

Kristallstrukturanalyse und Neutronenbeugung II^[**]

Von G. Will^[*]

Dieser zweite Teil des Aufsatzes „Kristallstrukturanalyse und Neutronenbeugung“ behandelt die Beugung von Neutronen an magnetisch geordneten Kristallen. Die Neutronenbeugung ist derzeit die einzige zuverlässige Methode zur Bestimmung der Größe, der Richtung und der räumlichen Verteilung von magnetischen Momenten in kristallinen Stoffen. Da die magnetischen Momente im wesentlichen von den ungepaarten Elektronen herrühren, kann so die Verteilung dieser Elektronen im Kristall gemessen werden.

1. Einleitung

Ein wichtiger Anwendungsbereich der Neutronenbeugung ist die Bestimmung magnetischer Spinstrukturen in Kristallen im magnetisch geordneten Zustand. Das Neutron – genauer sein magnetisches Moment – dient dabei als Sonde, mit der die räumliche Elektronenspin-Verteilung im Kristall in atomaren Dimensionen gemessen werden kann. Die Neutronenbeugung ist zur Zeit die einzige Methode, die es ermöglicht, die magnetischen Nachbarschaftsverhältnisse zwischen einzelnen Atomen oder Ionen und die Fernordnung der Spins zuverlässig zu bestimmen. Die Erforschung des Magnetismus und die Verwendung ständig verbesserter magnetischer Werkstoffe hat heute eine so große Bedeutung erlangt, daß der mit der Darstellung und Analyse solcher Verbindungen beschäftigte Chemiker auch mit den magnetischen Eigenschaften und deren Untersuchung vertraut sein muß.

2. Physikalische Grundlagen

Das Neutron hat ein magnetisches Moment von $\mu_n = -1.91319$ Kernmagnetonen (μ_N) und kann daher mit den magnetischen Momenten der Atome in magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung treten. Wichtig ist dabei vor allem die Wechselwirkung mit den magnetischen Momenten der Hüllenelektronen, die in nicht abgeschlossenen Schalen sind und so ein resultierendes magnetisches Moment hervorrufen. Die Wechselwirkung mit den magnetischen Momenten der Atomkerne ist dagegen etwa 2000mal schwächer und nur unter bestimmten Voraussetzungen nachzuweisen; in diesem Zusammenhang kann sie vernachlässigt werden.

Die elastische Streuung thermischer Neutronen an Kristallen setzt sich im wesentlichen aus zwei Anteilen von annähernd gleicher Größenordnung (Streulängen zwischen 10^{-12} und 10^{-13} cm) zusammen:

1. der Kernstreuung aufgrund von Kernwechselwirkungskräften zwischen dem Neutron und den Atomkernen^[1];

2. der magnetischen Streuung aufgrund einer klassischen Dipolwechselwirkung des magnetischen Momentes des Neutrons mit den Momenten der Hüllenelektronen.

Die beobachtete Intensität eines an einem Kristall gebeugten Neutronenstrahls geht additiv aus diesen beiden Anteilen hervor.

$$I = I_{\text{nuc}} + I_{\text{mag}} \quad (1)$$

Da die Intensitäten ganz allgemein dem Quadrat der kristallographischen Strukturfaktoren proportional sind, können wir schreiben:

$$|F|^2 = |F_{\text{nuc}}^2 + q^2 \cdot |F_{\text{mag}}^2 \quad (2)$$

q = magnetischer Wechselwirkungsvektor (s. Gl. (6)),
 F = kristallographischer Strukturfaktor.

$$F_{\text{nuc}} = \sum_j b_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3a)$$

$$F_{\text{mag}} = \sum_j p_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3b)$$

Der Strukturfaktor bei der Röntgenbeugung ist vergleichsweise

$$F_{\text{röntg}} = \sum_j f_j^R \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3c)$$

worin f_j^R der röntgenographische Atomformfaktor ist, der die räumliche Verteilung aller Elektronen um den Atomkern beschreibt. b_j sind die glanzwinkelunabhängigen Kernstreuamplituden und p_j die winkelabhängigen magnetischen Streuamplituden.

Die magnetische Streuung von Neutronen wurde von Halpern und Johnson^[2] behandelt, später in erweiterter Form von Trammell^[3] und Blume^[4]. Für die magnetische Streuamplitude p_j gilt demnach

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Will
Abteilung für Kristallstrukturlehre und Neutronenbeugung
Mineralogisch-Petrologisches Institut und
Museum der Universität
53 Bonn, Poppelsdorfer Schloß

[**] Teil II: Neutronenbeugung und magnetische Strukturen. –
Teil I: Neutronenbeugung an Atomkernen [1].

[1] G. Will, Angew. Chem. 81, 307 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 356 (1969).

[2] O. Halpern u. M. H. Johnson, Physic. Rev. 55, 898 (1939).

[3] G. T. Trammell, Physic. Rev. 92, 1387 (1953).

[4] M. Blume, Physic. Rev. 130, 1670 (1963); 133, A 1366 (1964).

$$p_j = p_j(\mathbf{k}) = \frac{e^2 \mu_n}{mc^2} \cdot S_j \cdot f_j(\mathbf{k}) \quad (4a)$$

$$= 0.539 \cdot 10^{-12} \cdot S_j \cdot f_j(\mathbf{k}) \text{ cm}$$

e, m = Ladung und Masse des Elektrons

μ_n = magnetisches Moment des Neutrons (in μ_N)

S_j = Spinquantenzahl des Atoms j

$f_j(\mathbf{k})$ = zugehöriger magnetischer Formfaktor

$\mathbf{k} = (4\pi \sin \Theta / \lambda) \cdot \mathbf{e}$

\mathbf{e} = Streuvektor (Einheitsvektor)

2Θ = Streuwinkel (Θ = Bragg-Winkel)

Für den Fall, daß das Bahnmoment nicht vernachlässigbar ist, wird Gl. (4a) zu

$$p_j(\mathbf{k}) = \frac{e^2 \mu_n}{mc^2} \cdot \frac{1}{2} \left[L_j^J \cdot f_j^L(\mathbf{k}) + 2 S_j^J \cdot f_j^S(\mathbf{k}) \right] \quad (4b)$$

mit L^J und S^J , Projektionen dieser Quantenzahlen auf den Gesamtdrehimpulsvektor \mathbf{J} .

$f_j(\mathbf{k})$ bedeutet magnetische Formfaktoren, die die räumliche Ausdehnung der *ungepaarten* Elektronen beschreiben. Bei nicht vernachlässigbaren Bahnmomenten sind für die Bahn- und Spinnmomente getrennte Formfaktoren f^L und f^S anzusetzen; dies ist z.B. für Lanthanoide der Fall.

Insbesondere interessant ist die magnetische Streuung von Neutronen, wenn die Spins, also die einzelnen magnetischen Momente, in einen geordneten Zustand übergehen – d.h. beim Auftreten von Kollektivmagnetismus. Allein die Neutronenbeugung läßt bisher die Fernordnung der magnetischen Momente und deren relative und absolute Orientierung erkennen. Die Neutronenbeugungsexperimente informieren im einzelnen über:

1. das Auftreten von Kollektivmagnetismus;
2. die Übergangstemperatur (Curie- oder Néel-Temperatur, T_C bzw. T_N);
3. die Art des Magnetismus: Ferro-, Antiferro- oder Ferrimagnetismus;
4. die Größe der magnetischen Elementarzelle;
5. die Verteilung der magnetischen Atome (oder Ionen) auf die Untergitter und deren relative Orientierung;
6. die absolute Orientierung der Momente zu den Kristallachsen;
7. die Größe der magnetischen Momente der einzelnen Atome (Ionen);
8. Größe und Richtung der inneren Felder (durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes);
9. die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung;
10. die lokale Verteilung der magnetischen Momente im Kristall, im Falle von 3d-Elektronen also die lokale Verteilung der 3d-Elektronendichte (Kovalenzeffekte).

3. Anwendungsbeispiele

3.1. Antiferromagnetische Struktur von MnO

Die Methode und die Ableitung der Ergebnisse ist am besten an Beispielen zu erläutern. MnO war die erste Substanz, deren antiferromagnetische Struktur durch

Neutronenbeugung festgestellt werden konnte [5]; dieses Experiment diente als Beweis für die Existenz antiferromagnetischer Ordnung überhaupt. Die gleiche magnetische Ordnung wie in MnO wurde auch in NiO [6] sowie in EuTe [7] gefunden. FeO [6] und CoO [6,8] ordnen sich zwar in der gleichen Spin-Vorzeichenfolge wie MnO, aber die Momente haben eine andere Orientierung relativ zu den Kristallachsen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Antiferro- bzw. ferromagnetisches Verhalten von Übergangsmetallchalkogeniden

	MnO	FeO	CoO	NiO
T_N (°K)	122	198	291	523
Symmetrie unterhalb T_N	rhomboedr. $\alpha < 60^\circ$	rhomboedr. $\alpha > 60^\circ$	tetr. $c/a < 1$	rhomboedr. $\alpha < 60^\circ$
Richtung der magnetischen Momente	(111)	[111]	[$\bar{1}$ 17]	(111)

	EuO	EuS	EuSe	EuTe
Magnetische Ordnung	ferro	ferro	antiferro	antiferro
T_C bzw. T_N (°K)	77	16.5	4.6 [a]	7.8

[a] Nach G. Busch, P. Junod, R. G. Morris u. J. Muheim, *Helv. physica Acta* 37, 637 (1964). Über das magnetische Verhalten und auch über die Übergangstemperaturen herrscht noch weitgehende Unklarheit. So wurde von Busch et al. ein zweiter Übergang bei 3.8°K gefunden, der sich jedoch durch Neutronenbeugung nicht bestätigen ließ.

Magnetische Ordnung äußert sich durch kohärente Streuung. Man kann daher den Kollektivmagnetismus sofort erkennen, wenn man zwei Neutronenbeugungsdiagramme, oberhalb und unterhalb der Curie- oder Néel-Temperatur, registriert und durch Subtraktion das Differenzdiagramm der magnetischen Streuung entnimmt.

$$I_{\text{magn}} = I_{\text{magn+nucl}}^{T < T_N} - I_{\text{nucl}}^{T > T_N} \quad (5)$$

Abbildung 1 zeigt ein Neutronenbeugungsdiagramm von MnO, Abbildung 2 die daraus abgeleitete antiferromagnetische Struktur. MnO kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten Zelle mit NaCl-Struktur. Somit gelten für die Kernstreuung die Auswahlregeln

$$h, k, l = \text{geradzahlig: } F = b_{Mn} + b_O = 2.07 f$$

$$h, k, l = \text{ungeradzahlig: } F = b_{Mn} - b_O = -9.47 f$$

Die Kernstreuulängen sind $b_{Mn} = -3.7f$ und $b_O = 5.77f$ ($1f = 1 \text{ Fermi} = 10^{-13} \text{ cm}$; vgl. auch [1]). Kühlt man MnO-Pulver in einem Kryostaten ab, so beobachtet man unterhalb $T_N = 122^\circ\text{K}$ das Auftreten neuer Reflexe, die auf eine magnetische Ordnung der Spins hinweisen. Diese neuen Reflexe lassen sich mit $\frac{h}{2}, \frac{k}{2}, \frac{l}{2}$ indizieren, wobei alle Indices h, k, l ungeradzahlig sind. Ganzzahlige Miller-Indices erhält man durch Multiplikation mit zwei, was besagt, daß für die Beschrei-

[5] C. G. Shull u. J. S. Smart, *Physic. Rev.* 76, 1256 (1949).

