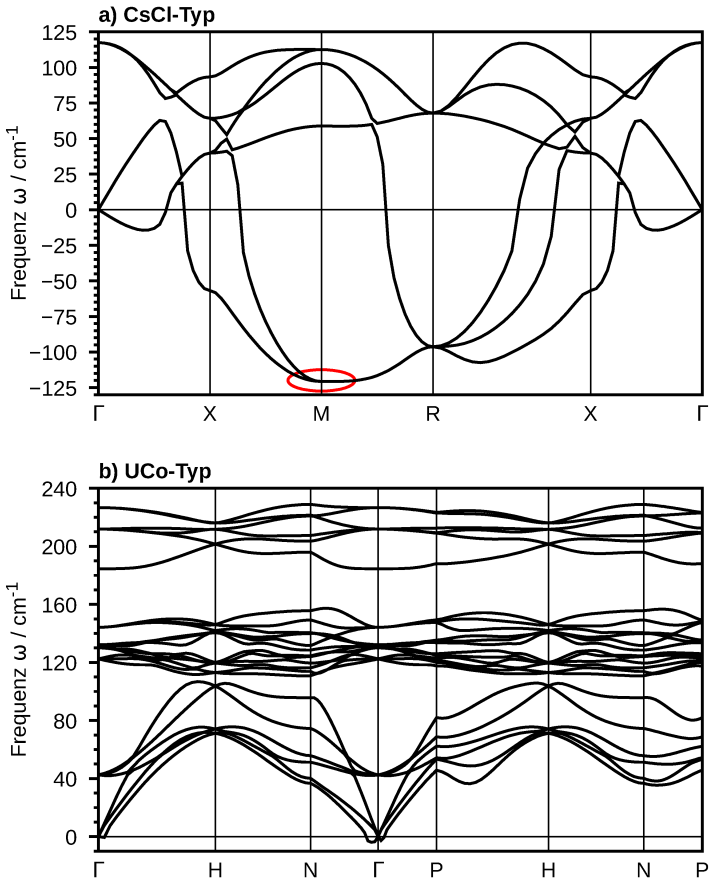


Abbildung 8.9: Phononendispersion von UCo im **(a)** CsCl-Typ und **(b)** im UCo-Typ. Hervorhebungen siehe Text. Rechnungen mit Spinpolarisation und skalar-relativistischer PAW-Basis.

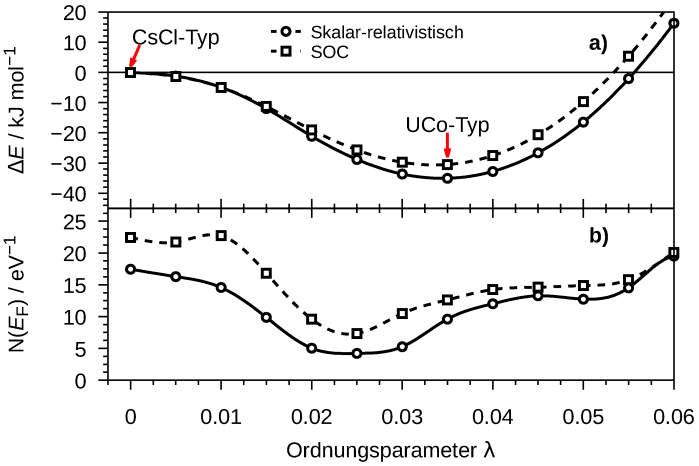


Abbildung 8.10: Transformationspfad von UCo im CsCl- in den UCo-Typ. PBE-Rechnungen mit PAW-Basis: skalar-relativistisch (Kreise, durchgezogene Linie), relativistisch mit SOC (Quadrate, gestrichelte Linie). Linien für bessere Lesbarkeit. Ordnungsparameter λ entspricht Lageparameter $x(\mathrm{U})$. **(a)** Energiedifferenz pro Atom ΔE, bezogen auf CsCl-Typ. **(b)** Zustandsdichte am Fermi-Niveau $N(E_\mathrm{F})$.

Abbildung 8.10(a) zeigt die relative Energie ΔE in Abhängigkeit von λ. Der Übergang vom CsCl- in den UCo-Typ erfolgt spontan, ohne Aktivierungsenergie. Dies ist in Übereinstimmung mit den imaginären Moden der Phononendispersion von UCo im CsCl-Typ in Abbildung 8.9(a). UCo im UCo-Strukturtyp ist um etwa $30\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ stabiler als im CsCl-Typ. Die Berücksichtigung SOC-Wechselwirkungen hat hier nur einen geringen Einfluss auf den Transformationspfad. Die Position des lokalen Minimums des UCo-Typs bei $\lambda = 0.035$ bleibt unverändert. Die relative Stabilität gegenüber dem CsCl-Typ nimmt um etwa $5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ ab.

Abbildung 8.10(b) enthält die Abhängigkeit der Zustandsdichte am Fermi-Niveau $N(E_\mathrm{F})$ von λ. Die Auftragung zeigt, dass $N(E_\mathrm{F})$ durch die Verzerrung in das lokale Minimum des UCo-Typs nicht minimiert

wird. Minimal wird $N(E_\mathrm{F})$ bei $\lambda = 0.025$. Rechnungen mit und ohne SOC liefern hier qualitativ das gleiche Verhalten, wobei der Wert von $N(E_\mathrm{F})$ unter Berücksichtigung von SOC stets größer ist. Diese Beobachtung passt zur Bindungsanalyse aus Abschnitt 8.3, wonach der Energiegewinn durch die Verzerrung aus einer *Kombination* aus Bindungsoptimierung und Verkleinerung der Fermi-Fläche resultiert. Das lokale Minimum bei $\lambda = 0.035$ ist womöglich ein Kompromiss beider Effekte.

8.5 Experimentelle Untersuchungen an UCo

8.5.1 Phasenanalyse und DTA

Im Verlauf dieser Arbeit wurde UCo über eine Hochtemperatur-Synthese aus der Schmelze und anschließendem Anlassen unterhalb des Zersetzungspunktes von UCo dargestellt. Details sind in Kapitel 4.1 aufgeführt. Eine phasenreine Synthese gelang auf diese Weise nicht. Pulverdiffraktogramme, die direkt nach dem Zerkleinern des Regulus aufgenommen wurden, lassen sich zwar allein mit den Reflexen von UCo indizieren, doch eine detaillierte Phasenanalyse lassen die breiten und schlecht ausgebildeten Reflexprofile nicht zu. Angelassene Pulverproben weisen als Fremdphasen immer UCo_2 ($Fd\overline{3}m$, $cF24$) und UO_2 ($Fm\overline{3}m$, $cF12$) auf. Zusätzlich treten vereinzelte Reflexe auf, die mit einer kubisch-flächenzentrierten Zelle indiziert werden können, deren Gitterparameter mit denen von UO übereinstimmen.[189] Unter den experimentellen Bedingungen ist die chemische Stabilität von UO jedoch unwahrscheinlich und ist womöglich durch C oder N stabilisiert.[189] Eine Übersicht der auftretenden Fremdphasen mit typischen Gitterparametern ist in Tabelle 8.4 zusammengestellt.

Tabelle 8.4: Übersicht über die auftretenden Fremdphasen bei der Synthese von UCo und ihre Gitterparameter.

Verbindung	Raumgruppe, Pearson-Symbol	a / Å	c / Å	Kommentar
U_6Co[6]	$I4/mcm$, $tI28$	10.36	5.21	benachbart im Phasendiagramm
UCo_2[6]	$Fd\bar{3}m$, $cF24$	7.01	(–)	benachbart im Phasendiagramm
UO_2[189]	$Fm\bar{3}m$, $cF12$	5.47	(–)	Zuordnung über Gitterparameter
„UO“[189]	$Fm\bar{3}m$, $cF8$	4.95	(–)	Zuordnung über Gitterparameter

Das Schmelzverhalten von UCo (Probe BC10) wurde im Verlauf dieser Arbeit mittels DTA untersucht. Abbildung 8.11 zeigt das Ergebnis eines solchen Experimentes. Die Messung wurde zwischen 300 °C und 920 °C durchgeführt. Sie zeigt beim Aufheizvorgang ein endothermes Signal bei 810 °C und zwei λ-förmige Signale bei 788 °C und 729 °C. Das endotherme Signal wird der peritektischen Zersetzung von UCo in UCo_2 und eine uranreiche Schmelze zugeordnet, dessen Zersetzungstemperatur in der Literatur mit 805 °C angeben wird.[6] Das exotherme Signal bei 788 °C wird der Kristallisation von UCo zugeordnet. Sowohl Hysterese-Effekt als auch die λ-artige Form des Signals sprechen für eine kinetische Hemmung der Kristallisation, wie sie oft bei intermetallischen Phasen beobachtet wird. Das zweite exotherme Signal bei 729 °C stimmt mit der eutektischen Linie von UCo und U_6Co überein, die bei 734 °C berichtet ist.[6] Sie würde einer Reaktion von einer uranreichen Schmelze in UCo und U_6Co entsprechen. Während der DTA herrschen keine thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen, so dass diese Reaktion beobachtet werden kann.

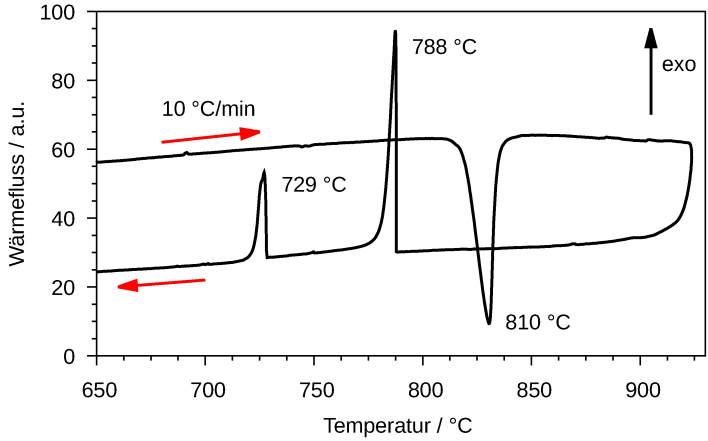


Abbildung 8.11: DTA von UCo (Probe BC10). Die Daten wurden zwischen 300 °C und 920 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min und einer Ar-Schutzgas-Flussrate von 1 l/h aufgenommen.

8.5.2 Rietveld-Analyse

Abbildung 8.12 zeigt das Pulverdiffraktogramm und die Rietveld-Analyse der bislang besten Probe von UCo (Probe MSa42temp). Die technischen Daten zur Rietveld-Verfeinerung befinden sich in Tabelle A.2.2 im Anhang. Es lassen sich alle Reflexe mit den oben genannten Phasen indizieren. Die Verfeinerung der Reflexintensitäten von UCo gelingt mit dem Strukturmodell von Baenzinger.[45] Tabelle 8.5 enthält die bestimmten Strukturparameter aus der Literatur und die der DFT-Rechnungen dieser Arbeit zum Vergleich. Die Lageparameter stimmen in allen Fällen gut überein. Auffällig ist, dass der a-Gitterparameter durch das verwendete PBE-Funktional unterschätzt wird. Typischerweise *über*schätzt es Gitterparameter.[vi] Die im Abschnitt 8.3 diskutierten Rechnungen zur elektronischen Struktur legen eine nominale Zusammensetzung von $U_{1.1}Co_{0.9}$

[vi] Siehe hierzu die Diskussion in Kapitel 2.4.2.

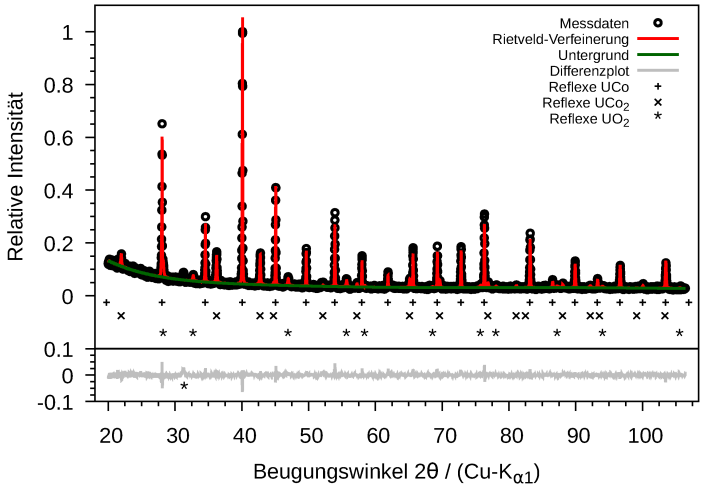


Abbildung 8.12: Pulver-Röntgendiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von UCo (Probe MSa42temp) bei 298 K. Messdaten (Kreise), berechnetes Diffraktogramm (rot), Untergrund (grün) und Differenzkurve (grau). Berechnete Reflexpositionen von UCo (+), UCo_2 (x) und UO_2 (*). Das Sternchen in der Differenzkurve markiert den stärksten Reflex einer fcc-Phase. Profil-R-Werte: $R_P = 6.4\%$, $wR_P = 8.2\%$, GOF = 1.1.

Tabelle 8.5: Strukturparameter von UCo im Vergleich zu Literatur und DFT-Rechnungen. Messdaten bei RT, DFT bei 0 K. PBE-Rechnungen mit skalar-relativistischer PAW-Basis.

Methode	a / Å	x (U)	x (Co)	Referenz
XPRD	6.3586(2)	0.0334(3)	0.296(2)	Diese Arbeit
XPRD	6.3557(4)	0.035(2)	0.294(3)	[45]
DFT	6.308	0.034	0.297	Diese Arbeit

nahe, um die Fermi-Energie dieser Verbindung in ein lokales Minimum der Zustandsdichte zu bewegen. Wird eine Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung von einem hp-Na-Typ zum UCo-Typ in Betracht gezogen, so erscheint eine solche Mischbesetzung möglich. Wenn tatsächlich eine Substitution von Co durch U in der beobachteten Verbindung vorhanden ist, könnte dies die Unterschätzung des Gitterparameters durch die DFT-Rechnung erklären. Denn die zusätzlichen, deutlich größeren U-Atome auf der Lage der Co-Atome müssten zu einer Aufweitung des Gitterparameters führen. Tatsächlich lässt sich der isotrope Auslenkungsparameter der Co-Atome nur dann positiv verfeinern, wenn eine geringe Mischbesetzung mit U-Atomen vorgegeben wird. Die Verfeinerung der Mischbesetzung gelingt jedoch nur mit großer Standardunsicherheit, so dass hier keine gesicherte Aussage möglich ist. Ein weiterer Hinweis ergibt sich jedoch bei der Analyse der Massenanteile.

Unter der Annahme einer Zusammensetzung von $U_{1.1}Co_{0.9}$ statt UCo bestimmt sich bei der experimentellen Einwaage von gleichen molaren Teilen von U und Co der Massenanteil von $U_{1.1}Co_{0.9}$ zu 81 % und von UCo_2 zu 19 %.[vii] Ein ähnlicher Massenanteil wird in den durchgeführten Experimenten beobachtet, wenn der Massenanteil der oxidierten Uranverbindungen UCo zugeschlagen wird (siehe hierzu Tabelle A.5.1 im Anhang). Somit wäre dies eine elegante Begründung für das Auftreten der UCo_2-Fremdphase.

Die hier durchgeführten Experimente lassen eine eindeutige Interpretation nicht zu. Denn es können noch drei weitere Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Eine erste Ursache könnte eine langsam ablaufende peritektische Reaktion sein:

$$U_{(l)} + UCo_{2\,(s)} \longrightarrow 2UCo_{(s)} \tag{8.1}$$

[vii] Hierbei bleibt jedoch unberücksichtigt, dass UCo_2 ein Homogenitätsgebiet zwischen 30 und 34 at.% Uran bei RT aufweist. Die tatsächliche Zusammensetzung dieser Phase lässt sich deshalb nicht bestimmen.

Hierbei bildet sich UCo an der Phasengrenze der UCo_2-Partikel mit der Schmelze. Je größer die UCo-Schicht um die UCo_2-Partikel, desto langsamer verläuft die Reaktion, weil die Diffusionswege immer größer werden. Das Auftreten von UCo_2 in den Proben könnte also auf eine nicht vollständig abgelaufene peritektische Reaktion zurückgeführt werden. Prinzipiell lässt sich diese Art von Reaktion beschleunigen, indem die Proben im Mörser zerkleinert, gepresst und wieder angelassen werden, um somit neue reaktive Oberflächen zu schaffen. Im Falle von UCo bereitet seine Härte Schwierigkeiten. Ein homogenes, pressfähiges Pulver konnte nur durch Sieben erhalten werden, so dass die Massenkonstanz nicht beibehalten werden konnte.

Zweitens wird eine mögliche peritektoide Zersetzung von Dreizler und Mitarbeitenden diskutiert, die unterhalb von 350 °C stattfinden soll:[260]

$$11UCo_{(s)} \longrightarrow U_6Co_{(s)} + 5UCo_{2(s)} \tag{8.2}$$

Unter der Annahme, dass diese Reaktion unter den experimentellen Bedingungen nicht vollständig abgelaufen ist und U_6Co oxidiert wird, könnte Gleichung 8.2 das gleichzeitige Auftreten von UCo, UCo_2 und UO_2 erklären. Für diese Doktorarbeit durchgeführte DTA-Experimente liefern jedoch keinen Hinweis auf eine solche Reaktion.

Drittens könnte eine partielle Oxidation stattfinden:

$$2UCo_{(s)} + O_2 \longrightarrow UCo_{2(s)} + UO_{2(s)} \tag{8.3}$$

Sie ist plausibel, da da die Oxidationsempfindlichkeit von uranhaltigen intermetallischen Phasen mit steigendem Urangehalt zunimmt. Weitere experimentelle Untersuchungen sind nötig, um diesen Sachverhalt aufzuklären und phasenreine Proben von UCo zu gewinnen. Auf Untersuchung der physikalischen Eigenschaften wurde wegen der Probenqualität verzichtet.

8.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde das Auftreten des UCo-Typ struktur- und quantenchemisch untersucht. Der UCo-Strukturtyp lässt sich als Ordnungsvariante der $I\bar{4}3m$-fünffach-koordinierten Kugelpackung beschreiben. Diese Packung leitet sich aus der innenzentrierten Kugelpackung ab und erlaubt eine strukturelle Verzerrung bei gleichbleibender Dichte. Durch diese Verzerrung werden im UCo-Typ die heteroatomaren U–Co-Bindungen im Vergleich zum CsCl-Typ aufgeweitet, um je drei kurze U–U- und Co–Co-Kontakte zu realisieren. Die Stauchung der U–U-Kontakte kostet Energie. Es werden daher nur solche Verbindungen im UCo-Typ gegenüber dem CsCl-Typ stabilisiert, die durch Bildung eines genügend bindenden f-Bandes den Energieaufwand der Stauchung minimieren können. Nur bei UCo geschieht dies bei Normaldruck. Für andere binäre Phasen der frühen Actinoide könnte der UCo-Strukturtyp eine mögliche Hochdruckmodifikation sein.

Quantenchemische Untersuchungen zeigen, dass durch die Verzerrung bei gleichbleibenden U–Co-Wechselwirkungen die kovalenten homoatomaren U–U- und Co–Co-Bindungen verstärkt werden. Zusätzlich wird die Größe der Fermi-Fläche reduziert und dadurch energetisch stabilisiert. Beide Effekte kommen als mögliche Triebkräfte für die Verzerrung in Betracht.

Die theoretische Untersuchung eines displaziven Phasenübergangs vom CsCl- in den UCo-Strukturtyp ergibt für die Verbindung UCo eine dynamische Instabilität des CsCl-Typs gegenüber einer Verzerrung in den UCo-Typ. Im lokalen Minimum des UCo-Typs wird die Zustandsdichte am Fermi-Niveau nicht minimiert. Hierfür wäre eine geringere Verzerrung notwendig, so dass die beobachtete Minimumstruktur einen möglichen Kompromiss aus Bindungs- und Fermi-Flächenoptimierung darstellt.

Phasenreine Proben von UCo konnten im Verlauf dieser Arbeit nicht hergestellt werden. Alle Synthese weisen Anteile von UCo_2 und UO_2 im Pulverdiffraktogramm auf. Die UCo-Phase kann mit dem literaturbekannten Strukturmodell angepasst werden. Verschiedene Ursachen sind für das Auftreten der Fremdphasen denkbar. Neben dem Vorliegen eines thermodynamischen Ungleichgewichts, sollte in zukünftigen Experimenten eine mögliche Mischbesetzung mit der nominalen Zusammensetzung $U_{1.1}Co_{0.9}$ berücksichtigt werden, für die die elektronische Struktur Hinweise gibt.

Für eine neue Synthesestrategie sind vor allem pulvermetallurgische Reaktionen unterhalb der peritektischen Zersetzung von UCo interessant. Eine Möglichkeit wäre die Synthese von UCo aus UCo_2 und Uranpulver. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, aus der Schmelze hergestelltes UCo zu hydrieren und dann die entstehenden Hydride unterhalb der peritektischen Reaktion wieder zu UCo zu zersetzen. Nach Yamamoto und Mitarbeitenden kann UCo unterhalb von 423 K Wasserstoff bis zu einer Zusammensetzung von $UCoH_{2.7}$ aufnehmen. Zwischen 423 K und 673 K bildet sich ein Dreistoffgemisch von $UCoH_x$, UH_3 und UCo_2, welche über 673 K wieder reversibel zu UCo reagiert.[261] Ein Vorteil dieser Methode wäre die erwartbare gute Sprödigkeit der Hydride, die für eine Homogenisierung der Proben vorteilhaft ist.

Sollte eine phasenreine Synthese von UCo gelingen, bieten sich Messungen der Temperatur- und Druckabhängigkeit der strukturellen Verzerrung an. Diese Experimente können klären, inwieweit es sich beim UCo-Strukturtyp um eine Lock-In-Struktur einer Ladungsdichtewelle handelt und ob auch inkommensurable Verzerrungen realisiert werden können.

9 Über die strukturelle Verzerrung und Magnetismus von UIr

9.1 Einführung

Die Studien zur Kristallstrukturvorhersage aus Kapitel 6 haben gezeigt, dass durch die gewählten Näherungen der DFT nicht der experimentell beobachtete PdBi-Strukturtyp, sondern der NaTl-Typ als globales Energieminimum von UIr vorgesagt wird. Eine *Unter*schätzung der Elektronenkorrelation sowie eine *Über*schätzung der Bindungsbeteiligung der 5f-Elektronen führt zur energetischen Stabilisierung des NaTl-Typs durch die DFT. Trotz der fehlerhaften Energetik, kann die DFT wertvolle Interpretationsansätze und Vorhersagen der strukturellen und physikalischen Eigenschaften treffen, wenn explizit das beobachtete Strukturmodell vorgegeben wird. Dies soll in diesem Kapitel anhand der Verbindung UIr demonstriert werden. Hierzu wird in dieser Einführung zunächst der Stand der Forschung an UIr und dem PdBi-Strukturtyp zusammengefasst.

Vom PdBi-Strukturtyp wird zuerst von Zhuravlev 1957 als $2\boldsymbol{a}$–$2\boldsymbol{c}$-Überstruktur des CrB-Typs berichtet und als Strukturvorschlag eine orthorhombische Kristallstruktur in der Raumgruppe $Cmc2_1$ (oS32) vorgeschlagen.[262] Schubert und Mitarbeitende beobachten 1979 eine Phasenumwandlung bei 210 °C und stellen eine leichte monokline Verzerrung ($\beta \approx 89.7°$) in der RT-Modifikation von PdBi fest.[55] Sie bestimmen die Kristallstruktur in $B2_1$ ($mS32$), was in der Standardaufstellung der Raumgruppe $P2_1$ ($mP16$) entspricht. Eine neuere Arbeit von Folkers und Mitarbeitenden aus dem Jahr 2020 greift die Ergebnisse

von Schubert auf. Sie können als temperaturabhängige Phasenabfolge einen CrB-Typ bei $T > 350\,°\mathrm{C}$, eine inkommensurable Überstruktur bei $350\,°\mathrm{C} > T > 210\,°\mathrm{C}$, sowie den PdBi-Strukturtyp als eingerastete, kommensurable Überstruktur des CrB-Typs bei $T < 210\,°\mathrm{C}$ nachweisen, dessen Struktur jedoch auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ ($mP16$) korrigiert wird.[56]

Von der Kristallstruktur von UIr wird zuerst von Siegrist und Mitarbeitenden 1986 berichtet und diese als isotyp zu PdBi nach dem Vorschlag von Schubert ($P2_1$, $mP16$) gelöst.[46] Mit UPt[57] und NpIr[58] werden zwei weitere Verbindungen in diesem Strukturmodell vorgeschlagen. Im Fall von UPt wird in der Literatur jedoch teils der PdBi-Typ[57,263], teils der unverzerrte CrB-Typ[264–266] als Modell verwendet.

Die Verbindungen UIr und UPt werden als schwache bandartige Ferromagnete und moderate schwere Fermionenverbindungen charakterisiert. UIr besitzt ein spontanes magnetisches Moment $\mu_\mathrm{S} \approx 0.5\,\mu_\mathrm{B}$ und eine Curie-Temperatur $T_\mathrm{C} = 46\,\mathrm{K}$.[185] Als magnetische Vorzugsorientierung wird zunächst die [010]-Richtung[185], später aus Neutronendaten[267] und magnetischen Messungen am Einkristall[268] die $[10\bar{1}]$-Richtung vorgeschlagen. Die bestimmten Werte für den elektronischen Term der Wärmekapazität γ liegen zwischen 40 bis 50 $\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$,[267,269] die Zyklotronmasse aus Messungen des De Haas-van Alphen-Effekts zwischen $10\,m_0$ und $30\,m_0$.[270] Valenzbandspektren zeigen eine hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau in Übereinstimmung mit den vorherigen Beobachtungen.[183] UPt besitzt ein magnetisches Moment von $\mu_\mathrm{S} \approx 1\,\mu_\mathrm{B}$, eine Curie-Temperatur $T_\mathrm{C} = 27\,\mathrm{K}$ sowie eine magnetische Vorzugsorientierung in der [010]-Richtung.[263] Eine zweite magnetische Fremdphase erschwert die Bestimmung der exakten magnetischen Struktur[263,271], sodass die Vorhersage einer komplexen, nicht-kollinearen Spinanordnung nicht gesichert ist.[265] Der elektronische Term der Wärmekapazität γ wird zwischen 100 und 110 $\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$ angegeben.[271,272] NpIr ist

ein Paramagnet mit einem effektiven magnetischen Moment vom $3.2\,\mu_{\mathrm{B}}$ bei Raumtemperatur und schwacher Temperaturabhängigkeit sowie einer elektronischen Wärmekapazität von $\gamma = 175$ mJ mol^{-1} K^{-2}.[58]

Nach Akazawa und Mitarbeitenden kann in UIr ein supraleitender Zustand durch Druck induziert werden, der mit der ferromagnetischen Phase koexistiert.[273–275] Die seltene Kombination von Supraleitung, Ferromagnetismus sowie dem vermuteten Fehlen eines Inversionszentrums hat das wissenschaftliche Interesse an UIr in physikalischen Fachkreisen geweckt und theoretische Arbeiten an alternativen Kopplungsmechanismen neben der BCS-Theorie stimuliert.[276–279]

Die Literaturzusammenstellung wirft eine offensichtliche Frage auf: Das korrigierte, nun zentrosymmetrische Strukturmodell des PdBi-Typs in $P2_1/c$ ist bei den Verbindungen UIr, UPt und NpIr bislang nicht berücksichtigt worden. Dies ist vor allem für die physikalischen Theorien der Supraleitung von UIr relevant, die auf dem bisherigen azentrischen Modell basieren. Deshalb ist in dieser Doktorarbeit die Kristallstruktur von UIr neu bestimmt worden. Die Untersuchungen ergeben das zentrosymmetrische Strukturmodell in $P2_1/c$.[53] Weiterhin werden in diesem Kapitel zusätzlich quantenchemische Untersuchungen zur strukturelle Verzerrung und zur magnetischen Struktur dieser Verbindung vorgestellt, da bislang nur die Elektronenstruktur von UIr[183] berechnet worden ist. Das Kapitel ist wie folgt strukturiert:

In Abschnitt 9.2 wird zunächst die strukturchemische Verwandtschaft zwischen dem CrB- und dem PdBi-Typ diskutiert, quantenchemische Strukturoptimierungen im neuen Strukturmodell für UIr, UPt und NpIr präsentiert sowie die Güte der bisherigen Strukturvorschläge für diese Verbindungen diskutiert. In Abschnitt 9.3 werden die Elektronenstruktur und Bindungssituation von UIr im CrB- und PdBi-Strukturtyp verglichen, um mögliche Ursachen für die strukturelle Verzerrung herauszuarbeiten. Es folgt in Abschnitt 9.4 eine theoretische Untersuchung der dis-

plaziven Phasenumwandlung von UIr aus einem Hochtemperatur-CrB- in einen Tieftemperatur-PdBi-Typ. In Abschnitt 9.5 werden DFT-Untersuchungen zur magnetischen Struktur von UIr vorgestellt. Das Kapitel schließt mit der Vorstellung der experimentellen Untersuchungen in Abschnitt 9.6. Sie beinhalten primär die Neubestimmung der Kristallstruktur von UIr sowie dessen physikalische Charakterisierung zur Einordnung in die Literatur. Mit Ausnahme der Untersuchungen zur magnetischen Struktur von UIr wurden die Daten dieses Kapitels schon veröffentlicht.[53] Zur Vollständigkeit werden sie hier übersetzt und überarbeitet aufgeführt.

