

Molekülterme	$^3\Sigma$	$^3\Pi, ^3\Delta, ^3\Phi$	$^5\Sigma$	$^5\Pi, ^5\Delta, ^5\Phi$	$^7\Sigma$	$^7\Pi, ^7\Delta, ^7\Phi$	$^5\Pi + ^7\Pi$
g_0	3	6	5	10	7	14	$10 + 14 = 24$
D_{FeO} [eV]	4,48	4,34	4,38	4,24	4,31	4,17	4,06

In der letzten Kolonne haben wir angedeutet, daß die zwei (oder mehrere) niedrigsten Terme des Moleküls fast zusammenfallen. Dieses kann natürlich auch für das Chromoxyd eintreffen, aber eine solche, in sich selbst unwahrscheinliche Koinzidenz ändert, wie oben hervorgeht, das Resultat nur geringfügig.

Es gibt unseres Wissens noch keine direkten Bestimmungen von D_{CrO} und D_{FeO} . Aus einer linearen Birge-Sponer-Extrapolation erhielt Ghosh¹⁷ für CrO $D = 3,8$ eV. Zeichnet man aber die $\Delta G(v)$ -Werte gegen v in einem Diagramm ein, zeigt sich die Kurve konkav nach oben, weshalb die lineare Extrapolation nicht verwendbar ist. Benutzt man die Ergebnisse von Ghoshs Analyse, um einen Aus-

druck dritten Grades für $G(v)$ zu berechnen, findet man keinen endlichen Wert der Dissoziationsenergie. Die spektroskopischen Daten sind folglich zu unzulänglich, um D ergeben zu können. Rosen²¹, der die Kernschwingungsstruktur des FeO-Spektrums analysiert hat, gibt aus einer ähnlichen Extrapolation $D_{\text{FeO}} \approx 5$ eV an.

Als wahrscheinlichste Werte der vorliegenden Untersuchung können wir angeben

- für CrO ($^5\Sigma$ als Grundzustand) $D = 5,3 \pm 0,4$ eV,
- für FeO ($^3\Pi$ als Grundzustand) $D = 4,3 \pm 0,5$ eV.

²¹ Tables de Constantes et Données Numeriques, 4, Paris 1951.

NOTIZEN

Zum Nachweis des Antiferromagnetismus

Von Franz Bader

Institut für theor. und angew. Physik der Technischen Hochschule und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abt. Prof. U. Dehlinger, Stuttgart

(Z. Naturforschg. 8a, 498—499 [1953]; eingeg. am 16. Juli 1953)

Von verschiedenen Seiten wird eine antiferromagnetische Spinanordnung für die Übergangsmetalle vorgeschlagen^{1,2,3}. Neutroneninterferenzen⁴ zeigen aber, daß bei V und W keine, bei Cr und Mn höchstens sehr kleine und unsicher als antiferromagnetisch zu deutende Streulinien auftreten. Dagegen wurde an Oxyden von Mn und Cr dieser Antiferromagnetismus nach verschiedenen Verfahren gefunden.

Nach dem zur Deutung des Antiferromagnetismus verwendeten Heitler-London-Modell ist der Zustand ψ_a , bei dem am Atom a ein Minus-Spin und am Atom b ein Plusspin sitzt, keine stationäre Lösung, sondern nur die Linearkombinationen $\psi_a \pm \psi_b$ mit dem umgekehrten Zustand. Bei der Verallgemeinerung auf den

Kristall führt diese Überlagerung zu den Spinwellen⁵. Ein Spin hält sich also nicht ständig an einem Atom auf, sondern tauscht sich mit dem mit ihm gekoppelten entgegengesetzt orientierten Nachbarspin aus. Als Frequenz für diesen Austausch wird $(\epsilon_t - \epsilon_s)/2\hbar$ angegeben⁶, wo $(\epsilon_t - \epsilon_s)$ die Energiedifferenz zwischen Triplett- und Singulettzustand ist, was angenähert dem Austauschintegral I entspricht. Identifiziert man nun diese beiden Zustände mit dem lockernden und bindenden Band in der in^{2,3} entwickelten Vorstellung, so kann aus der Elektronenwärme sowie aus Röntgenemissionsspektren für $(\epsilon_t - \epsilon_s)/2$ etwa 2 eV angegeben werden.