[6] C. G. Shull, W. A. Strausser u. E. O. Wollan, *Physic. Rev.* 83, 333 (1951).

[7] G. Will, S. J. Pickart, H. A. Alperin u. R. Nathans, *J. Physics Chem. Solids* 24, 1679 (1963).

[8] B. van Laar, *Physic. Rev.* 138, A 584 (1965); B. van Laar, J. Schweizer u. R. Lemaire, *ibid.* 141, 538 (1966).

bung der magnetischen Anordnung der Spins im Kristall die Elementarzelle nach allen drei Richtungen vergrößert werden muß: Die magnetische Elementarzelle hat die doppelten Dimensionen der chemischen Elementarzelle (s. Abb. 1):

$$a_{\text{magn}} = 2 \cdot a_{\text{nucl}}$$

$$b_{\text{magn}} = 2 \cdot b_{\text{nucl}}$$

$$c_{\text{magn}} = 2 \cdot c_{\text{nucl}}$$

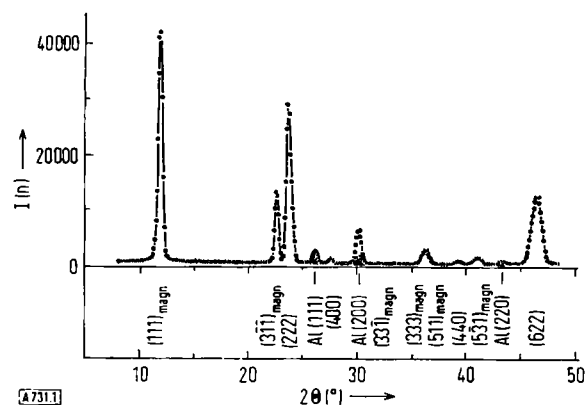


Abb. 1. Neutronenbeugungsdiagramm von antiferromagnetisch geordnetem MnO, aufgenommen bei 4.2°K. Wegen der im magnetischen Ordnungsbereich verdoppelten Elementarzellendimensionen haben alle Reflexe der magnetischen Streuung ungeradzählige Indices; alle Kernstreuereflexe haben geradzählige Indices. Die Reflexe (222) und (622) (= h,k,l ungeradzahlig $\times 2$) sind stark, die Reflexe (400) und (440) (h,k,l geradzahlig $\times 2$) sind schwach, entsprechend den Intensitätsbedingungen für ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (NaCl-Struktur) sowie dem negativen Vorzeichen der Kernstreurolänge von Mangan.

Mit dem magnetischen Phasenübergang ist auch ein kristallographischer Phasenübergang verbunden: Unterhalb 122°K, im antiferromagnetischen Bereich, kristallisiert MnO in einer rhomboedrischen Elementarzelle, wobei allerdings der Winkel α nur sehr wenig von 90° abweicht. Bei 4.2°K ist $a_{\text{nucl}} = b = c = 4.415 \text{ \AA}$ und $\alpha = 90.6^\circ$.

Aus der Größe der magnetischen Elementarzelle zusammen mit den beobachteten Auslöschungsregeln für die magnetischen Reflexe (MnO: h,k,l geradzahlig verboten) kann man nun auf die magnetische Ordnung schließen. Für MnO ergibt sich dabei entlang den drei Kristallachsen eine antiparallele Orientierung

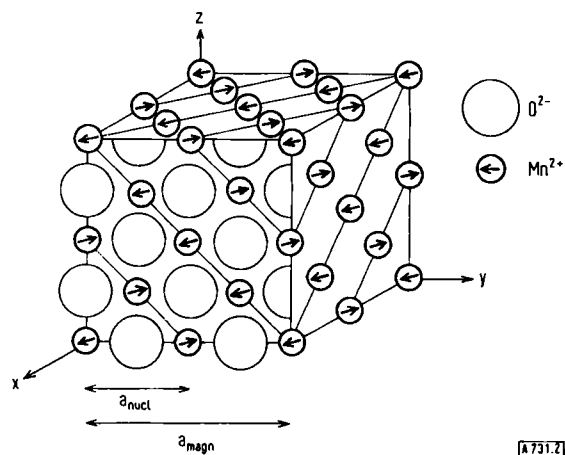


Abb. 2. Antiferromagnetische Struktur von MnO. (Zur besseren Übersicht sind die Sauerstoffionen nur angedeutet.) Die Spins liegen in den (111)-Ebenen, und innerhalb einer (111)-Ebene sind alle Spins parallel. Die gleiche magnetische Struktur wird auch an NiO und EuTe beobachtet.

der Spins zueinander: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$. Da nur die relative Orientierung zum Ausdruck kommt, genügt für die Beschreibung die Angabe einer Vorzeichensequenz: $+-+- \dots$. Es resultiert die antiferromagnetische Struktur, wie sie in Abbildung 2 dargestellt ist: Sie besteht aus ferromagnetischen (111)-Ebenen, in denen alle Spins parallel ausgerichtet sind, mit einer antiferromagnetischen Folge solcher (111)-Ebenen senkrecht zur Ebene in der [111]-Richtung.

Aus den Intensitäten der einzelnen Reflexe kann man die absolute Orientierung und den Betrag der magnetischen Momente bestimmen. Hierzu dient die Größe q^2 aus Gl. (2).

q ist der sogenannte magnetische Wechselwirkungsvektor, der eine Beziehung darstellt zwischen der Richtung der magnetischen Momente, beschrieben durch einen Einheitsvektor κ , und der Orientierung der reflektierenden Kristallebene hkl , beschrieben durch den Streuvektor ϵ (Einheitsvektor), der senkrecht auf der Ebene hkl steht (vgl. Abb. 3).

$$q = \epsilon (\epsilon \cdot \kappa) - \kappa \quad (6)$$

Die Multiplikation ergibt

$$q^2 = 1 - (\epsilon \cdot \kappa)^2 = \sin^2 \alpha \quad (7)$$

wobei α den Winkel zwischen ϵ und κ bezeichnet.

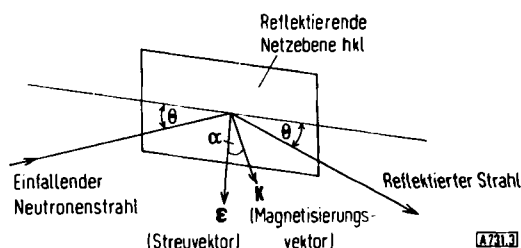


Abb. 3. Vektorbeziehung zwischen einfallendem Neutronenstrahl, gebeugtem Strahl, Netzebenenorientierung und Magnetisierungsrichtung. Die gestreute Intensität ist proportional zu $\sin^2 \alpha$, d. h. die Intensität hat ein Maximum, wenn die magnetischen Momente in der reflektierenden Ebene hkl liegen.

Da in einem Pulver die Einzelkristallite in regelloser Orientierung vorliegen, sind der Bestimmung des Winkels α aus Pulver-Messungen Grenzen gesetzt. So kann man zeigen, daß bei kubischer Kristallsymmetrie $\langle q^2 \rangle = \text{const.} = 2/3$ ist und damit unabhängig von der Orientierung. In einem kubischen Kristall läßt sich also die Orientierung der Spins zu den Kristallachsen aus Pulver-Messungen nicht bestimmen. In Kristallen mit rhomboedrischer, tetragonaler oder hexagonaler Symmetrie kann die Orientierung der Spins relativ zur ausgezeichneten Achse des Kristallsystems angegeben werden, i. e. relativ zu [111] bei rhomboedrischen bzw. relativ zur c-Achse bei tetragonalen oder hexagonalen Kristallen.

Bei MnO und auch bei EuTe geht aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen hervor, daß die magnetischen Momente in den (111)-Ebenen liegen, wie es in Abbildung 2 angezeigt ist. Über die Orientierung innerhalb der (111)-Ebenen kann aufgrund der Pulver-Messungen keine Aussage gemacht werden.

Den Betrag des magnetischen Momentes an den einzelnen Ionen kann man aus den absoluten Intensitäten nach Gl. (4a) oder (4b) berechnen. Bei Neutronenbeugungsuntersuchungen bereitet die Bestimmung der

absoluten Skala keine allzugroßen Schwierigkeiten, da die immer vorhandenen Kernstreuereflexe sich als innerer Standard eignen.

3.2. Untersuchungen an Europiumchalkogeniden

Die besondere Bedeutung der Chalkogenide EuO, EuS, EuSe und EuTe liegt darin, daß hier an einer Reihe einfacher Verbindungen die magnetischen Austauschkräfte direkt in Abhängigkeit vom Ionenabstand studiert werden können. Die Verbindungen kristallisieren in der einfachen, parameterfreien NaCl-Struktur, die für theoretische Überlegungen besonders günstige Verhältnisse bietet. Die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt, und Abbildung 4 zeigt die Austauschwechselwirkungen in Abhängigkeit von den Gitterkonstanten. Da die Eu-Eu-Abstände sich in den Gitterkonstanten direkt widerspiegeln, lassen sich Gitterkonstante und magnetisches Verhalten kombinieren und daraus die Austauschwechselwirkungen abschätzen. Die große ferromagnetische Wechselwirkung J_1 zwischen den nächstbenachbarten Eu-Ionen in EuO und EuS ist verantwortlich für das ferromagnetische Verhalten beider Verbindungen. In EuTe ist die antiferromagnetische Wechselwirkung J_2 zwischen übernächsten Nachbarn deutlich größer als J_1 ; EuTe verhält sich daher antiferromagnetisch. Wir stellten durch Neutronenbeugung^[7] an EuTe eine antiferromagnetische Ordnung zweiter Art fest, was bedeutet, daß die Verbindung die gleiche Spinkonfiguration hat wie MnO (Abb. 2).

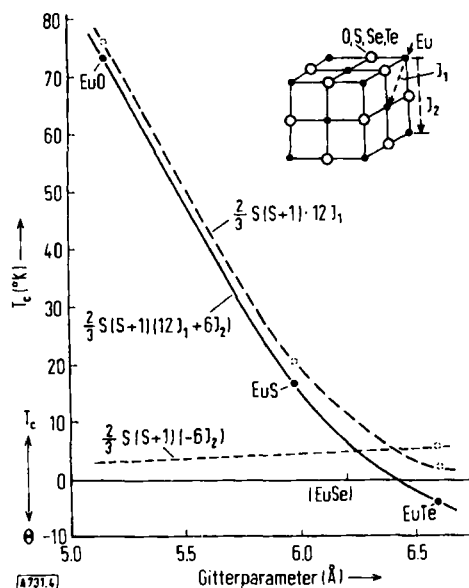


Abb. 4. Darstellung der magnetischen Wechselwirkungen J_1 und J_2 in Europiumchalkogeniden in Abhängigkeit von den Gitterkonstanten.