9.2 Die Strukturverwandtschaft von CrB- und PdBi-Typ

Zur Illustration der engen strukturellen Verwandtschaft des CrB-Typs ($Cmcm$, $oS8$) und des PdBi-Typs ($P2_1/c$, $mP16$) wurden DFT-Strukturoptimierungen von UIr in beiden Strukturtypen durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten mit dem PBE-Funktional und Spinpolarisation. Die strukturellen Eigenschaften beider Strukturtypen werden im folgendem auf Basis dieser Daten diskutiert.[53]

Der Effekt der Verzerrung in den Teilstrukturen der Ir- und der U-Atome wird besonders bei der Betrachtung der Kristallstrukturausschnitte senkrecht zur [010]-Richtung deutlich. Abbildung 9.1(a) zeigt eine solche Darstellung für den CrB-Typ.[53] Die Ir-Atome bilden hier Zickzack-Ketten entlang der $\boldsymbol{c}$-Achse. Diesem Verknüpfungsmuster entspricht die KZ von zwei für die Ir-Atome in ihrer Teilstruktur. Die einzelnen Ketten sind nicht miteinander verknüpft, wie der berechnete Abstand der Ir-Atome innerhalb der Ketten von 2.98 Å und der Abstand von 3.85 Å zwischen den Ketten nahelegen. In der PdBi-Verzerrungsvariante wird ein zusätzlicher Ir–Ir-Kontakt mit einem Atomabstand von 3.24 Å gebildet, wie in Abbildung 9.1(b) gezeigt. Dieser Kontakt verknüpft die Ketten

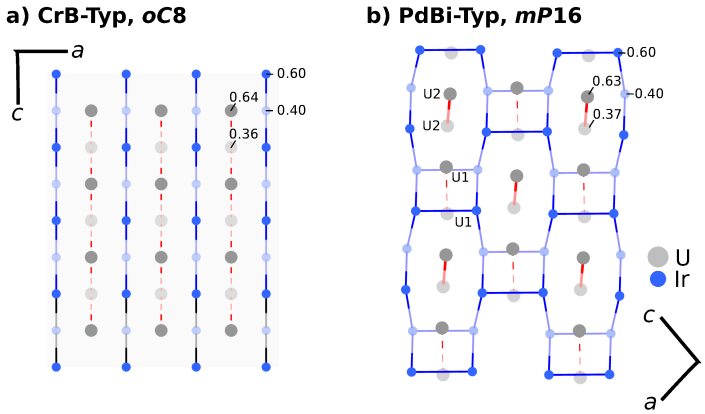


Abbildung 9.1: Strukturelle Verzerrung vom PdBi-Typ im Vergleich zum CrB-Typ am Beispiel von UIr. Blickrichtung entlang [010]. Blassere Atome unterhalb, farbige Atome oberhalb der Zeichenebene, Zahlen entsprechen y-Koordinaten. **(a)** CrB-Typ, KZ 2 der Ir-Atome hervorgehoben. **(b)** PdBi-Typ, KZ 3 der Ir-Atome hervorgehoben. Kürzeste U–U-Abstände (durchgehend, rot), längste Abstände (rot, gestrichelt). Die Atome im CrB-Typ liegen auf nur einer Punktlage und sind nicht beschriftet. Spinpolarisierte PBE-PAW-Rechnungen. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

entlang der ***a***-Achse, was der [101]-Richtung in der Aufstellung des PdBi-Typs entspricht. Die so gebildeten Netze der Ir-Atome bestehen aus Vier- und Achtringen und sind entlang der ***b***-Achse gestapelt.

Die U-Atome im CrB-Typ besitzen in ihrer Teilstruktur eine KZ von zehn mit einem berechneten mittleren Abstand von 3.73 Å.[53] Die kürzesten U–U-Abstände von 3.55 Å befinden sich in den äquidistanten Zickzack-Ketten entlang der ***c***-Achse, die in Abbildung 9.1(a) durch gestrichelte rote Linien gekennzeichnet sind. Im PdBi-Typ verkürzt sich einer dieser U–U-Abstände auf 3.32 Å. Die anderen U–U-Abstände in der Kette nehmen auf 3.62 Å, bzw. 3.84 Å zu. Die Lage der U–U-„Hanteln“

ist durch durchgehende, rote Linien in Abbildung 9.1(b) hervorgehoben. Sie befinden sich in den Zentren der Achtringe der Ir-Atome, welche die größten Lücken innerhalb der Ir-Teilstrukturen bilden. Die U–U-Kontakte mit dem größten Abstand (rot, gestrichelt) durchdringen die Vierringe der Ir-Teilstruktur als die Stellen mit den kleinsten Lücken. Die beiden Teilstrukturen der Ir- und U-Atome sind also so miteinander verknüpft, dass der jeweilige Raumbedarf optimiert wird.

Die Koordination der Ir-Atome wird in Abbildung 9.2(a) für beide Strukturtypen miteinander verglichen.[53] Im CrB-Typ sind die Ir-Atome in Form eines dreifach-überkappten trigonalen Prismas koordiniert. Im PdBi-Typ wird eine weitere Fläche überkappt. Die KZ steigt von neun auf zehn, entsprechend des zusätzlichen Kontaktes durch Verknüpfung der Ketten der Ir-Atome. Die U-Atome im CrB-Typ sind nach Abbildung 9.2(b) über ein vollständig überkapptes, pentagonales Prisma mit einer KZ von 17 koordiniert. Die Winkel des pentagonalen Prismas weichen erheblich von dem Idealwert von 72° ab und bilden vielmehr eine Kombination von einem Dreieck und einem Rechteck. Die Wahl dieses Koordinationspolyeders hebt jedoch den Effekt der Verzerrung besonders hervor: Im PdBi-Typ verringert sich die KZ der U-Atome auf 16, da eines der überkappenden U-Atome nicht mehr Teil der Koordinationsumgebung ist.

Die enge strukturchemische Verwandtschaft zwischen CrB- und PdBi-Strukturtyp spiegelt sich auch in ihrer Gruppe-Untergruppe-Beziehung wieder, die in Abbildung 9.3 gezeigt ist Der PdBi-Typ lässt sich über drei Übergange aus dem CrB-Typ ableiten. Im ersten klassengleichen Übergang wird die Zentrierung der Kristallstruktur aufgehoben, im folgenden translationsgleichen Übergang das orthorhombische Kristallgitter in ein monoklines Gitter mit der $\boldsymbol{b}$-Achse als Vorzugsrichtung überführt. Der letzte klassengleiche Übergang führt zur Bildung einer $2\boldsymbol{a}$-$2\boldsymbol{c}$-Überstruktur, deren B-Zentrierung der hier gezeigten primitiven Stan-

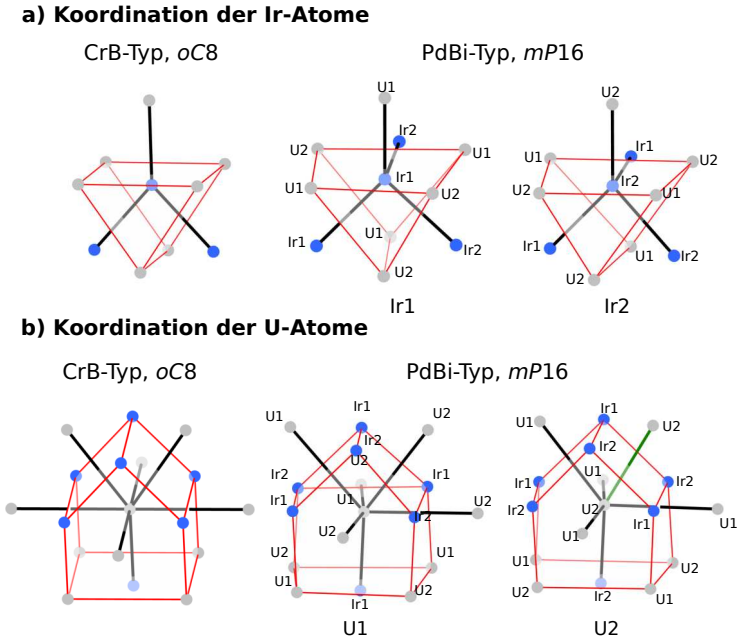


Abbildung 9.2: Koordinationssphären der Atome im CrB- und im PdBi-Typ am Beispiel von UIr. Prismen in rot, Überkappung durch schwarze Linien zum Zentralatom. **(a)** Die Koordination der Ir-Atom. **(b)** Die Koordination der U-Atom. Kürzester U–U-Abstand (grün). Die Atome im CrB-Typ liegen auf nur einer Punktlage und sind nicht beschriftet. Spinpolarisierte PBE-PAW-Rechnungen. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

dardaufstellung entspricht.[i] Durch die Aufstellung der Gruppe-Untergruppe-Beziehung beider Strukturtypen lässt sich nun einfach abschätzen, inwieweit eine Verzerrung in den PdBi-Typ tatsächlich vorliegt und wie groß diese Verzerrung ausfällt.

[i] Siehe hierzu die Abbildung 1.1 in Kapitel 1.

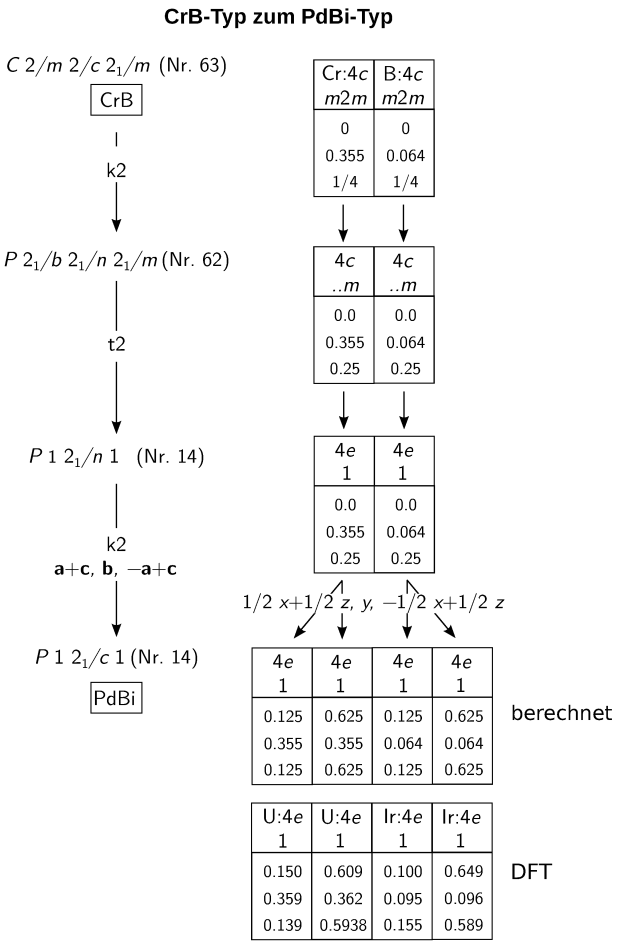


Abbildung 9.3: Gruppe-Untergruppe-Beziehung[204] zwischen dem CrB-Typ und dem PdBi-Typ. Strukturdaten vom CrB-Typ aus Literatur.[215]

Denn für den CrB-Typ in der Aufstellung des PdBi-Typs gelten zwei Symmetrieeinschränkungen: Erstens wäre hier das c/a-Verhältnis 1 und zweitens wären alle Atomkoordinaten x und z Vielfache von 1/8.

Diese Erkenntnis soll genutzt werden, um die empirisch bestimmten Strukturparameter von PdBi, UIr, UPt und NpIr mit quantenchemischen Strukturoptimierungen dieser Verbindungen im CrB- und PdBi-Typ zu vergleichen.[53] Dies geschieht besonders mit Blick auf UPt und NpIr. Denn neben der Tatsache, dass beide Strukturen mit dem zentrosymmetrischen Strukturmodell in $P2_1/c$ erneut bestimmt werden sollten, bleibt es bei diesen Verbindungen kontrovers, inwieweit die Verzerrung des PdBi-Strukturtyps überhaupt in diesen Strukturen vorkommt. Die Diskussion erfolgt anhand der Datenzusammenstellung in Tabelle 9.1 Die berechneten Gitterparameter der Strukturen im CrB-Typ sind hierbei zur besseren Vergleichbarkeit in der Aufstellung des PdBi-Typs angegeben. Im Fall von UIr und PdBi ergibt sich wie erwartet, dass die beobachteten Gitterparameter durch die DFT-Rechnungen im PdBi-Typ besser wiedergegeben werden als im CrB-Typ. Dies zeigt sich besonders eindeutig beim Vergleich der vorhergesagten Gitterparameter b und β. Beispielsweise wird für UIr im CrB-Typ $\beta = 92.63°$, im PdBi-Typ $\beta = 98.83°$ berechnet, was mit dem experimentell bestimmten Wert von $\beta = 98.944(7)°$ zu vergleichen ist. Das Elementarzellvolumen wird durch das PBE-Funktional erwartungsgemäß leicht überschätzt.

Ähnliche Aussagen lassen sich für UPt treffen, so dass die quantenchemischen Untersuchungen dieser Arbeit bestätigen, dass UPt isotyp zu UIr sein sollte. Im Fall von NpIr ergibt die Analyse die entgegengesetzte Schlussfolgerung. Die Strukturoptimierung von NpIr im PdBi-Typ ist die einzige, bei der das vorhergesagte Elementarzellvolumen gegenüber dem beobachteten Volumen *unter*schätzt wird. Demgegenüber liefert die berechnete Struktur im CrB-Typ die erwartete Überschätzung von V. Darüber hinaus sind alle vorhergesagten Gitterparameter im CrB-Typ in

Tabelle 9.1: Vergleich der experimentell bestimmten Gitterparameter von Verbindungen im PdBi-Typ mit DFT-Strukturoptimierungen (spinpolarisierte, skalar-relativistische PBE-PAW-Rechnungen) im CrB- und PdBi-Typ. Gitterparameter des CrB-Typs in der Aufstellung des PdBi-Typs. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

Verbindung	ST	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	V / Å^3
UIr	CrB[a]	5.572	10.785	5.572	92.63	334.42
	PdBi[a]	5.619	10.631	5.597	98.83	330.41
	PdBi[b,†]	5.6119(6)	10.5862(7)	5.5908(7)	98.944(7)	328.10(6)
UPt	CrB[a]	5.887	10.401	5.887	93.47	359.81
	PdBi[a]	5.781	10.676	5.822	100.93	352.80
	PdBi[b,[57]]	5.727(8)	10.78(1)	5.76(1)	99.6(1)	350.6(1)
NpIr	CrB[a]	5.626	10.607	5.626	93.96	334.89
	PdBi[a]	5.637	10.517	5.654	99.90	330.20
	PdBi[b,[58]]	5.5832(6)	10.7368(9)	5.5848(6)	95.708(5)	333.12(6)
PdBi	CrB[a]	5.794	10.747	5.794	101.95	352.91
	PdBi[a]	5.716	10.878	5.753	100.77	351.40
	PdBi[b,[56]]	5.6720(2)	10.7047(6)	5.6860(3)	100.916(6)	339.00(5)

[a] DFT-Rechnungen bei 0 K aus dieser Arbeit.
[b] Messdaten bei RT.
[†] Messdaten aus dieser Doktorarbeit.

besserer Übereinstimmung mit den Messdaten als diejenigen des PdBi-Typs. Dies gilt wiederum besonders für die Gitterparameter b und β. Außerdem entspricht das beobachtete c/a-Verhältnis von NpIr innerhalb der Standardabweichung dem idealen Wert von 1 des CrB-Typs.[58] Die Struktur von NpIr sollte erneut untersucht werden, um sicherzustellen, dass diese Verbindung nicht tatsächlich im CrB-Typ kristallisiert.

Beim Vergleich der quantenchemischen Rechnungen fällt auf, dass beim Übergang vom CrB- in den PdBi-Typ bei jedem der vier untersuchten Verbindungen das Volumen der EZ abnimmt.[53] Der Volumenkollaps beträgt bei den Actinoidverbindungen zwischen 4 $Å^3$ und 7 $Å^3$. Bei PdBi ist die Volumendifferenz mit 1.5 $Å^3$ deutlich geringer. Die Volumenabnahme scheint ein ein allgemeiner Effekt beim Phasenübergang vom CrB- in den PdBi-Typ zu sein. Dies zeigt die Möglichkeit auf, dass eine Verzerrung in den PdBi-Typ auch in anderen Verbindungen durch Druck induziert werden könnte, die im CrB-Typ kristallisieren. Im Fall von UIr demonstrieren Hochdruck-Experimente, dass zumindest das Ausmaß der Verzerrung mit steigendem Druck zunimmt.[275]

9.3 Elektronenstruktur und Bindungsanalyse

Nach der Diskussion des Einflusses der Verzerrung auf die strukturellen Eigenschaften des CrB- und des PdBi-Typs, sollen nun die Effekte auf die elektronische Struktur und Bindung untersucht werden. Die Diskussion wird anhand von PBE-Rechnungen ohne Spinpolarisation geführt.[53] Magnetische Eigenschaften werden in Abschnitt 9.5 diskutiert. Die elektronischen Zustandsdichten von UIr im CrB- und im PdBi-Strukturtyp werden in Abbildung 9.4(a) miteinander verglichen. Die generellen Merkmale der DOS entsprechen den vorausgegangen Diskussionen für diese Klasse an intermetallischen Phasen.[ii] Die Valenzelektronenstruktur ist zweigeteilt. Das Band am Fermi-Niveau mit einer Dispersion von etwa 3 eV wird größtenteils aus den U 5f-Orbitalen gebildet. Ein zweites, breiteres Band zwischen −6 eV und −1.5 eV hat primär Ir 5d-Charakter. Die hohe Zustandsdichte an E_F führt zur Ausbildung eines Stoner-Bandmagnetismus, dessen Einfluss in diesem Abschnitt nicht berücksichtigt wird.

[ii] Siehe hierzu die Kapitel 2.2.4 und 6.4.3.

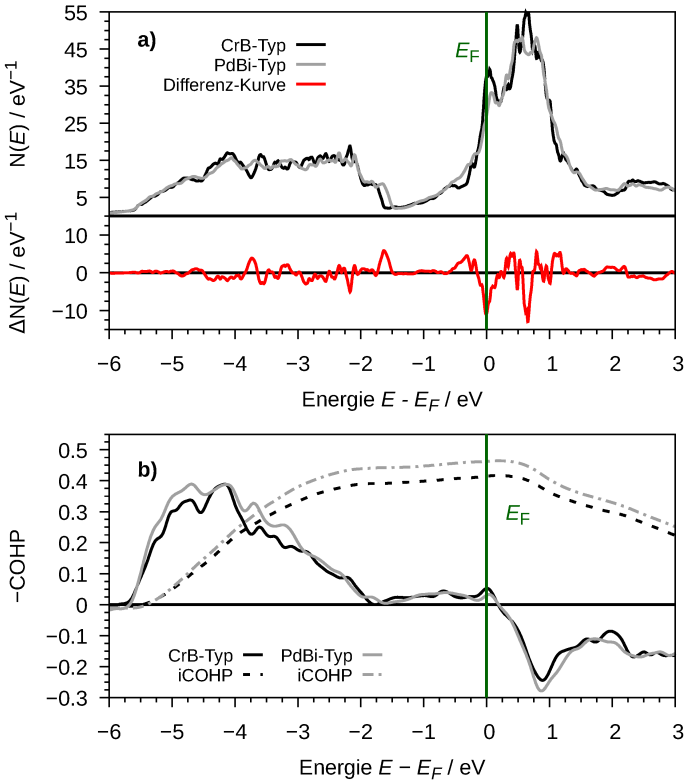


Abbildung 9.4: (a) Vergleich der elektronischen Zustandsdichte von UIr im CrB-Typ (schwarz) und im PdBi-Typ (grau), Differenzkurve (rot). **(b)** Gemittelte −COHP-Daten (durchgehend) und iCOHP-Daten (gestrichelt) über alle Wechselwirkungen. Bindende Beiträge haben positive Funktionswerte. Skalar-relativistische PBE-PAW-Rechnungen. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

Der Effekt der strukturellen Verzerrung auf die elektronische Struktur ist gering[53] und fällt schwächer aus als im Fall der Verzerrung von UCo.[iii] Bei UIr wird durch die Verzerrung in den PdBi-Typ primär die Zustandsdichte am Fermi-Niveau beeinflusst und um etwa 10 Zustände pro eV reduziert, wie die Differenzkurve (rot) in Abbildung 9.4(a) zeigt. Diese Zustände werden um etwa 0.5 eV unter- und oberhalb von E_{F} verschoben. Ähnlich wie bei UCo ist auch hier durch die Reduktion der Fermi-Fläche ein stabilisierender Effekt zu erwarten.

Nach der COHP-Analyse sind auch Änderungen in den kovalenten Bindungswechselwirkungen schwach ausgeprägt.[53] In Abbildung 8.5(b) werden die über alle Bindungen gemittelten COHP-Daten beider Strukturtypen miteinander verglichen. Die strukturelle Verzerrung führt zu einer leichten Vergrößerung der kovalenten Wechselwirkungen, wie die iCOHP-Werte am Fermi-Niveau zeigen. Die Bindungsoptimierung findet dabei hauptsächlich zwischen -4 eV und -2 eV in dem Bereich statt, wo bindende spd-Wechselwirkungen der U–Ir-Kontakte zu erwarten sind. Auch hier ist der Effekt der Verzerrung deutlich weniger ausgeprägt als im Fall von UCo. Der kleine Energieunterschied zwischen UIr im CrB- und im PdBi-Typ spiegelt ebenfalls die die geringen Unterschiede in ihrer Elektronenstruktur und Bindung wieder. Unter Berücksichtigung von SOC beträgt dieser nur 0.5kJ mol^{-1} pro Atom!

In Abbildung 9.5 sind die COHP-Daten von UIr im PdBi-Typ U–U-, U–Ir- und Ir–Ir-Bindungen aufgelöst und auf eine Bindung normiert. Zur vereinfachten Interpretation ist in Abbildung 9.5(a) erneut die DOS gezeigt. Der Orbitalüberlapp zwischen den U-Atomen ist aufgrund ihres mittleren Abstandes von 3.64 Å am geringsten von den drei untersuchten Bindungsarten. Nach Abbildung 9.5(b) resultieren im besetzen Teil der Zustandsdichte schwach bindende Zustände, die aus dem breiten spd-Band und dem 5f-Band am Fermi-Niveau resultieren.

[iii] Zum Vergleich mit der Verzerrung von UCo siehe Abbildung 8.5 in Kapitel 8.3.

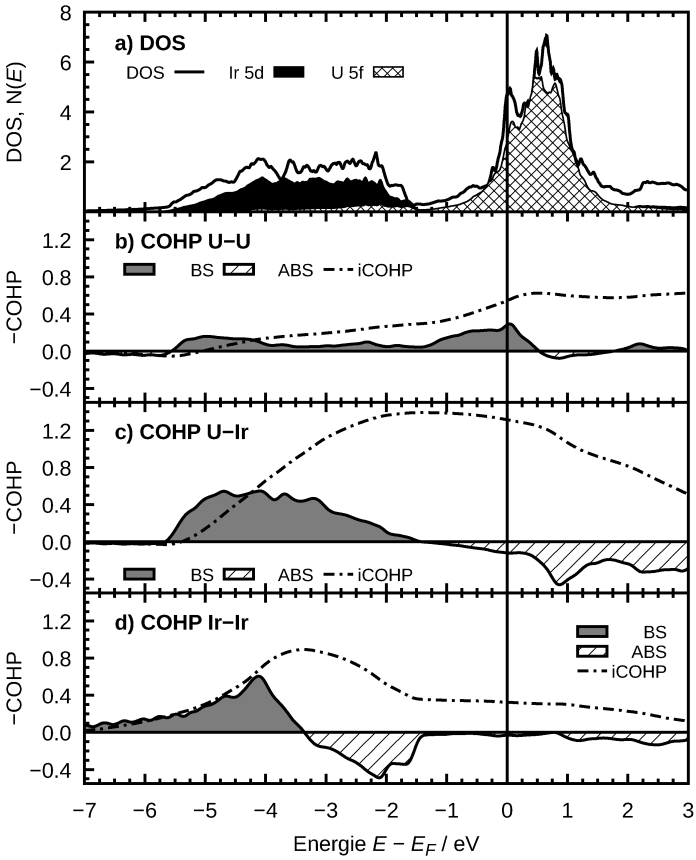


Abbildung 9.5: COHP-Analyse von UIr im PdBi-Typ. **(a)** DOS (schwarze Linie), Ir 5d-pDOS (schwarz) und U 5f-pDOS (schraffiert). −COHP-Kurven der **(b)** neun kürzesten U–U, **(c)** sieben kürzesten U–Ir und **(d)** drei kürzesten Ir–Ir-Abstände. Bindende Zustände (grau), antibindende Zustände (schraffiert), iCOHP (gestichelt, punktiert). Kurven sind auf eine Bindung normiert. Skalar-relativistische PBE-PAW-Rechnungen.

Die stärksten Bindungswechselwirkungen herrschen zwischen den sieben U–Ir-Kontakten vor, die einen mittleren Abstand von 2.87 Å besitzen. Ihre COHP-Kurve ist in Abbildung 9.5(c) gezeigt. Die bindenden Zustände der breiten Ir sp- und U spd-Bänder sind vollständig besetzt. Das Fermi-Niveau liegt bereits im antibindenden Bereich dieser Bänder. Die drei Ir–Ir-Bindungen mit einem mittleren Abstand von 3.11 Å führen zu einem ausgeprägten Orbitalüberlapp zwischen den Ir-Atomen. Durch die volle Besetzung des Ir 5d-Bandes beschränken sich die bindenden Beiträge jedoch auf das Ir sp-Band, was die Stärke der kovalenten Wechselwirkung reduziert.

Die ausgeprägten U–Ir-Wechselwirkungen werden auch in den Elektronendichtekarten von UIr sichtbar, die in der Ebene der Zickzack-Ketten der Ir-Atome in Abbildung 9.6(a) für den CrB-Typ und in Abbildung 9.6(b) für den PdBi-Typ gezeigt sind. Die Konturliniendiagramme weisen in beiden Strukturtypen eine deutliche Überlappung der Ladungsdichte zwischen den U- und Ir-Atomen auf. Die ausgeprägte Elektronendichteansammlung auf ihrer Bindungsachse illustrieren die Differenzelektronendichtekarten in Abbildung 9.6(c) und (d). Im Gegensatz zu den Uranverbindungen im NaTl- und im UCo-Typ werden zwischen den U-Atomen von UIr im CrB-Typ aufgrund ihres relativ großen Abstandes von 3.55 Å keine Kontakte realisiert. Dies zeigt sich an der schnell abfallenden Ladungsdichte zwischen diesen Atomen in Abbildung 9.6(a) und auch an der Dichteabnahme der Differenzelektronendichte in Abbildung 9.6(c). Die im PdBi-Typ als „Hanteln“ bezeichneten U-Atome mit dem verkürzten U–U-Abstand von 3.32 Å sind in Abbildung 9.6(d) hervorgehoben. In Richtung der Bindungsachse findet zwar eine Polarisation der Ladungsdichte statt, aber sie wird nicht wie etwa im UCo-Typ entlang der gesamten Bindungsachse vergrößert. Trotz eines verkürzten U–U-Abstandes im Vergleich zum unverzerrten CrB-Typ bleibt er etwa 0.2 Å größer als der kürzeste Abstand in α-Uran und damit auch deutlich größer als der kürzeste U–U-Abstand von 2.75 Å in UCo im UCo-Typ.

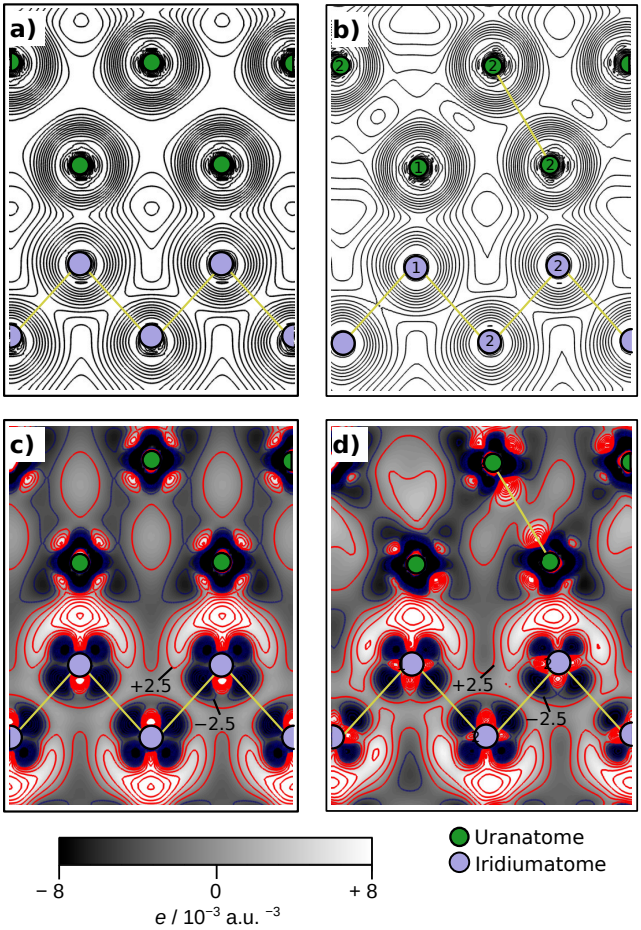


Abbildung 9.6: Vergleich der Elektronendichte von UIr im CrB-Typ, **(a)** und **(c)** und im PdBi-Typ, **(b)** und **(d)**. Elektronendichte vom CrB-Typ in (100)-Ebene vom PdBi-Typ als Parallele der (101)-Ebene. **(a)** und **(b)** Konturlinien der Ladungsdichte der Valenzelektronen in logarithmischer Auftragung. **(c)** und **(d)** Differenzelektronendichte $\rho_{\mathrm{SCF}} - \rho_{\mathrm{Atom}}$. Dichtezunahme (weiß und rote Linien), Dichteabnahme (schwarz, blaue Linien). Atompositionen hervorgehoben. Skalarrelativistische PBE-PAW-Rechnungen.

Es bleibt festzuhalten, dass bei UIr im PdBi-Typ die Ausbildung von homoatomaren U–U-Bindungen im Gegensatz zu den Uranverbindungen im NaTl- und UCo-Typ eine untergeordnete Rolle spielt. Die kovalenten Bindungsanteile werden durch die U–Ir-Wechselwirkungen dominiert. Sowohl Elektronenstruktur als auch die kovalente Bindung ändern sich nur geringfügig bei der strukturellen Verzerrung von UIr vom CrB- in den PdBi-Typ. Mit einer Verkleinerung der Fermi-Fläche sowie einer leichten Optimierung der kovalenten Bindung sind Parallelen zur Verzerrung von UCo sichtbar, aber deutlich schwächer ausgeprägt. Aufgrund der geringen Unterschiede ist es schwierig hieraus eine Triebkraft für die Verzerrung abzuleiten. Folkers und Mitarbeitende haben für die Verzerrung von PdBi eine Erklärung über das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept vorgeschlagen: Werden alle 15 Valenzelektronen den Pd-Atomen zugeschlagen, würden sie drei zusätzliche Bindungen benötigen, um eine energetisch günstige 18-Elektronenkonfiguration zu erlangen.[56] Genau dies wird im PdBi-Strukturtyp realisiert. Obwohl UIr die gleiche Valenzelektronenanzahl wie PdBi besitzt, werden unzweifelhaft nicht alle 5f-Elektronen an der Bindung beteiligt sein.[53] Dies würde dem beobachteten Ferromagnetismus dieser Verbindung widersprechen. Es ist daher fragwürdig, inwieweit dieses vereinfachte Modell auf UIr angewandt werden kann.