Folgerungen: 1. Diese Energiedifferenz entspricht einer Austauschfrequenz von etwa $20 \cdot 10^{13}$ Hz. Während der 10^{-13} sec, in denen nach Shull das Neutron ein Atom durchfliegt, hat der Elektronenspin bereits 20-mal sein Vorzeichen gewechselt, so daß kein magnetisches Moment angezeigt wird.

2. Der Energie 2 eV entspricht eine Néel-Temperatur von etwa 20000°, d. h. erst bei dieser Temperatur könnte die antiferromagnetische Spinanordnung aufgebrochen werden.

¹ L. Néel, Proc. physic. Soc., Sect. A 65, 869 [1952].
² K. Ganzhorn, Dissertation Stuttgart 1952; Z. Naturforschg. 7a, 291 [1952].
³ F. Bader, Z. Naturforschg. 8a, 334 [1953].

⁴ C. G. Shull u. M. K. Wilkinson, Rev. mod. Physics 25, 100 [1953].
⁵ F. Bloch, Z. Physik 61, 206 [1930].
⁶ R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus. Springer-Verlag, Berlin 1939, S. 90 u. 93.



3. Wegen dieser starken Spinkopplung ist eine gegenüber den „normalen“ Antiferromagnetika kleine Suszeptibilität zu erwarten.

Nach der von Kramers und Van Vleck angegebenen Theorie des *Superexchange*⁷ ist die Austauschenergie A (~ 10 cm⁻¹) zwischen zwei durch ein O-Atom getrennten Mn-Atomen etwa 100-mal kleiner als das normale Austauschintegral I ($\sim 10^3$ cm⁻¹) zwischen sich direkt überlappenden Atomfunktionen. D. h. durch die „Verdünnung“ mit O gehen Austauschenergie und Austauschfrequenz auf 1/100 des Wertes bei Cr und Mn zurück. Daraus kann weiter gefolgert werden:

a) Die Austauschfrequenz ist somit nur noch $0,2 \cdot 10^{13}$ Hz; d. h. eine bestimmte Spinrichtung verweilt 5-mal länger an einem Atom als das Testneutron und kann somit von ihm registriert werden.

b) Weiterhin ist ein etwa 100-mal kleinerer Néel-Punkt zu erwarten (bei MnO 122°K).

c) Ferner ist die Suszeptibilität um 1 bis 2 Größenordnungen höher.

⁷ J. H. Van Vleck, J. Physique Radium **12**, 262 [1951].

⁸ W. Sucksmith u. R. R. Pearce, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **167**, 189 [1938].

Die durch Verdünnung mit Zusatzatomen (O usw.) bedingte wesentliche Herabminderung der antiferromagnetischen Kopplung ermöglicht somit erst die direkte experimentelle Nachprüfung des Antiferromagnetismus mit den heutigen Hilfsmitteln. Vermindert man diese Kopplung weiter z. B. durch Zugabe von MgO zu MnO, so erhöht sich die Suszeptibilität weiter und die Néel-Temperatur wird weiter erniedrigt¹⁰.

Aus den in ³ mitgeteilten Vorstellungen erhält man für die negative Curie-Temperatur des antiferromagnetisch angenommenen γ -Eisens 2780°K, während experimentell 2800°K angegeben werden⁸.

Die bei den Übergangsmetallen besonders auffallende Periodizität der Elektronenwärme und des Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität mit den Spalten des periodischen Systems⁹ erklärt sich durch die Aufeinanderfolge von unterem Dreierband, unterem Zweierband und oberem Zweierband³ und die hierdurch bedingten Minima und Maxima der Zustandsdichte.