Die Aussagen über die magnetischen Eigenschaften von EuSe sind widersprüchlich. Für die magnetische Struktur können bereits geringe Verunreinigungen oder Eu^{3+} -Ionisierungen maßgebend sein. Eine Neutronenbeugungsuntersuchung von *Pickart* und *Alperin*^[9] ergab zumindest an der von diesen Autoren verwendeten Probe eindeutig eine komplizierte anti-

ferromagnetische Struktur, die sich jedoch schon durch ein kleines äußeres Magnetfeld von etwa 1700 Oe in eine ferromagnetische Ordnung überführen läßt. EuSe wurde deshalb für die in Abbildung 4 gezeigte Abhängigkeit der Austauschkräfte J_1 und J_2 nicht berücksichtigt.

3.2.1. Untergittermagnetisierung und Austauschwechselwirkungen

In einem kubisch-flächenzentrierten Gitter hat jedes Ion zwölf nächste gleiche Nachbarn (nn) im Abstand $\sqrt{2}/2 \cdot a_0$ längs der Flächendiagonalen [110] und sechs übernächste gleiche Nachbarn (nnn) im Abstand a_0 längs der Achsen [100]. Bei der Ordnung zweiter Art, wie die in MnO beobachtete antiferromagnetische Ordnung genannt wird, hat jedes Mn^{2+} -Ion sechs parallele und sechs antiparallele nächste Nachbarn und sechs antiparallele übernächste Nachbarn (Tabelle 2).

Tabelle 2. Nachbarschaftsverhältnisse der Ionen in kubisch-flächenzentrierten Gittern.

Nachbarn	ferromagnetisch	antiferromagnetisch	
		1. Art	2. Art
nn	12 p	4 p, 8 ap	6 p, 6 ap
nnn	6 p	6 p	6 ap

Nach Bestimmung der magnetischen Ordnung und der Übergangstemperaturen lassen sich daraus unter Verwendung der Molekularfeldtheorie von *Weiss* die Heisenberg-Austauschwechselwirkungen ableiten. Der Heisenbergschen Auffassung des Ferromagnetismus liegt der Gedanke zugrunde, die Austauschwechselwirkungen zwischen zwei Atomen i und j für die Ausrichtung der magnetischen Momente verantwortlich zu machen. Die magnetische Austauschenergie wird dabei durch einen Hamilton-Operator $\hat{\Phi}$ beschrieben.

$$\hat{\Phi} = -2 \sum_{i>j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (8)$$

\mathbf{S}_i und \mathbf{S}_j sind Spinoperatoren, $J_{i,j}$ ist das Austauschintegral zwischen den Atomen i und j . Da die Theorie der Austauschwechselwirkungen von ad-hoc-Annahmen ausgeht und die Austauschintegrale selbst nicht berechnet werden können, ist man auf die experimentelle Bestimmung von J angewiesen, wenn man das magnetische Verhalten der Stoffe verstehen will. Neben den Austauschwechselwirkungen sind im allgemeinen aber auch noch zusätzliche Wechselwirkungen zu berücksichtigen, wie magnetische Dipol-Dipol-Kopplung oder die Einflüsse der Anisotropie-Energien. Für die Theorie des Magnetismus sind deshalb Messungen an einfachen Strukturen, z. B. den parameterfreien vom NaCl-Typ, von großem Interesse. Die Reihen MnO, FeO, CoO, NiO und EuO, EuS, EuSe, EuTe wurden eingehend untersucht; die Oxide der 3d-Übergangsmetalle sind alle antiferromagnetisch, in den Europiumchalkogeniden ist ein Übergang von Ferromagnetismus zu Antiferromagnetismus zu beobachten (vgl. Tabelle 1).

Die Austauschgrößen J sind mit einem Ansatz der Weiss-Molekularfeldtheorie aus den experimentellen Daten herzu-
leiten^[10]. Es gelten die Beziehungen:

$$\Theta = T_C = \frac{2}{3} S(S+1) [12 J_1 + 6 J_2] \quad (9a)$$

$$T_{N1} = \frac{2}{3} S(S+1) [-4 J_1 + 6 J_2] \quad (9b)$$

$$T_{N2} = \frac{2}{3} S(S+1) [0 - 6 J_2] \quad (9c)$$

$$T_{N3} = \frac{2}{3} S(S+1) [-4 J_1 + 2 J_2] \quad (9d)$$

[9] S. J. Pickart u. H. A. Alperin, J. Physics Chem. Solids 29, 414 (1968).

T_C ist die ferromagnetische Curie-Temperatur; bei antiferromagnetischen Kristallen ist Θ die paramagnetische oder asymptotische Curie-Weiss-Temperatur, wie sie aus dem Curie-Weiss-Gesetz folgt. Für EuTe wurde $\Theta = -7.5^\circ\text{K}$ gefunden, und mit dem gemessenen Néel-Punkt $T_{N2} = 7.8^\circ\text{K}$ [7] ergibt sich aus Gl. (9a) und (9c) (Ordnung 2. Art):

$$J_2 = -(0.12 \pm 0.01)^\circ\text{K}; \quad J_1 = (0.025 \pm 0.025)^\circ\text{K}$$

(Die Umrechnung in Energien erfolgt durch Multiplikation mit $k = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg } ^\circ\text{K}^{-1}$.)

So hat EuTe eine negative nnn-Austauschwechselwirkung, auf die die antiferromagnetische Ausrichtung der Spins zurückzuführen ist, und die etwa fünfmal größer ist als die positive direkte nn-Austauschwechselwirkung.

Wichtige Informationen über die Untergittermagnetisierung gehen aus dem Temperaturverhalten der magnetischen Streuung hervor. Abbildung 5a zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Streuung für den (111)-Reflex von EuTe. Daraus kann man $T_N = 7.8^\circ\text{K}$ entnehmen. Zum Vergleich mit der von Brillouin angegebenen Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wird die beobachtete Intensität I_{rel} auf $1/I_0$ normiert und gegen die normierte Temperatur T/T_N aufgetragen. Diese normierten Werte gibt Abbildung 5b wieder; man sieht, daß die Meßwerte nicht mit der theoretischen Brillouin-Kurve für ein System mit Spin $7/2$ übereinstimmen.

Sowohl Mn^{2+} in MnO ($3d^5$) als auch Eu^{2+} ($4f^7$) in EuTe befinden sich in reinen S-Zuständen. Es sind daher keine Bahnmomentanteile zu berücksichtigen. Auch die Dipol-Wechselwirkungen sind in diesen Kristallen vernachlässigbar klein, und die magnetische Anisotropie-Energie ist nur innerhalb der (111)-Ebenen groß, senkrecht dazu, also in Richtung der antiferromagnetischen Kopplung, hingegen klein. Die Verhält-

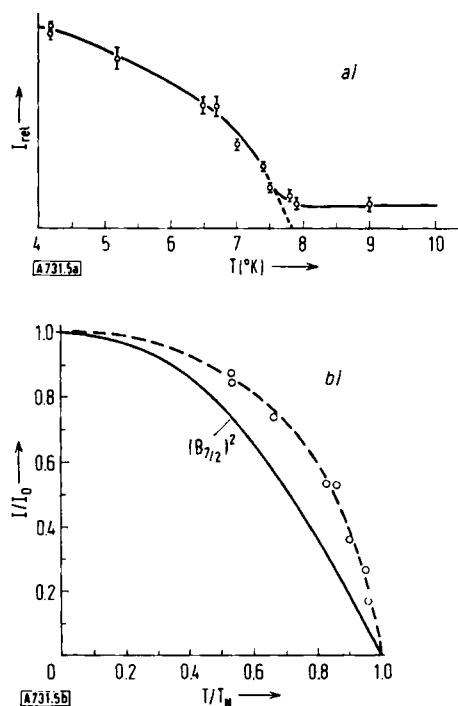


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des (stärksten) magnetischen Reflexes (111) in EuTe.

a) Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur: Bei $T_N = 7.8^\circ\text{K}$ verschwindet der (111)-Reflex; EuTe ist oberhalb dieser Temperatur in einem paramagnetischen Zustand.

b) Intensität und Temperatur normiert auf I_0 und T_N . $I = f(T)$ wird dadurch universell und sollte der Brillouin-Funktion für Spin $S = 7/2$ (ausgezogene Kurve) folgen. Die beobachtete Abhängigkeit entspricht hingegen einer Kurve (gestrichelt), die durch Einbeziehen eines bi-quadratischen Terms von etwa 1% in die Hamilton-Austauschfunktion berechnet wurde.

[10] J. S. Smart, Physic. Rev. 86, 968 (1952).

nisse sind so übersichtlich, daß die Abweichung der Meßpunkte von der Brillouin-Kurve zunächst überrascht.

Zur Erklärung der Abweichung wurde erstmals von Rodbell, Jacobs, Owen und Harris [11] ein bi-quadratischer Beitrag in die Austauschwechselwirkung eingeführt.

$$\bar{\Phi} = -2 \sum_{i>j} \{J(S_i \cdot S_j) - J(S_i \cdot S_j)^2\} \quad (10)$$

Berücksichtigt man diesen biquadratischen Term bei der Berechnung der Brillouin-Funktion, so wird eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit den Meßpunkten (gestrichelte Kurve in Abb. 5b) erreicht. Ähnliche Abweichungen der Meßpunkte von der Brillouin-Kurve wurden bei MnO und NiO gefunden, und auch für diese Kristalle konnte ein bi-quadratischer Austauschterm nachgewiesen werden.

Der biquadratische Anteil beträgt etwa 1% von J und ist damit sehr klein (in EuTe wurde j zu $\approx 0.001^\circ\text{K}$ bestimmt). Er ist nur selten von solcher Bedeutung wie in MnO und EuTe und wird im allgemeinen von den wesentlich größeren Austauschbeiträgen der Dipol-Wechselwirkung und der magnetischen Anisotropie überschattet. Es wäre deshalb verfehlt, jede Abweichung von einer Brillouin-Funktion jetzt durch einen biquadratischen Anteil der Austauschwechselwirkung erklären zu wollen.

3.3. Ferrimagnetische Strukturen von Ferriten

Auf die wichtige Rolle der Neutronenbeugung bei der Untersuchung von Ferriten der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{X}^{2+}(\text{Y}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4]$ wurde schon im ersten Teil dieses Beitrages hingewiesen [1]. Da X und Y normalerweise im Periodensystem benachbarte Elemente sind, können sie mit Röntgenstrahlen nur schwer oder – z.B. im Falle MnFe_2O_4 – auch gar nicht unterschieden werden. Für Neutronen ist das Streuvermögen von Elementen benachbarter Ordnungszahl allgemein deutlich verschieden; die Neutronenbeugung ermöglicht eine eindeutige Identifizierung der Ionen.