9.4 Phasenumwandlung vom CrB- in den PdBi-Typ

Der kleine Energieunterschied zwischen UIr im CrB- und im PdBi-Strukturtyp macht eine entropiegetriebene Hochtemperatur-Phasenumwandlung in den CrB-Typ wahrscheinlich. Denn aufgrund seiner kleineren Elementarzellgröße sowie seiner höheren Symmetrie sollte der CrB-Typ eine größere Konfigurationsentropie[280] besitzen und daher bei höheren Temperaturen stabilisiert werden. Ein solcher Phasenübergang soll im folgenden diskutiert werden.[53] Aufgrund der Gruppe-Untergruppe-Beziehung

und der geringen strukturellen Unterschiede lässt sich der Übergang vom CrB- in den PdBi-Typ in ähnlicher Weise durch einen displaziven Phasenübergang beschreiben wie schon in Kapitel 8.4 für den UCo-Typ gezeigt wurde. Für die Verbindung PdBi ist ein solcher Übergang experimentell beobachtet worden.[56] Untersuchungen an PdBi werden deshalb denen von UIr gegenübergestellt. Die mit einem displaziven Phasenübergang einhergehenden strukturellen Verzerrungen lassen sich in zwei Anteile separieren und unabhängig voneinander betrachten. Der erste Anteil beschreibt die elastische Verformung des Kristallgitters und damit der Gitterparameter. Der zweite Anteil beschreibt eine Verschiebung der Atome durch Veränderung ihrer relativen Atomkoordinaten im Kristallgitter der unverzerrten Struktur.[146] Nach der Diskussion aus Abschnitt 9.2 gilt im CrB-Typ in der Aufstellung des PdBi-Typs das Achsenverhältnis $c/a = 1$. Ein geeigneter Ordnungsparameter zur Beschreibung der Gitterverzerrung ist deshalb $\lambda = 1 - c/a$. Er wird für die weitere Diskussion des Phasenübergangs gewählt. Zunächst soll die Verzerrung des Kristallgitters untersucht werden.

Das Kristallgitter ändert sich beim Übergang vom CrB- in den PdBi-Typ primär durch Dilatation und Kontraktion entlang der [101]- und [10$\overline{1}$]-Richtungen.[53] Die Gittervariation ist für UIr in Abbildung 9.7(a) skizziert. Die Zelle vergrößert sich entlang [10$\overline{1}$] und wird entlang [101] komprimiert. Im Fall von PdBi erfolgt die Variation nach Abbildung 9.7(b) in umgekehrter Richtung. Die DFT-Strukturoptimierungen aus Tabelle 9.1 zeigen, dass die Gitterverzerrungen im Fall von UIr, UPt und NpIr deutlich stärker ausgeprägt sind als für PdBi. Dies äußert sich vor allem in der Änderung des monoklinen Winkels β. Für die Actinoidverbindungen liegt $\Delta\beta$ zwischen 5.5° und 7.5°, für PdBi bei nur 1.1°. Die Ursache für diese Unterschiede wurde nicht weiter untersucht.

Die Variation der Atompositionen durch den Phasenübergang wurde über eine Symmetriemodenanalyse mit Hilfe der *Amplimodes*-Software

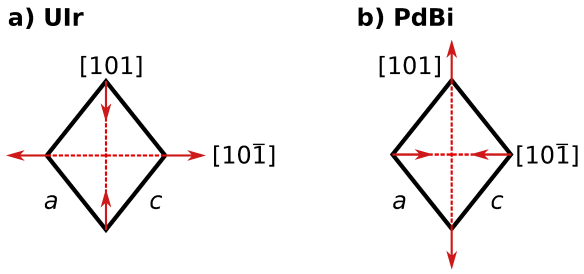


Abbildung 9.7: Skizze zur Verzerrung der Elementarzelle (EZ) beim Übergang vom CrB- in den PdBi-Typ bei **(a)** UIr und **(b)** PdBi. Die EZ ist in der Aufstellung des PdBi-Typs gezeigt. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

Tabelle 9.2: Ergebnisse der Symmetriemodenanalyse von UIr und PdBi für einen Phasenübergang vom CrB- in den PdBi-Typ. Die primäre Mode ist hervorgehoben. Strukturdaten aus spinpolarisierten PBE-PAW-Rechnungen.

Symmetriemode		$\mathbf{A_1}$	Y_3^+	Y_2^+	Γ_1^+
$\boldsymbol{K}$-Vektor		$(1/2, 0, 1/2)$	$(0, 1, 0)$	$(0, 1, 0)$	$(0, 0, 0)$
Isotropie-Gruppe		$P2_1/c$	$Pnnm$	$Pnma$	$Cmcm$
Dimension		6	2	2	2
Amplitude / Å	UIr	0.4152	0.0409	0.0071	0.0180
	PdBi	0.4992	0.0086	0.0833	0.0210

bestimmt.[147] Diese Art von Analyse ist besonders hilfreich, um die Symmetrieeigenschaften des Phasenübergangs zu ermitteln. Die Ergebnisse sind für UIr und PdBi in Tabelle 9.2 zusammengestellt. Hiernach lässt sich die atomare Verzerrung vom CrB- in den PdBi-Strukturtyp über einen Satz an vier Symmetriemoden beschreiben.[53] Die primäre Mode ist von A_1-Symmetrie und gehört zur Isotropie-Gruppe $P2_1/c$, die der

Raumgruppe des PdBi-Typs entspricht. Die Mode wird über eine $2\boldsymbol{a}$-$2\boldsymbol{c}$-Überstruktur bezogen auf das Kristallgitter vom CrB-Typ beschrieben, wie der $\boldsymbol{K}$-Vektor $(1/2, 0, 1/2)$ angibt. Die Amplitude der primären Mode ist für UIr um mehr als das Zehnfache größer als die der sekundären Moden.

Die primäre A_1-Symmetriemode kann als energetisch bevorzugte Bewegungsrichtung der Atome interpretiert werden, die einer weichen Phononenmode an diesem $\boldsymbol{K}$-Vektor entsprechen sollte. Dies zeigt sich in den Phononendispersionen von UIr und PdBi im CrB-Typ, von denen Ausschnitte in Abbildung 9.8 aufgeführt sind.[53] Im Fall von UIr existiert ein lokales Frequenzminimum um den A-Punkt, welches in Abbildung 9.8(a) hervorgehoben ist. Dieses lokale Minimum lässt sich als weiche Phononenmode deuten. Es spiegelt jedoch keine strukturelle Instabilität wieder, da keine imaginären Schwingungsfrequenzen vorliegen. UIr im CrB-Typ ist vielmehr ein lokales Minimum, was im Widerspruch zu den experimentellen Befunden steht. Im Gegensatz dazu weist die Phononendispersion von PdBi in Abbildung 9.8(b) am A-Punkt imaginäre Frequenzen auf, die entsprechend den Beobachtungen zu einer spontanen Verzerrung in den PdBi-Strukturtyp führen.

Obwohl UIr und PdBi bei RT in derselben Verzerrungsvariante des CrB-Typs kristallisieren, deutet nur die Phononendispersion von PdBi auf eine strukturelle Instabilität hin. Um die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment für UIr im Detail zu untersuchen, wurde für diese Verbindung der DFT-Transformationspfad vom CrB- in den PdBi-Strukturtyp bei 0 K berechnet.[53] Das Vorgehen ist hierbei analog zu der Methodik der Untersuchungen am UCo-Typ in Kapitel 8.4.

Es zeigt sich, dass die Berücksichtigung von SOC nötig ist, um die strukturelle Instabilität von UIr im CrB-Typ zu beschreiben.[53] Ohne SOC werden CrB- und PdBi-Typ durch eine Aktivierungsenergiebarriere voneinander separiert und haben im Rahmen der Rechengenauigkeit

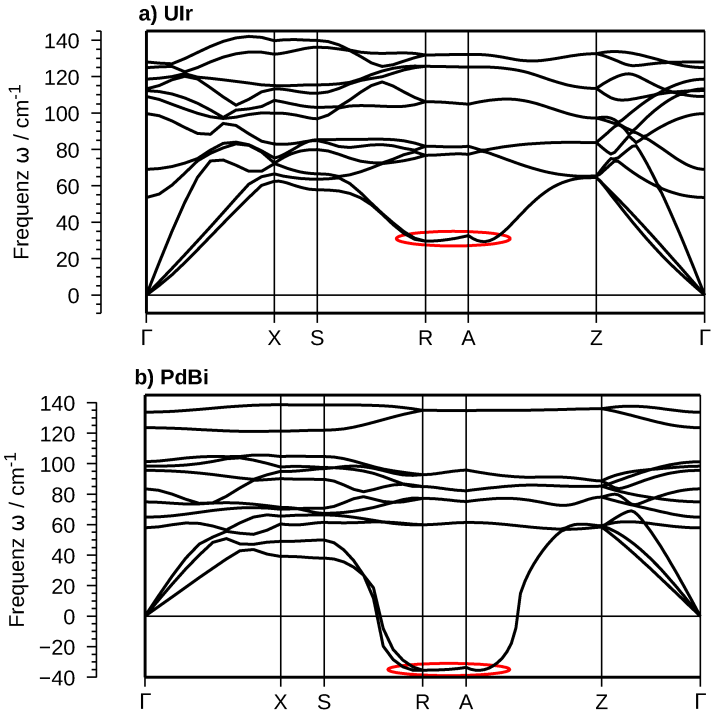


Abbildung 9.8: Ausschnitt der Phononendispersion von **(a)** UIr im CrB-Typ und **(b)** PdBi im CrB-Typ. Mögliche weiche Moden sind hervorgehoben. Spinpolarisierte, skalar-relativistische PBE-PAW-Rechnungen. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

dieselbe Grundzustandsenergie. Dies beschreibt die durchgezogene Linie in Abbildung 9.9(a). Die Energiebarriere entspricht den fehlenden imaginären Moden am A-Punkt der Phononendispersion von UIr im CrB-Typ. Unter Berücksichtigung von SOC verschwindet diese Energiebarriere, wie die gestrichelte Linie in Abbildung 9.9(a) zeigt. Der CrB-Strukturtyp wird instabil in Bezug auf eine spontane Verzerrung in den PdBi-Typ, welcher nun um etwa 0.5 kJ mol^{-1}pro Atom stabiler ist.

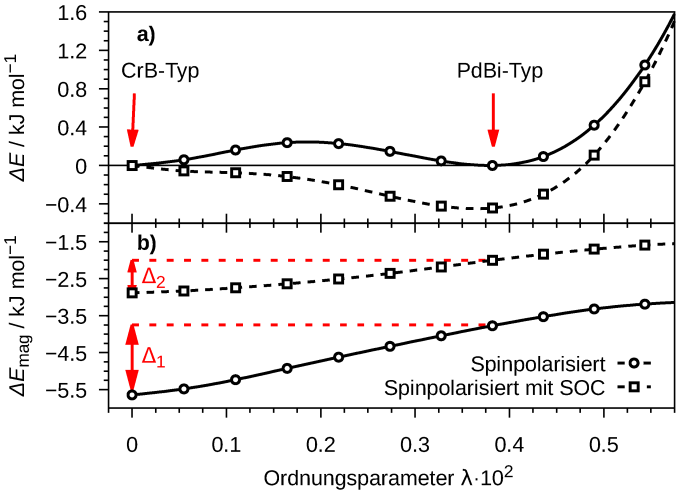


Abbildung 9.9: Transformationspfad von UIr aus dem CrB- in den PdBi-Typ. PBE-PAW-Rechnungen, skalar-relativistisch (Kreise, durchgezogene Linie), mit SOC (Quadrate, gestrichelte Linie). Linien für bessere Lesbarkeit. Ordnungsparameter λ entspricht c/a-Achsenverhältnis. **(a)** Energiedifferenz pro Atom ΔE, bezogen auf CrB-Typ. **(b)** Energiedifferenz ΔE_{mag} in Bezug auf eine nicht-spinpolarisierte Rechnung. Für Energieunterschied Δ_1 und Δ_2 siehe Text. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

Die Überstabilisierung des CrB-Typs in der skalar-relativistischen Rechnung resultiert vermutlich aus einer Überschätzung des Energiegewinns durch die Spinpolarisation.[53] Auf die Problematik der DFT zur Beschreibung vom Magnetismus der Actinoide wurde im Verlauf dieser Arbeit schon ausführlich eingegangen.[iv] UIr im CrB-Typ besitzt mit 1.7 μ_{B} eine leicht größere Spinpolarisation als UIr im PdBi-Typ mit 1.6 μ_{B}. Ohne SOC ist der Energiegewinn durch die größere Spinpolarisation im CrB-Typ mit dem Energiegewinn durch die strukturelle Verzerrung im

[iv] Siehe hierzu die Diskussion in Kapitel 6.4.3 und die problematische Vorhersage des halb-metallischen Ferromagnetismus von UCo im NaTl-Typ, Kapitel 7.4.

PdBi-Typ ausgeglichen, so dass zwei lokale Minima entstehen. Durch Berücksichtigung von SOC wird der Energiegewinn durch die Spinpolarisation reduziert, wie in Abbildung 9.9(b) gezeigt wird. Hier ist der Energieunterschied ΔE_{mag} zwischen spinpolarisierten und nicht-polarisierten Rechnungen aufgetragen. Sowohl für die skalar-relativistischen Rechnungen, wie auch für die Rechnungen mit SOC ist ΔE_{mag} für den CrB-Typ am größten. Für den PdBi-Typ ist der Energiegewinn durch die Spinpolarisation deutlich reduziert. Dies resultiert aus der mit der strukturellen Verzerrung einhergehenden Reduktion der Zustandsdichte am Fermi-Niveau, wie in Abschnitt 9.3 diskutiert. Ohne SOC ist der *Unterschied* des magnetischen Energiegewinns der beiden Strukturtypen mit etwa $3\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ ungefähr um den Faktor zwei größer als mit Berücksichtigung von SOC. Dies wird durch die Größen Δ_1 und Δ_2 in Abbildung 9.9(b) hervorgehoben. Hierdurch wird in der skalar-relativistischen Rechnung der CrB-Typ gegenüber einer Verzerrung in den PdBi-Typ stabilisiert. Die Berücksichtigung von SOC korrigiert dieses Verhalten.

9.5 DFT-Untersuchung zur magnetischen Struktur

Die DFT-Studien dieses Kapitels schließen mit Untersuchungen zu den magnetischen Eigenschaften von UIr. In diesem Abschnitt wird ein Heisenberg-Modell für UIr diskutiert, die magnetische Anisotropie-Energie bestimmt und die Vorhersage einer nicht-kollinearen magnetischen Struktur getroffen. Zunächst werden allgemeine Charakteristika des Magnetismus von UIr vorgestellt.

Die magnetischen Eigenschaften von UIr weisen bei tiefen Temperaturen typische Charakteristika für einen Bandferromagneten auf. So nimmt das spontane magnetische Moment μ_{S} mit steigendem Druck[v] ab und

[v] Die druckabhängigen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit[274], der magnetischen AC-Suszeptibilität[274] sowie der Kompression der monoklinen Achse[275]

verschwindet bei etwa 2.5 GPa.[274,275] Außerdem ist $\mu_S \approx 0.5\mu_B$ deutlich kleiner als das effektive Moment $\mu_{eff} \approx 3.6\mu_B$ aus Hochtemperatur-Daten.[185] Das Curie-Verhalten bei hohen Temperaturen wird über einen temperaturabhängigen Wechsel vom bandartigen zu lokalisierten Magnetismus diskutiert.[185,268] Dies spiegeln auch die U–U-Abstände von UIr wieder, die nahe um das Hill-Limit von 3.4 Å verteilt liegen. Die kürzesten Abstände der U–U-„Hanteln“ befinden sich mit 3.32 Å knapp unterhalb, die nächstgrößeren U–U-Abstände von 3.55 Å schon oberhalb dieses Limits.

Nach PBE-DFT-Rechnungen lässt sich der Ferromagnetismus von UIr bei 0 K über das Stoner-Modell erklären. Die hohe Zustandsdichte der 5f-Orbitale des unpolarisierten Systems an E_F von $N^{\circ}_{5f}(E_F) = 3.6\ \mathrm{eV}^{-1}$ führt mit einem Stoner-Integral von $I_{5f} = 0.54$ eV dazu, dass das Stoner-Kriterium $I_{5f} \cdot N^{\circ}_{5f}(E_F) = 1.9$ erfüllt ist.[vi] Die magnetische Polarisation von UIr erfolgt primär über die 5f-Elektronen. Doch werden, ähnlich wie bei UCo im NaTl-Typ, durch kovalenten Magnetismus[83] kleine magnetische Momente an den Ir-Atomen $\mu_{Spin}(\mathrm{Ir}) \approx -0.1\,\mu_B$ induziert, welche antiparallel zu denen der U-Atome ausgerichtet sind. Diese Momente werden für die Modelle für den Magnetismus von UIr in den nächsten Abschnitten vernachlässigt.

Das effektive Moment von $\mu_{eff} \approx 3.6\mu_B$ aus Hochtemperatur-Daten weist eine eine ähnliche Größe wie für freie Ionen mit der Konfiguration $5f^2$ ($3.58\,\mu_B$) oder $5f^3$ ($3.62\,\mu_B$) auf. Dies lässt keine eindeutige Zuordnung der Elektronenkonfiguration der U-Atome in UIr zu. Jedoch liefern die DFT+U-Rechnungen an UIr aus Kapitel 6.4.4 erste Hinweise: Sie konvergieren in eine $5f^2$-Konfiguration. Eine vorgegebene $5f^3$-Konfiguration ist instabil und konvergiert immer in die $5f^2$-Konfiguration.

weisen auf zwei weitere ferromagnetische Phasen hin, deren Ursache und Beschaffenheit jedoch bislang nicht weiter untersucht worden sind.

[vi] Vergleiche hierzu Abbildung 9.4 in Abschnitt 9.3 und die Voruntersuchungen an UIr im CrB-Typ in Kapitel 5.3.4.

Das größere Ausmaß an lokalisierten Magnetismus äußert sich in den DFT-Rechnungen von UIr in einer vergrößerten reduzierten Spindichte von $\zeta_{5f} = 0.55$ im Vergleich zu $\zeta_{5f} = 0.26$ für UCo im NaTl-Typ. In UCo liegen die kürzesten U–U-Abstände mit 2.7 Å deutlich unter dem Hill-Limit. Im Gegensatz zu UCo bilden bei UIr antiferromagnetische Spinanordnungen lokale Energieminima, so dass ein Heisenberg-Modell aus ihnen entwickelt werden kann. Dies wird im nächsten Abschnitt gezeigt.

9.5.1 Heisenberg-Modell für UIr im CrB-Typ

Das Heisenberg-Modell für UIr beschränkt sich in dieser Arbeit auf den unverzerrten CrB-Typ. Im Gegensatz zum PdBi-Typ besetzen die U-Atome hier nur eine Punktlage. Die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den U-Atomen lassen sich dann durch nur drei Kopplungskonstanten J_1, J_2 und J_3 annähern. In Bezug auf Abbildung 1.1 in Kapitel 1 beschreibt J_1 die Wechselwirkungen innerhalb der Zickzack-Kette entlang der $\boldsymbol{c}$-Achse für einem Atomabstand von 3.54 Å, J_2 die Wechselwirkungen zwischen den trigonal-prismatischen Doppelschichten entlang der $\boldsymbol{b}$-Achse für einem Atomabstand von 3.72 Å und J_3 die Wechselwirkungen entlang der $\boldsymbol{a}$-Achse für einen Atomabstand von 3.84 Å, welcher der Länge dieser Achse entspricht.

Die Kopplungskonstanten wurden aus den Energiedifferenzen ΔE der vier kollinearen Spinanordnungen in Tabelle 9.3 abgeschätzt. Sie bestehen aus der ferromagnetischen (FM) sowie drei antiferromagnetischen (AFM) Anordnungen. Die Anordnung AFM-I entspricht antiferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen den trigonal-prismatischen Doppelschichten entlang der b-Achse, die Anordnung AFM-II antiferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen den Ebenen der Ebenenschar $\{100\}$, die Anordnung AFM-III antiferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen den

Tabelle 9.3: Relative Energie pro Atom ΔE und atomare Spinmomente der U-Atome μ_{Spin} (U) verschiedener kollinearer Spinanordnungen von UIr im CrB-Typ. FM: ferromagnetisch, AFM: antiferromagnetisch. PBE-PAW-Rechnungen ohne (SR) und mit SOC.

		FM	AFM-I	AFM-II	AFM-III
mag. $\boldsymbol{K}$-Vektor		(0,0,0)	(0,2,0)	($\frac{1}{2}$,0,0)	(0,0,2)
ΔE / meV	SR	0	15	27	36
	SOC	0	13	18	23
μ_{Spin} (U) / μ_{B}	SR	1.5	1.4	1.3	1.2
	SOC	1.2	1.0	0.9	0.8

Ebenen der Ebenenschar {002}. Tabelle 9.3 enthält Werte für ΔE aus Rechnungen mit und ohne Berücksichtigungen von SOC. Die relative Stabilität der einzelnen Spinanordnungen bleibt erhalten, die Absolutwerte werden durch SOC jedoch um bis zu 40 % reduziert. Wie für UIr zu erwarten, ist die FM-Anordnung am stabilsten. Von den antiferromagnetischen Anordnungen ist die AFM-I-Kopplung entlang der $\boldsymbol{b}$-Achse am günstigsten. Am instabilsten ist eine antiferromagnetische AFM-III-Kopplung innerhalb der Zickzack-Ketten.

In Tabelle 9.3 sind auch die lokalen magnetischen Momente μ_{Spin} (U) der U-Atome angegeben. Das Heisenberg-Modell ist nur für vollständig lokalisierte Momente streng gültig, deren Größe bei unterschiedlichen Spinanordnungen konstant bleibt. Dies ist für UIr im CrB-Typ nicht gegeben. In den skalar-relativistischen Rechnungen variiert die Größe von μ_{Spin} (U) um bis zu 19 % zwischen der FM- und der AFM-III-Anordnung. Mit SOC steigt diese Differenz auf 31 %. Dies ist eine weitere Illustration der Mischung des bandartigen und lokalisierten Charakters des Magnetismus von UIr.

Für die vier Spinanordnungen lässt sich je ein Heisenberg-Modell nach Gleichung 2.27 aufstellen:

$$\hat{H}^{\text{FM}} = S^2 \cdot (2J_1 + 4J_2 + 4J_3) \tag{9.1}$$

$$\hat{H}^{\text{AFM-I}} = S^2 \cdot (2J_1 - 4J_2 + 4J_3) \tag{9.2}$$

$$\hat{H}^{\text{AFM-II}} = S^2 \cdot (2J_1 - 2J_2 + 2J_2 - 4J_3) \tag{9.3}$$

$$\hat{H}^{\text{AFM-III}} = S^2 \cdot (-2J_1 - 4J_2 + 4J_3) \tag{9.4}$$

Die Modelle beziehen sich auf die primitive EZ des CrB-Typs mit zwei Formeleinheiten. Der Spinerwartungswert S wurde mit dem mittleren magnetischen Moment der U-Atome angenähert. Aus diesen vier Gleichungssystemen lassen sich die drei Kopplungskonstanten gewinnen. Sie sind zusammen mit dem verwendeten Wert für S in Tabelle 9.4 aufgeführt. Alle bestimmten Kopplungskonstanten sind negativ entsprechend der ferromagnetischen Kopplung zwischen den U-Atomen. Auffallend ist hier, dass die Konstanten J_1 und J_3 größer sind als J_2. Dies lässt sich dahingehend interpretieren, dass die ferromagnetische Kopplung innerhalb der trigonal-prismatischen Doppelschichten größer ist als zwischen den einzelnen Doppelschichten. Die Berücksichtigung von SOC reduziert

Tabelle 9.4: Kopplungskonstanten J_i und Spinerwartungswert S für ein Heisenberg-Modell von UIr im CrB-Typ (siehe Text). Curie-Temperatur T_C über *Mean-Field*-Modell abgeschätzt. Spinpolarisierte PBE-PAW-Rechnungen ohne (SR) und mit SOC.

	J_i/ meV				
	J_1	J_2	J_3	S	T_C
SR	−27	−8	−19	0.7	144
SOC	−19	−14	−24	0.5	108

diesen Unterschied im Vergleich zu den skalar-relativistischen Rechnungen. Die Absolutwerte von J_i sollten aufgrund der groben Näherungen nicht überinterpretiert werden. Dies zeigt sich auch an der Vorhersage der Curie-Temperatur nach dem *Mean-Field*-Modell nach Gleichung 2.28. Wie zwar nach diesem Modell zu erwarten, wird der beobachtete Wert $T_\mathrm{C} = 47\,\mathrm{K}$ systematisch überschätzt.[83] Die mehr als doppelt so große Vorhersage von T_C bei der SOC-Rechnung liegt jedoch wahrscheinlich auch daran, dass hier nur eine sehr geringe Anzahl an Kopplungskonstanten berücksichtigt worden ist.[86]

9.5.2 Magnetische Vorzugsorientierung

Als magnetische Vorzugsorientierung von UIr bestimmen neueste Arbeiten die $[10\bar{1}]$-Richtung.[267,268] Die DFT-Rechnungen zur magnetokristallinen Anisotropie-Energie (MAE) dieser Arbeit wurden durchgeführt, um eine Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu überprüfen. Die MAE von UIr im PdBi-Typ wurde mit drei DFT-Funktionalen mit PAW-Basis und SOC bestimmt. PBE-Rechnungen wurden mit dem Strukturmodell der PBE-Strukturoptimierungen durchgeführt. Für die LDA- und LDA+U-Rechnungen wurde die bei Raumtemperatur experimentell bestimmte Struktur als Strukturmodell verwendet. Hierdurch lässt sich oftmals die Vorhersagekraft von LDA-Rechnungen verbessern.[vii] Die LDA+U-Rechnungen wurden entsprechend den Überlegungen aus Kapitel 5.3.4 und 6.4.4 mit einem kleinen Wert von $U = 0.5\,\mathrm{eV}$ und $J = 0.4\,\mathrm{eV}$ durchgeführt. Die Bestimmung der Orbitalmomente μ_L ist in *Quantum ESPRESSO* nicht implementiert. Sie wurden mithilfe des (L)AWP+LO-Programms Elk bestimmt.

In Tabelle 9.5 sind die Ergebnisse der Untersuchungen aufgeführt. Alle drei verwendeten DFT-Methoden bestätigen als magnetische Vorzugsori-

[vii] Zum LDA-Funktional siehe Kapitel 2.4.2.

Tabelle 9.5: Magnetokristalline Anisotropie-Energie (MAE) pro Atom, Spinmoment μ_{Spin}, Orbitalmoment μ_{L} und Gesamtmoment μ_{tot} von UIr im PdBi-Typ entlang verschiedener Richtungen in der EZ. Spinpolarisierte PBE-, LDA- und LDA+U-Rechnungen (U = 0.5 eV, J = 0.4 eV) mit PAW-Basis und SOC. Orbitalmomente aus APW+2LO-Rechnungen.

Richtung	Methode	MAE / meV	$\mu_{\mathrm{Spin}}/\mu_{\mathrm{B}}$	$\mu_{\mathrm{L}}/\mu_{\mathrm{B}}$	$\mu_{\mathrm{tot}}/\mu_{\mathrm{B}}$
	PBE	0	−1.4	1.7	0.3
$[10\bar{1}]$	LDA	0	−1.1	1.5	0.4
	LDA+U	0	−1.1	2.0	0.9
	PBE	5.7	−1.3	1.4	0.1
[010]	LDA	3.6	−0.7	0.8	0.1
	LDA+U	5.3	−0.8	1.3	0.5
	PBE	6.0	−1.3	1.4	0.1
[101]	LDA	4.0	−1.0	1.2	0.2
	LDA+U	6.2	−0.9	1.4	0.5

entierung von UIr die $[10\bar{1}]$-Achse und ergeben eine MAE ähnlicher Größe. Die geringste MAE pro Atom sagt das LDA-Funktional mit Werten zwischen 3.6 meV für die [010]- und 4.0 meV für die $[10\bar{1}]$-Achse vorher. Die PBE-Rechnungen ergeben etwa um 2 meV größere Werte. Die Energiedifferenzen zwischen der [010]- und der $[10\bar{1}]$-Achse sind mit etwa 0.3 meV für beide Funktionale gering, so dass die zwei Achsen nahezu eine „harte Ebene“ bilden. Der Energieunterschied beider Achsen ist bei der LDA+U-Rechnung mit 0.9 meV deutlich stärker ausgeprägt. Aufgrund der ausgeprägten SOC-Effekte ist ein Wert für die MAE im meV-Bereich nicht unüblich für Uranverbindungen.[281] Ein mit UIr vergleich-

bares System[viii] ist der uniaxiale Ferromagnet UGe_2 ($Cmmm$, $oS12$), für den MAE-Werte aus LDA+U-Rechnungen zwischen 3.8 meV und 4.6 meV angegeben werden.[50]

Entsprechend der Regeln der LS-Kopplung sagen die drei DFT-Funktionale nach Tabelle 9.5 das Spin- und Orbitalmoment von UIr als entgegengesetzt und von ähnlicher Größe vorher. Das PBE-Funktional berechnet das Gesamtmoment zu $\mu_{\mathrm{tot}} = \mu_{\mathrm{Spin}} + \mu_{\mathrm{L}} = 0.3\,\mu_{\mathrm{B}}$ und unterschätzt damit das beobachtete Gesamtmoment $\mu_{\mathrm{tot}} \approx 0.5\,\mu_{\mathrm{B}}$ um 40 %. Das liegt daran, dass dieses Funktional das Spinmoment μ_{Spin} generell über- und das Orbitalmoment μ_{L} generell unterschätzt.[21] Das LDA-Funktional liefert mit $\mu_{\mathrm{tot}} = 0.4\,\mu_{\mathrm{B}}$ die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Die Verbesserung im Vergleich zum PBE-Funktional resultiert primär aus einer geringen Überschätzung von μ_{Spin}. Der LDA+U-Ansatz erzeugt ein orbitalabhängiges Potential, was zu einem verstärkten Orbitalmoment führt. Hier führt dies in der Summe mit $\mu_{\mathrm{tot}} = 0.9\,\mu_{\mathrm{B}}$ zu einer deutlichen Überschätzung des Gesamtmoments gegenüber den Beobachtungen.