⁹ C. J. Kiefferman, Rev. mod. Physics **25**, 122 [1953].

¹⁰ H. Bizette, J. Physique Radium **12**, 161 [1951].

Elektronenbeugung an Metall-Einkristallen bis 1000°K

Von Chr. Menzel-Kopp und E. Menzel

Physikalisches Institut der Universität Tübingen
(Direktor: Professor Dr. W. Kossel)

(Z. Naturforsch. **8a**, 499—500 [1953]; eingeg. am 1. Juli 1953)

Während der Temperatureinfluß auf die Beugung von Röntgenstrahlen an Festkörpern theoretisch und experimentell ausführlich untersucht worden ist¹, liegen entsprechende Arbeiten für die Elektronenbeugung kaum vor, obwohl hier andere Ergebnisse zu erwarten sind als bei Röntgenstrahlen². Die wenigen experimentellen Untersuchungen beschäftigen sich mit den praktisch interessierenden Fragen von Anlaufschichten^{3,4}, Rekristallisation⁵ oder Legierungsbildung⁶; in diesen Fällen befand sich die Probe stets weit unterhalb des Schmelzpunkts. Oder es interessierte das Auftreten neuer Phasen bei niedrig schmelzenden Metallen⁷.

Eine experimentelle Schwierigkeit liegt stets in dem magnetischen Einfluß des Heizstroms auf den Elektronenstrahl. Bei Widerstandsheizung mit Wechselstrom⁴ oder Lichtbogenheizung³ kann deshalb nur nach Abschalten des Heizstroms beobachtet werden.

Dabei ist die Temperatur nicht mehr scharf definiert, außerdem bedingt die hier erforderliche große Wärmekapazität des Präparateträgers lange Zeiten für das Aufheizen. Bei Widerstandsheizung mit Gleichstrom dejustiert jede Stromänderung den Elektronenstrahl. Die ausreichende Kompensation der störenden Magnetfelder erfordert, wenn sie überhaupt gelingt, eine sehr anspruchsvolle Justierung.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde eine Anordnung entwickelt, die eine rasche Aufeinanderfolge von Heiz- und Beobachtungsperioden erlaubt. Niedergespannter Wechselstrom speist den Heizleiter, mit ihm in Reihe geschaltet ist ein Einweg-Gleichrichter und eine Ablenkspule für den Elektronenstrahl. Eine Halbperiode lang macht der Gleichrichter die Anordnung stromlos. Der Elektronenstrahl trifft das Präparat und das Beugungsdiagramm kann beobachtet oder photographiert werden. Während der anderen Halbperiode fließt der Heizstrom, und die Spule lenkt die Elektronen gegen einen Schirm, so daß sie weder in die Nähe des Präparats noch in die Kamera gelangen können. Diese Anordnung arbeitet zuverlässig für alle verwendeten Stromstärken und damit Temperaturen des Präparats, ohne einer erneuten Justierung zu bedürfen. Der rasche Wechsel läßt auch bei sehr kleinen Proben die Temperatur kaum merklich schwanken. Bei Leuchtschirmbeobachtung und Photo-

¹ M. v. Laue, Röntgenstrahl-Interferenzen, § 20, 22, 24, Akad. Verlagsanstalt Leipzig 1948.

² M. v. Laue, Materiewellen und ihre Interferenzen, S. 88 und 132, Akad. Verlagsanstalt Leipzig 1948.

³ R. Jackson u. A. G. Quarrel, Proc. phys. Soc. **51**, 237 [1939].

⁴ E. A. Gulbransen, Rev. sci. Instruments **18**, 546 [1947].

⁵ E. L. Alessandrini, J. appl. Physics **20**, 691 [1949].

⁶ A. Boettcher u. R. Thun, Physik. Verh. **3**, 115 [1952].

⁷ H. Richter, Physik. Z. **44**, 406 [1943].