X und Y sind in den Ferriten zumeist 3d-Übergangselemente. Die Analyse der magnetischen Streuung von Neutronen unterhalb der Ordnungstemperatur T_N ergibt auch die Ionisierungszustände der Ionen und deren Verteilung auf die Gitterplätze. Ein klassisches Beispiel ist die Untersuchung von Magnetit, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = [\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4]$. Fe^{2+} und Fe^{3+} unterscheiden sich in ihren Spinquantenzahlen $S = 2$ bzw. $S = 5/2$ und haben daher auch ein unterschiedliches magnetisches Streuvermögen, $p = 1.09$ bzw. $1.36 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$. Aus der Neutronenbeugung bei Raumtemperatur resultiert für Magnetit [12] die Struktur eines inversen Spinells mit Fe^{3+} auf den Tetraeder- (oder A-)Plätzen, während die Oktaeder- (oder B-)Plätze gleichmäßig mit Fe^{2+} und Fe^{3+} besetzt sind. Weiterhin geht aus den Neutronenbeugungsdaten hervor, daß die Momente der Ionen auf den A- und B-Plätzen antiparallel zueinander orientiert sind, so daß das resultierende magnetische Moment dem Moment eines Fe^{2+} -Ions pro Fe_3O_4 -Formeleinheit entspricht. Fe_3O_4 ist ein Vertreter des von Néel [13] postulierten Ferrimagnetismus. Die magnetische Struktur ist in Abbildung 6 dargestellt; die magnetische Elementarzelle hat

[11] D. S. Rodbell, I. S. Jacobs, J. Owen u. E. A. Harris, Physic. Rev. Letters 11, 10 (1963).

[12] C. G. Shull, E. O. Wollan u. W. C. Koehler, Physic. Rev. 84, 912 (1951).

[13] L. Néel, Ann. Physik 3, 137 (1948).

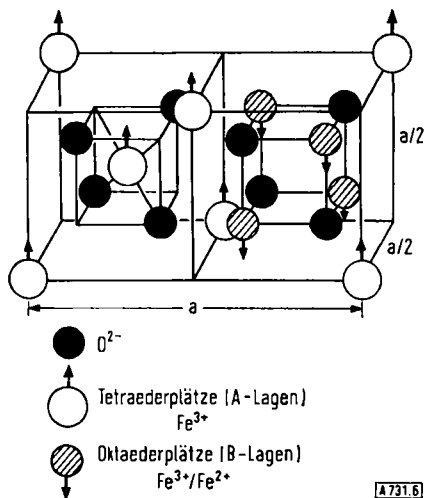


Abb. 6. Magnetische Struktur von Magnetit bei Raumtemperatur. $[Fe^{2+}(Fe^{3+})_2(O^{2-})_4]$ kristallisiert mit Spinell-Struktur; gezeigt ist ein Viertel der Elementarzelle.

die gleichen Abmessungen wie die chemische Elementarzelle.

In Magnetit tritt noch ein zweiter magnetischer Phasenübergang auf, der mit einem eleganten Experiment aufgeklärt werden konnte. Unterhalb 110–120 °K (die genaue Temperatur ist von Verunreinigungen in den Kristallen abhängig) beobachtet man an den Kristallen eine plötzliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Magnetisierung. Als Erklärung wurde von Verwey et al.^[14] ein kristallographischer Phasenübergang von der kubischen Spinell-Struktur in eine orthorhombische Struktur, verbunden mit einer Ordnung der Fe^{2+}/Fe^{3+} -Ionen auf den Oktaederplätzen, angenommen.

Hamilton^[15] gelang es mit Neutronenbeugung an einem synthetischen Fe_3O_4 -Einkristall, diese Hypothese zu bestätigen. Im Kristall findet bei 119 °K eine Ordnung der Eisenionen auf den Oktaederplätzen

(jetzt in einer orthorhombischen Elementarzelle) statt: die Fe^{3+} -Ionen bilden einfache Ketten parallel zur a-Achse, während die Fe^{2+} -Ionen senkrecht dazu in Ketten parallel zur b-Achse angeordnet sind. Die orthorhombischen a- und b-Achsen entsprechen den kubischen [110]-Flächendiagonalen (Abb. 7). Alle magnetischen Momente sind in der Struktur unterhalb 119 °K parallel oder antiparallel zur orthorhombischen c- (= kubischen) Achse. Der experimentelle Nachweis dieser Ordnung stützt sich auf das Auftreten des (002)-Reflexes bei der Neutronenbeugung. Dieser Reflex ist proportional der Differenz der Streuvermögen $p(Fe^{3+}) - p(Fe^{2+})$; er ist in der kubischen, statistischen Verteilung verboten.

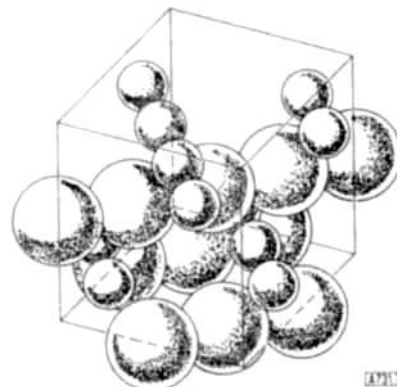


Abb. 7. Verteilung der Fe^{2+} -Ionen (große Kugeln) und Fe^{3+} -Ionen (kleine Kugeln) in Magnetit auf den Oktaederplätzen nach dem zweiten magnetischen Übergang bei 119 °K. Die oberhalb dieser Temperatur statistisch verteilten Ionen (vgl. Abb. 6) bilden jetzt zueinander senkrechte, geordnete Ketten.

3.4. Magnetisches Verhalten von Mischkristallen im ternären System Fe_2O_3 – Cr_2O_3 – Al_2O_3

Die Sesquioxide α - Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 und Al_2O_3 kristallisieren alle hexagonal in der Korund-Struktur, aber nur die Kristalle von α - Fe_2O_3 und Cr_2O_3 zeigen

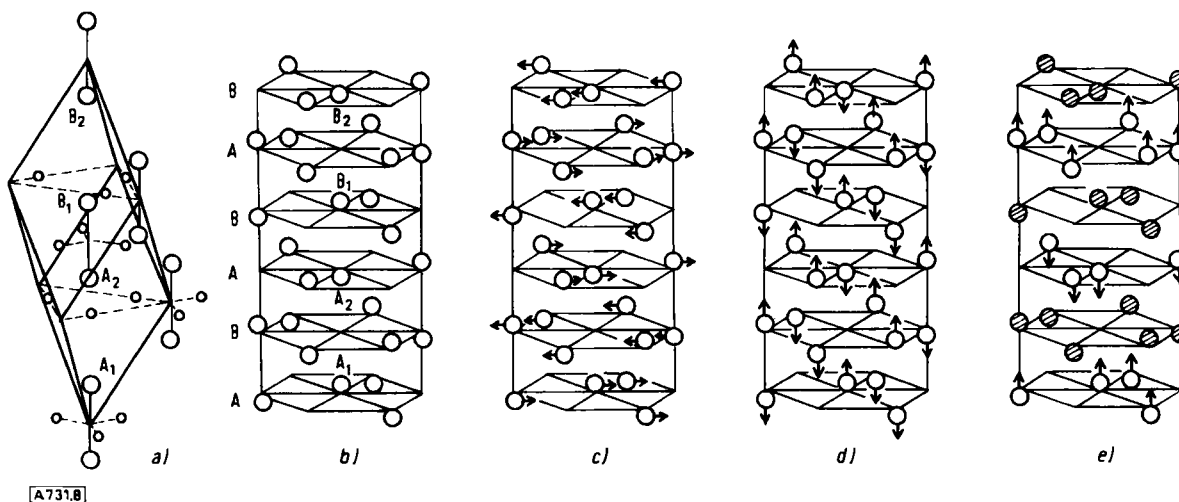


Abb. 8. Kristall- und Magnetstrukturen einiger Sesquioxide.

a) Korund-Struktur — rhomboedrische Zelle. Große Kreise = Metallionen, kleine Kreise = Sauerstoffionen. b) Korund-Struktur — hexagonale Darstellung. Es sind nur die Metallionen eingezeichnet. c) Magnetische Struktur von α - Fe_2O_3 bei 25 °C. d) Magnetische Struktur von Cr_2O_3 . e) Magnetische Struktur von $FeTiO_3$. Offene Kreise = Fe^{2+} , schraffierte Kreise = Ti^{4+} .

[14] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman u. J. Romeijn, J. chem. Physics 15, 181 (1947).

[15] W. Hamilton, Physic. Rev. 110, 1050 (1958).

eine magnetische Fernordnung der Spins; in Ti_2O_3 und V_2O_3 konnte trotz der beobachteten Anomalien in der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszepti-

bilität mit Neutronenbeugung keine Fernordnung der magnetischen Momente nachgewiesen werden.

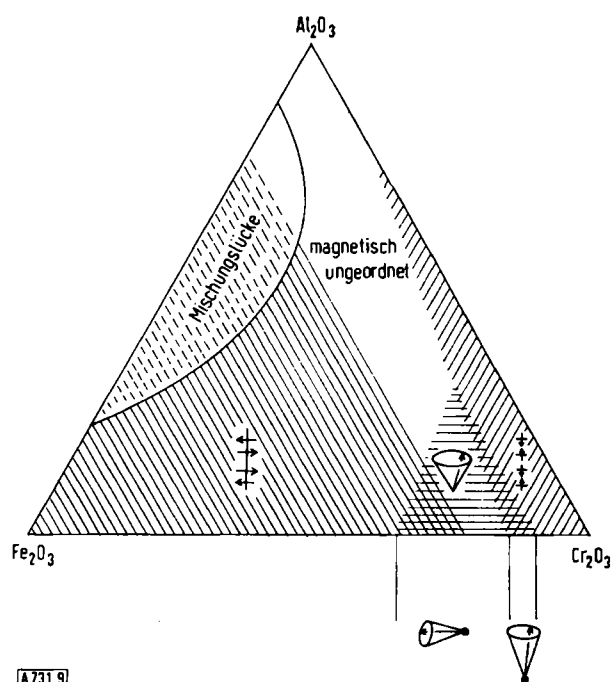
α - Fe_2O_3 und Cr_2O_3 besitzen zwar die gleiche Kristallstruktur, jedoch sehr unterschiedliche Spinstrukturen^[16, 17] (Abb. 8). In Fe_2O_3 liegen die Spins bei 25 °C in der hexagonalen Basisebene; innerhalb einer solchen Ebene sind die Spins parallel. Längs der hexagonalen c-Achse folgen antiparallel besetzte Ebenen aufeinander. Zur Beschreibung der Strukturen bezieht man sich auf die Atomlagen A_1 , A_2 , B_1 und B_2 . In α - Fe_2O_3 haben dann die Spins in diesen Lagen die Vorzeichenfolge (+ + - -). In Cr_2O_3 dagegen sind die Spins parallel zur rhomboedrischen [111]-Richtung ausgerichtet; innerhalb der einzelnen (rhomboedrischen) (111)-Ebenen herrscht eine antiferromagnetische Ordnung. In der rhomboedrischen [111]-Richtung beobachtet man für die Spins die Vorzeichenfolge (+ - + -). In Fe_2O_3 tritt beim Abkühlen bei ≈ -23 °C ein Umklappen der Spins aus der (111)-Ebene in die [111]-Richtung ein. Dieser Phasenübergang wurde jedoch bisher in keinem Mischkristall gefunden; er existiert im Phasendiagramm höchstens in einem sehr engen Bereich um das reine Fe_2O_3 .