Die Wahl der $[10\overline{1}]$-Achse als magnetische Vorzugsorientierung von UIr öffnet eine Pseudobandlücke am Fermi-Niveau. Dies wird in Abbildung 9.10(a) durch einen Vergleich der Zustandsdichte an E_{F} einer Rechnung mit der magnetischen Achse entlang $[10\overline{1}]$ (durchgehend) mit einer Rechnung mit der Achse entlang [010] (gestrichelt) gezeigt. Nach der Differenzkurve (rot) wird hierdurch $N(E_{\mathrm{F}})$ um etwa 5 Zustände pro eV reduziert. Der Effekt auf die Ladungsverteilung um die U-Atome wird in Abbildung 9.10(b) anhand zweier Isoflächendarstellungen der Ladungsdifferenz beider Rechnungen illustriert. Demnach wird Ladungsdichte aus der [010]-Richtung (links) in die (010)-Ebene (rechts) verlagert. In Hin-

[viii] Beide Verbindungen sind uniaxiale Ferromagnete mit ähnlicher Zyklotronmasse und elektronischer Wärmekapazität, bei denen durch Druck ein supraleitender Grundzustand induziert werden kann, der mit der ferromagnetischen Phase koexistiert.[50,273]

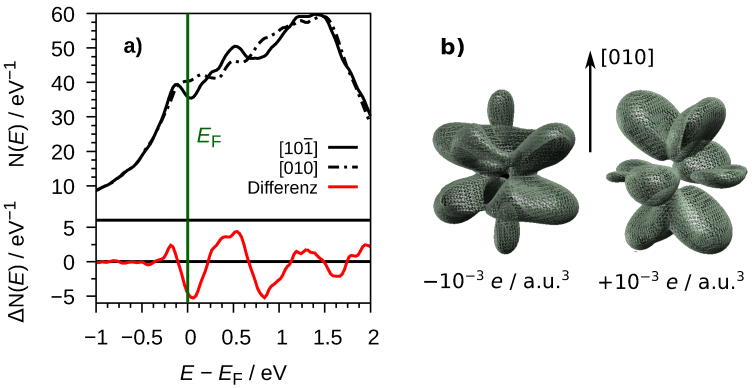


Abbildung 9.10: (a) Vergleich der elektronischen Zustandsdichte von UIr im PdBi-Typ mit der magnetischen Achse entlang [10$\bar{1}$] (durchgehend) und [010] (gestrichelt), Differenzkurve (rot). **(b)** Ladungsdifferenz beider Rechnungen um U-Atome als Isoflächendarstellung. Links: Ladungsabnahme, rechts: Ladungszunahme. [010]-Richtung gekennzeichnet. Spinpolarisierte PBE-PAW-Rechnungen mit SOC.

blick auf die Ergebnisse des Heisenberg-Modells aus Abschnitt 9.5.1 wird also die Ladungsdichte in den Bereich mit stärkerer magnetischer Kopplung verschoben. Die strukturelle Verzerrung des PdBi-Typs hat keinen Effekt auf die magnetische Vorzugsrichtung. Nach Tabelle 5.7 in Kapitel 5.3.4 bleibt für UIr im CrB-Typ die Richtung der Vorzugsorientierung erhalten.[ix] Der Energieunterschied innerhalb der harten Achsen nimmt jedoch auf 4.8 meV deutlich zu.

9.5.3 Nicht-kollineare magnetische Struktur

Es zeigt sich, dass bei UIr im PdBi-Typ die atomaren magnetischen Momente nicht exakt parallel zu den gewählten ferromagnetischen Achsen liegen, sondern dass sie eine nicht-kollineare Struktur einnehmen. Diese magnetische Struktur von UIr soll im folgenden beschrieben und ihre

[ix] Die [001]-Achse im CrB-Typ enspricht der [10$\bar{1}$]-Achse im PdBi-Typ.

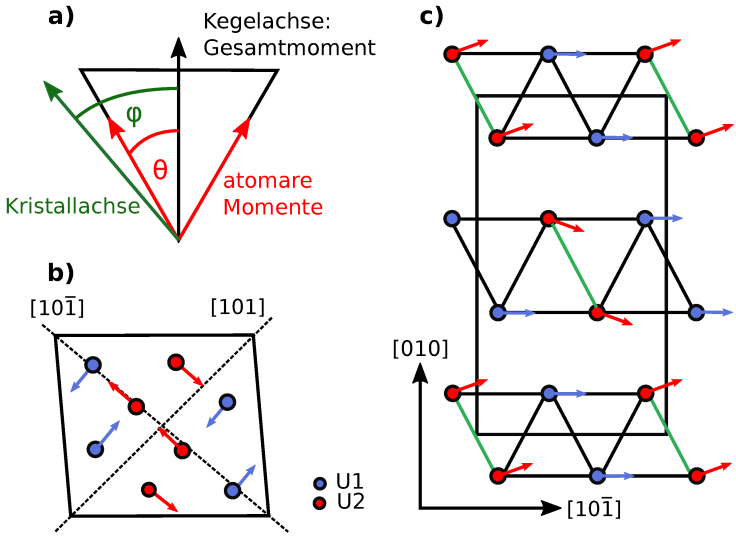


Abbildung 9.11: Skizzen zur magnetischen Struktur von UIr im PdBi-Typ. **(a)** Atomare Momente der U-Atome einer Punktlage bilden zusammen einen Kegel mit Öffnungswinkel θ und einem Gesamtmoment entlang der Kegelachse, die mit den Kristallachsen [10$\bar{1}$], [100] bzw. [010] den Winkel φ einschließt. **(b)** Skizze zur Spinorientierung mit magnetischer [010]-Achse als Projektion auf die (010)-Ebene. **(c)** Skizze zur Spinorientierung mit magnetischer [10$\bar{1}$]-Achse als Projektion auf die (101)-Ebene.

Ursachen diskutiert werden. Die Diskussion beschränkt sich hierbei auf die Teilstruktur der U-Atome. Die acht U-Atome verteilen sich bei UIr auf zwei Punktlagen mit der Wyckoff-Postion 4e. Werden die vier atomaren Momente einer Punktlage in einem Punkt kombiniert, so liegen sie auf einer Kegeloberfläche mit Öffnungswinkel θ wie in Abbildung 9.11(a) skizziert. Die Momente sind dabei so auf der Kegeloberfläche angeordnet, dass sich ihre Momente senkrecht zur Kegelachse paarweise aufheben und ihr Gesamtmoment auf der Kegelachse liegt. Die Kegelachsen

liegen nicht zwangsläufig auf den als Magnetisierungsrichtung gewählten Kristallachsen $[10\overline{1}]$, [101], bzw. [010], sondern schließen einen Winkel φ mit ihnen ein. Ähnliche kegelförmige Spinanordnungen werden für die Verbindungen U_3X_4 (X: P, As, Sb) berichtet.[281]

Die magnetischen Strukturen für alle drei Magnetisierungsrichtungen zeigen Gemeinsamkeiten. Sie setzten sich aus zwei magnetischen Teilkomponenten zusammen. Die erste Komponente ist eine ferromagnetische Struktur in Richtung der gewählten Magnetisierungsrichtung plus dem mittleren Winkel $\overline{\varphi}$. Die zweite Komponente bildet eine antiferromagnetische Struktur mit Momenten senkrecht zur ferromagnetischen Komponente, deren Anteil durch den Kegelwinkel θ bestimmt wird. Sie entspricht der AFM-I-Struktur aus Abschnitt 9.5.1, also einer ferromagnetischen Kopplung innerhalb der trigonal-prismatischen Doppelschichten und einer antiferromagnetischen Kopplung dieser Doppelschichten entlang der b-Achse.

Die Orientierung der Spinmomente für die Struktur mit magnetischer [010]-Achse ist als Projektion auf die (010)-Ebene in Abbildung 9.11(b) skizziert. Sie besitzt die magnetische Doppelpunktgruppe $C_{2h}[C_{2h}]$. Da die ferromagnetische Komponente entlang der [010]-Achse verläuft, bleibt die zweizählige monokline Drehachse erhalten. Bedingt aus der Symmetrie werden die antiferromagnetischen Komponenten jeweils innerhalb der Gruppe der U1-, bzw. U2-Atome paarweise kompensiert. Die Winkel, die der Satz der Momente auf der jeweiligen Punktlage mit der $[10\overline{1}]$- und [101]-Achse einschließen, schwanken je nach DFT-Funktional.

Die Orientierung der Momente für die Struktur mit magnetischer $[10\overline{1}]$-Achse ist in Abbildung 9.11(c) schematisch dargestellt. Die trigonal-prismatischen Doppelschichten sind dabei hervorgehoben. Die ferromagnetische Komponente senkrecht zur monoklinen Achse hebt die zweizählige Symmetrie auf und führt zur magnetischen Doppelpunktgruppe $C_{2h}[C_i]$. Die Kompensation der antiferromagnetischen Komponenten senkrecht

zur ferromagnetischen $[10\overline{1}]$-Achse erfolgt durch Paare aus verschiedenen Doppelschichten entsprechend der AFM-I-Struktur. Die Struktur mit magnetischer [101]-Achse ist ähnlich zu derjenigen in Abbildung 9.11(c), nur dass die ferromagnetische Komponente in [101]-Richtung zeigt.

In Tabelle 9.6 wird das Ausmaß der nicht-kollinearen Struktur von UIr anhand der zwei Winkel θ und φ sowie dem Betrag des atomaren Moments $|\mu_{\mathrm{Spin}}|$ der U-Atome quantifiziert und für die drei verwendeten DFT-Funktionale verglichen. Qualitativ ergeben sie ähnliche Vorhersagen für die relativen Unterschiede zwischen den U1- und U2-Atomen. So gibt es für jede magnetische Achse einen Satz an U-Atomen mit einem deutlich größeren Kegelöffnungswinkel θ und damit einer größeren antiferromagnetischen Komponente als der andere Satz an U-Atomen. Bei der $[10\overline{1}]$-Achse sind dies die U2-, bei der [101]-Achse die U1- und bei der [010]-Achse wieder die U2-Atome. Für letztere ist die antiferromagnetische Komponente besonders stark ausgeprägt. Die LDA-Rechnungen ergeben hier für die U2-Atome einen Wert von $\theta = 70.7°$. Vor allem diese berechnete Spinanordnung weist viele Parallelen zum Vorschlag der magnetischen Struktur von UPt auf, die Lawson und Mitarbeitende aufgestellt haben.[265] Auch sie finden eine ferromagnetische Struktur entlang [010] und starke antiferromagnetische Komponenten senkrecht dazu. Jedoch erfolgte hier die Strukturlösung im Modell des CrB-Typs mit Symmetrie-Restriktionen, die für den PdBi-Typ nicht gelten müssen.

Der Winkel φ zwischen Kegel- und Kristallachse ist in der Regel gering und liegt für die meisten Rechnungen bei maximal 6°. Aus Symmetriegründen ist für die Struktur mit ferromagnetischer [010]-Achse $\varphi = 0°$. Auffallend ist das Ergebnis der LDA+U-Rechnung für die ferromagnetische [101]-Achse. Der Winkel φ erreicht für die U1-Atome hier fast 35°. Das Ergebnis erinnert an die magnetische Struktur von NdPt.[282] NdPt kristallisiert im CrB-Typ und ordnet ferromagnetisch unterhalb von 23 K.

Tabelle 9.6: Lokale magnetische Struktur der U-Atome in UIr im PdBi-Typ für verschiedene magnetische Achsen. Betrag des Spinmoments $|\mu_{\mathrm{Spin}}|$, Kegelöffnungswinkel θ und Winkel zur angegebenen magnetischen Achse φ. Spinpolarisierte PBE-, LDA- und LDA+U-Rechnungen ($U = 0.5\,\mathrm{eV}$, $J = 0.4\,\mathrm{eV}$) mit PAW-Basis und SOC.

Richtung, Doppelpunktgruppe	Methode	Atom	$\lvert\mu_{\mathrm{Spin}}\rvert/\mu_{\mathrm{B}}$	$\pm\theta$ / °	φ / °
$[10\bar{1}]$, $C_{2h}[C_i]$	PBE	U1	1.0	0.3	1.6
		U2	1.2	7.3	−0.2
	LDA	U1	0.7	3.0	6.0
		U2	0.9	5.4	4.2
	LDA+U	U1	0.8	0.3	3.2
		U2	1.0	11.4	3.8
[101], $C_{2h}[C_i]$	PBE	U1	1.0	4.9	−5.8
		U2	1.1	2.0	−4.2
	LDA	U1	0.6	3.8	5.9
		U2	0.8	1.2	4.0
	LDA+U	U1	0.6	30.0	34.8
		U2	0.7	11.9	12.2
[010], $C_{2h}[C_{2h}]$	PBE	U1	1.0	2.3	0
		U2	1.1	26.2	0
	LDA	U1	0.3	7.1	0
		U2	0.8	70.7	0
	LDA+U	U1	0.7	10.3	0
		U2	0.9	49.5	0

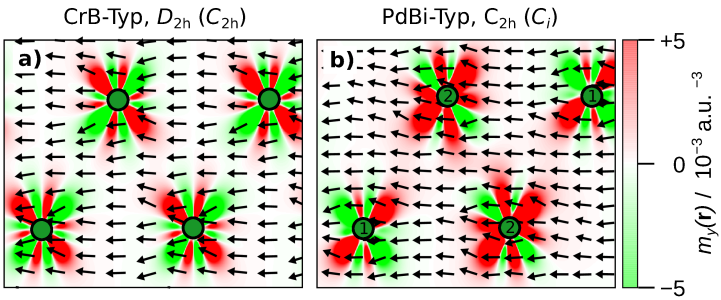


Abbildung 9.12: Vergleich der Magnetisierung $\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})$ um die U-Atome entlang der Zickzack-Ketten von UIr im **(a)** CrB-Typ in der (100)-Ebene und **(b)** im PdBi-Typ in der (101)-Ebene. Pfeile: Richtung von $\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})$ als Projektion auf die jeweilige Ebene, Farbe: y-Komponente $m_y(\boldsymbol{r})$ (rot: [010]-Richtung, grün [0$\overline{1}$0]-Richtung). Spinpolarisierte PBE-PAW-Rechnungen mit SOC, magnetischen Achse entlang [001], bzw. [10$\overline{1}$].

Die Momente der Nd-Atome schließen dabei mit der [100]-Achse einen Winkel von 22.5° ein, der von ähnlicher Größe wie der für UIr berechnete mittlere Winkel $\overline{\varphi} = 23.5°$ ist.

Die Ursache der nicht-kollinearen magnetischen Struktur von UIr lässt sich über die Form der *intra*atomaren Magnetisierungsdichte $\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})$ der U-Atome verstehen. Sie ist für die magnetische [10$\overline{1}$]-Achse entlang der Zickzack-Ketten der U-Atome in Abbildung 9.12(a) für UIr im CrB-Typ und in Abbildung 9.12(b) für UIr im PdBi-Typ gezeigt. Pfeile geben dabei die Projektion der Richtung von $\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})$ auf die jeweilige Ebene an. Die Farben kennzeichnen die Komponente $m_y(\boldsymbol{r})$ in [010]-Richtung (rot) und in [0$\overline{1}$0]-Richtung (grün). Im größten Teil der Bildausschnitte in Abbildung 9.12 zeigt die Magnetisierungsdichte entlang der magnetischen Achse entsprechend einer Komponente $m_y(\boldsymbol{r}) \approx 0$. Nur in direkter Umgebung der U-Atome existieren starke nicht-kollineare Beiträge von $m_y(\boldsymbol{r})$. Dieser *intra*atomare, nicht-kollineare Magnetismus ist typisch für die Actinoide und durch die Kombination starker Austausch-

und SOC-Wechselwirkungen hervorgerufen.[283] Im CrB-Typ besetzen die U-Atome die Punktlage 4*c* mit ..*m*-Symmetrie. Die vorhandene Spiegelebene führt dazu, dass die nicht-kollinearen Beiträge von $m_y(\boldsymbol{r})$ um die U-Atome vollständig kompensiert werden, so dass *inter*atomar eine kollineare magnetische Struktur entsteht. Durch die Verzerrung besetzen die U-Atome im PdBi-Strukturtyp die generelle Punktlage 4*e* ohne Symmetrie-Restriktion. Für die U2-Atome in Abbildung 9.12(b) werden die Beiträge von $m_y(\boldsymbol{r})$ nun nicht mehr gänzlich kompensiert. Eine sphärische Integration von $\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r})$ um diese U-Atome ergibt deshalb eine nicht-kollineare magnetische Komponente. Die strukturelle Verzerrung vom CrB- in den PdBi-Typ führt demnach auch zu einer „Verzerrung“ der magnetischen Struktur.

Dieser Effekt lässt sich anhand des Transformationspfades dieser zwei Strukturen verdeutlichen, der in Bezug auf die strukturellen Veränderungen schon in Abschnitt 9.4 diskutiert worden ist. Abbildung 9.13(a) zeigt die Abhängigkeit des Kegelwinkels θ vom Ordnungsparameter λ für Rechnungen mit der magnetischen Achse entlang $[10\bar{1}]$. Für die U-Atome auf beiden Punktlagen ist im CrB-Typ bei $\lambda = 0$ auch $\theta = 0$. Mit steigender struktureller Verzerrung vergrößert sich für θ die U2-Atome bis auf 7.3° beim energetischen Minimum des PdBi-Typs (senkrechte Linie) und steigt auch darüber hinaus weiter an. Für die U1-Atome beginnt θ anfangs auch zu steigen, läuft dann jedoch durch ein flaches Maximum bei $\lambda \approx 0.25$ und wieder gegen $\theta = 0$ beim PdBi-Typ. Der Betrag der atomaren Momente der U-Atome sinkt nach Abbildung 9.13(b) mit steigender Verzerrung. Der Effekt ist für die U1-Atome mit einer Reduktion von etwa 12 % beim PdBi-Typ deutlich stärker ausgeprägt als für die U2-Atome, deren Moment nur leicht abnimmt.

Die Abnahme der magnetischen Momente ist ein Hinweis dafür, dass bei UIr die magnetische Ordnung und strukturelle Verzerrung konkurrierende Effekte sind. Dies wird in Abbildung 9.13(c) verdeutlicht, in wel-

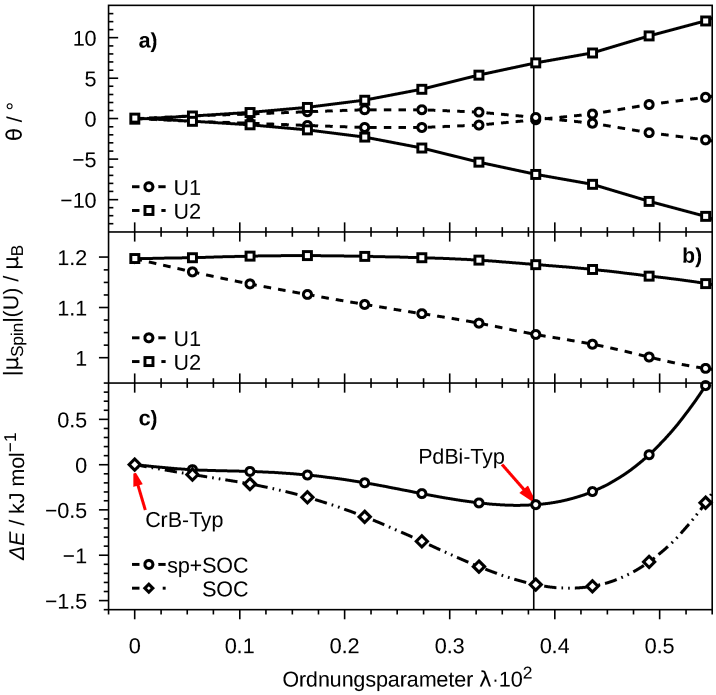


Abbildung 9.13: Abhängigkeit der magnetischen Struktur von der strukturellen Verzerrung in UIr. Der Ordnungsparameter ist definiert als $\lambda = 1 - c/a$. **(a)** Kegelöffnungswinkel θ der atomaren Spinmomente der U-Atome (siehe Text). **(b)** Betrag der atomaren Spinmomente $|\mu_{\mathrm{Spin}}(\mathrm{U})|$ der U-Atome der zwei besetzten $4e$-Punktlagen. **(c)** Energieunterschied ΔE pro Atom zur unverzerrten CrB-Struktur, spinpolarisiert (sp+SOC, durchgehend), spinunpolarisiert (SOC, gestrichelt). PBE-PAW-Rechnungen mit SOC, magnetische Achse entlang $[10\bar{1}]$.

cher der Transformationspfad mit Spinpolarisation (durchgehend, Kreise) demjenigen ohne Berücksichtigung von Spinpolarisation (gestrichelt, Rauten) gegenüberstellt wird. Ohne Spinpolarisation befindet sich das strukturelle Minimum des PdBi-Typs bei einem größeren Ordnungspa-

rameter entsprechend einer größeren Verzerrung. Zusätzlich ist der Energiegewinn durch die Verzerrung etwa dreimal so groß wie bei den Rechnungen der Spinpolarisation. Die Konkurrenz beider Effekte lässt sich folgendermaßen verstehen: Nach dem Stoner-Modell ist Bandmagnetismus besonders effizient bei einer hohen Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Diese wird jedoch durch die Verzerrung reduziert (siehe Abbildung 9.4(a)). Umgekehrt tragen spinpolarisierte Elektronen nicht zur Bindung bei, so dass die Bindungsoptimierung durch die Verzerrung reduziert wird. Im Fall von UIr sind beide Effekte von ähnlicher Größenordnung, so dass wie nach Abschnitt 9.4 schon eine leichte Überschätzung der magnetischen Energie durch Vernachlässigung von SOC dazu ausreicht sowohl den CrB-Typ als auch den PdBi-Typ als lokale Minima vorherzusagen. Im Fall von UCo kompensiert nach Kapitel 8.4 der Energiegewinn durch die strukturelle Verzerrung vom CsCl- in den UCo-Typ bei weitem den Verlust des ferromagnetischen Grundzustandes im CsCl-Typ.

Die Konkurrenz zwischen magnetischer Ordnung und struktureller Verzerrung sollte sich auch in temperaturabhängigen Beugungsexperimenten von UIr zeigen. Es ist zu erwarten, dass die Verzerrung mit sinkender Temperatur bis T_C zunächst zunimmt. Unterhalb der Curie-Temperatur sollte mit steigender Magnetisierung die Verzerrung wieder abnehmen, so dass der Ordnungsparameter λ um T_C ein Maximum aufweisen sollte. Bemerkenswert ist hierbei ein Kommentar von Dommann und Mitarbeitenden für die Verbindung UPt:

> „*It is to be noted that in UPt the distortions at RT are about twice as strong as in UIr. Surprisingly, these deviations from the CrB-type structure are smaller in the magnetic phase of UPt.*[57]“

Fein aufgelöste temperaturabhängige Beugungsdaten von UIr und UPt wären in diesem Zusammenhang wünschenswert.

9.6 Experimentelle Untersuchungen

9.6.1 Neubestimmung der Kristallstruktur

Die Verbindung UIr lässt sich direkt aus einer Synthese im Lichtbogen stöchiometrischer Anteile der Elemente gewinnen. Für optimale Reflexprofile erweist es sich vorteilhaft, nach Zerstoßen und Zerreiben der Reguli das gewonnene Pulver, bzw. die Bruchstücke für die Einkristall-Untersuchung bei etwa 600 °C für einen halben Tag anzulassen. Details zur Synthese sind in Kapitel 4.3 aufgeführt.

Die Neubestimmung der Kristallstruktur von UIr wurde anhand von Einkristall- sowie hochauflösender Pulver-Röntgendiffraktometrie am Petra-III Synchrotron in Hamburg durchgeführt.[53] Technische Details zu den Messungen, sowie ihrer Auswertung sind in Kapitel 4.3 und im Anhang in den Tabellen A.2.4 und A.2.5 aufgeführt. Als Strukturmodell für die Analyse der Beugungsdaten wurden die DFT-Strukturoptimierungen von UIr in $P2_1/c$ nach Tabelle 9.1 verwendet. Beide Datensätze lassen sich schlüssig mit diesem Strukturmodell verfeinern. In Abbildung 9.14 ist dies anhand der Rietveld-Verfeinerung von UIr (Probe BC09) gezeigt. Schwache zusätzliche Reflexe lassen sich mit dem Kristallgitter von UO_2 indizieren, welches vermutlich durch oberflächliche Oxidation während des Anlassens der pulverförmigen Proben entstanden ist. Der stärkste Reflex von UO_2 befindet sich bei einem Beugungswinkel $2\theta = 3.68°$ und ist in der Differenzauftragung von Abbildung 9.14 durch ein Sternchen gekennzeichnet. Der Anteil von UO_2 wird aus der Rietveld-Verfeinerung zu weniger als 1 wt.% abgeschätzt. Diese Phase wurde für die finale Verfeinerung aufgrund von Stabilitätsproblemen in der Anpassung jedoch nicht berücksichtigt. Die Gitterparameter aus der Rietveld-Analyse werden in Tabelle 9.7 mit Literatur- und DFT-Daten verglichen. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in guter Übereinstimmung mit früheren Neutronbeugungsexperimenten.[185] Die DFT-Strukturoptimierung

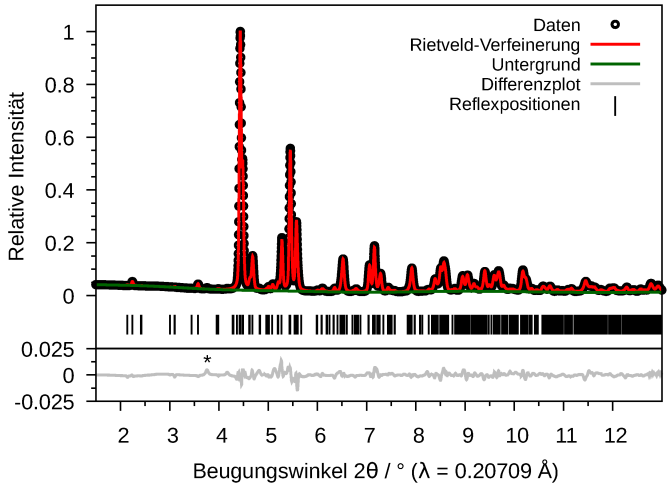


Abbildung 9.14: Pulver-Röntgendiffraktogramm (λ = 0.20709 Å) und Rietveld-Verfeinerung von UIr (Probe BC09) bei 298 K. Messdaten (Kreise), berechnetes Diffraktogramm (rot), Untergrund (grün), Differenzkurve (grau) und berechnete Reflexpositionen von UIr (|). Das Sternchen in der Differenzkurve markiert den stärksten Reflex von UO_2. Profil-R-Werte: $R_P = 4.9\%$, $wR_P = 5.8\%$, GOF = 3.7. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

überschätzt leicht die Tieftemperaturdaten bei 16 K. Der größte Unterschied tritt beim b-Gitterparameter auf, der durch das verwendete PBE-Funktional um etwa 0.8 % überschätzt wird. Dies liegt im gängigen Fehlerbereich dieser Methode.

Die Atomparameter der Röntgenbeugung an UIr werden in Tabelle 9.8 mit DFT-Rechnungen verglichen.[53] Einkristall- und Pulverdaten stimmen innerhalb der Standardabweichung miteinander überein. Die bei 0 K berechneten Atomparameter von UIr zeigen ebenfalls gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Die DFT-Werte für die isotropen Auslen-

Tabelle 9.7: Gitterparameter von UIr ($P21/c$, $mP16$) im Vergleich zu Literaturdaten und spinpolarisierten PBE-Rechnungen. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

T / K	Methode	a / Å	b / Å	c / Å	β / °
	XRD, Pulver[a]	5.6119(6)	10.5862(7)	5.5908(7)	98.944(7)
293	XRD, Einkristall[46]	5.6047(1)	10.578(2)	5.5893(1)	98.985(1)
	Neutronen, Pulver[185]	5.620(3)	10.590(3)	5.598(3)	98.93(3)
55	Neutronen, Pulver[185]	5.604(4)	10.550(4)	5.573(4)	99.12(3)
16	Neutronen, Pulver[185]	5.605(3)	10.552(3)	5.576(3)	99.12(2)
0	PBE-PAW[b]	5.619	10.631	5.597	98.82

[a] Messdaten aus dieser Doktorarbeit.
[b] DFT-Rechnungen aus dieser Arbeit.

kungsparameter wurden dabei aus den Kraftkonstanten der Phononendispersionsrechnung von UIr im CrB-Typ in Abbildung 9.8(a) nach der Methode von Malica und Mitarbeitenden bestimmt.[139]

Die Diskrepanz zwischen dem aktuellen zentrosymmetrischen Strukturvorschlag für UIr in $P2_1/c$ und dem bisherigen, azentrischen Modell in $P2_1$[46] lässt sich über eine übersehende Zwillingsbildung erklären.[53] Alle in dieser Doktorarbeit untersuchten Kristalle von UIr erwiesen sich als pseudomeroedrische Zwillinge. Die Zwillingsbildung imitiert eine orthorhombische Pseudosymmetrie, wie in Abbildung 9.15(a) illustriert wird. Sie führt zu einer partiellen Überlappung der a^*-Achse der einen mit der c^*-Achse der andere Zwillingsdomäne wie in in Abbildung 9.15(b) skizziert. Durch die Überlagerung der reziproken Achsen beider Domänen wird die Auslöschungsbedingung für die c-Gleitspiegelebene verletzt. Das Übersehen der Zwillingsbildung führt dadurch zum Vorschlag der azentrischen Raumgruppe $P2_1$. Das deutlichste Anzeichen für eine fal-

Tabelle 9.8: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} von UIr ($P21/c$, $mP16$) bei 298 K im Vergleich mit spinpolarisierten PBE-Rechnungen bei 0 K. DFT-Werte von U_{eq} aus der Phononendispersion von UIr im CrB-Typ und bei 298 K angegeben. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

Methode	Atom	x	y	z	U_{eq}/ pm^2
XRD, Einkristall	U1	0.1389(2)	0.858 81(8)	0.8498(2)	90(2)
	U2	0.3909(2)	0.361 92(8)	0.0940(2)	99(2)
	Ir1	0.0999(2)	0.594 62(10)	0.8448(2)	101(2)
	Ir2	0.3507(2)	0.096 00(10)	0.0893(2)	104(2)
XRD, Pulver	U1	0.132(3)	0.8599(8)	0.850(3)	127(12)
	U2	0.387(3)	0.3602(8)	0.097(3)	127
	Ir1	0.107(3)	0.5935(10)	0.847(3)	127(16)
	Ir2	0.350(3)	0.0968(11)	0.089(3)	127
PBE-PAW	U1	0.137	0.862	0.848	97
	U2	0.394	0.366	0.093	97
	Ir1	0.099	0.560	0.843	100
	Ir2	0.355	0.103	0.090	100

sche Raumgruppe zeigt sich in diesem Strukturmodell in einem Satz an unphysikalisch kleinen und großen Auslenkungsparametern für dieselben Atomsorten.[46] Dieser Effekt kann auch mit den Daten dieser Doktorarbeit reproduziert werden. Die Berücksichtigung der Zwillingsbildung und die Verwendung der Raumgruppe $P2_1/c$ korrigiert dieses Verhalten. Es lassen sich nun auch anisotrope Auslenkungsparameter anpassen, die in Tabelle A.5.2 im Anhang aufgeführt sind. In Tabelle A.5.3 werden ausgewählte Atomabstände beider Modelle miteinander verglichen.