Da die betrachteten Oxide Mischkristalle bilden, ist aus den magnetischen Eigenschaften der Mischkristalle Aufschluß über die magnetischen Wechselwirkungen zu erwarten und damit über die Voraussetzungen für die unterschiedlichen magnetischen Strukturen. So wurde von Cox et al.^[18] festgestellt, daß im System Fe_2O_3 – V_2O_3 die magnetische Struktur von α - Fe_2O_3 bis zu einem Gehalt von 60 % V_2O_3 bestehen bleibt. Besonders interessant ist im System Fe_2O_3 – Ti_2O_3 ein Mischkristall der Zusammensetzung FeTiO_3 , in dem eine vollständig geordnete Verteilung der Fe^{2+} - und Ti^{4+} -Ionen auf die A- und B-Plätze vorliegt^[19]. FeTiO_3 hat eine antiferromagnetische Struktur, in der ferromagnetische (111)-Ebenen in [111]-Richtung antiparallel aufeinanderfolgen. Diese ferromagnetischen Ebenen sind getrennt durch Schichten von nichtmagnetischen Ti^{4+} -Ionen. Die Vorzeichenfolge kann rein formalistisch als (+ - 0 0) angegeben werden; die Spins selbst sind parallel und antiparallel zu [111] ausgerichtet.

Kompliziertes magnetisches Verhalten wird bei den Mischkristallen im System Fe_2O_3 – Cr_2O_3 erwartet und auch gefunden^[20], da hier zwei magnetische Strukturen mit entgegengesetzten Spinrichtungen und verschiedenen Ordnungen in Wechselwirkung treten. Eine Neutronenbeugungsuntersuchung zeigte, daß bei 100 bis 35 Mol-% Fe_2O_3 sich die magnetische Struktur von α - Fe_2O_3 einstellt, bei 10 bis 0 Mol-% Fe_2O_3 hingegen diejenige von Cr_2O_3 . Die Übergangstemperatur nimmt mit wachsendem Cr-Gehalt ab: Fe_2O_3 : $T_N = 965$ °K; Fe_2O_3 – Cr_2O_3 (40 : 60 Mol-%): $T_N =$

400 °K. Im Bereich 35 bis 10 Mol-% Fe_2O_3 existiert eine Schraubenstruktur, und zwar eine „Regenschirmstruktur“, d.h. eine Anordnung, in der die Spins auf Kegeln liegen und benachbarte Spins gegeneinander um einen von 180 ° verschiedenen Winkel α verdreht sind. Sowohl α als auch der Kegelöffnungswinkel ändern sich mit dem Cr-Gehalt. Ebenso ändert sich die Orientierung der Kegelachse im Kristall: Zunächst ist die Kegelachse (ab 35 % Fe_2O_3) senkrecht zur c-Achse, also parallel zu den colinearen Momenten in Fe_2O_3 , bei einem (halben) Öffnungswinkel der Kegel von 19 °. Der Öffnungswinkel nimmt bis zu 71 ° bei 20 % Fe_2O_3 zu, um sich dann wieder zu verringern. Die Orientierung der Kegel klappt bei etwa 15 % Fe_2O_3 um in die Richtung der c-Achse; sie entspricht dann den colinearen Momenten in Cr_2O_3 .

Die Untersuchungen wurden kürzlich von Scharenberg^[21] fortgesetzt und um die Beimischung von nichtmagnetischen Aluminiumionen erweitert. Durch eine derartige Verdünnung der magnetischen Gitter gewinnt man wertvolle Informationen über die Reichweite der Austauschkräfte und die Stabilität der magnetischen Strukturen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im magnetischen Phasendiagramm von Fe_2O_3 – Cr_2O_3 – Al_2O_3 (Abb. 9) ersichtlich, dem man sofort die Bereiche der verschiedenen Strukturtypen entnehmen kann.



[A 731.9]

Abb. 9. Magnetisches Phasendiagramm des ternären Systems Fe_2O_3 – Cr_2O_3 – Al_2O_3 . In den Bereichen mit doppelter Schraffierung haben die Kristalle zwei magnetische Übergänge: Paramagnetischer Zustand – T_{N1} – magnetische colineare Struktur von Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 – T_{N2} – magnetische Spiralenstruktur.

3.5. Bestimmung kovalenter Bindungsanteile in antiferromagnetischen Salzen aus Neutronenbeugungsdaten

In den meisten antiferromagnetischen Salzen der 3d-Übergangsmetalle, z.B. LaCrO_3 oder KMnF_3 , ist das 3d-Metallion von sechs Liganden oktaedertförmig

[21] W. Scharenberg, Dissertation, Universität Bonn 1968.

[16] C. G. Shull, W. A. Strausser u. E. O. Wollan, Physic. Rev. 83, 333 (1951).

[17] B. N. Brockhouse, J. chem. Physics 21, 961 (1953).

[18] D. E. Cox, W. J. Takei, R. C. Miller u. G. Shirane, J. Physics Chem. Solids 23, 863 (1962).

[19] G. Shirane, S. J. Pickart, R. Nathans u. Y. Ishikawa, J. Physics Chem. Solids 10, 35 (1959).

[20] D. E. Cox, W. J. Takei u. G. Shirane, J. Physics Chem. Solids 24, 405 (1963).

umgeben. Die Liganden-Orbitale haben s- oder p-Charakter und ergeben mit den fünf d-Orbitalen des Zentralions bindende und antibindende Orbitale. Für die Betrachtung der magnetischen Eigenschaften sind allein die antibindenden Orbitale von Interesse. Die bindenden Orbitale haben in den hier diskutierten Komplexen so niedrige Energieniveaus, daß sie alle doppelt mit Elektronen besetzt sind. Nur die energetisch höheren antibindenden Orbitale sind einfach besetzt und so für das magnetische Verhalten verantwortlich.

Wir folgen den Überlegungen von *Hubbard* und *Marshall*^[22] und betrachten zunächst eine einfache antiferromagnetische Kette aus p- und d-Orbitalen, wie sie in Abbildung 10 dargestellt ist.

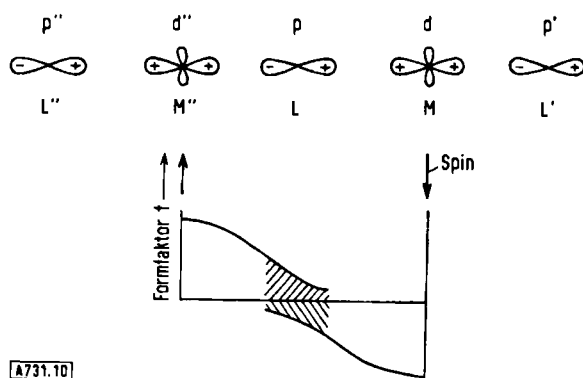


Abb. 10. Schematische Darstellung der Orbitale einer antiferromagnetischen Kette und der Überlappung der Formfaktoren von 3d-Elektronen. Im Falle antiferromagnetischer Ausrichtung der Spins erfolgt im Bereich der Liganden Interferenzauslöschung bei der Neutronenbeugung.

L = Ligand-Ion, M = Metall-Ion. Wegen der antiferromagnetischen Ordnung haben die Spins, und damit auch die Spindichten und die Formfaktoren in M und M'', entgegengesetzte Vorzeichen.

Das magnetisch aktive Orbital von M ist wegen der Zumischung von p-Orbitalen (Kovalenz) nicht mehr einfach durch d-Orbitale zu beschreiben.

$$\psi_M(\mathbf{r}) = N \{ d(\mathbf{r}) - A \cdot p(\mathbf{r}) + A \cdot p'(\mathbf{r}) \} \quad (11)$$

A sind die Zumischungsparameter, N ist ein Normierungsfaktor.

$$1/N^2 = 1 - 4A \cdot S_0 + 2A^2 \quad (12)$$

S_0 bezeichnet das Überlappungsintegral zwischen den p- und d-Orbitalen. Man kann daraus die Momentendichte $D(\mathbf{r})$ um M ausrechnen; wenn man eine Überlappung zwischen p und p' vernachlässigt, ergibt sich für $D(\mathbf{r})$:

$$D(\mathbf{r}) = d^2(\mathbf{r}) \{ 1 + 4A \cdot S_0 - 2A^2 \} - 2 \cdot A \{ d(\mathbf{r}) \cdot p(\mathbf{r}) - d(\mathbf{r}) \cdot p'(\mathbf{r}) \} + A^2 \{ p^2(\mathbf{r}) + p'^2(\mathbf{r}) \} \quad (13)$$

Der erste Term mit $d^2(\mathbf{r})$ ist auf das magnetische Ion M beschränkt. Der zweite Term beschreibt die Überlappungsdichte zwischen d- und p-Orbitalen und ist

ebenfalls auf die unmittelbare Nachbarschaft von M beschränkt. Der dritte Term dagegen beschreibt eine Dichteverteilung ausschließlich am Ort der Liganden; die Distanz von L zu dem benachbarten Metallion M'' ist gleich groß wie die Entfernung von M. Die analoge Dichteverteilung, die vom Ion M'' herrührt, ist am Orte L etwa gleich der von M stammenden Verteilung, jedoch hat sie in einem Antiferromagneten das entgegengesetzte Vorzeichen. Das bedeutet, daß sich $A^2 p^2(\mathbf{r})$ und $A^2 p'^2(\mathbf{r})$ mit analogen Beiträgen von M und M'' gegenseitig aufheben. Daraus ersieht man nun sofort, daß in einem Neutronenbeugungsexperiment an einem antiferromagnetisch geordneten Kristall im Bragg-Maximum nur die Beiträge der beiden ersten Terme von Gl. (13) beobachtet werden können.

$$\mu(\mathbf{r})_{\text{beob}} = d^2(\mathbf{r}) \{ 1 + 4A \cdot S_0 - 2A^2 \} - 2A \{ d(\mathbf{r}) \cdot p(\mathbf{r}) - d(\mathbf{r}) \cdot p'(\mathbf{r}) \} \quad (14)$$

Während also die Integration von Gl. (13) = 1 ergibt, erhält man durch Integration von Gl. (14) lediglich

$$\mu(\mathbf{r})_{\text{beob}} = \int \mu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 - 2A^2 \quad (15)$$

Werden daher aus der gemessenen gestreuten Intensität die magnetischen Momente μ_{beob} (z.B. nach Gl. (4)) berechnet, so resultiert ein Wert, der um $2A^2$ kleiner ist als das tatsächliche Moment μ_0 .