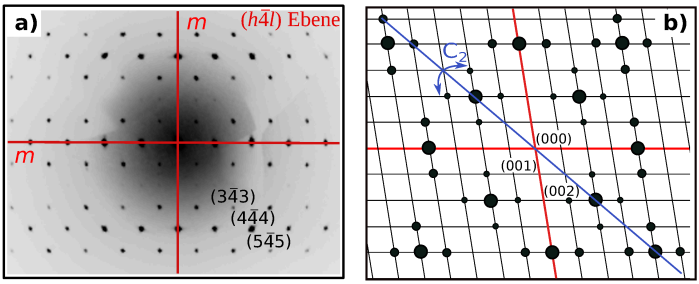


Abbildung 9.15: Details zur Einkristall-Strukturanalyse von UIr. **(a)** Illustration der orthorhombischen Pseudosymmetrie durch die Zwillingsbildung anhand der Reflexe der $(h\bar{4}l)$-Ebene von UIr (rekonstruiert aus den Beugungsdaten). **(b)** Skizze zum Beugungsbild des Zwillings, welches die Auslöschungsbedingung der c-Gleitung verletzt: $(h0l)$, $l = 2n$. (Siehe Text.) [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

Eine Zwillingsbildung wird auch für die Verbindung PdBi beobachtet, die isotyp zu UIr kristallisiert.[56] Sie resultiert von einer Phasenumwandlung eines Hochtemperatur-CrB-Typs in den PdBi-Typ bei Raumtemperatur, wie sie bereits in Abschnitt 9.4 diskutiert worden ist. Durch die Umwandlung reduziert sich die Punktgruppensymmetrie von mmm zu $2/m$. Der Verlust der Spiegelebenen sowie der zweizähligen Drehachsen entlang der $\boldsymbol{a}$- und $\boldsymbol{b}$-Achse des CrB-Typs bilden den Satz an möglichen Zwillingselementen. Dies stimmt mit der hier beobachteten zweifachen Zwillingsbildung entlang [101] bei UIr überein.[x] Es ist naheliegend, dass eine ähnliche Phasenumwandlung wie in PdBi auch in UIr stattfindet, welche die aufgefundene Zwillingsbildung erklären könnte. Leider konnte eine solche Umwandlung in thermischen Experimenten nicht nachgewiesen werden. Dies wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

[x] Die [101]-Richtung in der Aufstellung des PdBi-Typs entspricht der [100]-Richtung in der Aufstellung des CrB-Typs.

9.6.2 Thermische Analyse

Es wurden DTA-Experimente an UIr (Probe MSa78) durchgeführt, um eine mögliche Phasenumwandlung als Ursache der beobachteten Zwillingsbildung zu untersuchen.[53] Technische Details der Messungen sind in Kapitel 4.5 aufgeführt. Aufgrund der Gerätespezifikationen konnte jedoch nicht der gesamte Temperaturbereich zwischen RT und Schmelzpunkt in einer Analyse aufgenommen werden. Von der Heizhistorie abhängige thermische Hystereseeffekte könnten möglicherweise übersehen worden sein. DTA-Experimente zwischen RT und 1000 °C mit einem Pt-PtRh(10%)-Thermoelement (nicht gezeigt) weisen keinerlei Signale auf, die auf eine Phasenumwandlung hindeuten. In dem Zusammenhang ist eine Bemerkung von Siegrist und Mitarbeitenden zu erwähnen, nach derer Phasenumwandlungen unterhalb 240 °C ausgeschlossen werden.[46]

Das in dieser Doktorarbeit verwendete Hochtemperatur-Setup mit einem PtRh(6%)-PtRh(30%)-Thermoelement ist für DTA-Analysen zwischen 300 °C und 1600 °C geeignet. Innerhalb dieses Temperaturbereichs werden zwei endotherme Signale in der Heizkurve und ein exothermes Signal in der Abkühlkurve beobachtet, die in Abbildung 9.16(a) gezeigt sind.[53] Aus dem ersten endothermen Signal wird eine Schmelztemperatur von 1509 °C abgeleitet, welche etwa 40 °C höher als der berichtete Literaturwert aus Pyrometermessungen ist.[250] Die Erstarrung von UIr erfolgt unter ausgeprägter Hysterese mit einer Breite von etwa 60 °C und einem scharfen, exothermen Signal bei 1450 °C. Das zweite, breite endotherme Signal bei etwa 1550 °C kann bislang nicht eindeutig zugeordnet werden. Seine Form und Position ist nicht reproduzierbar und variiert zwischen 1530 °C und 1580 °C bei unterschiedlichen Messungen. Nach Literaturangaben schmilzt UIr kongruent und sollte daher nur ein endothermes Signal besitzen.[250]

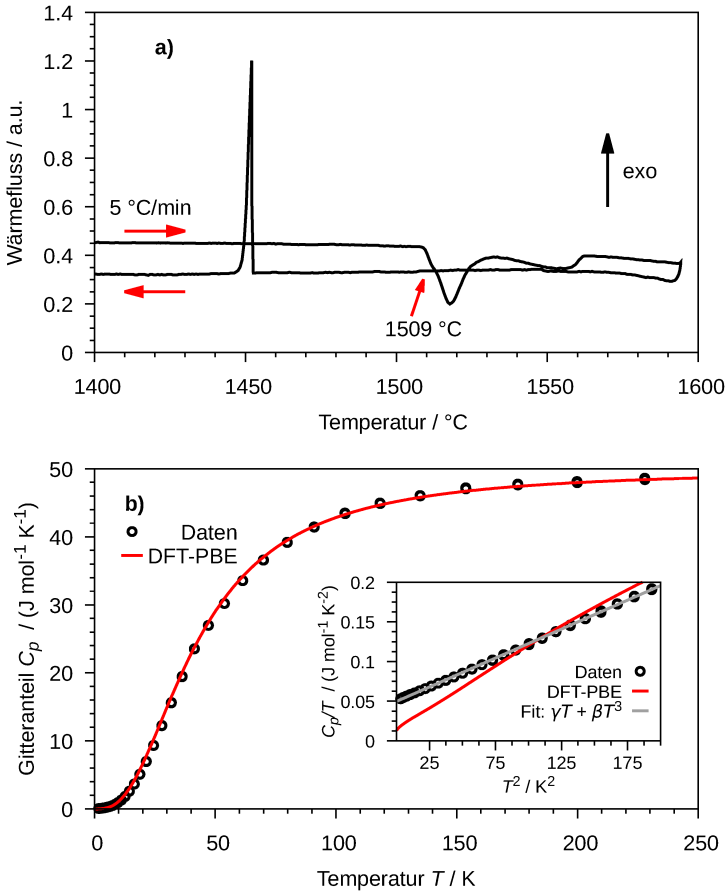


Abbildung 9.16: Thermische Untersuchung von UIr (Probe MSa78). **(a)** DTA zwischen 300 °C und 1590 °C mit einer Heizrate von 5 °C/min und einer Ar-Schutzgas-Flussrate von 1 l/h. **(b)** Gitteranteil der Wärmekapazität zwischen 1.8 K und 250 K. Messdaten (Kreise) um elektronischen Term γT korrigiert. Spinpolarisierte PBE-PAW-Rechnung im CrB-Strukturtyp (rot). Thermische Ausdehnung nicht berücksichtigt. Einschub: Bestimmung von γ aus Auftragung von T^2 vs. C_P/T (grau) im Vergleich zu DFT-Daten (rot). [Übernommen und überarbeitet mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

Die Form der DTA-Kurve in Abbildung 9.16(a) erinnert jedoch vielmehr an eine peritektische Zersetzungsreaktion, die für UIr nach folgender Form ablaufen könnte:

$$2\mathrm{UIr}_{(s)} \longrightarrow \mathrm{U}_{(l)} + \mathrm{UIr}_{2\,(s)} \tag{9.5}$$

UIr_2 ($Fd\overline{3}m$, $cF24$) ist die benachbarte Phase von UIr im Phasendiagramm. Diese Verbindung wird in Pulverdiffraktogrammen der DTA-Experimente beobachtet. Da jedoch zusätzlich immer UO_2 in den Proben vorkommt, ist es nicht möglich zwischen der vorgeschlagenen peritektischen Zersetzung nach Gleichung 9.5 und einer Oxidation der Schmelze zu unterscheiden:

$$2\,\mathrm{UIr}_{(l)} + \mathrm{O}_2 \longrightarrow \mathrm{UIr}_{2\,(s)} + \mathrm{UO}_{2\,(s)} \tag{9.6}$$

Um diesen Sachverhalt aufzuklären, sind metallographische Untersuchungen notwendig.

Neben den DTA-Experimenten wurde UIr (Probe MSa78) auch mittels Wärmekapazitätsmessungen zwischen 1.8 K und 250 K charakterisiert.[53] Technische Details werden in Kapitel 4.4 beschrieben. Die aus Anpassung der Daten bestimmten Modellparameter sind zusammen mit Literaturangaben in Tabelle 9.9 aufgeführt. Oberhalb des ferromagnetischen Phasenübergangs bei 47 K können die Daten über ein Debye-Modell mit einer Debye-Temperatur von $\theta_\mathrm{D} = 179\,\mathrm{K}$ und einem elektronischen Term $\gamma = 23(1)\ \mathrm{mJ\,K^{-2}}$ angepasst werden. In Abbildung 9.16(b) wird der Gitteranteil der gemessenen Wärmekapazität als $C_p - \gamma T$ mit DFT-Ergebnissen verglichen. Die DFT-Rechnungen basieren auf dem CrB-Typ und berücksichtigen keine Effekte der thermischen Ausdehnung. Trotz dieser Vereinfachung werden die gemessenen Werte von C_p oberhalb von T_C hervorragend durch die DFT wiedergegeben, quantifiziert durch $\theta_\mathrm{D} = 177\,\mathrm{K}$. Die Tieftemperaturdaten lassen sich zwischen 1.8 K und

15 K durch eine Polynomanpassung beschreiben. Dies ist im Einschub von Abbildung 9.16(b) durch die graue Kurve gezeigt. Ihr linearer Koeffizient γ erfasst sowohl die elektronischen als auch die Spinwellenbeiträge. Ihr kubischer Koeffizient β berücksichtigt die Beiträge der Phononen.[269] Aus dem Zusammenhang $\beta = 24\pi^4/5\theta_\mathrm{D}$ lässt sich die Debye-Temperatur bestimmen. Der Wert für $\gamma = 48(1)$ mJ K^{-2} ist um mehr als zweimal so groß wie im Vergleich zu der Anpassung oberhalb von T_C. Die Debye-Temperatur zeigt eine geringe Abhängigkeit vom verwendeten Temperaturbereich der Anpassung. Die Tieftemperatur-Werte von γ und θ_D stimmen gut mit Literaturangaben aus demselben Temperaturintervall überein. Die DFT-Rechnungen können die experimentellen Daten bei tiefen Temperaturen nicht adäquat wiedergeben, wie die rote Kurve im Einschub von Abbildung 9.16(b) zeigt. Dies liegt primär an der systematischen Unterschätzung vom elektronischen Beitrag mit $\gamma = 11$ mJ K^{-2}, wie schon in Kapitel 5.1.3 diskutiert worden ist.

Tabelle 9.9: Debye-Temperatur θ_D und elektronische Wärmekapazität γ von polykristallinem UIr (Probe MSa78) im Vergleich zur Literatur und spinpolarisierten PBE-PAW-Rechnungen im CrB-Strukturtyp. Thermische Ausdehnung bei DFT nicht berücksichtigt. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

Temperaturbereich	Methode	θ_D/K	γ/ $\frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{mol\,K^2}}$
60 bis 300 K	Exp.^{a,†}	179	23(1)
	Exp.^{b,†}	174	48(1)
1.8 bis 15 K	Exp.$^{b,[269]}$	173	40
	Exp.$^{b,[267]}$	181	46(1)
	DFT^{a,†}	177	11

^{a} Nach Fit eines Debye-Modells.
^{b} Nach Fit: $C_P = \gamma T + \beta T^3$, $\beta = 24\pi^4/5\theta_\mathrm{D}$.
† Diese Arbeit.

9.6.3 Magnetische Analyse

Die magnetischen Eigenschaften von polykristallinem UIr (Probe MSa78) wurden über temperatur- und feldabhängige Messungen bestimmt.[53] Dies geschah primär, um die Probenqualität durch einen Literaturvergleich zu demonstrieren. Die inverse Suszeptibilität in einem Magnetfeld von $T = 1$ T ist in Abbildung 9.17(a) gezeigt. Unterhalb von 50 K ordnet UIr ferromagnetisch. Eine Curie-Temperatur von $T_C = 47$ K wurde aus der temperaturabhängigen Steigung der Magnetisierung abgeschätzt, wie der Einschub von Abbildung 9.17(a) illustriert. Sie ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten, die in Tabelle 9.10 aufgeführt werden. Die in dieser Arbeit bestimmte spontane Magnetisierung von $\mu_S = 0.41\,\mu_B$ liegt in der Mitte der Spannweite der Literaturangaben. Die Suszeptibilität zwischen 50 K und 400 K lässt sich mit einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz der Form $\chi = \chi_0^* + C^*/(T - \theta)$ mit den Konstanten $C^* = 0.486(1)$ K cm^3 mol^{-1}, $\theta = 48.8(1)$ K und $\chi_0^* = 868(8)\,10^{-6}$ cm^3 mol^{-1} anpassen. Das hieraus bestimmte effektive

Tabelle 9.10: Magnetische Eigenschaften von polykristallinem UIr (Probe MSa78) im Vergleich zur Literatur: Spontanes Moment μ_S pro Formeleinheit, Curie-Temperatur T_C, effektives Moment μ_{eff}, Weiss-Konstante θ und Temperaturbereich ΔT für den Curie-Fit. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

Referenz	μ_S/μ_B	T_C / K	μ_S/μ_B	θ / K	ΔT
†	0.41	47	1.63	48.8(1)	50 bis 400 K
[269]	0.31	44	2.91	−41	200 bis 300 K
[185]	0.48	46	1.67	46	50 bis 100 K
[185]	–	–	3.6	−430	über 500 K

† Diese Arbeit.

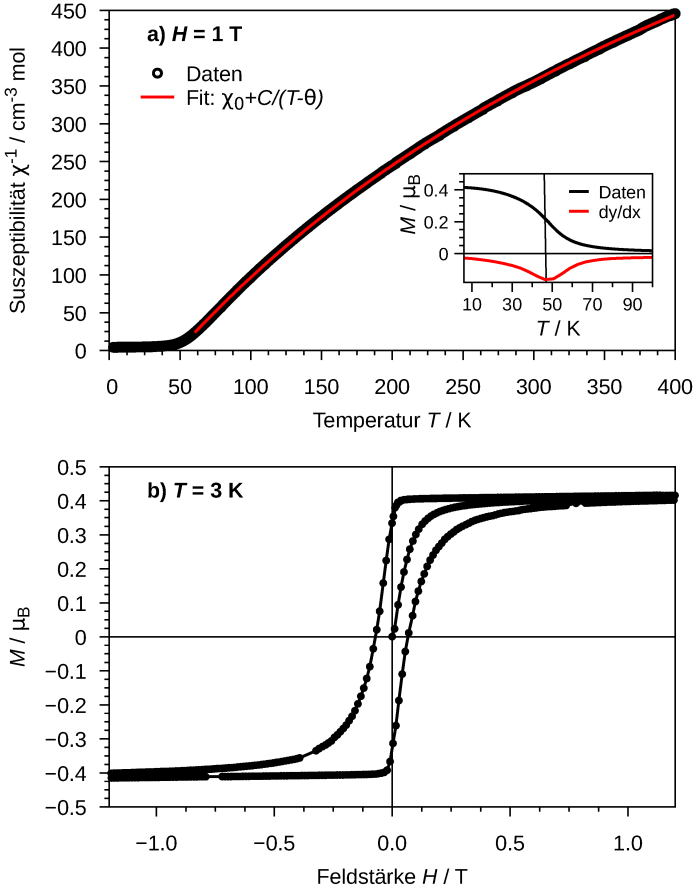


Abbildung 9.17: Magnetische Messungen an polykristallinem UIr (Probe MSa78). **(a)** Die Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} zwischen 2 K und 400 K bei $H = 1$ T. Fit (rot) mit modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz $\chi = \chi_0^* + C^*/(T-\theta)$ (siehe Text). Einschub: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung M Die Curie-Temperatur bei 47 K ist über die 1. Ableitung bestimmt (rot). **(b)** Feldabhängigkeit und Hysterese des magn. Moments M pro Formeleinheit bei $T = 3$ K. [Übernommen mit Erlaubnis von M. Sachs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699. Copyright 2021 American Chemical Society.]

Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.63\,\mu_{\text{B}}$ ist mehr als viermal so groß wie μ_{S} entsprechend dem bandartigen Charakter des Ferromagnetismus von UIr. Die Curie-Weiss-Parameter zeigen eine starke Abhängigkeit vom untersuchten Temperaturbereich. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in guter Übereinstimmung mit denjenigen von Dommann und Mitarbeitenden, die Werte von $\mu_{\text{eff}} = 1.67\,\mu_{\text{B}}$ und $\theta = 46\,\text{K}$ für eine Anpassung zwischen 50 K und 100 K angeben.[185] Ihre Hochtemperatur-Daten für $T > 500\,\text{K}$ ergeben eine stark negative Weiss-Temperatur und einen Wert von $\mu_{\text{eff}} = 3.6\,\mu_{\text{B}}$, der eine ähnliche Größe wie für freie Ionen mit der Konfiguration 5f^2 ($3.58\,\mu_{\text{B}}$) oder 5f^3 ($3.62\,\mu_{\text{B}}$) aufweist. Dieses Verhalten wird über einen temperaturabhängigen Wechsel von einem bandartigen zu einem lokalisierten Magnetismus in UIr diskutiert.[185,268]

Die feldabhängigen Messungen in Abbildung 9.17(b) zeigen die magnetische Hysterese von UIr bei einer Temperatur von 3 K. Die Form der Hysteresekurve besitzt ähnliche Charakteristika wie schon in der Literatur beschrieben:[185] Eine nahezu rechteckige Form mit einer Remanentmagnetisierung von der Größe der spontanen Magnetisierung und einer kleinen Koerzitivfeldstärke von etwa 0.07 T.

9.7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden Ergebnisse zur Neubestimmung der Kristallstruktur von UIr sowie DFT-Untersuchungen zu den strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung vorgestellt. Nach den Studien dieser Arbeit kristallisiert UIr bei Raumtemperatur isotyp zu PdBi in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$, $mP16$. Die Diskrepanz zum vorherigen, azentrischen Strukturmodell in $P2_1$ resultiert aus einer übersehenden Zwillingsbildung, welche die falsche Raumgruppe imitiert. Das neue Strukturmodell wird alle theoretischen Untersuchungen beeinflussen, die mögliche Kopplungsmechanis-

men für die Supraleitung dieser Verbindung auf Basis des azentrischen Modells entwickelt haben. Die Zwillingsbildung liefert Hinweise auf eine Hochtemperatur-Phasenumwandlung in den CrB-Typ, die in thermischen Experimenten bislang jedoch nicht beobachtet werden konnten. Hier bietet sich Hochtemperatur-Röntgenbeugung an, um einen möglichen Phasenübergang in den CrB-Typ zu analysieren.

Der PdBi- und der CrB-Typ weisen eine enge strukturelle Verwandtschaft auf. Sie wurde durch Ableitung ihrer kristallographischen Gruppe-Untergruppe-Beziehungen analysiert. Auf dieser Basis konnte die Qualität der Strukturmodelle für UPt und NpIr abgeschätzt werden, die isotyp zu UIr kristallisieren sollen. Die theoretische Untersuchungen dieser Arbeit bestätigen die Isotypie für UPt, dessen Struktur mit dem neuen Strukturmodell in $P2_1/c$ verfeinert werden sollte. Für NpIr legen die Studien nahe, dass es im unverzerrten CrB-Typ vorliegen sollte. Hier wäre eine Neubestimmung der Kristallstruktur wünschenswert.

Mit DFT-Rechnungen an UIr wurde der Effekt der strukturellen Verzerrung vom CrB- in den PdBi-Typ auf die elektronische Struktur und Bindungsverhältnisse untersucht. Mit einer leichten Optimierung der kovalenten Bindung sowie einer Verkleinerung der Fermi-Fläche sind Parallelen zur Verzerrung von UCo sichtbar, aber deutlich schwächer ausgeprägt. Dies stimmt mit dem geringen Energieunterschied zwischen CrB- und PdBi-Typ überein. Die Ausbildung von homoatomaren U–U-Bindungen spielt bei UIr im PdBi-Typ im Vergleich zu Uranverbindungen im NaTl- und im UCo-Typ eine untergeordnete Rolle.

Die Gitterdynamik um eine mögliche displazive Phasenumwandlung von UIr wurden mittels Symmetriemodenanalyse und DFT-Rechnungen analysiert. Spin-Bahn-Wechselwirkungen sind notwendig, um eine spontane Verzerrung von CrB- in den PdBi-Strukturtyp beschreiben zu können. Eine Vernachlässigung dieses Effekts stabilisiert den CrB-Typ als lokales Energieminimum. Durch die Phasenumwandlung wird die Pa-

ckungsdichte von UIr optimiert. Somit ist der PdBi-Typ eine mögliche Hochdruck-Phase von weiteren Verbindungen, die im CrB-Typ kristallisieren.

UIr zeigt charakteristische Merkmale für bandartigen und lokalisierten Magnetismus. Ein vereinfachtes Heisenberg-Modell ist in Übereinstimmung mit dem beobachteten ferromagnetischen Grundzustand. Die DFT-Untersuchungen bestätigten für UIr die experimentell bestimmte magnetische Vorzugsrichtung entlang $[10\bar{1}]$. Eine ferromagnetische Ordnung entlang dieser Achse optimiert die Fermi-Fläche und führt zu einer Vergrößerung der Ladungsdichte im Bereich der stärksten magnetischen Kopplung. UIr besitzt eine komplexe nicht-kollineare magnetische Struktur, die durch die strukturelle Verzerrung vom CrB- in den PdBi-Typ induziert wird. Die magnetische Ordnung und strukturelle Verzerrung treten als konkurrierende Effekte auf, deren Auswirkungen auf die Kristallstruktur durch temperaturabhängige Röntgenbeugungsexperimente untersucht werden sollten.

Für zukünftige Untersuchungen bietet sich eine experimentelle Aufklärung der nicht-kollinearen magnetischen Struktur von UIr und UPt an. Hier ließe sich ein magnetisches Phasendiagramm in Abhängigkeit der Valenzelektronenkonzentration erstellen. Das druckabhängige magnetische Phasendiagramm von UIr ist bislang nicht verstanden. Die in dieser Arbeit vorhergesagte kegelförmige Anordnung der magnetischen Momente dieser Verbindung erinnert an Spin-Spiralen. Inwieweit ein solcher Effekt einen Beitrag zum Verständnis dieser Verbindung liefern kann, bleibt zu prüfen.

10 PAW-Basisfunktionen für die Actinoide

10.1 Einführung

Heute gibt es eine Reihe an zuverlässigen und effizienten Pseudopotential-Datenbanken, die einen Großteil des Periodensystems abdecken und mit den gängigen quelloffenen PP-PW-Softwarepaketen für Festkörperrechnungen kompatibel sind. Beispiele hierfür sind die *SG15 Optimized Norm-Conserving Vanderbilt Pseudopotentials*[284], die *GBRV High-Throughput Database*[285] für USPP's oder die *Pslibrary*[135] für PAW-Datensätze. Standardisierte Testrechnungen und Konvergenzuntersuchungen sind für diese und weitere Datensätze auf dem *Materialscloud*-Server unter dem Projekt *Standard Solid-State Pseudopotentials*[286] (SSSP) verfügbar. Basissätze für die Actinoide fehlen jedoch in dieser Zusammenstellung. Nur in der *Pslibrary* sind USPP- und PAW-Datensätze für Th bis Pu aufgeführt. Diese Basissätze sind mit benötigten Cutoff-Energien von bis zu über 100 Ry sehr hart, nur aufwendig zu konvergieren und zeigen in ersten Tests auch numerische Instabilitäten. Deshalb wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit ein neuer Satz an skalar- und voll-relativistischen[i] PAW-Funktionen für die Actinoide Th bis Lr in der GGA-PBE- und der LDA-PW-Näherung erstellt und getestet. Die Ergebnisse sind für beide Funktionale analog und werden nur für die PBE-Rechnungen vorgestellt. In Abschnitt 10.2 wird das Vorgehen zur Generierung der Basisfunktionen erläutert. In Abschnitt 10.3 werden die durchgeführten Testrechnungen gezeigt und diskutiert. Das Kapitel schließt mit einem Vergleich mit den Datensätzen der *Pslibrary* in Abschnitt 10.4.

[i] „Die Bezeichnung voll-relativistisch“ soll hier die Berücksichtigung von SOC sowie die Verwendung zweikomponentiger Spinore bedeuten.

10.2 Generierung der PAW-Basisfunktionen

10.2.1 Allgemeines Vorgehen

Die PAW-Datensätze wurden mit dem Programm *Atomic* des Softwarepakets *Quantum ESPRESSO* erstellt.[132,133] Direkt verwendbare Eingabe-Dateien zur PAW-Generierung sind im Anhang A.6.1 aufgeführt. Das technische Vorgehen und Strategie der Parameterwahl ist der Methodik zur Generation der *Pslibrary* entnommen und wurde für die Anforderungen dieser Arbeit leicht modifiziert.[135] Das Vorgehen ist im Programm *Atomic* bis auf die Parameterwahl automatisiert und soll nun vorgestellt werden.

Zunächst wurden selbstkonsistente, atomare All-Elektronenrechnungen (AE) für die vorgegebene Referenzelektronenkonfiguration durchgeführt, um das AE-Potential, die radialen AE-Wellenfunktionen und die Eigenwerte der gebundenen Referenzzustände zu gewinnen. Als Referenzelektronenkonfigurationen für die PAW-Basisfunktionen wurden die Elektronenkonfigurationen der freien Actinoidatome gewählt. Die voll-relativistischen PAW-Funktionen mit integrierten SOC-Effekten wurden mit leicht ionischen Konfigurationen erzeugt, deren Ladung mit steigender Ordnungszahl Z von $+0.1$ auf $+0.6$ zunimmt. Hierfür wurden teils die 7s-Orbitale oder teils die 5f-Orbitale partiell besetzt. Für Lr-Atome führt die Berücksichtigung von SOC zu einer Umbesetzung der atomaren Elektronenkonfiguration[287] von $[\mathrm{Rn}]7\mathrm{s}^2\,7\mathrm{p}^0\,6\mathrm{d}^1\,5\mathrm{f}^{14}$ in der skalar-relativistischen Näherung zu $[\mathrm{Rn}]7\mathrm{s}^2\,7\mathrm{p}^1\,6\mathrm{d}^0\,5\mathrm{f}^{14}$ in der voll-relativischen Basis mit SOC. In allen erzeugten PAW-Basisfunktionen wurden die 6s- und 6p-Semikern-Orbitale als Valenzorbitale berücksichtigt.

Der lokale Anteil der PAW-Potentiale wurde aus den AE-Potentialen nach der Methode von Troullier und Martins erzeugt.[288] Der gewählte Kernradius der Potentiale $r_{\mathrm{c,loc}}$ nimmt mit steigendem Z von 1.5 a.u. auf 1.2 a.u. ab.

Die gebundenen AE-Zustände wurden um ungebundene Zustände an definierten Referenzenergien E_l erweitert, um die Transferierbarkeit der Basisfunktionen zu erhöhen. Zusammengenommen bilden sie den Satz der partiellen Wellen ϕ_i^{AE}. Für jede Drehimpulskomponente bis $l_{\max} = 3$ wurden zwei partielle Wellen verwendet. Partielle Pseudowellen ϕ_i^{PS} mit Kernradius r_{c} wurden nach der Polynommethode von Troullier und Martins erzeugt.[288] Die Werte von r_{c} sind für partielle Pseudowellen mit gleichem l mit zwei Ausnahmen identisch. Für die ungebundenen partiellen 5f-Wellen ist r_{c} größer als für die gebundenen partiellen 5f-Wellen, um die Konvergenzeigenschaften zu verbessern. Im Fall der vollrelativistischen Basisfunktionen ist r_{c} der $7\mathrm{p}_{3/2}$-Wellen um 0.1 a.u. größer als r_{c} der $7\mathrm{p}_{1/2}$-Wellen, um die Stabilität der PAW-Basis zu erhalten.

Aus den Pseudowellen wurden die Projektoren[129] $\beta_i(r)$ und die Augmentationsfunktionen[289] $Q_i(r)$ für die Kompensationsladungen der Valenzladungsdichte generiert. Die Augmentationsfunktionen wurden vom Ursprung bis $r_{\mathrm{c,aug}}$ aus der AE-Augmentation über drei Bessel-Funktionen erzeugt. Für jede partielle Pseudowelle wurde ein individueller Wert von $r_{\mathrm{c,aug}}$ gewählt, wobei $r_{\mathrm{c,aug}} < r_{\mathrm{c}}$ gilt.

Die nicht-lineare Kernkorrektur wurde bei allen PAW-Basisfunktionen verwendet.[290] Dazu wurde die echte Kernladung vom Ursprung bis $r_{\mathrm{c,c}}$ durch eine Pseudokernladung aus Bessel-Funktionen ersetzt. Der Wert von $r_{\mathrm{c,c}}$ wurde so gewählt, dass die Radialabhängigkeit der echten Kernladung durch die Pseudokernladung ab $r \approx 0.5\,\mathrm{a.u.}$ gut wiedergegeben wird.

10.2.2 Parameteroptimierung

Die Härte und Transferierbarkeit der PAW-Basisfunktionen der Actinoide steuern vor allem die Kernradien r_{c} der partiellen 5f-Pseudowellen. Es zeigt sich, dass die Transferierbarkeit der Basis vor allem durch r_{c}

der gebundenen 5f-Pseudowellen und die Härte vor allem durch r_c der *un*gebundenen 5f-Pseudowellen beeinflusst wird. Durch die Verwendung zweier unterschiedlicher Werte von r_c können Härte und Transferierbarkeit optimiert werden. Ein größerer Wert für r_c der ungebundenen 5f-Pseudowellen ist hierbei günstig. Einen zusätzlichen positiven Einfluss auf die Transferierbarkeit hat die Wahl eines möglichst kleinen Wertes für den Kernradius des lokalen Potentials $r_{c,loc}$.