Dies hat zur Folge, daß wir die Kovalenz-Anteile in solchen antiferromagnetischen Komplexen zumindest im Prinzip direkt aus den Neutronenbeugungsdaten bestimmen können. Die Effekte sind naturgemäß sehr klein, und die Messungen sind deshalb umständlich und erfordern eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen zur Ausschaltung möglicher Fehlerquellen, z.B. der „ $\lambda/2$ -Verunreinigung“ des Neutronenstrahls (vgl. [1]). Wir haben solche Neutronenbeugungsexperimente an LaCrO_3 , LaFeO_3 und LaMnO_3 sowie an einer Reihe von Fluoriten der Zusammensetzung KMF_3 (M = 3d-Übergangselement) durchgeführt und konnten für LaCrO_3 und LaFeO_3 diesen Effekt tatsächlich nachweisen [23]. In Abbildung 11 sind die Neutronenbeugungsdiagramme von LaFeO_3 und LaCrO_3 gezeigt.

Analoge Überlegungen wie zu Gl. (11) bis (15) führen bei einer Übertragung auf die dreidimensionale Kristallstruktur zu folgenden Beziehungen (A = Kovalenz-Koeffizienten)^[22]:

$$\mu_{\text{beob}}/\mu_0 = 1 - 3 \left(\frac{A_g^2}{A_\pi^2} + \frac{A_\sigma^2}{A_\pi^2} \right) \quad \begin{matrix} \text{Ni}^{2+} \\ \text{Cr}^{3+} \\ \text{Mn}^{2+} \\ \text{Fe}^{3+} \end{matrix}$$

Die Auswertung unserer Messungen an Pulverproben konzentriert sich vor allem auf den ersten magnetischen Reflex (111) bei kleinem Streuwinkel, wo über den Formfaktor noch sichere theoretische Annahmen gemacht werden können. Das bedeutet, daß sich die beobachteten Abweichungen in den Formfaktorwerten ausschließlich auf die Kovalenz der Bindung zurück-

[22] J. Hubbard u. W. Marshall, Proc. phys. Soc. 86, 561 (1965).

[23] R. Nathans, G. Will u. D. E. Cox, Proc. int. Conf. Magnetism, Nottingham 1964, S. 327.

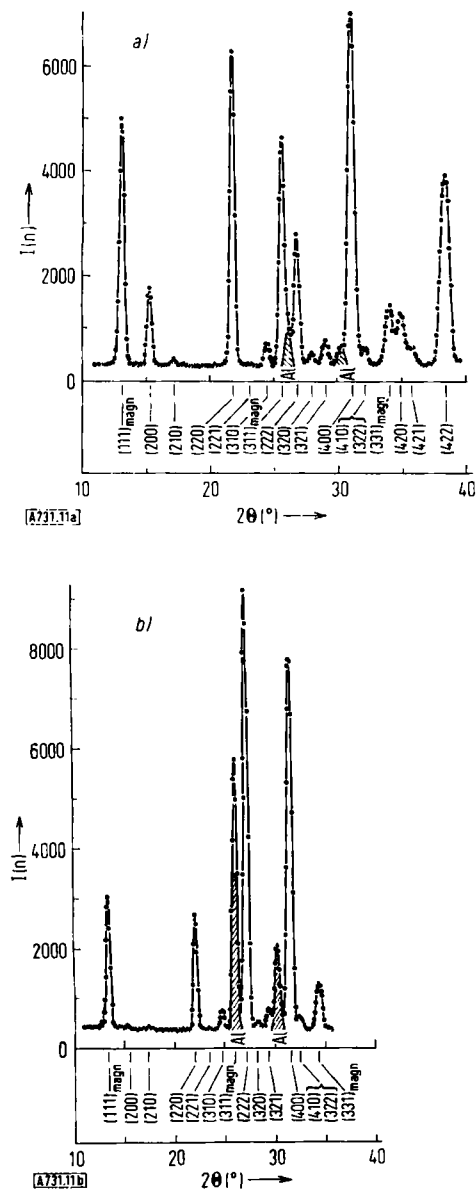


Abb. 11. Neutronenbeugungsdiagramme von a) LaFeO_3 und b) LaCrO_3 , aufgenommen bei 4.2°K im antiferromagnetischen Zustand.

führen lassen und nicht z.B. auf eine mögliche asymmetrische Ladungsverteilung. Die Messungen werden durch einen sehr kleinen Anteil kohärenter Kernstreuung an der magnetischen Streuung erschwert. Dieser Streuanteil ist eine Folge der Abweichung der perovskit-ähnlichen Kristallstruktur von der idealen Perovskit-Struktur; er muß durch eine Kristallstrukturanalyse gesondert bestimmt werden^[24]. Er kann aber in jedem Fall den Effekt nur vergrößern, nicht verkleinern. LaCrO_3 und LaFeO_3 kristallisieren in einer perovskit-ähnlichen Struktur, in der jedes Kation oktaedrisch von antiparallel orientierten Nachbarn umgeben ist. In LaMnO_3 ist die Magnetstruktur andersartig: jedes Mn^{3+} -Ion hat zwei parallele und vier antiparallele Nachbarn. Das ungünstige Verhältnis 2 : 4 von parallelen zu antiparallelen Nachbarn verringert den Effekt; in LaMnO_3 konnten wir u.a. aus diesem Grund die Kovalenz-Parameter nicht nachweisen.

[24] G. Will u. D. E. Cox, Acta crystallogr., im Druck.

Tabelle 3. Kovalente Bindungsanteile in antiferromagnetischen Ionenverbindungen von 3d-Elementen.

Ion	aus Kernresonanzmessungen		aus Neutronenbeugungsmessungen	
	Verbindung	Kovalenz-Koeffizienten (%)	Verbindung	Kovalenz-Koeffizienten (%)
Ni^{2+}	KNiF_3	$A_{\text{O}}^2 + A_{\text{F}}^2 = 4.32$	NiO	$A_{\text{O}}^2 + A_{\text{F}}^2 = 6.0$
Cr^{3+}	K_2NaCrF_6	$A_{\text{F}}^2 = 4.7$	LaCrO_3	$A_{\text{F}}^2 = 4.6$
Fe^{3+}	Fe^{3+} in KMgF_3	$A_{\text{O}}^2 - A_{\text{F}}^2 = 3.3$	LaFeO_3	$A_{\text{O}}^2 + 2A_{\text{F}}^2 + A_{\text{S}}^2 = 10.0$
	KMgF_3	$A_{\text{F}}^2 = 0.76$		
Mn^{2+}	KMnF_3	$A_{\text{O}}^2 - A_{\text{F}}^2 = 0.18$	MnF_2	$A_{\text{O}}^2 + 2A_{\text{F}}^2 + A_{\text{S}}^2 = 3.3$
		$A_{\text{S}}^2 = 0.52$	MnO	5.5
Mn^{3+}			LaMnO_3	kein Effekt gefunden

In die Tabelle 3 sind auch die Ergebnisse von Messungen an NiO [25], MnO [26] und MnF_2 [27] aufgenommen; zum Vergleich sind Resultate aus Kernresonanzmessungen [28] angegeben.

Von besonderem Interesse sind die Werte für Fe^{3+} und Mn^{2+} , die beide eine $3d^5$ -Konfiguration haben. Durch eine Kombination der NMR- und Neutronenbeugungsdaten ist es möglich, A_{O}^2 und A_{F}^2 (in %) individuell zu bestimmen.

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{3+}: & \quad A_{\text{O}}^2 = 5.4 \quad A_{\text{F}}^2 = 2.1 \\ \text{Mn}^{2+} \text{ in } \text{MnF}_2(\text{MnO}): & \quad A_{\text{O}}^2 = 1.2 \text{ (1.8)} \quad A_{\text{F}}^2 = 1.0 \text{ (1.6)} \end{aligned}$$

3.6. Bestimmung der lokalen Verteilung von 3d-Elektronen in Kristallen^[29]

Nach Gl. (4) kann aus der gemessenen magnetischen Streuung der magnetische Formfaktor f abgeleitet werden. Daraus läßt sich durch eine Fourier-Inversion der Streudaten die räumliche Verteilung der magnetischen Momente im Kristall berechnen. Das Ergebnis ist ein Diagramm der Dichteverteilung der magnetischen Momente um die und zwischen den Atommittelpunkten, ähnlich der Elektronendichteverteilung wie sie bei der Röntgenstrukturanalyse bestimmt wird. Wenn wir unsere Betrachtungen auf die 3d-Elemente beschränken, wo die kristall-elektrischen Felder gegenüber der Spin-Bahn-Kopplung so stark sind, daß die Bahnmomente im allgemeinen unterdrückt werden, dann beschreibt die magnetische Momentendichte aus den Neutronenbeugungsdaten direkt die Spindichte und damit die Dichte der ungepaarten (äußeren) Elektronen, die ja die chemische Bindung bewirken.

Da die äußeren Elektronen im Mittel weiter vom Kern entfernt sind als die mittlere Gesamtelektronendichte, die für die Röntgenbeugung maßgebend ist, fällt der magnetische Formfaktor – im Beispiel also der Formfaktor der 3d-Elektronen – wesentlich stärker ab als der röntgenographische Formfaktor. Dies ist in Abbildung 12 für Mn^{2+} dargestellt (zum Vergleich ist zu-

[25] H. A. Alperin, Physic. Rev. Letters 6, 55 (1961).

[26] G. Will, D. E. Cox u. R. Nathans, unveröffentlicht.

[27] R. Nathans, H. A. Alperin, S. J. Pickart u. P. J. Brown, J. appl. Physics 34, 1182 (1963).

[28] R. G. Shulman u. S. Suzano, Physic. Rev. 130, 506 (1963); R. G. Shulman u. K. Knox, Physic. Rev. Letters 4, 603 (1960); T. P. P. Hall, W. Hayes, R. W. H. Stevenson u. J. Wilkens, J. chem. Physics 38, 1977 (1963).

[29] Übersicht s. z.B. G. Will, Z. angew. Physik 24, 260 (1968).

sätzlich der magnetische Formfaktor für Gd^{3+} eingetragen). Bei den Lanthanoiden sind die ungepaarten Elektronen (4f-Elektronen) im Mittel dichter am Kern; der Abfall des Formfaktors ist daher etwas geringer. Mn^{2+} und Gd^{3+} befinden sich mit einer $3d^5$ - bzw. $4f^7$ -Elektronenkonfiguration in einem S-Zustand, und die Elektronenverteilung ist kugelsymmetrisch.