Neben Härte und Transferierbarkeit wurde auch die numerische Stabilität der Basisfunktionen getestet und optimiert. Als Testkriterium wurde hierfür die Anzahl der in *Quantum ESPRESSO* benötigten Diagonalisierungszyklen zur SCF-Konvergenz einer fcc-Struktur der elementaren Actionide gewählt. Eine verbesserte numerische Stabilität wurde primär durch Veränderung der Form der Projektoren $\beta_i(r)$ und der Augmentationsfunktionen $Q_i(r)$ erreicht. Numerisch günstig erweisen sich kleine absolute Funktionswerte bei $\beta_i(r)$ in der Größenordnung der partiellen Wellen $\phi_i^{PS}(r)$. Dies ist durch Vergrößerung der Referenzenergien E_l der ungebundenen Zustände zu erreichen. Für die Augmentationsfunktionen sind auch kleine Absolutwerte von $Q_i(r)$ günstig und außerdem eine möglichst gute Reproduktion des größten Maximums der AE-Augmentation durch die PS-Augmentationsfunktionen. Beides ist durch Verkleinerung von E_l und der Kernradien $r_{c,aug}$ zu erreichen. In Bezug auf die Projektoren ist demnach für die Wahl von E_l ein Kompromiss nötig. Bei der Verkleinerung der Kernradien $r_{c,aug}$ ist zu beachten, dass dies zu einer Vergrößerung der benötigten Cutoff-Energie der Ladungsdichte führt. Die hier vollzogenen Modellierung der AE-Augmentation ermöglicht die Verwendung der Basissätze als USPPs.[ii] Für PAW-Datensätze ist die Form der Augmentationsfunktionen weniger wichtig als bei USPPs. Im PAW-Formalismus sollte die Wahl von $Q_i(r)$ nur so getroffen werden,

[ii] Hierzu muss in den Input-Dateien zur Erzeugung der PAW's nur der Parameter `lpaw=.false.` gesetzt werden.

dass bei späteren Rechnungen keine negative Ladungen im Realraum entstehen, was zu Konvergenzschwierigkeiten führen kann.[135] Der Effekt der Verwendung glatterer Augmentationsfunktionen auf die Effizienz der PAW-Basis bleibt zu prüfen.

Bei der Optimierung der Parameter bleibt zu berücksichtigen, dass für gewisse Kombinationen in der PAW-Basis sog. Geisterzustände auftreten können, die die Basis unbenutzbar machen. Sie entsprechen gebundenen Zuständen, jedoch mit der falschen Anzahl an Knotenflächen. Durch geringe Variation der Parameter lassen sich diese Zustände entfernen. Dies schränkt jedoch die Möglichkeiten der Parameterkombinationen für stabile Basisfunktionen ein.

10.3 Testung der PAW-Basisfunktionen

10.3.1 Atomare Rechnungen

Die Güte und Transferierbarkeit der erstellten PAW-Basisfunktionen wurden in einem ersten Schritt in atomaren Testrechnungen mit dem *Atomic*-Programm untersucht. Dazu wurde zunächst optisch das Streuverhalten $D_R(\epsilon)$ an einem Diagnoseradius $R = 2.2\,\text{a.u.}$ überprüft, um die Transferierbarkeit der Basis abzuschätzen. Für die skalar-relativistische Basis der Uranatome ist $D_R(\epsilon)$ für die verschiedenen Drehimpulskomponenten l in Abbildung 10.1 gezeigt. Für den untersuchten Energiebereich von $-4\ \text{Ry} < \epsilon < 4\,\text{Ry}$ weist die Basis eine gute Transferierbarkeit auf. Die AE-Daten (Linie) werden durch die PAW-Daten (Punkte) über nahezu alle Werte von ϵ wiedergegeben. Für die Komponenten $l = 1$ und $l = 2$ ist eine Abweichung ab etwa 3.5 Ry festzustellen. Ähnliche Beobachtungen sind bei den anderen PAW-Basissätze dieser Arbeit zu finden.

In weiteren Tests wurden die Gesamtenergie E und die Eigenwerte ϵ bei verschiedenen Referenzelektronenkonfigurationen berechnet und mit

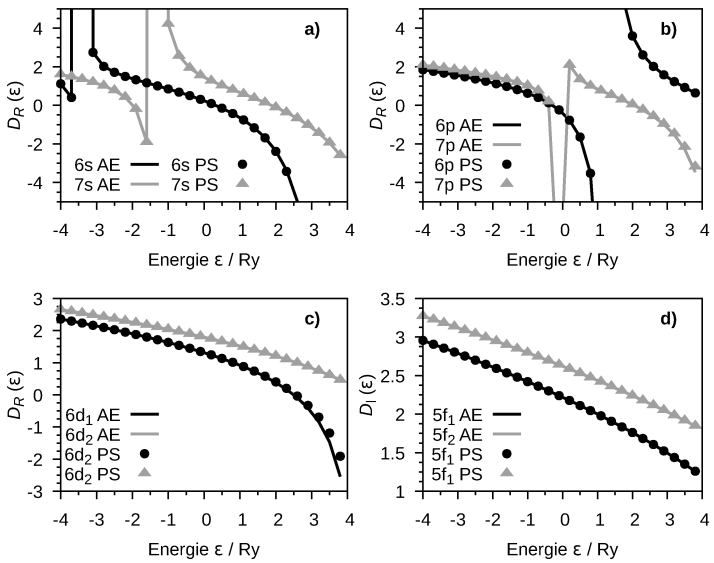


Abbildung 10.1: Streuverhalten $D_R(\epsilon)$ am Diagnoseradius $R = 2.2$ a.u. der verschiedenen Drehimpulskomponenten l der skalar-relativistischen PBE-PAW-Basis der Uranatome . **(a)** $l = 0$, **(b)** $l = 1$, **(c)** $l = 2$ und **(d)** $l = 3$. AE-Rechnungen (AE), PAW-Rechnungen (PS).

AE-Daten verglichen. Insgesamt wurden drei ionische Konfigurationen mit einer Ladung von +1, +2 und +3, sowie zwei neutrale Konfigurationen untersucht. Die stärksten, wenn auch nicht kritischen, Abweichungen zu den AE-Ergebnisse weisen die Testrechnungen mit der höchsten Ladung von +3 auf. Hierfür wurden die Referenzelektronenkonfigurationen $[\mathrm{Rn}]7\mathrm{s}^0\ 7\mathrm{p}^0\ 6\mathrm{d}^{m-1}\ 5\mathrm{f}^n$, bzw. $[\mathrm{Rn}]7\mathrm{s}^0\ 7\mathrm{p}^0\ 6\mathrm{d}^m\ 5\mathrm{f}^{n-1}$ gewählt. Für Actinoidatome, die m Elektronen in den d-Orbitalen und n Elektronen in den f-Orbitalen im atomaren Grundzustand besitzen, wurde die erste Konfiguration gewählt, für alle übrigen Actinoidatome die letztere. Die nicht kompensierte Kernladung in den ionischen Konfigurationen

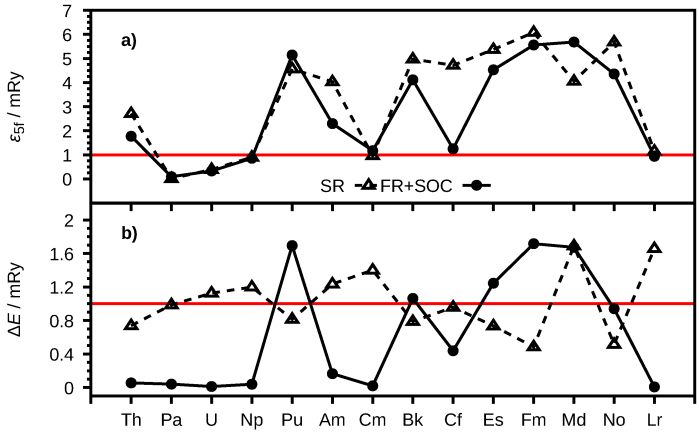


Abbildung 10.2: Atomare Tests gegenüber AE-Rechnungen der skalar-relativistischen (SR, Dreiecke) und voll-relativistischen (FR+SOC, Punkte) PBE-PAW-Basisfunktionen der Actinoide. Ergebnisse von dreifach positiv geladenen Ionen mit der Referenzelektronenkonfiguration $[\mathrm{Rn}]7\mathrm{s}^0\ 7\mathrm{p}^0\ 6\mathrm{d}^{m-1}\ 5\mathrm{f}^n$, bzw. $[\mathrm{Rn}]7\mathrm{s}^0\ 7\mathrm{p}^0\ 6\mathrm{d}^m\ 5\mathrm{f}^{n-1}$ (siehe Text). **(a)** Differenz der 5f-Eigenwerte $\Delta\epsilon_{5\mathrm{f}}$ **(b)** Differenz der Gesamtenergie ΔE.

führt zu einer Kontraktion der Valenzorbitale im Vergleich zur neutralen Generierungskonfiguration der Basisfunktionen und hat daher Einfluss auf die Transferierbarkeit. Dies betrifft vor allem die relativ lokalisierten 5f-Valenzorbitale und ihre Eigenwerte $\epsilon_{5\mathrm{f}}$. Ihre Differenz zu den AE-Rechnungen $\Delta\epsilon_{5\mathrm{f}}$ ist in Abbildung 10.2(a) aufgeführt. Dreiecke repräsentieren hier Testergebnisse der skalar-relativistischen Basis, Kreise die der voll-relativistischen Basis. Beide Sätze an Basisfunktionen ergeben eine ähnliche Fehlerbreite. Für einen Teil der Basisfunktionen (Pa, U, Np, Cm, Cf, Lr) ist der Eigenwertfehler $\Delta\epsilon_{5\mathrm{f}} \leq 1\,\mathrm{mRy}$ trotz der hohen Ladung der Referenzelektronenkonfiguration sehr gering. Für die anderen Basisfunktionen liegt $\Delta\epsilon_{5\mathrm{f}}$ zwischen 3 mRy (Th) und 6 mRy (Fm). Auffallend ist, dass die voll-relativistischen Basisfunktionen den Fehler

der skalar-relativistischen Basisfunktionen teilweise reduzieren. Dies liegt vermutlich an der doppelten Zahl an Projektoren der voll-relativistischen Basis, da hier jede Drehimpulskomponente $l > 0$ vier Projektoren besitzt, je zwei für jeden Gesamtdrehimpuls j. Die Differenz der Gesamtenergie ΔE der PAW- und AE-Rechnungen ist in Abbildung 10.2(b) aufgeführt. Für einen Großteil der Basissätze liegt sie nahe an $\Delta E = 1\,\mathrm{mRy}$, was für eine exzellente Tranferierbarkeit spricht. Für Pu, Fm, Md und Lr nähert sich der Fehler teilweise $\Delta E = 2\,\mathrm{mRy}$ an. Wie im Fall der 5f-Eigenwerte $\epsilon_{5\mathrm{f}}$ wird auch bei der Gesamtenergie der Fehler der voll-relativistischen PAW-Basis im Vergleich zur skalar-relativistischen Basis reduziert. Dies ist vor allem bei den Basissätzen für die frühen Actinoide bis Cm der Fall. Hier reduziert sich ΔE auf nahe null. Eine Ausnahme bildet der voll-relativistische Basissatz für Pu, für den $\Delta E = 1.7\,\mathrm{mRy}$ berechnet wird. Die Ursachen für diesen Ausreißer müssen noch im Detail untersucht werden.

Die Berücksichtigung von Referenzelektronenkonfigurationen einer Ladung von bis zu +3 ist eine relativ sichere Wahl für die Transferierbarkeitstests. Hohe Ionenladungen werden in DFT-Rechnungen an Festkörpern in der Regel selten realisiert, da selbst in Ionenverbindungen durch kovalente Bindungsanteile die berechnete Ladung der Metallkationen reduziert wird und nicht ihrer Oxidationszahl entspricht. Dies bleibt natürlich im Einzelfall zu prüfen, vor allem bei hohen Elektronegativitätsdifferenzen. Zusammengenommen ergeben die durchgeführten atomaren Tests für die PAW-Basissätze der Actinoide zufriedenstellende Ergebnisse.

10.3.2 Rechnungen am Festkörper

In einem zweiten Testdurchgang wurden die PAW-Funktionen an einfachen Festkörperstrukturen getestet. Für diese Arbeit wurden fcc- und

bcc-Packungen gewählt. Zunächst wurde die Basissatz-Konvergenz untersucht. Hierzu wurde der benötigte E_{cut}-Wert für die Repräsentation der Wellenfunktion bestimmt, um eine Konvergenz der Gesamtenergie ΔE auf 1.5 mRy, des Drucks Δp auf 1.5 GPa und der bcc-fcc-Umwandlungsenergie ΔH auf 0.05 kJ mol^{-1} zu erreichen. Die Anzahl der ebenen Wellen für Ladungsdichte und Potential wurde dabei auf $8 \cdot E_{\mathrm{cut}}$ festgesetzt. Die Ergebnisse der Konvergenztests sind in Tabelle 10.1 aufgeführt und werden hier mit dem Verhalten der PAW-Datensätze von Dal Corso verglichen.[135] Die Konvergenzverhalten der drei gewählten Größen verhält sich in ähnlicher Weise wie in Kapitel 5.2 im Detail für UIr besprochen wurde. Die geringsten Anforderungen an E_{cut} hat ΔH, gefolgt von ΔE. Am schwierigsten ist der Gesamtdruck Δp zu konvergieren, der für Strukturoptimierungen mit variablen Elementarzellen wichtig ist. Die skalar-relativistischen und voll-relativistischen Basissätze ergeben in der Regel ähnliche Konvergenzkriterien. Grob nimmt der benötigte Wert von E_{cut} mit steigender Ordnungszahl Z zu, beginnend bei Th mit Werten zwischen 30 Ry und 50 Ry bis zu Lr mit Werten von 60 Ry bis 80 Ry. Das schwierigste Konvergenzverhalten zeigt No, für dessen Konvergenz der Gesamtenergie und des Druckes ein Cutoff von 90 Ry benötigt wird. Die mit steigendem Z zunehmende Härte der Basisfunktionen resultiert primär daraus, dass die 5f-Orbitale kontrahieren. Die Lage des äußerten Maximums der Radialfunktionen sinkt um etwa 0.4 a.u. von Th zu Lr. Zur Gewährleistung der Transferierbarkeit müssen die Kernradien r_{c} der 5f-Orbitale verkleinert werden, was die Gesamtkonvergenz erschwert. Die Wahl eines relativ kleinen Wertes von $r_{\mathrm{c,5f}} = 1.3$ a.u. ist die Ursache für die erhöhten Konvergenzanforderungen der PAW-Funktionen von Th, Pa, U und Np von Dal Corso.[135] Die benötigten Werte von E_{cut} sind hier zwischen 30 Ry und 50 Ry größer als für die entsprechenden Basisfunktionen aus dieser Doktorarbeit. Die Unterschiede in der Generierung beider Sätze an Basisfunktionen werden im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt.

Tabelle 10.1: Benötigter E_{cut}-Wert in Ry zur Konvergenz der PAW-Basen der Actinoide dieser Arbeit (MS) für ausgewählte Größen aus PBE-Rechnungen an bcc- und fcc-Strukturen. Literatur-Basis von Dal Corso (DC):[135] Konvergenz der Gesamtenergie ΔE auf 1.5 mRy, des Drucks Δp auf 1.5 GPa und der bcc-fcc-Umwandlungsenergie ΔH auf 0.05 kJ mol^{-1}. Rechnungen ohne (SR) und mit SOC.

Element	Basis	ΔE		Δp		ΔH	
		SR	SOC	SR	SOC	SR	SOC
Th	MS	40	50	40	50	30	50
	DC	80	–	80	–	90	–
Pa	MS	50	50	50	50	50	50
	DC	90	–	90	–	80	–
U	MS	60	60	70	70	60	70
	DC	110	–	100	–	90	–
Np	MS	70	70	70	70	70	70
	DC	120	–	120	–	120	–
Pu	MS	70	60	80	70	80	60
	DC	60	–	70	–	60	–
Am	MS	70	70	70	70	70	70
Cm	MS	70	70	70	70	70	70
Bk	MS	70	70	80	80	70	70
Cf	MS	70	80	80	80	50	80
Es	MS	70	80	80	80	60	50
Fm	MS	70	80	70	80	60	50
Md	MS	80	80	80	80	70	50
No	MS	90	90	90	80	70	50
Lr	MS	80	70	80	80	70	60

Neben den Konvergenzverhalten wurden die PAW-Datensätze auch gegen AE-Rechnungen mit LAPW+LO-Basis getestet. Diese Rechnungen wurden mit dem Programmpaket *Elk* durchgeführt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Tests ohne Spinpolarisation durchgeführt. Es wurde das Gleichgewichtsatomvolumen V_A, sowie das Kompressionsmodul K von bcc-Packungen der Actinoidelemente bestimmt. In Abbildung 10.3(a) und (b) werden die Ergebnisse der skalar-relativistischen PAW- und AE-Rechnungen werden miteinander verglichen. Die meis-

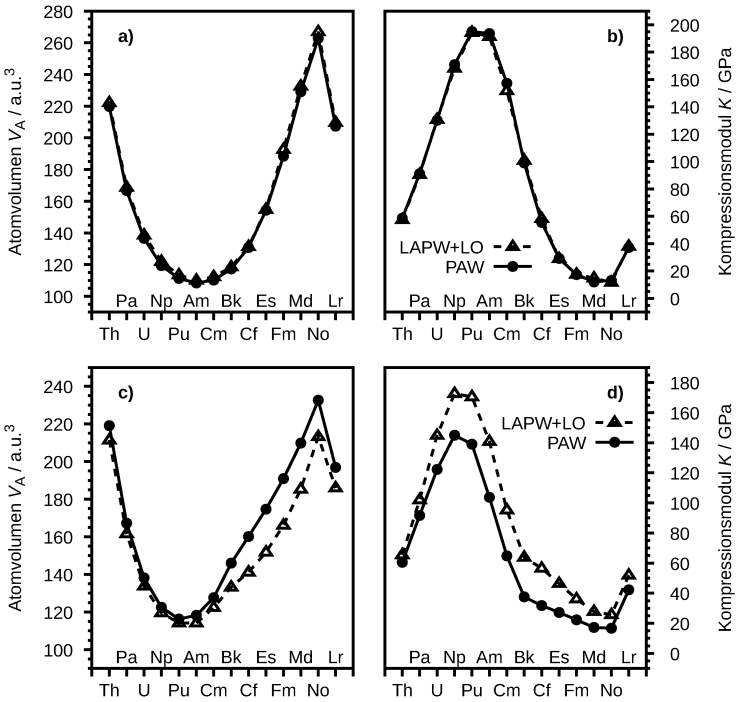


Abbildung 10.3: Vergleich von PBE-Rechnungen an bcc-Strukturen der Actinoide mit PAW-Basis (Punkte) und LAPW+LO-Basis (Dreiecke), **(a)** Gleichgewichtsatomvolumen V_A und **(b)** Kompressionsmodul K (skalar-relativistisch). **(c)** V_A und **(d)** K (Rechnungen mit SOC).

ten PAW- und LAPW+LO-Daten zeigen sowohl für V_A, wie auch für K eine hervorragende Übereinstimmung. Die Abweichungen für V_A liegen absolut bei maximal 4 a.u.^{3} und relativ zwischen 1 % und 2 %. Die Unterschiede für K belaufen sich absolut auf maximal 5 GPa und liegen relativ bei etwa 5 %. Zwei Ausnahmen bilden Md mit $\Delta K = 19\,\%$ und No mit $\Delta K = 12\,\%$. Deutliche Unterschiede weisen die Datensätze bei Rechnungen unter Berücksichtigung von SOC auf, deren Ergebnisse in Abbildung 10.3(c) und (d) zusammengestellt sind. Die Übereinstimmung von V_A ist für die frühen Actinoide Th bis Am mit relativen Abweichungen zwischen 2 % und 4 % noch relativ gut. Die Unterschiede nehmen für die übrigen Actinoide zu und sind maximal bei Es mit $\Delta V_\mathrm{A} = 15\,\%$. Die absoluten Unterschiede von K bewegen sich zwischen 5 GPa bei Th und haben ein nahezu v-förmiges Maximum von 37 GPa bei Pu. Die relative Abweichung steigt auf bis zu 43 % bei Bk. Die Ursache für diese ausgeprägten Abweichungen liegt vermutlich an der unterschiedlichen Implementierung von SOC-Wechselwirkungen im PAW- und LAPW+LO-Formalismus.[iii] Im LAPW+LO-Programm werden SOC-Effekte störungstheoretisch über eine zweite Variationsmethode eingeführt. Bei DFT-Rechnungen an den frühen Actinoiden führt dies zu ungenauen Gleichgewichtsvolumina und Konvergenzschwierigkeiten der Gesamtenergie.[291] Abhilfe kann eine Erweiterung der skalarrelativistischen Basis um $6\mathrm{p}_{1/2}$-Basisfunktionen schaffen.[123] Diese Korrektur ist im verwendeten *Elk*-Code jedoch nicht implementiert. Die vollrelativistischen PAW-Basis hat SOC-Effekte über Koeffizienten im PAW-Potential integriert, so dass sie die Einschränkungen der LAPW-Basis nicht aufweisen sollte.[117] AE-Rechnungen mit der $6\mathrm{p}_{1/2}$-Basis für die Actinoide sind jedoch nötig, um diesen Sachverhalt abschließend zu klären.

[iii] Siehe hierzu die Diskussion in Kapitel 2.4.5.

10.4 Vergleich mit Literaturbasissätzen

10.4.1 Generierung und Konvergenz

Im folgenden sollen die erzeugten PAW-Datensätze dieser Arbeit den PAW-Basisfunktionen von Dal Corso[135] gegenübergestellt werden. Dazu wird zunächst die Wahl der Generierungsparameter verglichen. Kritisch für die Güte und Transferierbarkeit der PAW-Funktionen für die Actinoide sind die Parameter für die 5f-Orbitale. Diese und weitere ausgewählte Parameter mit signifikanten Unterschieden sind in Tabelle 10.2 aufgeführt. Die Strategie der Parameterwahl unterscheidet sich primär in drei Punkten.

Tabelle 10.2: Vergleich ausgewählter Generierungsparameter der PAW-Basis der Actinoide dieser Arbeit (MS) mit den Literaturdaten (DC):[135] 6d- und 5f-Orbitalbesetzung d^m und f^n, Kernradius des lokalen Potenzials $r_{c,loc}$, Kernradius der partiellen 5f-Wellen (gebunden $r_{c,1}$, ungebunden $r_{c,2}$), Referenzenergie E_l der ungebundenen 5f-Wellen.

Element	Basis	d^m	f^n	$r_{c,loc}$ / a.u.	$r_{c,1}$ / a.u.	$r_{c,2}$ / a.u.	E_l / Ry
Th	MS	1.9	0.1	1.5	1.8	2.2	1.5
	DC	1.0	1.0	2.1	1.3	1.3	3.1
Pa	MS	1.0	2.0	1.5	1.8	2.25	1.5
	DC	1.5	1.5	2.1	1.3	1.3	−0.5
U	MS	1.0	3.0	1.4	1.8	2.3	1.2
	DC	1.5	2.5	2.1	1.3	1.3	−0.5
Np	MS	1.0	4.0	1.3	1.8	2.3	0.5
	DC	1.5	3.5	2.1	1.3	1.3	3.1
Pu	MS	0.0	6.0	1.3	1.8	2.3	0.95
	DC	1.5	4.5	2.1	1.9	1.9	3.1

Erstens wählt Dal Corso als Referenzelektronenkonfiguration für die Generierung nicht den atomaren Grundzustand wie in dieser Doktorarbeit, sondern eine ausgewogenere Besetzung der 6d- und 5f-Orbitale. So sind bei der Th-Referenz beide Orbitale mit je einem Elektron besetzt, entgegen der $6d^2$-Besetzung im atomaren Grundzustand. In der Generierungskonfiguration der Basissätze von Pa, U und Np ist die 6d-Orbitalbesetzung 1.5 statt 1, für den Basissatz von Pu 1.5 statt 0. Für diese Arbeit wurde die PAW-Basis für Pu mit $6d^0\ 5f^6$-Besetzung erzeugt. In Bezug auf die Ausreißer dieser Basis in den Eigenwerttests des letzten Abschnittes sollte überprüft werden, ob eine Teilbesetzung der d-Orbitale hier bessere Ergebnisse liefert.

Zweitens verwendet Dal Corso mit $r_{\mathrm{c,loc}} = 2.1\,\mathrm{a.u.}$ für alle Basissätze einen deutlich größeren Kernradius für V_{loc} als in dieser Doktorarbeit gewählt wurde. Hier sinkt $r_{\mathrm{c,loc}}$ mit steigendem Z von 1.5 a.u. bei Th auf 1.2 a.u. bei Lr. In Abbildung 10.4(a) wird die unterschiedliche Radialabhängigkeit von V_{loc} beispielhaft anhand der skalar-relativistischen PAW-Basen von Uran mit AE-Ergebnissen (schwarz) verglichen. Ein kleiner Wert für $r_{\mathrm{c,loc}}$ nach dieser Arbeit (rot) erzeugt über einen breiten Bereich von r ein tieferes lokales Potential V_{loc} als die Wahl von Dal Corso (grün). Die Potentialtiefe am Ursprung scheint unabhängig von $r_{\mathrm{c,loc}}$ zu sein. Eine kleine Wert von $r_{\mathrm{c,loc}}$ erschwert zwar die Generierung stabiler PAW-Basisfunktionen, jedoch wird hierdurch nach den Erfahrungen dieser Arbeit die Transferierbarkeit und auch die Güte gegenüber den AE-Rechnungen vergrößert.

Drittens verwendet Dal Corso einen relativ kleinen Kernradius $r_{\mathrm{c}} = 1.3\,\mathrm{a.u.}$ für die 5f-Orbitale der Basissätze von Th, Pa, U und Np. Dies führt zu den im vorherigen Abschnitt diskutierten hohen Konvergenzanforderungen für diese Basisfunktionen. Als Begründung wird angeführt, durch diese Wahl von r_{c} das äußerste Maximum des Radialteils der 5f-Orbitale gut wiedergeben zu können. Dies ist nach Abbildung 10.4(b)

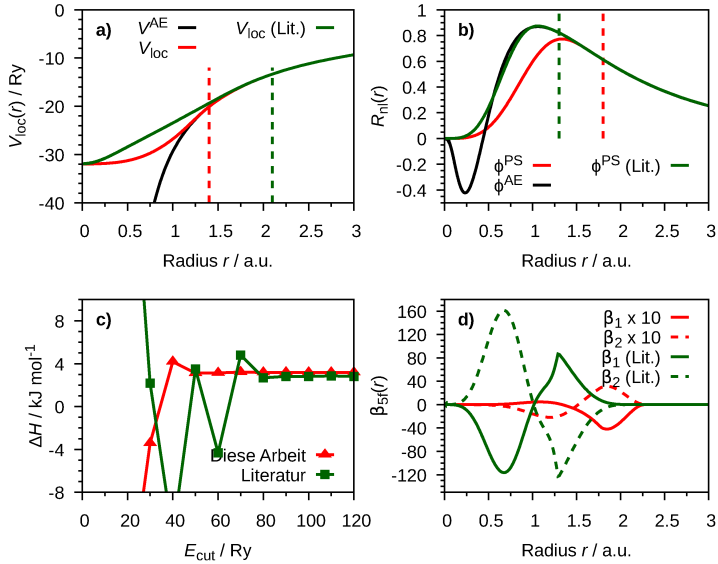


Abbildung 10.4: Vergleich der skalar-relativistischen PBE-PAW-Basis von Uran dieser Arbeit (rot) mit der von Dal Corso (grün).[135] **(a)** Lokales Potential V_{loc} im Vergleich zum AE-Potential V^{AE}. Werte für $r_{\mathrm{c,loc}}$ hervorgehoben. **(b)** Die gebundenen 5f-Pseudowellen ϕ^{PS} im Vergleich zur AE-Rechnung ϕ^{AE} (schwarz). Werte für r_{c} hervorgehoben. **(c)** Konvergenz der Umwandlungsenthalpie ΔH einer bcc- in eine fcc-Struktur gegenüber Wellenfunktion-Cutoff E_{cut}. **(d)** 5f-Projektoren $\beta_{5\mathrm{f}}$. Werte dieser Arbeit um das zehnfache vergrößert.

auch der Fall. Nach den Ergebnissen dieser Doktorarbeit scheint dies für die Qualität der Basisfunktionen jedoch nicht relevant zu sein. Hier liefern Werte von $r_{\mathrm{c}} = 1.8$ a.u. gute Ergebnisse, ohne dass die partiellen 5f-Pseudowellen das Maximum der AE-Wellen modellieren. Darüber hinaus zeigt sich, dass r_{c} der ungebundenen 5f-Wellen auf noch deutlich größere Werte von etwa 2.2 a.u. angehoben werden kann, ohne die Qualität der Basis zu verschlechtern. Da die ungebundenen 5f-Zustände primär die Härte der PAW-Basis steuern, lassen sich durch diese Parame-

terwahl die Konvergenzeigenschaften der PAW-Funktionen im Vergleich zu den Ergebnissen von Dal Corso deutlich verbessern. Das unterschiedliche Konvergenzverhalten ist beispielhaft in Abbildung 10.4(c) für die Konvergenz von ΔH gezeigt.

Die Größe und Form der Projektoren $\beta_i(r)$ werden von Dal Corso nicht in der Weise wie in dieser Arbeit optimiert. Dies wird anhand der 5f-Projektoren $\beta_{5\mathrm{f}}(r)$ der PAW-Basis von Uran in Abbildung 10.4(d) illustriert. Die Projektoren der Literaturbasis erreichen Werte von mehr als 160 und sind damit um zwei Größenordnungen höher als die Werte der partiellen Wellen in Abbildung 10.4(b). Große Unterschiede in den Funktionswerten beider Größen können zu numerischen Schwierigkeiten führen. In ersten Tests wurde dies jedoch nur in komplexen Rechnungen mit SOC und nicht-kollinearen Magnetismus beobachtet. Die Funktionswerte der 5f-Projektoren dieser Arbeit sind < 10 und somit in der gleichen Größenordnung wie die partiellen Wellen. Sie sind in Abbildung 10.4(d) um das zehnfache vergrößert dargestellt. Die so erstellte PAW-Basis für Uran ist auch für komplexe Probleme einsetzbar, wie im Kapitel 9.5 anhand der Berechnung der magnetischen Eigenschaften von UIr demonstriert wurde.

10.4.2 Rechnungen am Festkörper

Abschließend sollen die Ergebnisse an quantenchemischen Rechnungen an Festkörpern verglichen werden. Hierzu wurden PBE-Rechnungen ohne Spinpolarisation an fcc-Elementstrukturen mit der skalar- und vollrelativistischen Basis mit SOC ausgewählt, für die Literaturdaten zur Verfügung stehen. Für die skalar-relativistischen Rechnungen sind die Werte für V_A und K in Tabelle 10.3 aufgelistet. Zusätzlich sind die Ergebnisse der LAPW+LO-Rechnungen dieser Arbeit und entsprechende Referenzdaten aufgeführt. Beide PAW-Datensätze zeigen untereinander

Tabelle 10.3: Vergleich von skalar-relativistischen PBE-Rechnungen an fcc-Strukturen der Actinoide mit Literaturdaten aus PAW-[135] und LAPW+LO-Rechnungen[164] (Dreiecke): Gleichgewichtsatomvolumen V_A, Kompressionsmodul K.

Größe	Basis	Element				
		Th	Pa	U	Np	Pu
V_A / a.u.^{3}	PAW†	216.3	170.7	146.3	129.5	119.3
	PAW[135]	216.5	170.3	146.1	129.7	119.7
	LAPW†	217.2	172.8	148.1	131.1	120.5
	LAPW[164]	219.2	172.3	147.5	131.4	122.3
K / GPa	PAW†	55.5	95.0	117.7	137.1	152.9
	PAW[135]	55.3	94.9	117.4	138.5	154.1
	LAPW†	56.0	94.7	117.8	140.7	170.4
	LAPW[164]	57.1	94.8	117.0	137.0	153.0

† Daten aus dieser Doktorarbeit.

eine gute Übereinstimmung mit einer maximalen relativen Abweichung von $\Delta V_\mathrm{A} = 0.3\,\%$ bei Pu und $\Delta K = 1.0\,\%$ bei Np. Auch die LAPW+LO-Datensätze ergeben untereinander, und auch gegenüber den PAW-Daten ähnliche Werte wie die Testrechnungen in Abschnitt 10.3.2. Auffallend sind hier die mit der LAPW+LO-Basis berechneten Kompressionsmodule von Np und Pu aus dieser Arbeit, die bis zu 11 % von den Vergleichsdaten abweichen. Die Ursache hierfür wurde nicht weiter untersucht.

Die Ergebnisse für V_A und K der Rechnungen mit SOC sind mit den Literaturwerten in Tabelle 10.4 zusammengestellt. Beide PAW-Datensätze liefern auch hier für V_A eine gute Übereinstimmung. Die Abweichungen in den berechneten Werten für K nehmen jedoch im Vergleich zu den skalar-relativistischen Rechnungen zu. So beträgt der relative Fehler ΔK bei Pu 4.9 %. Auffallend sind die starken Unterschiede innerhalb der LAPW+LO-Rechnungen. Der Wert von V_A variiert um bis zu

Tabelle 10.4: Vergleich von PBE-Rechnungen mit SOC an fcc-Strukturen der Actinoide mit Literaturdaten aus PAW-[135] und LAPW+LO-Rechnungen[164] (Dreiecke): Gleichgewichtsatomvolumen V_A, Kompressionsmodul K.

Größe	Basis	Element				
		Th	Pa	U	Np	Pu
V_A / a.u.^{3}	PAW†	216.9	171.7	149.5	136.1	131.3
	PAW[135]	216.6	171.5	149.2	136.2	131.7
	LAPW†	207.5	165.8	144.1	130.9	125.2
	LAPW[164]	218.1	172.8	148.7	137.9	133.4
K / GPa	PAW†	59.2	96.0	108.7	108.4	86.6
	PAW[135]	58.0	95.8	109.2	109.4	91.1
	LAPW†	64.2	102.4	121.5	131.3	117.9
	LAPW[164]	73.1	96.0	99.0	140.0	121.0

† Daten aus dieser Doktorarbeit.

10.6 a.u.^{3} bei Th, der Wert von K um bis zu 22.5 GPa bei U. Diese Unterschiede sowie die Diskrepanz zu den PAW-Ergebnissen liegen vermutlich an der schwierigen Konvergenz der LAPW+LO-Basis für die Actinoide und die unterschiedliche Implementierung der SOC-Effekte, wie in Abschnitt 10.3.2 diskutiert worden ist. Der Vergleich der PAW-Ergebnisse für sich genommen demonstriert jedoch, dass durch die Generierungsstrategie dieser Arbeit die Konvergenzeigenschaften der PAW-Basissätze der frühen Actinoide bei gleichbleibender Güte deutlich verbessert werden konnten.

10.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Generierung und Testung eines Satzes an skalar- und voll-relativistischer PAW-Basisfunktionen für die Actinoide

Th bis Lr vorgestellt. Günstig für eine weiche und transferierbare Basis erweist sich die Wahl eines lokalen Potentials mit möglichst kleinen Kernradius, sowie die Verwendung zweier verschiedener Kernradien für die partiellen Wellen der 5f-Orbitale. Da die Qualität der Basis primär über die gebundenen 5f-Wellen, die Härte jedoch über die ungebundenen 5f-Wellen gesteuert wird, lässt sich durch Vergrößerung des Kernradius der ungebundenen Wellen eine weiche Basis ohne Qualitätseinbußen erstellen. Mit einer Ausnahme wird eine Konvergenz der Gesamtenergie und des Drucks mit einer Cutoff-Energie von nicht mehr als 80 Ry erreicht.

Die numerische Stabilität der Basis lässt sich durch Verkleinerung der Absolutwerte der Projektor- und Augmentationsfunktionen verbessern. Letztere wurden zusätzlich an die Form der All-Elektronenaugmentation angepasst, um die PAW-Datensätze auch als USPPs nutzbar zu machen. Es bleibt zu prüfen, ob eine glattere Augmentation für die PAW-Funktionen möglich ist.

Die Güte und Transferierbarkeit der PAW-Basisfunktionen wurden an quantenchemischen Rechnungen von Atomen und Festkörpern gegen All-Elektronendaten getestet. Selbst bei Testelektronenkonfigurationen mit dreifach positiver Ladung weichen die Eigenwerte nicht mehr als 6 mRy und die Gesamtenergie nicht mehr als 2 mRy von den Referenzwerten ab. Testrechnungen an Festkörpern wurden an bcc- und fcc-Elementstrukturen durchgeführt, Gleichgewichtsvolumina und Kompressionsmodule bestimmt und LAPW+LO-Ergebnissen gegenübergestellt. Die skalar-relativistischen Rechnungen zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den LAPW+LO-Daten. Die Vergleichbarkeit der PAW- und LAPW+LO-Rechnungen unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen bleibt eingeschränkt. Dies liegt zum Teil an der unterschiedlichen technischen Implementierung dieser Effekte, zum Teil an konzeptuellen Schwierigkeiten der LAPW+LO-Basis zur Beschreibung der $6p_{1/2}$-Orbitale der Actinoide.

Ein Vergleich mit einem PAW-Literaturdatensatz für die frühen Actinoide Th bis Pu zeigt, dass bei gleichbleibender Qualität der Vorhersagen die in dieser Doktorarbeit angewandte Generierungstrategie eine weichere Basis mit besseren Konvergenzeigenschaften und eine verbesserte numerische Stabilität liefert.

11 Schlussbetrachtungen

Die Zielsetzung dieser Doktorarbeit hat im Verlauf ihrer Entstehung eine Wandlung erfahren. Ursprünglich sollte die DFT-Kristallstrukturvorhersage als Hilfsmittel zur experimentellen Bestimmung noch unbekannter Kristallstrukturen verwendet werden. Die Vorhaben kam nicht über die zwei untersuchten Testsysteme UCo und UIr hinaus, deren Kristallstrukturen zu Beginn dieser Arbeit schon bekannt waren. In gewisser Weise wurde die Methodik umgekehrt, indem ausgewählte bekannte intermetallische Phasen synthetisiert wurden, um die aufgefundenen Vorhersagefehler der DFT zu verstehen.

Die Wahl von UCo und UIr erwies sich im Nachhinein als Glücksgriff. Denn zwischen diesen Verbindungen verläuft eine Grenze der Vorhersagekapazität der DFT. Mit chemischen Erfahrungswissen ist das Verhalten dieser, auf dem Papier zunächst recht ähnlich wirkender Systeme schwer vorhersehbar. Die Untersuchungen zu diesen Verbindungen decken somit eine grundlegende Problematik auf, die aus der Verwendung der DFT zur *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersage resultiert: Die gängigen Näherungen der DFT sind nicht für alle Systeme gleichermaßen genau. Für Verbindungen mit stark korrelierten Elektronen ergeben sich Schwierigkeiten. Doch wie soll *a priori* die Elektronenkorrelation für eine unbekannte Verbindung abgeschätzt werden, um hieraus die Wahl des DFT-Funktionals zu motivieren? Dieses Dilemma, dass die Wahl der Methodik durch das Ergebnis motiviert werden muss, lässt sich zur Zeit nicht auflösen.

Fest steht, dass das in dieser Arbeit verwendete GGA-PBE-Funktional gegenwärtig eines der besten und am meisten universal einsetzbaren

Funktionale zur Beschreibung von Metallen ist, wenn die Untersuchung auf effektive Ein-Elektronenprobleme reduziert werden soll. Fest steht weiterhin, dass dieses Funktional in der skalar-relativistischen Näherung sowohl für UCo als auch für UIr nicht die experimentell beobachtete Struktur, sondern den NaTl-Typ als das globale energetische Minimum vorhersagt. Bei UCo ist der berechnete Energieunterschied zwischen der empirisch bekannten und der vorhergesagten Kristallstruktur so gering, dass die relative Energetik nachträglich durch eine genauere Rechnung korrigiert werden kann. In diesem Fall reicht die Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen aus. Bei UIr ist dieses Vorgehen nicht möglich. Die Energiedifferenz zwischen dem vorhergesagten und experimentell bekannten Strukturmodell ist so groß, dass dieses ohne Vorkenntnis des erwarteten Ergebnisses in weiteren Analysen höherer Genauigkeit nicht berücksichtigt würde.

Die Unterschiede in der Vorhersagequalität lassen sich mit dem Ausmaß der Elektronenkorrelation in UCo und UIr in Verbindung bringen. Sie wurde in dieser Arbeit über einen empirischen Vergleich mit den metallischen Actinoiden abgeschätzt. Demnach ist UCo ein mäßig korreliertes Metall, dass sich ähnlich wie α-U noch mit hinreichender Genauigkeit über DFT-Rechnungen auf dem GGA-Niveau beschreiben lässt. Demgegenüber ähneln die untersuchten Eigenschaften von UIr denen von δ-Pu, dass als stark korreliertes Metall gilt. Nach den Erkenntnissen dieser Arbeit verläuft die Grenze der Kristallstrukturvorhersagbarkeit mit dem PBE-Funktional bei den intermetallischen Actinoidverbindungen von Uran. Sichere Vorhersagen sind demnach nur für Verbindungen mit Thorium oder Protactinium zu erwarten, die aufgrund ihrer breiteren 5f-Bänder geringere Korrelationseffekte aufweisen sollten. Wenn sich die Strukturvorhersage nicht nur auf diese Systeme beschränken soll, ist eine Methodik mit verbesserter Genauigkeit bei der Berechnung der inneren Energie nötig.

In diesem Zusammenhang wurden die Einflüsse von Spin-Bahn-Wechselwirkungen und der DFT+U-Korrektur auf die Strukturvorhersage von UCo und UIr untersucht. Die Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen in einer finalen SCF-Rechnung verbessert für beide Verbindungen die Vorhersage und wird durch ihre physikalische Motivation trotz länger Rechenzeiten empfohlen. Es zeigt sich, dass zur Vereinfachung der Rechnungen hier möglicherweise auf spinpolarisierte Rechnungen verzichtet werden kann. Die DFT+U-Methode ist für die Systeme dieser Arbeit nicht empfehlenswert. Bei der Strukturvorhersage von UIr wird hierdurch die relative Phasenabfolge zwar korrigiert, im Fall von UCo verschlechtert diese Methode jedoch die Vorhersage. Die DFT+U-Korrektur erlaubt demnach keine systematisch kontrollierbare Verbesserung der relativen Energetik. Dazu kommen Konvergenzschwierigkeiten und methodische Probleme bei der Wahl der Größe des Hubbard-Parameters U. Ursprünglich zur Beschreibung lokalisierter Elektronen entwickelt, führt die Verwendung des statischen DFT+U-Ansatzes bei korrelierten Leitungselektronen von Metallen zu unphysikalischen Effekten. Eine verbesserte Vorhersagequalität für intermetallische Actinoidverbindungen ist deshalb nur von Vielteilchen-Modellen wie etwa der *Dynamic Mean Field Theory* (DMFT) zu erwarten, die dynamische Effekte berücksichtigt. Diese Methode ist jedoch rechenaufwendig und schwierig zu automatisieren.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Frage, welche Fehler der DFT bei den Strukturvorhersagen zum Tragen kamen. Eine quantitative Fehlerbetrachtung über anschauliche Energiebeiträge gestaltet sich bei der DFT generell als schwierig. Dies liegt vor allem an der Form der Kohn-Sham-Gleichungen. Sie gestattet selbst die Trennung von potentieller und kinetischer Energie nicht ohne weiteres, da das Austausch-Korrelationspotential nicht-klassische Beiträge von beiden Energien enthält. Die DFT gilt deshalb vielfach sinnbildlich als Blackbox-

Werkzeug zur Berechnung der Gesamtenergie. Aus diesem Grund beschränkte sich die Diskussion dieser Arbeit primär auf qualitative Argumente, die hier noch einmal in Bezug auf die fundamentalen Fehler der DFT, den Selbstwechselwirkungs- und den statischen Korrelationsfehler, zusammengefasst werden sollen.

Der Selbstwechselwirkungs- bzw. Delokalisationsfehler äußert sich bei den untersuchten Systemen primär in einer Überschätzung der Bindungsbeteiligung der 5f-Elektronen. Hierdurch werden Strukturtypen mit kurzen Abständen zwischen den Actinoidatomen, hier der UCo- und der NaTl-Typ, energetisch bevorzugt, die breite 5f-Bänder bilden. Verbindungen mit relativ großen Abständen zwischen den Actinoidatomen und schmalen 5f-Bändern können durch Korrektur der Selbstwechselwirkung der 5f-Elektronen durch die DFT+U-Methode stabilisiert werden, wie bei UIr im CrB-Typ demonstriert. Im Umkehrschluss zeigt diese Analyse, dass Actinoidverbindungen Kristallstrukturen im UCo- und NaTl-Typ gerade *aufgrund* von attraktiven Wechselwirkungen der 5f-Orbitale ausbilden. Der Überlapp der 5f-Orbitale lässt sich im Experiment durch Druck manipulieren und vergrößern, so dass es naheliegend ist, beide Strukturtypen als potentielle Hochdruckmodifikationen zu charakterisieren. Diese Erkenntnis wird dadurch gestützt, dass der NaTl-Typ in pseudobinären Uranverbindungen $\mathrm{U}N_{\mathrm{x}}N'_{1-\mathrm{x}}$ beobachtet wird, die unter Normalbedingungen durch *chemischen* Druck stabilisiert werden. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die DFT durch den Selbstwechselwirkungsfehler Phasenumwandlungsdrücke unterschätzt, bzw. dass der Nullpunkt der DFT-Druckskala nicht mit dem realen Nullpunkt übereinstimmt.

Der statische Korrelationsfehler äußert sich nach den Erkenntnissen dieser Arbeit primär durch eine überschätzte Spinpolarisation der 5f-Elektronen, die in gewisser Weise die Lokalisation und Korrelation dieser Elektronen imitiert. Denn sowohl lokalisierte als auch spinpolarisierte Elektronen tragen nicht zur Bindung bei. Auf Kosten eines spinpolarisier-

ten Grundzustandes sind demnach trotzdem gute Strukturvorhersagen möglich. Diese Beobachtung erinnert an das Dissoziationsproblem von molekularen Wasserstoff. Spinpolarisierte Rechnungen ergeben hier zwar das richtige asymptotische Verhalten, jedoch auf Kosten von Spinkontamination durch teilweise Mischung mit dem Triplett-Zustand. Die Beschreibung der Dissoziation mit einem reinen Singulett-Zustand gelingt nur durch Multireferenz-Methoden. Die Überschätzung der Spinpolarisation kann bei der Vorhersage der physikalischen Eigenschaften der Actinoidverbindungen zu Problemen führen. Demonstriert wurde dies hier durch die wahrscheinlich nicht haltbare Vorhersage von halbmetallischen Ferromagnetismus in UCo im NaTl-Typ oder der vorhergesagten Aktivierungsenergie im Transformationspfad vom CrB- in den PdBi-Typ bei UIr. Verbesserte Vorhersagen sind durch die DFT+DMFT-Methodik zu erwarten.

In Hinblick auf die Ergebnisse der Kristallstrukturvorhersage reicht die eingesetzte DFT-Methodik nicht aus, die globale Form der Energiehyperfläche genau genug zu bestimmen. Ihre Stärke spielt sie jedoch aus, wenn Vorhersagen im lokalen Minimum der experimentell beobachteten Strukturen getätigt werden. Denn im lokalen Minimum vergrößert sich durch Fehlerkompensation die Genauigkeit der Vorhersage relativer Energien. Das beste Beispiel hierfür ist die berechnete magnetokristallinen Anisotropie-Energie von UIr. Hier ist die räumliche Anordnung der Atome und sogar die Elektronenverteilung nahezu identisch. Trotz des nur kleinen Energieunterschieds zwischen den verschiedenen räumlichen Spinanordnungen stimmt hier die Vorhersage mit den experimentellen Beobachtungen überein.

Auch die Vorhersagequalität der Strukturoptimierungen der experimentell bestimmten Kristallstrukturen hat überzeugt. Die DFT-Rechnungen konnten den Strukturvorschlag für UCo im UCo-Typ ($I2_13$, $cI16$) bestätigten. Für UIr lieferten sie den entscheiden Anstoß zur experimen-

tellen Neubestimmung und Korrektur der Kristallstruktur von der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ zur zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Auch hier erwies sich die Vorhersage der DFT als zutreffend. Demnach ist UIr *kein* azentrischer Supraleiter, wie vielfach diskutiert wird.

Ebenso stimmen Vergleiche mit Valenzbandspektren zuversichtlich, da die Elektronenstrukturen der hier untersuchten Verbindungen zumindest qualitativ richtig wiedergeben werden. So bieten die Analysen der elektronischen Zustands- und Ladungsdichten einen Zugang zur Rationalisierung des Auftretens der vorgefundenen Strukturtypen: Sowohl der UCo- als auch der NaTl-Strukturtyp sind mögliche Hochdruckmodifikationen intermetallischer Actinoide, weil hier der Energieaufwand der Kompression durch attraktive Wechselwirkungen der 5f-Orbitale verringert werden kann. Da die Wechselwirkungen am effektivsten bei einem direkten Überlapp der 5f-Orbitale sind, werden solche Strukturtypen gewählt, die die Anzahl der homoatomaren Kontakte der Actinoidatome vergrößern. Die spezifische Verzerrung des UCo-Typs nach einer fünffach-koordinierten Kugelpackung ermöglicht die Ausbildung von drei dieser Kontakte mit kurzen Abständen. Im NaTl-Typ befinden sich vier dieser Kontakte in der ersten Koordinationssphäre. Die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen den Actinoid*kationen* macht die Gruppe der Actinoidverbindungen im NaTl-Typ in gewisser Weise zu einem Anti-Typen der NaTl-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, welche ein kovalentes *Anionen*netzwerk bilden.

12 Ausblick

Die Erkenntnisse dieser Arbeit haben Grundlagen zur Anwendung der *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersage für intermetallische Actinoidverbindungen gelegt. Vor allem das Setzen einer Grenze der Vorhersagbarkeit bei den uranhaltigen Verbindungen ist für weitere Forschung auf dem Gebiet wichtig. Demnach lässt der Stand der Forschung Untersuchungen an Verbindungen mit Thorium und Protactinium zu. Die Vorhersagekapazität kann bei quantenchemischen Untersuchungen bekannter binärer Phasendiagramme von Thorium weiter demonstriert werden. In den Phasendiagrammen von Thorium und den Platinmetallen sind noch unbekannte Verbindungen zu erwarten, wie neuere Forschungen demonstrieren.[292] Hier kann die *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersage wertvolle Hinweise liefern. Weitere Vorhersagen sind für Protactiniumverbindungen wünschenswert, deren Kenntnisse zur Zeit noch lückenhaft sind. Hier besteht jedoch die Schwierigkeit, dass zu wenig experimentell erhobene Daten zur Verfügung stehen, um die Prognosen zu verifizieren. Für eine größere Vorhersagesicherheit ist es daher notwendig, eine Methodik mit verbesserter Genauigkeit bei der Berechnung der inneren Energie zu etablieren und dadurch die Grenze der Vorhersagbarkeit zu erweitern.

Die hierfür vorgeschlagenen Möglichkeiten in Form der Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen oder der Verwendung der DFT+DMFT-Methode führen zu deutlich vergrößerten Anforderungen der Rechenzeit. Ein Ausweg, um höhere Genauigkeit mit annehmbarem Rechenaufwand zu kombinieren, ist die Verwendung von Modellpotentialen für die Kristallstrukturvorhersage. Neueste Entwicklungen auf dem

Gebiet der neuronalen Netze[293] ermöglichen, Modellpotentiale über einen *Ab-initio*-Ansatz aus einem kleinen Datensatz an Modellsystemen abzuleiten. Demnach ist es denkbar, DFT+DMFT-Rechnungen für eine Auswahl an Testverbindungen durchzuführen, hieraus Modellpotentiale zu entwickeln und diese mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen zur Strukturvorhersage einzusetzen. Ein geeignetes Testsystem für diese Methodik ist die hier untersuchte Verbindung UIr. Denn einerseits sind bei ihr die Einschränkungen der DFT-Vorhersage bekannt, andererseits lassen sich die Eigenschaften von UIr hervorragend durch ein Modell im CrB-Typ mit nur vier Atomen in der Elementarzelle approximieren, was den Rechenaufwand reduziert.

Die Hypothese dieser Doktorarbeit, dass die DFT durch den Selbstwechselwirkungsfehler Phasenumwandlungsdrücke unterschätzt, lässt einen unkonventionellen und pragmatischen Ansatz für eine verbesserte Vorhersagequalität denkbar erscheinen: Strukturoptimierungen sollten bei negativen Drücken durchgeführt werden. Diese Idee resultiert aus den Beobachtungen, dass UCo- und NaTl-Typ zu den Strukturen mit den kleinsten vorhergesagten Atomvolumina gehörten. Ein negativer Druck würde aus dem pV-Term einen stabilisierenden Beitrag zur Enthalpie ergeben, der umso größer ausfällt, je größer das Atomvolumen ist. Nach ersten Abschätzungen wären Drücke zwischen $-0.5\,\mathrm{GPa}$ und $-1\,\mathrm{GPa}$ für die Systeme dieser Arbeit ausreichend. Auch hier bietet sich UIr als Modellsystem zur Überprüfung dieser Hypothese an.

Anwendungsbedarf für die *Ab-initio*-Kristallstrukturvorhersage besteht weiterhin bei den sechs binären Phasendiagrammen von Uran und den Platinmetallen. Zur Zeit sind die Kristallstrukturen von 15 Verbindungen in diesen Systemen noch nicht aufgeklärt. Da sich alle diese Verbindungen peritektisch oder peritektoid zersetzen, ist eine phasenreine Synthese und die Zucht geeigneter Einkristalle erschwert. Hier ist eine kombinierte Strategie von DFT-Vorhersage und experimenteller Unter-

suchung erfolgversprechend. Röntgenbeugung an pulverförmigen Proben kann einerseits mögliche Kristallsysteme, Raumgruppen und Elementarzellen aufzeigen, welche den zu untersuchenden Teil der Energiehyperfläche der DFT-Vorhersagen reduzieren helfen. Andererseits können die DFT-Rechnungen Startmodelle zur Rietveld-Analyse liefern.

Erste Untersuchungen sollten an uranreichen Verbindungen durchgeführt werden. Aus präparativer Sicht ist dies vorteilhaft, da hierdurch die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen verringert und die Anforderungen für Tiegelmaterial und Öfen reduziert werden. Aus Sicht der DFT-Vorhersage sind durch einen höheren Urangehalt breitere 5f-Bänder und damit geringere Korrelationseffekte zu erwarten, was die Qualität der Vorhersage verbessern sollte. Geeignete erste Kandidaten für diese Strategie wären U_3Ir_2 oder U_4Rh_3. Weiterhin bietet sich in diesem Zusammenhang die Neubestimmung der Kristallstruktur von der Verbindung UPt an, welche isotyp zu UIr kristallisieren sollte.

Die peritektischen und peritektoiden Reaktionen der Verbindungen von Uran mit den Eisen- und Platinmetallen machen die Etablierung pulvermetallurgischer Synthesen unterhalb der Zersetzungstemperaturen wünschenswert. Denn Reaktionen aus der Schmelze verkomplizieren hier die Synthese phasenreiner Verbindungen in der Qualität, wie sie für physikalische Charakterisierungen benötigt wird. Die Verwendung pulverförmiger Elemente als Edukte erschwert aufgrund ihrer größeren Oberfläche die Kontrolle ihrer Reinheit. Ein möglicher alternativer Weg ist der Gang über Hydride. Demnach könnten aus der Schmelze hergestellte Verbindungen bei tiefen Temperaturen zunächst hydriert und bei höheren Temperaturen wieder in die intermetallischen Verbindungen zersetzt werden. Ein Vorteil dieser Methode ist die erwartbare gute Sprödigkeit der Hydride, die für eine Homogenisierung der Proben vorteilhaft ist. Eingesetzt wurde die Methode der Hydrierung schon bei UCo[261] oder bei Palladium- und Platinverbindungen der Actinoide.[294]

Für die weitere Charakterisierung der Verbindungen UCo und UIr bieten sich temperatur- und druckabhängige Röntgenbeugungsexperimente zur Untersuchung der strukturellen Verzerrung an. Diese Experimente können klären, inwieweit es sich beim UCo- und PdBi-Strukturtyp um Lock-In-Strukturen möglicher Ladungsdichtewellen handelt und ob auch inkommensurable Verzerrungsvarianten realisiert werden können. Beobachtet wurde dies im PdBi-Typ bei der namensgebenden Verbindung PdBi.[56] Druckabhängige Untersuchungen an UCo können die vorhergesagte Umwandlung in den NaTl-Typ verifizieren. Im Fall von UIr bleibt die Vorhersage der nicht-kollinearen magnetischen Struktur durch die DFT-Rechnungen dieser Arbeit experimentell zu überprüfen. Über einen Vergleich mit der magnetischen Struktur von UPt ließe sich zusätzlich ein magnetisches Phasendiagramm in Abhängigkeit der Valenzelektronenkonzentration erstellen. Dies kann als Basis zur Analyse der komplexen druckabhängigen magnetischen Eigenschaften von UIr dienen, die bislang noch nicht verstanden sind.[274]

13 Literatur

[1] A. Sommerfeld, *Z. Physik* **1928**, *47*, 1–32.

[2] Kittel, Charles, *Introduction to Solid State Physics*, 8. Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken, N.J, **2005**.

[3] J. H. Westbrook, *Metall. Trans. A* **1977**, *8*, 1327–1360.

[4] R. Pöttgen, D. Johrendt, *Intermetallics: Synthesis, Structure, Function*, De Gruyter (O), **2014**.

[5] J. Dshemuchadse, W. Steurer, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1120–1128.

[6] T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2. Aufl., ASM International, **1990**.

[7] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, *Handbook of ternary alloy phase diagrams*, ASM International, Materials Park, OH, **1995**.

[8] K. H. Bennemann, J. B. Ketterson in *Superconductivity: Conventional and Unconventional Superconductors*, (Hrsg.: K. H. Bennemann, J. B. Ketterson), Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**, 3–26.

[9] *Crystal Structures of Intermetallic Compounds*, *Bd. 1*, 2. Auflage, (Hrsg.: J. H. Westbrook, R. L. Fleischer), 4 Bde., Wiley-VCH, Chichester ; New York, **2000**.

[10] J. Maddox, *Nature* **1988**, *335*, 201–201.

[11] P. Villars in *Crystal Structures of Intermetallic Compounds*, *Bd. 1*, (Hrsg.: J. H. Westbrook, R. L. Fleischer), 4 Bde., Wiley-VCH, Chichester ; New York, **2000**, S. 1–50.

[12] D. G. Pettifor, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, V13–V16.

[13] K. Rajan, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2015**, *45*, 153–169.

[14] K. Ryan, J. Lengyel, M. Shatruk, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10158–10168.

[15] A. F. Bialon, T. Hammerschmidt, R. Drautz, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2550–2556.

[16] R. F. Zhang, X. F. Kong, H. T. Wang, S. H. Zhang, D. Legut, S. H. Sheng *et al.*, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 9577.

[17] H. Liang, V. Stanev, A. G. Kusne, I. Takeuchi, *Phys. Rev. Materials* **2020**, *4*, 123802.

[18] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

[19] S. Curtarolo, D. Morgan, G. Ceder, *Calphad* **2005**, *29*, 163–211.

[20] B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 024309.

[21] G. Bihlmayer in *Handbook of Materials Modeling*, (Hrsg.: W. Andreoni, S. Yip), Springer International Publishing, Cham, **2018**, 1–23.

[22] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, M. Valle, *Accounts Chem. Res.* **2011**, *44*, 227–237.

[23] A. R. Oganov, C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 4704–15.

[24] O. Levy, G. L. W. Hart, S. Curtarolo, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 174106.

[25] L. J. Nelson, G. L. W. Hart, S. Curtarolo, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 054203.

[26] G. L. W. Hart, S. Curtarolo, T. B. Massalski, O. Levy, *Phys. Rev. X* **2013**, *3*, 041035.

[27] *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*, 1. Auflage, (Hrsg.: A. R. Oganov), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2010**.

[28] J. C. Schön, M. Jansen, *Comp. Mater. Sci.* **1995**, *4*, 43–58.

[29] J. C. Schön, M. Jansen in *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*, John Wiley & Sons, Ltd, 67–105.

[30] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, Y. Ma, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 094116.

[31] A. Bilić, J. D. Gale, M. A. Gibson, N. Wilson, K. McGregor, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–8.