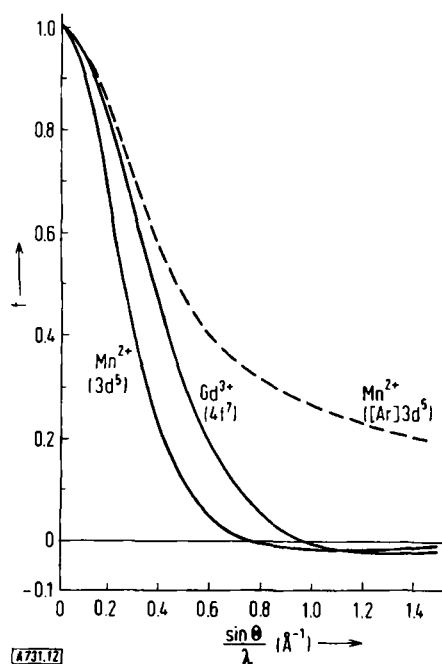


Abb. 12. Formfaktorkurven der 3d-Elektronen in Mn^{2+} und der 4f-Elektronen in Gd^{3+} für die magnetische Streuung von Neutronen [zum Vergleich ist auch die Formfaktorkurve von Mn^{2+} (mit allen Elektronen) für die Beugung von Röntgenstrahlen angegeben (—)].

Während bei der Röntgenstrukturanalyse die Elektronenverteilung um den Kern im ganzen gesehen als kugelsymmetrisch angenommen werden kann, ist die Verteilung der äußeren Bindungselektronen, die von den Neutronen „gesehen“ werden, allgemein sicher nicht kugelsymmetrisch. Dies äußert sich darin, daß die „Formfaktorkurven“ für die Neutronenbeugung keine glatten Kurven sind; die Meßpunkte streuen mehr oder weniger stark um eine Mittelwertkurve. Abbildung 13 zeigt Formfaktorwerte, wie sie mit polarisierten Neutronen an elementarem Eisen im ferromagnetischen Zustand registriert wurden, im Vergleich mit theoretischen kugelsymmetrischen Elektronenkonfigurationen. Die Abweichungen der Meßpunkte von den Kugelsymmetrie-Kurven sind reell und ein direktes Maß für die asymmetrische Verteilung der 3d-Elektronen (die Größe der Kreise entspricht annähernd der Meßgenauigkeit).

Das Auflösungsvermögen in den Dichtediagrammen ist abhängig von der Zahl der gemessenen Reflexe und wird durch den $\sin\Theta/\lambda$ -Bereich bestimmt: 1 Å Auflösung entspricht etwa $\sin\Theta/\lambda = 0,3$ bis $0,4 \text{ Å}^{-1}$ ($1 \text{ Å} \approx 0,66 \cdot \lambda/2\sin\Theta$); um eine Auflösung von 0,25 Å zu erreichen, muß man also schon bis $\sin\Theta/\lambda = 1,2 \text{ Å}^{-1}$ messen. Die Abweichungen der Elektronendichteverteilung von der Kugelsymmetrie sind besonders im Bereich um $0,8 \text{ Å}^{-1}$ evident; gerade zwischen $\sin\Theta/\lambda = 0,8$ bis $1,2 \text{ Å}^{-1}$ sind aber die magnetischen

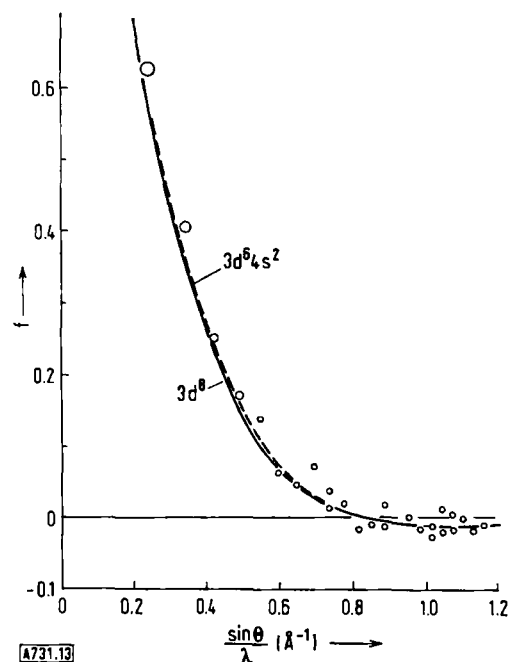


Abb. 13. Experimentelle magnetische Formfaktorwerte (Kreise), gemessen an elementarem Eisen mit polarisierten Neutronen, im Vergleich mit theoretischen Kurven für verschiedene Elektronenkonfigurationen.

Formfaktoren sehr klein, so daß die Bestimmung der 3d-Elektronendichteverteilung die exakte Messung sehr kleiner Größen notwendig macht. Beachtenswert ist der Vorzeichenwechsel der Formfaktorkurven bei etwa $\sin\Theta/\lambda = 0,8 \text{ Å}^{-1}$ von $+f$ nach $-f$ als Folge der begrenzten Ausdehnung der 3d-Elektronen (das Maximum liegt bei 0,35 bis $0,40 \text{ Å}$ vom Kernmittelpunkt). Um die Formfaktorwerte und damit die 3d-Elektronendichte zuverlässig zu bestimmen, reicht die übliche Technik der Beugung unpolarisierter Neutronen im allgemeinen nicht aus. Mit polarisierten Neutronen sind wesentlich genauere Messungen möglich.

Das Neutron hat den Spin 1/2 und kann in den energetisch verschiedenen Spinzuständen $+1/2$ oder $-1/2$ auftreten. Normalerweise kommen in einem Neutronenstrahl beide Spinzustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor (unpolarisierte Neutronen). Bei geeigneter Versuchsanordnung (Abb. 14) gelingt es jedoch, einen Neutronenstrahl auszublenzen, der

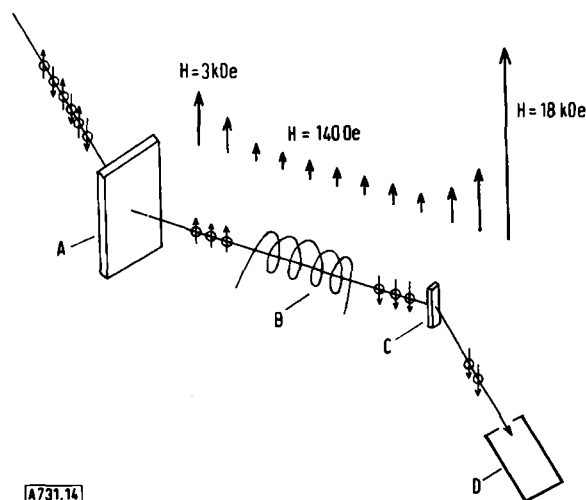


Abb. 14. Schematische Darstellung der Experimentieranordnung für Messungen mit polarisierten Neutronen. A: Polarisationsmonochromator ($Co_{0,92}Fe_{0,08}$); B: „Flipper“; C: Testkristall; D: Zähler.

nur Neutronen in einem einzigen Spinzustand enthält (polarisierte Neutronen). Einen solchen polarisierten Neutronenstrahl erhält man z.B. durch Bragg-Reflexion an einem „Polarisationsmonochromator“ (heute in praktisch allen Geräten ein Einkristall der Zusammensetzung $\text{Co}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$): er besteht zu etwa 99% aus Neutronen in einem Spinzustand. Die Richtung des Spinvektors ist durch einen Einheitsvektor $\pm \lambda$ zu beschreiben, der auf das äußere Magnetfeld bezogen wird. Durch ein Niederfrequenzfeld, das dem polarisierten Strahl überlagert wird („Flipper“), kann der Neutronenstrahl aus einem Spinzustand in den anderen übergeführt werden.

Die Bedingungen für die Polarisierung der Neutronen ergeben sich durch Einsetzen von Gl. (3a) und (3b) in Gl. (2). Für den Strukturfaktor F kann man dann allgemein schreiben:

$$F = \sum_j \{ b_j + (q_j \cdot \lambda) p_j \} \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (16)$$

In einem Strahl unpolarisierter Neutronen sind die Vektoren $+\lambda$ und $-\lambda$ zu gleichen Anteilen enthalten; die gestreute Intensität ist proportional zu F^2 und damit zu $b^2 + p^2$; der Kreuzterm $(q \cdot \lambda)$ wird Null [Gl. (2)]. Für polarisierte Neutronen dagegen wird z.B. $+\lambda = 1$ und $-\lambda = 0$; aus Gl. (16) folgt jetzt eine Phasenabhängigkeit der Kernstreuung von der magnetischen Streuung. Die resultierende Intensität ist proportional zu $(b + p)^2$:

polarisierte Neutronen: $I \sim (b + p)^2$

unpolarisierte Neutronen: $I \sim b^2 + p^2$

Die Anforderung an den Polarisationsmonochromator lautet daher einfach: $b = p$. Für diesen Fall wird beim Auftreffen eines nicht-polarisierten Neutronenstrahls $I_{(+\lambda)} = (b + p)^2 = 2b^2$ und $I_{(-\lambda)} = (b - p)^2 = 0$.

Zum Nachweis sehr kleiner Streubeiträge p müßte man also mit unpolarisierten Neutronen einen im Quadrat kleinen Term p^2 neben einem im Quadrat großen Term b^2 messen, während für polarisierte Neutronen eine lineare Abhängigkeit zwischen p und b besteht. Ein weiterer Vorteil polarisierter Neutronen liegt in der Meßtechnik selbst: Zur genauen Bestimmung von p genügt die genaue Bestimmung des Verhältnisses $p : b$; die Methode ist daher eine Relativmethode und somit unabhängig von systematischen Fehlern (wie die Bestimmung einer absoluten Skala oder des Temperaturfaktors, der ja bekanntlich einen Abfall der Streuintensität mit wachsendem Streuwinkel zur Folge hat, ähnlich wie der Abfall des Formfaktors selbst). Beim Messen mit polarisierten Neutronen wird lediglich das Polarisationsverhältnis P bestimmt, indem man nacheinander einmal I^+ mit Neutronen mit $\lambda = +1$ und dann I^- mit Neutronen mit $\lambda = -1$ registriert.

$$P = \frac{I^+}{I^-} = \frac{(b + p)^2}{(b - p)^2} \quad (17)$$

Daraus geht p und damit f sehr genau hervor.

Aus Gl. (17) erkennt man auch leicht die Grenzen der Methode: Um einen Unterschied zwischen I^+ und I^- zu erhalten, müssen in den Reflexen Kernstreuung und magnetische Streuung sich kohärent überlagern. Bisher wurden vor allem ferromagnetische Kristalle untersucht, wo diese Bedingung immer erfüllt ist. In antiferromagnetischen Kristallen ist dies oft nicht der Fall, und an MnO oder NiO beispielsweise, wo wegen der doppelt so großen magnetischen Elementarzelle die Kernstreuereflexe und die magnetischen Reflexe streng getrennt sind, ist eine Messung mit polarisierten Neutronen prinzipiell ausgeschlossen.