[32] S. Arapan, P. Nieves, S. Cuesta-López, *J. Appl. Phys.* **2018**, *123*, 083904.

[33] X. Dong, A. R. Oganov, A. F. Goncharov, E. Stavrou, S. Lobanov, G. Saleh *et al.*, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 440–445.

[34] A. G. Kvashnin, D. V. Semenok, I. A. Kruglov, I. A. Wrona, A. R. Oganov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 43809–43816.

[35] D. V. Semenok, A. G. Kvashnin, A. G. Ivanova, V. Svitlyk, V. Y. Fominski, A. V. Sadakov *et al.*, *Mater. Today* **2020**, *33*, 36–44.

[36] D. Rappoport, N. R. M. Crawford, F. Furche, K. Burke in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, (Hrsg.: R. B. King, R. H. Crabtree, C. M. Lukehart, D. A. Atwood, R. A. Scott), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2009**.

[37] M. S. Kuklin, A. J. Karttunen, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 24949–24957.

[38] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.

[39] P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. J. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark, C. J. Pickard, *Philos. Trans. R. Soc. A* **2014**, *372*, 20130270.

[40] A. Szytula, J. Leciejewicz, *Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics*, CRC Press, London, **1994**.

[41] P. Söderlind, A. Landa, B. Sadigh, *Adv. Phys.* **2019**, *68*, 1–47.

[42] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Science* **2008**, *321*, 792–794.

[43] V. Sechovský, L. Havela in *Ferromagnetic Materials - A Handbook on the Properties of Magnetically ordered Substances*, (Hrsg.: E. P. Wohlfarth, K. H. J. Buschow), Elsevier Science, Amsterdam, **1988**, S. 309–491.

[44] A. J. Arko, J. Joyce, L. Havela in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, (Hrsg.: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger), Springer-Verlag, Dordrecht, **2008**, S. 2307–2379.

[45] N. C. Baenziger, R. E. Rundle, A. I. Snow, A. S. Wilson, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 34–40.

[46] T. Siegrist, Y. Le Page, V. Gramlich, W. Petter, A. Dommann, F. Hulliger, *J. Less-Common Met.* **1986**, *125*, 167–174.

[47] G. Grübel, J. D. Axe, D. Gibbs, G. H. Lander, J. C. Marmeggi, T. Brückel, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 8803–8807.

[48] L. Fast, O. Eriksson, B. Johansson, J. M. Wills, G. Straub, H. Roeder *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2978–2981.

[49] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner *et al.*, *Nature* **2000**, *406*, 587–592.

[50] A. B. Shick, W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 300–303.

[51] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1595–1598.

[52] H. H. Hill, *Nucl. Metall.* **1970**, *17*, 2–19.

[53] M. Sachs, S. I. Ivlev, M. Etter, M. Conrad, A. J. Karttunen, F. Kraus, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699.

[54] D. Becker, H. P. Beck, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 348–358.

[55] Y. Bhatt, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1979**, *64*, P17–P24.

[56] L. C. Folkers, H. E. Mitchell Warden, D. C. Fredrickson, S. Lidin, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4936–4949.

[57] A. Dommann, F. Hulliger, *Solid State Commun.* **1988**, *65*, 1093–1095.

[58] H. C. Walker, K. A. McEwen, J.-C. Griveau, R. Eloirdi, P. Amador, P. Maldonado *et al.*, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 195146.

[59] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, Q. Zhu, *Comput. Phys. Commun.* **2013**, *184*, 1172–1182.

[60] D. G. Pettifor in *Crystal Structures of Intermetallic Compounds*, *Bd. 1*, (Hrsg.: J. H. Westbrook, R. L. Fleischer), 4 Bde., Wiley-VCH, Chichester ; New York, **2000**, S. 195–214.

[61] P. Villars, *J. Less-Common Met.* **1983**, *92*, 215–238.

[62] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782–793.

[63] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. ed., 17. print, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, **1960**, 644 S.

[64] A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 5839–5872.

[65] A. Martynov, S. Batsanov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1980**, *25*, 1737.

[66] E. Mooser, W. B. Pearson, *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 1015–1022.

[67] D. G. Pettifor, *J. Phys. C: Solid State* **1986**, *19*, 285–313.

[68] A. R. Miedema, *Philips tech. Rev.* **1973**, *33*, 149–160.

[69] G. O. Brunner, D. Schwarzenbach, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1971**, *133*, 127–133.

[70] R. Hoppe, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1979**, *150*, 23 –52.

[71] A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **2014**, *185*, 1007–1018.

[72] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, John Wiley & Sons, Toronto, **1972**.

[73] E. Teatum, K. Gschneidner, J. Waber, *LA-2345*, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., **1960**.

[74] J. M. Fournier, L. Manes in Actinides — Chemistry and Physical Properties, (Hrsg.: L. Manes), Springer, Berlin, Heidelberg, **1985**, S. 1–56.

[75] W. Setyawan, S. Curtarolo, *Comp. Mater. Sci.* **2010**, *49*, 299–312.

[76] L. D. Landau, *Sov. Phys. JETP 3* **1957**, *30*, 920.

[77] J. Hubbard, B. H. Flowers, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1963**, *276*, 238–257.

[78] G. Kotliar, D. Vollhardt, *Phys. Today* **2004**, *57*, 53–59.

[79] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti, *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78*, 865–951.

[80] B. Amadon, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 115148.

[81] S. Heathman, R. G. Haire, T. Le Bihan, A. Lindbaum, K. Litfin, Y. Méresse *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2961–2964.

[82] K. T. Moore, G. van der Laan, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 235–298.

[83] P. Mohn, *Magnetism in the Solid State: an Introduction*, 2nd ed, Springer, New York, **2006**.

[84] J. M. Fournier in Actinides — Chemistry and Physical Properties, (Hrsg.: L. Manes), Springer, Berlin, Heidelberg, **1985**, S. 127–196.

[85] J. H. Van Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities,* Clarendon Press, Oxford, **1932**.

[86] J. Kübler, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 9795–9807.

[87] H. Xiang, C. Lee, H.-J. Koo, X. Gong, M.-H. Whangbo, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 823–853.

[88] D. J. Singh, L. Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, 2. Aufl., Springer, New York, NY, **2006**.

[89] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.

[90] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.

[91] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

[92] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.

[93] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

[94] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 136406.

[95] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.

[96] J. Sun, A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 036402.

[97] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.

[98] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.

[99] F. Furche, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 195120.

[100] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.

[101] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh *et al.*, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.

[102] P. Janthon, S. (Luo, S. M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, D. G. Truhlar *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3832–3839.

[103] I. G. Austin, N. F. Mott, *Science* **1970**, *168*, 71–77.

[104] B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli, M. Cococcioni, *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 14–49.

[105] F. Bultmark, F. Cricchio, O. Grånäs, L. Nordström, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 035121.

[106] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 1–4.

[107] M. Cococcioni, S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035105.

[108] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, R5467–R5470.

[109] I. Timrov, N. Marzari, M. Cococcioni, *Phys. Rev. B* **2018**, *98*, 085127.

[110] Richter, M. in *Handbook of Magnetic Materials*, *Bd. 13*, Elsevier Science, North-Holland, **2001**, S. 87–228.

[111] V. N. Antonov, B. N. Harmon, A. N. Yaresko, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 214424.

[112] J. P. Allen, G. W. Watson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 21016–21031.

[113] A. Miskowiec, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 10384–10395.

[114] M. S. S. Brooks, B. Johansson, *J. Phys. F: Met. Phys.* **1983**, *13*, L197–L202.

[115] A. H. MacDonald, S. H. Vosko, *J. Phys. C: Solid State* **1979**, *12*, 2977–2990.

[116] L. L. Foldy, S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 29–36.

[117] A. Dal Corso, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 075116.

[118] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1933**, *43*, 279–302.

[119] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz, *Properties of the Thirty-Two Point Groups.* MIT Press, Cambridge, MA, **1963**.

[120] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, *Acta Cryst. A* **2006**, *62*, 115–128.

[121] L. Elcoro, B. Bradlyn, Z. Wang, M. G. Vergniory, J. Cano, C. Felser *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **2017**, *50*, 1457–1477.

[122] D. Ceresoli, U. Gerstmann, A. P. Seitsonen, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 060409.

[123] J. Kuneš, P. Novák, R. Schmid, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 153102.

[124] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617–8624.

[125] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.

[126] L. Kleinman, D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 1425–1428.

[127] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1494–1497.

[128] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 4199–4228.

[129] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892–7895.

[130] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.

[131] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1937**, *51*, 846–851.

[132] P. Giannozzi et al, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 1–19.

[133] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29*, 465901.

[134] M. Topsakal, R. M. Wentzcovitch, *Comp. Mater. Sci.* **2014**, *95*, 263–270.

[135] A. Dal Corso, *Comp. Mater. Sci.* **2014**, *95*, 337–350.

[136] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3296–3299.

[137] M. Kawamura, Y. Gohda, S. Tsuneyuki, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 094515.

[138] M. Palumbo, A. D. Corso, *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29*, 395401.

[139] C. Malica, A. Dal Corso, *Acta Cryst. A* **2019**, *75*, 624–632.

[140] K. Dewhurst, S. Sharma, L. Nordström, F. Cricchio, O. Granas, H. Gross, *The Elk Code*.

[141] V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5461–5466.

[142] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2557–2567.

[143] R. Nelson, C. Ertural, J. George, V. L. Deringer, G. Hautier, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2020**, *41*, 1931–1940.

[144] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1030–1035.

[145] W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Cryst.* **1996**, *29*, 301–303.

[146] J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, M. I. Aroyo, *Acta Cryst. A* **2010**, *66*, 558–590.

[147] D. Orobengoa, C. Capillas, M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 820–833.

[148] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Version 4.6.0, Bonn, **2019**.

[149] A. Debski, R. Debski, W. Gasior, *Arch. Metall. Mater.* **2014**, *59*, 1337–1343.

[150] F. Birch, *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 809–824.

[151] M. Sachs, A. J. Karttunen, F. Kraus, *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *31*, 025501.

[152] F. D. Murnaghan, *Am. J. Math.* **1937**, *59*, 235.

[153] A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt *et al.*, *Comput. Phys. Commun.* **2014**, *185*, 2309–2310.

[154] M. Methfessel, A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3616–3621.

[155] W. Swanger, F. Caldwell, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1931**, *6*, 1131.

[156] J. G. Thompson, M. W. Mallett, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1939**, *23*.

[157] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.

[158] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J Appl Crystallogr* **1994**, *27*, 892–900.

[159] *X-Area*, Version 1.81, Darmstadt, Germany, **2018**.

[160] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.

[161] J. Filik, A. W. Ashton, P. C. Y. Chang, P. A. Chater, S. J. Day, M. Drakopoulos *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **2017**, *50*, 959–966.

[162] P. W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 281–289.

[163] P. Söderlind, A. Gonis, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 033102.

[164] M. D. Jones, J. C. Boettger, R. C. Albers, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 4644–4650.

[165] A. J. Arko, D. D. Koelling, B. Reihl, *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 3955–3961.

[166] P. Söderlind, B. Sadigh, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 185702.

[167] W. Gao, T. A. Abtew, T. Cai, Y. Y. Sun, S. Zhang, P. Zhang, *Solid State Commun.* **2016**, *234-235*, 10–13.

[168] J. E. Gordon, H. Montgomery, R. J. Noer, G. R. Pickett, R. Tobón, *Phys. Rev.* **1966**, *152*, 432–437.

[169] M. J. Mortimer, *J. Phys. (Paris)* **1979**, *40*, 124–129.

[170] J. C. Lashley, B. E. Lang, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. M. Schmiedeshoff, E. C. Gay *et al.*, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 224510.

[171] J. C. Lashley, J. Singleton, A. Migliori, J. B. Betts, R. A. Fisher, J. L. Smith *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 205901.

[172] J. W. Chen, R. R. Hake, S. E. Lambert, M. B. Maple, C. Rossel, M. S. Torikachvili *et al.*, *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 3090–3092.

[173] A. N. Chantis, R. C. Albers, M. D. Jones, M. Van Schilfgaarde, T. Kotani, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 2–5.

[174] C.-S. Yoo, H. Cynn, P. Söderlind, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 10359–10362.

[175] A. C. Lawson, C. E. Olsen, J. W. Richardson, M. H. Mueller, G. H. Lander, *Acta Cryst. B* **1988**, *44*, 89–96.

[176] W. Xie, W. Xiong, C. A. Marianetti, D. Morgan, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 235128.

[177] U. D. Wdowik, P. Piekarz, D. Legut, G. Jagło, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 054303.

[178] G. Beridze, P. M. Kowalski, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 11797–11810.

[179] J. Rusz, M. Diviš, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *290-291*, 367–370.

[180] D. Lopes, V. Kocevski, T. Wilson, E. Moore, T. Besmann, *J. Nucl. Mater.* **2018**, *510*, 331–336.

[181] A. L. Kutepov, S. G. Kutepova, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, 2607–2624.

[182] Y. Baer, J. K. Lang, *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 2060–2062.

[183] H. Yamagami, T. Ohkochi, S.-i. Fujimori, T. Toshimitsu, A. Yasui, T. Okane *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, *200*, 012229.

[184] I. M. Band, Y. I. Kharitonov, M. B. Trzhaskovskaya, *Atom. Data Nucl. Data* **1979**, *23*, 443–505.

[185] A. Dommann, F. Hulliger, T. Siegrist, P. Fischer, *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, *67*, 323–330.

[186] D. J. Singh, J. Ashkenazi, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 11570–11577.

[187] Q. Guo, O. J. Kleppa, *J. Alloys Compd.* **2001**, *321*, 169–182.

[188] J. V. Florio, N. C. Baenziger, R. E. Rundle, *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 367–372.

[189] L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3. Edition, Springer Science, Dordrecht, **2008**.

[190] B. Chen, H. Franzen, *J. Less-Common Met.* **1989**, *153*, L13–L19.

[191] B. Chen, H. F. Franzen, *J. Less-Common Met.* **1990**, *158*, L11–L16.

[192] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*, ASM International®, Ohio, USA, **2020**.

[193] A. E. Dwight, R. A. Conner Jnr, J. W. Downey, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 835–839.

[194] J. Le Roy, J.-M. Moreau, D. Paccard, E. Parthé, *Acta Cryst. B* **1978**, *34*, 9–13.

[195] M. L. Fornasini, *Acta Cryst. C* **1983**, *39*, 946–947.

[196] G. M. Michal, R. Sinclair, *Acta Cryst. B* **1981**, *37*, 1803–1807.

[197] K. Klepp, E. Parthé, *J. Less-Common Met.* **1982**, *85*, 181–194.

[198] J. Stalick, R. Waterstrat, *J. Alloys Compd.* **2009**, *477*, 123–126.

[199] E. Parthé, *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 2813–2818.

[200] A. Mirmelstein, A. Podlesnyak, A. M. dos Santos, G. Ehlers, O. Kerbel, V. Matvienko *et al.*, *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 054102.

[201] O. McMasters, K. Gschneidner, G. Bruzzone, A. Palenzona, *J. Less-Common Met.* **1971**, *25*, 135–160.

[202] P. Schobinger-Papamantellos, M. Brunelli, J. Rodríguez-Carvajal, K. Buschow, C. Ritter, F. Gramm, *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, *323*, 903–914.

[203] D. Hohnke, E. Parthé, *Acta Cryst.* **1966**, *20*, 572–582.

[204] H. Bärnighausen, *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **1980**, *9*, 139–175.

[205] L.-C. Chang, *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 320–324.

[206] X. Huang, G. J. Ackland, K. M. Rabe, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 307–311.

[207] G. B. Olson in *Martensite*, (Hrsg.: G. B. Olson, W. S. Owen), ASM International, Materials Park, OH, **1992**, S. 1–10.

[208] F. E. Wang, S. J. Pickart, H. A. Alperin, *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 97–112.

[209] N. Hatcher, O. Y. Kontsevoi, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 020202.

[210] H. C. Donkersloot, J. H. N. Van Vucht, *J. Less-Common Met.* **1970**, *20*, 83–91.

[211] L. Bendersky, J. Stalick, R. Portier, R. Waterstrat, *J. Alloys Compd.* **1996**, *236*, 19–25.

[212] V. Yeremenko, E. Semenova, L. Tretyachenko, V. Petyukh, *J. Alloys Compd.* **1993**, *191*, 117–119.

[213] K. Inagawa, K. Watanabe, T. Kaneko, H. Ido, H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1974**, *36*, 1709–1709.

[214] J. K. Stalick, R. M. Waterstrat, *J. Phase Equilib. Diff.* **2016**, *37*, 416–422.

[215] Kiessling, R., *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 595–602.

[216] G. A. Samara, L. C. Walters, D. A. Northrop, *J. Phys. Chem. Solids* **1967**, *28*, 1875–1883.

[217] F. Canepa, R. Eggenhoffner, *J. Less-Common Met.* **1990**, *161*, L33–L36.

[218] A. E. Dwight, *ANL-7000* **1964**, *191/5*.

[219] J. R. Thomson, *J. Less-Common Met.* **1964**, *6*, 3–10.

[220] P. Pietrokowsky, F. G. Youngkin, *J. Appl. Phys.* **1960**, *31*, 1763–1766.

[221] Q. Guo, O. J. Kleppa, *J. Alloys Compd.* **1998**, *269*, 181–186.

[222] L. Topor, O. J. Kleppa, *J. Less-Common Met.* **1987**, *135*, 67–75.

[223] L. Topor, O. J. Kleppa, *J. Chem. Thermodyn.* **1988**, *20*, 1271–1282.

[224] Dwight, A. E., *T. Am. I. Min. Met. Eng.* **1959**, *215*, 283–286.

[225] Q. Guo, O. J. Kleppa, *Metall. Mater. Trans. B* **1995**, *26*, 275–279.

[226] J. K. Lang, Y. Baer, P. A. Cox, *J. Phys. F: Met. Phys.* **1981**, *11*, 121–138.

[227] P. Söderlind, A. Landa, J. Tobin, P. Allen, S. Medling, C. Booth *et al.*, *J. Electron Spectrosc.* **2016**, *207*, 14–18.

[228] C. Booth, Y. Jiang, D. Wang, J. Mitchell, P. Tobash, E. Bauer *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 10205–10209.

[229] A. Lindbaum, S. Heathman, T. L. Bihan, R. G. Haire, M. Idiri, G. H. Lander, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, S2297–S2303.

[230] S. Heathman, R. G. Haire, T. Le Bihan, A. Lindbaum, M. Idiri, P. Normile *et al.*, *Science* **2005**, *309*, 110–113.

[231] M. Hanfland, K. Syassen, N. E. Christensen, D. L. Novikov, *Nature* **2000**, *408*, 174–178.

[232] N. Christensen, D. Novikov, *Solid State Commun.* **2001**, *119*, 477–490.

[233] M. I. McMahon, E. Gregoryanz, L. F. Lundegaard, I. Loa, C. Guillaume, R. J. Nelmes *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 17297–17299.

[234] V. J. Yannello, D. C. Fredrickson, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11385–11398.

[235] P. C. Schmidt in *Solid State Chemistry*, *Bd. 65*, Series Title: Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1987**, 91–133.

[236] T. Sugimoto, Y. Akahama, H. Fujihisa, Y. Ozawa, H. Fukui, N. Hirao *et al.*, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 024109.

[237] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6., Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**, 392 S.

[238] N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 207–228.

[239] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1933**, *20B*, 245–271.

[240] A. Buch, ASM International, *Pure metals properties: a scientific-technical handbook*, OCLC: 42739220, ASM International, Materials Park, Ohio, **1999**.

[241] J. Evers, G. Oehlinger, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 628–629.

[242] U. Schwarz, S. Bräuninger, K. Syassen, R. Kniep, *J. Solid State Chem.* **1998**, *137*, 104–111.

[243] J. I. Espeso, P. Galez, L. Paccard, C. Lester, D. Paccard, J. Allemand *et al.*, *Solid State Commun.* **1994**, *92*, 389–392.

[244] J. Gómez Sal, K. McEwen, J. Espeso, M. Ellerby, J. Rodriguez Fernández, M. de Podesta *et al.*, *Physica B* **1994**, *199-200*, 514–516.

[245] M. de Podesta, C. Lester, K. A. McEwen, J. Espeso, J. C. Gómez Sal, *J. Magn. Magn. Mater.*, International Conference on Magnetism **1995**, *140-144*, 1359–1360.

[246] M. I. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, R. A. de Groot, *Rev. Mod. Phys.* **2008**, *80*, 315–378.

[247] W. E. Pickett, H. Eschrig, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 5203–10.

[248] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 2024–2027.

[249] A. Simon, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 94–113.

[250] J. J. Park, L. R. Mullen, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A Phys. Chem.* **1968**, *72A*, 19.

[251] Y. Ōnuki, S. Won Yun, I. Ukon, A. Kobori, I. Umehara, K. Satoh *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1992**, *61*, 1751–1757.

[252] K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Met.* **1973**, *31*, 165–168.

[253] A. De Visser, A. Menovsky, J. Franse, *Physica B+C* **1987**, *147*, 81–160.

[254] M. B. Maple, M. S. Torikachvili, C. Rossel, J. W. Chen, R. R. Hake, *Physica B+C* **1985**, *135*, 430–433.

[255] L. E. DeLong, R. P. Guertin, S. Hasanain, T. Fariss, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 7059–7076.

[256] M. Yethiraj, R. Robinson, J. Rhyne, J. Gotaas, K. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **1989**, *79*, 355–357.

[257] A. Barla, J. P. Sanchez, A. Aksungur, R. Lengsdorf, J. Plessel, B. P. Doyle *et al.*, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 020402.

[258] K. H. J. Buschow, W. A. J. J. Velge, *J. Less-Common Met.* **1967**, *13*, 11–17.

[259] I. Pallikara, J. M. Skelton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 19219–19236.

[260] Dreizler, W., Aldinger, F., Petzow, G., *Z. Metallkd.* **1979**, *70*, 769–774.

[261] T. Yamamoto, H. Kayano, S. Sinaga, F. Ono, S. Tanaka, M. Yamawaki, *J. Less-Common Met.* **1991**, *172-174*, 71–78.

[262] Zhuravlev, N. N., *J. Exp. Theor. Phys.* **1957**, *5*, 1064–1072.

[263] P. Frings, C. Vettier, A. Dommann, F. Hulliger, A. Menovsky, *Physica B* **1989**, *156-157*, 832–835.

[264] A. E. Dwight in *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*, (Hrsg.: B. C. Giessen), Springer US, Boston, MA, **1969**, 181–226.

[265] A. Lawson, A. Williams, J. Huber, R. Roof, *J. Less-Common Met.* **1986**, *120*, 113–122.

[266] V. H. Tran, A. Czopnik, P. d. V. D. Plessis, A. M. Strydom, R. Troc, V. Zaremba, *J. Phys.: Condens. Matter* **2000**, *12*, 9897–9916.

[267] S. Sakarya, W. Knafo, N. H. van Dijk, Y. Huang, K. Prokes, C. Meingast *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2010**, *79*, 014702.

[268] A. Galatanu, Y. Haga, E. Yamamoto, T. D. Matsuda, S. Ikeda, Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, *73*, 766–767.

[269] E. D. Bauer, E. J. Freeman, C. Sirvent, M. B. Maple, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 5675–5690.

[270] E. Yamamoto, Y. Haga, H. Shishido, H. Nakawaki, Y. Inada, R. Settai *et al.*, *Physica B* **2002**, *312-313*, 302–303.

[271] P. Frings, J. Franse, *J. Magn. Magn. Mater.* **1985**, *51*, 141–150.

[272] K. Prokes, H. Nakotte, F. R. d. Boer, M. S. Torikachvili, A. H. Lacerda, W. Beyermann, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, 2955–2964.

[273] T. Akazawa, H. Hidaka, H. Kotegawa, T. C. Kobayashi, T. Fujiwara, E. Yamamoto *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, *73*, 3129–3134.

[274] T. C. Kobayashi, A. Hori, S. Fukushima, H. Hidaka, H. Kotegawa, T. Akazawa *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2007**, *76*, 051007.

[275] H. Kotegawa, S. Araki, T. Akazawa, A. Hori, Y. Irie, S. Fukushima *et al.*, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 054524.

[276] J. Linder, A. H. Nevidomskyy, A. Sudbø, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 172502.

[277] S. Kakani, K. C. Pancholi, S. L. Kakani, *J. Supercond. Nov. Magn.* **2011**, *24*, 1527–1545.

[278] N. Kimura, I. Bonalde in *Non-Centrosymmetric Superconductors*, *Bd. 847*, (Hrsg.: E. Bauer, M. Sigrist), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**, 35–79.

[279] M. Smidman, M. B. Salamon, H. Q. Yuan, D. F. Agterberg, *Rep. Prog. Phys.* **2017**, *80*, 036501.

[280] S. V. Krivovichev, *Acta Cryst. B* **2016**, *72*, 274–276.

[281] L. M. Sandratskii, *Adv. Phys.* **1998**, *47*, 91–160.

[282] A. Castets, D. Gignoux, J. Gomez-Sal, E. Roudaut, *Solid State Commun.* **1982**, *44*, 1329–1334.

[283] L. Nordström, D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 4420–4423.

[284] M. Schlipf, F. Gygi, *Comput. Phys. Commun.* **2015**, *196*, 36–44.

[285] K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, D. Vanderbilt, *Comp. Mater. Sci.* **2014**, *81*, 446–452.

[286] G. Prandini, A. Marrazzo, I. E. Castelli, N. Mounet, N. Marzari, *npj Comput. Mater.* **2018**, *4*, 1–13.

[287] T. K. Sato, M. Asai, A. Borschevsky, T. Stora, N. Sato, Y. Kaneya *et al.*, *Nature* **2015**, *520*, 209–211.

[288] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993–2006.

[289] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 10142–10153.

[290] S. G. Louie, S. Froyen, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 1738–1742.

[291] L. Nordström, J. M. Wills, P. H. Andersson, P. Söderlind, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **2000**, *63*, 035103.

[292] N. Brisset, G. Chajewski, A. Berche, M. Pasturel, A. P. Pikul, O. Tougait, *J. Alloys Compd.* **2017**, *708*, 175–180.

[293] T. Wen, L. Zhang, H. Wang, W. E, D. J. Srolovitz, *Mater. Futures* **2022**, *1*, 022601.

[294] B. Erdmann, C. Keller, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 675–683.

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Malte Sachs
Geburtsdatum	02.10.1991
Geburtsort	Itzehoe, Deutschland

Bildungsweg

2009 bis 2022	**Chemiestudium, Universität Marburg**
10/2022	Promotion in Anorganischer Chemie bei Prof. Dr. Kraus
07/2016	Master of Science
07/2012	Bachelor of Science
2001 bis 2009	**Sophie-Scholl-Gymnasium, Itzehoe**
06/2009	Abitur

Tagungsbeiträge

Vortrag	**Hirschegg-Seminar 2018, Österreich**
	„DFT-Studie der Hochdruckphase hp-CoU.“
Poster	**Fachgruppentagung Nuklearchemie 2019, Dresden**
	„Crystal Structure and Magnetism of UIr: a DFT Study.“
	GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2019, Aachen
	„Crystal Structure Prediction of the Half-Metallic Ferromagnet UCo.“

Zeitschriftenartikel

1. Sachs, M., Gellert, M., Chen, M., Drescher, H.-J., Kachel, S. R., Zhou, H. *et al.*, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ high-voltage cathode coated with $Li_4Ti_5O_{12}$: a hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 31790– 31800.

2. Bandemehr, J., Deubner, H. L., Sachs, M., Kraus, F. Li_2PbF_6 and $SrPbF_6$ Revisited. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1721–1726.

3. Sachs, M., Bohnen, K., Conrad, M., Klein, B. P., Krug, C. K., Pietzonka, C. *et al.* Forcing substitution of tantalum by copper in 1T-TaS_2: synthesis, structure and electronic properties of 1T-$Cu_xTa_{1-x}S_2$. *J. Phys.: Condens. Matter* **2018**, *30*, 385501.

4. Deubner, H. L., Sachs, M., Bandemehr, J., Ivlev, S. I., Karttunen, A. J., Kachel, S. R. *et al.* The binary lead fluoride Pb_3F_8. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15656–15661.

5. Deubner, H. L., Rudel, S. S., Sachs, M., Pietzonka, C., Karttunen, A. J., Ivlev, S. I. *et al.* A Revised Structure Model for the UCl_6 Structure Type, Novel Modifications of UCl_6 and UBr_5, and a Comment on the Modifications of Protactinium Pentabromides. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6402–6411.

6. Klein, B. P., Morbec, J. M., Franke, M., Greulich, K. K., Sachs, M., Parhizkar, S. *et al.* Molecule–Metal Bond of Alternant versus Nonalternant Aromatic Systems on Coinage Metal Surfaces: Naphthalene versus Azulene on Ag(111) and Cu(111). *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 29219–29230.

7. Sachs, M., Karttunen, A. J., Kraus, F. Half-Metallicity in Uranium Intermetallics: Crystal Structure Prediction of a High-Pressure Phase of UCo. *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *31*, 025501.

8. Scheibe, B., Bruns, J., Heymann, G., Sachs, M., Karttunen, A. J., Pietzonka, C. *et al.* UF_4 and the High-Pressure Polymorph hp-UF_4. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7366–7374.

9. Bandemehr, J., Klippstein, J., Ivlev, S. I., Sachs, M., Kraus, F. Laboratory synthesis and characterization of Knasibfite $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ and the homologous Ge compound $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2020**, *235*, 247–254.

10. Bandemehr, J., Sachs, M., Ivlev, S. I., Karttunen, A. J., Kraus, F. $PbF[Br_2F_7]$, a Fluoridobromate(III) of a p-Block Metal. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 64–70.

11. Kraus, F., Ivlev, S. I., Bandemehr, J., Sachs, M., Pietzonka, C., Conrad, M. *et al.* Synthesis and Characterization of Manganese Tetrafluoride - MnF_4. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 14811489.

12. Sachs, M., Deubner, L., Möbs, M., Hoelzel, M., Conrad, M., Kraus, F. Temperature Dependent Crystal Structure Re-determination and Electronic Properties of UI_3. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 2015–2022.

13. Sachs, M., Ivlev, S. I., Etter, M., Conrad, M., Karttunen, A. J., Kraus, F. DFT-Guided Crystal Structure Redetermination and Lattice Dynamics of the Intermetallic Actinoid Compound UIr. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16686–16699.

14. Weippert, V., Witthaut, K., Pointner, M., Sachs, M., Eisenburger, L., Kraus, F. *et al.* High Thermoelectric Properties in the Sodalite Compounds $BaGe_8As_{14}$ and AGe_7As_{15} (A = Rb, Cs). *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 8248–8258.