Eingehende Untersuchungen wurden bisher an den ferromagnetischen Elementen Eisen^[30], Nickel^[31]

und hexagonalem Kobalt^[32] sowie an Pd-0.01 Fe ^[33], Fe_3Al ^[34] und an einigen Fe-Rh-Legierungen^[35] durchgeführt. Durch eine Fourier-Synthese mit den Meßdaten als Amplituden erhält man die Elektronendichteverteilung der ungepaarten Elektronen. Wenn als Amplituden nur die Differenzwerte der Meßpunkte gegen die kugelsymmetrische Mittelwertkurve verwendet werden, dann ergibt sich direkt die Abweichung der Elektronenverteilung von der Kugelsymmetrie. Abbildung 15 zeigt das Resultat einer solchen Differenz-Fourier-Synthese mit den Werten für Eisen aus Abbildung 13. Bemerkenswert an dieser Spindichteverteilung sind die ausgedehnten negativen Bereiche, die eine Dichteverteilung von Spins mit entgegengesetztem Vorzeichen, also antiferromagnetischer Orientierung darstellen. Die Dichte ist sehr niedrig, aber deutlich zu erkennen. Die negative Polarisierung wird den 4s-Leitungselektronen zugeordnet, die mit umgekehrter Spinrichtung den ganzen Kristall gleichmäßig erfüllen.

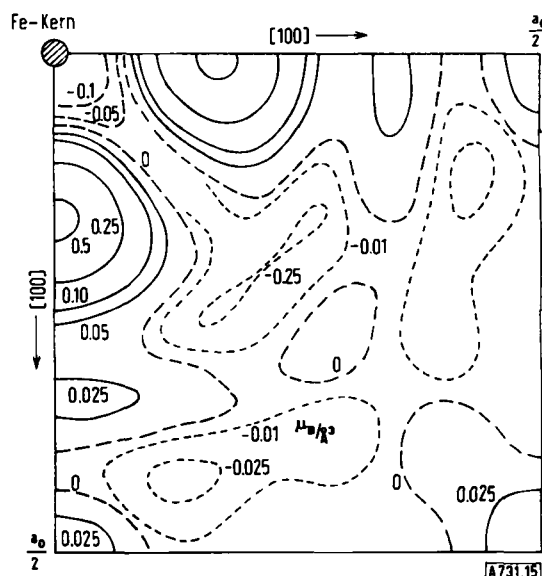


Abb. 15. Abweichung der Spindichteverteilung von Kugelsymmetrie in einem Eisenkristall (Differenz-Fourier-Diagramm). Die ausgedehnten negativen Bereiche rühren von den negativ polarisierten 4s-Elektronen her, die im sonst ferromagnetischen Kristall (3d-Elektronen) einen gleichmäßigen antiferromagnetischen Untergrund bilden. Die Maxima kennzeichnen daher im wesentlichen eine zusätzliche 3d-Elektronendichte; man erkennt deutlich eine Konzentration der 3d-Elektronen längs der Kristallachsen. Diese Verteilung ist charakteristisch für die e_g -Symmetrie der 3d-Elektronen.

Aus der bevorzugten Konzentration der Elektronendichte auf bestimmte Richtungen im Kristall kann auf den e_g - oder t_{2g} -Charakter der Elektronenverteilung geschlossen werden. Eisen kristallisiert in einem kubisch-raumzentrierten Gitter. Durch das kristall-elektrische Feld werden die fünffach entarteten 3d-Energieniveaus in zwei Zustände mit e_g -Symmetrie und in drei Zustände mit t_{2g} -Symmetrie aufgespalten. Wegen der oktaedrischen Symmetrie der Umgebung

[30] C. G. Shull u. Y. Yamada, J. physic. Soc. Japan, Suppl. B-III 17, 1 (1962); C. G. Shull u. H. A. Mook, Physic. Rev. Letters 16, 184 (1966).

[31] H. A. Mook u. C. G. Shull, J. appl. Physics 37, 1034 (1966); H. A. Mook, Physic. Rev. 148, 495 (1966).

[32] R. M. Moon, Physic. Rev. 136, A 195 (1964).

[33] W. C. Philips, Physic. Rev. 138, A 1649 (1965).

[34] S. J. Pickart u. R. Nathans, Physic. Rev. 123, 1163 (1961).

[35] G. Shirane, R. Nathans u. C. W. Chen, Physic. Rev. 134, A 1547 (1964).

der Eisenatome sind die e_g -Niveaus energiereicher als die t_{2g} -Niveaus. Die Elektronenkonzentration längs der kubischen [100]-Achsen (Abb. 15) weist also auf e_g -Symmetrie der Elektronenverteilung hin. Eine sorgfältige numerische Auswertung der Meßdaten^[30], bei der auch ein geringer Anteil des Bahnmomentes sowie 4s-Elektronenbeiträge berücksichtigt wurden, ergab für die positive Magnetisierung $+2.39 \mu_B$ und für die negative Magnetisierung $-0.21 \mu_B$. Unter der Voraussetzung, daß die Hundsche Regel erfüllt ist, befinden sich demnach 7.6 Elektronen im 3d-Band und 0.4 Elektronen im Leitungsband. Die Elektronenkonfiguration in ferromagnetischem elementarem Eisen wäre so $3d^{7.6} 4s^{0.4}$. Von den 7.6 Elektronen sind 53 % in einem e_g -Symmetriezustand (längs der Würfelachsen), 47 % in einem t_{2g} -Symmetriezustand (längs der Würfel diagonalen).

In Nickel, das kubisch-flächenzentriert kristallisiert, sind die Verhältnisse gerade umgekehrt: 19 % der 3d-Elektronen befinden sich in e_g -Niveaus und 81 % in t_{2g} -Niveaus (für Kugelsymmetrie ist die Verteilung: 40 % e_g , 60 % t_{2g}). Aus der Analyse der Neutronen-

beugungsdaten ergibt sich für die Verteilung der Elektronen: $3d_{Spin} = +0.656 \mu_B$, $3d_{Bahn} = +0.055 \mu_B$; für die 4s-Leitungselektronen findet man $-0.105 \mu_B$.

3.7. Die magnetische Struktur von Sauerstoff

Zum Abschluß soll noch kurz eine Neutronenbeugungsuntersuchung an festem Sauerstoff, die eine antiferromagnetische Ordnung nachwies, erwähnt werden^[36]. Kristalliner Sauerstoff existiert in drei Phasen: α -O₂: 0–24 °K; β -O₂: 24–44 °K; γ -O₂: 44–54 °K. Die γ -Phase hat acht Moleküle in einer kubischen Elementarzelle. Die β -Phase hat ein Molekül in einer rhomboedrischen Zelle, wobei das Molekül wahrscheinlich längs der trigonalen Achse ausgerichtet ist. Die Struktur der α -Phase ist nicht bekannt; vermutlich ist die Symmetrie monoklin. Magnetische Messungen an gasförmigem, flüssigem und festem γ -Sauerstoff sprechen für zwei ungepaarte Elektronen in einem 3S_1 -Zustand^[37]; die Suszeptibilität läßt eine antiferromagnetische Ordnung bei tiefer Temperatur erwarten. Bei den Neutronenbeugungsexperimenten an festem β - und α -Sauerstoff konnten tatsächlich im Diagramm von α -O₂ zwei zusätzliche Linien bei kleinen Streuwinkeln beobachtet werden, deren Ursprung auf eine antiferromagnetische Ordnung in α -O₂ zurückgeführt werden muß. Da die magnetisch geordneten Spins von ungepaarten p-Elektronen herrühren, die eine relativ große Ausdehnung haben, fällt der magnetische Formfaktor sehr rasch ab, was den Nachweis magnetischer Reflexe erschwert ($f = 0.5$ für $\sin \Theta / \lambda = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$). Für β -O₂ wurde keine magnetische Fernordnung gefunden. Die magnetischen und auch die Neutronenbeugungsdaten (Maximum der diffusen Streuung bei $\sin \Theta / \lambda = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) sprechen jedoch für eine antiferromagnetische Nahordnung in β -O₂.

Eingegangen am 11. Dezember 1968 [A 731]

[36] M. F. Collins, Proc. physic. Soc. 89, 415 (1966).

[37] E. Kanda, T. Hasedo u. A. Otsubo, Physica (Utrecht) 20, 131 (1954); A. S. Borovlc-Romanov, M. P. Orlova u. P. G. Strelkov, Doklady Akad. Nauk SSSR 99, 699 (1954).

Tabelle 4. Charakter der Elektronenverteilung in einigen 3d-Elementen und 3d–4d-Legierungen.

Zusammensetzung	3d-Konfiguration		
	e_g (%)	t_{2g} (%)	
Theoretische Werte für Kugelsymmetrie (kubisch)	40	60	
Fe (kubisch-raumzentriert)	53	47	
Ni (kubisch-flächenzentriert)	19	81	
Co dotiert mit Fe (kubisch-raumzentriert)	21	79	
V (kubisch-raumzentriert)	19	81	
Fe _{0.52} Rh _{0.48} (ferromagnetisch)	47	53	
Fe _{0.5} Rh _{0.5} (antiferromagnetisch)	48	52	
Fe _{0.013} Pd _{0.987}	28	72	
Fe ₃ Al : FeI	60	40	
FeII	48	52	
Theoretische Werte für Kugelsymmetrie (hexagonal)	e_{2g} (%)	e_{1g} (%)	a_{1g} (%)
	40	40	20
Co (hexagonal)	39.4	41.6	19.0

ZUSCHRIFTEN

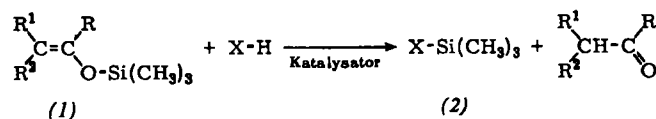
Vinyloxy-trimethylsilane als Silylierungsmittel

Von M. Donike u. L. Jaenicke^[*]

Wir fanden, daß sich Vinyloxy-trimethylsilane (1)^[1,2] als Silylierungsmittel eignen. Der Ablauf dieser Gruppenübertragungsreaktion gleicht dem der chemischen und dem der biologischen Acylierung oder Phosphorylierung mit Enolestern.

Zunächst verfolgten wir IR-spektroskopisch die Einwirkung von n-Butanol auf überschüssiges (1a). Ohne Katalysator trat keine merkliche Umsetzung ein. Erst die Zugabe katalytischer Mengen Trimethylchlorsilan löste die leicht exotherme Bildung von n-Butyl-trimethylsilyläther aus. Ebenso verhielten sich (1b), (1e) und das Gemisch (1c)/(1d).

Zur Klärung der Frage, welche funktionellen Gruppen mit Vinyloxy-trimethylsilanen silyliert werden können, setzten



(a), R, R¹ = $-(\text{CH}_2)_4-$, R² = H

(b), R = R¹ = C₂H₅, R² = H

(c), R = C₂H₅, R¹ = R² = H

(d), R = R¹ = CH₃, R² = H

(e), R = CH₃, R¹ = R² = H

X-H = R-OH, R-SH, R-NH₂, R-COOH

wir typische Verbindungen mit (1e) um (Tabelle 1). Wir wählten (1e) wegen seiner Flüchtigkeit (K_p = 94 °C), die für gaschromatographische Untersuchungen besondere Vorteile verspricht (vgl. Tabelle 2). Darüber hinaus ist (1e) leicht zugänglich, wenn N-Methyl-N-trimethylsilylacetamid^[2] mit