

## Kristallstruktur und magnetische Ordnung des Hübnerits, $\text{MnWO}_4$

Von H. DACHS \*, E. STOLL \*\* und H. WEITZEL

Institut für Kristallographie der Universität München

*Gewidmet Herrn Professor Dr. G. Menzer zum 70. Geburtstag*

(Eingegangen am 14. April 1967)

### Abstract

The structure of  $\text{MnWO}_4$  was refined and the antiferromagnetic spin structure of the Mn ions was determined by means of neutron diffraction at 4.2°K. The Shubnikov group is  $A_c2/a$ .

### Auszug

Mit Neutronenbeugung wurde eine Strukturverfeinerung von  $\text{MnWO}_4$  vorgenommen und bei 4,2°K die antiferromagnetische Spinstruktur der Mn-Ionen bestimmt. Die Schubnikow-Gruppe ist  $A_c2/a$ .

Für die Neutronenbeugungsuntersuchungen am Hübnerit,  $\text{MnWO}_4$ , wurde ein Kristall aus einem amerikanischen Vorkommen (Henderson, North Carolina) benutzt. Kristalle in der erforderlichen Größe und ohne FeO-Beimengungen sind sehr selten, so daß für die Messungen ein Kristall mit etwa 3° Mosaikbreite ausreichen mußte. Die chemische Analyse ergab  $(\text{Mn}_{0,97}, \text{Fe}_{0,03}) \text{WO}_4$ .

### Strukturverfeinerung

Bekannt waren von  $\text{MnWO}_4$  Symmetrie und Gitterkonstanten.  $\text{MnWO}_4$  ist monoklin und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2/c$ . Die Gitterkonstanten sind<sup>1</sup>:

$$a = 4,82 \text{ \AA}, \quad b = 5,76 \text{ \AA}, \quad c = 4,97 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \quad \beta = 89^\circ 7' ;$$

\* Jetzt Lehrstuhl für Kristallographie, Universität Tübingen.

\*\* Derzeitige Adresse: Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung Würenlingen, Schweiz.

<sup>1</sup> E. K. BROCH, Skrifter Oslo I. Mat. Nat. Klasse 1929, Nr. 8 (26 Seiten), zitiert nach Strukturbericht II (1929) 450.

$\beta$  ist der Winkel zwischen positiver  $x$ - und positiver  $z$ -Achse. Diese Aufstellung wurde in Übereinstimmung mit der des isomorphen  $\text{FeWO}_4$  bei ÜLKÜ<sup>2</sup> gewählt. Die Sauerstoffatome bilden eine stark deformierte hexagonal-dichteste Kugelpackung, abwechselnd sind die Oktaederrücken zur Hälfte mit Mn- und W-Atomen besetzt; diese liegen auf Ebenen parallel (100) (Fig. 1). Senkrecht dazu — parallel (010) — liegen

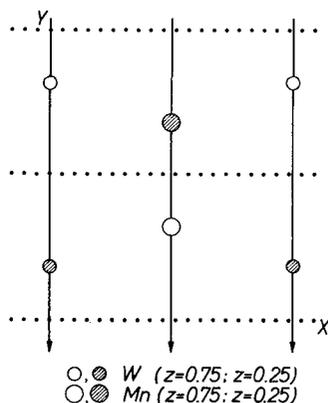


Fig. 1. Projektion der Schweratomlagen im  $\text{MnWO}_4$  auf die  $xy$ -Ebene

zwei Gleitspiegelebenen, jeweils in der Mitte zwischen den Schweratomionen. Die zweizähligen Achsen verlaufen senkrecht zu den Gleitspiegelebenen durch die Mn- und W-Ionen. Spezielle Parameter sind demnach:

$$\begin{aligned}
 x_{\text{Mn}} &= 0,5, & z_{\text{Mn}} &= 0,25; \\
 x_{\text{W}} &= 0 & z_{\text{W}} &= 0,25.
 \end{aligned}$$

Um die  $y$ -Koordinaten der Schweratome und die Sauerstoffparameter zu bestimmen, wurden Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt. Die Streuamplituden betragen<sup>3</sup>:  $b_{\text{Mn}} = -0,368 \cdot 10^{-12}$  cm;  $b_{\text{W}} = 0,466 \cdot 10^{-12}$  cm;  $b_{\text{O}} = 0,577 \cdot 10^{-12}$  cm. Die Wellenlänge betrug  $\lambda = 1,08$  Å. Gemessen wurden Reflexe in der [001]- und [010]-Zone. Von den Meßwerten wurde jeweils der Untergrund abgezogen, der

<sup>2</sup> D. ÜLKÜ, Untersuchungen zur Kristallstruktur und magnetischen Struktur des Ferberits ( $\text{FeWO}_4$ ). Z. Kristallogr. **124** (1967) 192–219.

<sup>3</sup> G. E. BACON, Neutron diffraction. Clarendon Press, Oxford (1962), 2. Aufl. 31–33.

gemessen wurde, indem das Zählrohr denselben  $2\theta$ -Bereich noch einmal abließ und der Kristall dabei um  $5^\circ$  aus der Reflexionsstellung verdreht wurde.

Da von ÜLKÜ bereits die Struktur von  $\text{FeWO}_4$  bestimmt wurde, genügte es, mit dem gemessenen Datensatz eine Parameterverfeinerung für das isomorphe  $\text{MnWO}_4$  vorzunehmen. Diese Verfeinerung wurde vorgenommen mit dem Least-Squares-Programm von BUSING, MARTIN und LEVY<sup>4</sup>. Das Programm minimalisiert nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$\sum_i g_i (s_i \cdot F_c - F_o)^2;$$

dabei sind  $g_i$  Gewichte,  $s_i$  Skalenfaktoren. Variable Parameter waren zunächst die Atomparameter und die Skalenfaktoren. Die so berechneten Parameter wurden zu neuer Berechnung der  $F_c$  genommen.

Tabelle 1. Neutronendaten

h	k	l	$F_o$	$s_{hkl} \cdot F_c$	h	k	l	$F_o$	$s_{hkl} \cdot F_c$	h	k	l	$F_o$	$s_{hkl} \cdot F_c$	h	k	l	$F_o$	$s_{hkl} \cdot F_c$
1	0	0	23,74	23,52	3	0	4	35,28	35,93	2	2	0	3,55	7,55	0	6	0	16,13	14,36
0	0	2	21,13	21,12	3	0	-4	8,92	11,34	1	3	0	2,83	3,43	5	1	0	17,84	15,59
2	0	0	43,25	42,99	5	0	0	36,22	33,82	3	1	0	10,69	10,73	1	6	0	10,30	7,12
1	0	2	52,12	51,42	5	0	2	22,07	23,74	2	3	0	20,75	21,25	3	5	0	16,45	14,60
1	0	-2	25,75	25,55	5	0	-2	21,47	22,82	0	4	0	35,11	33,89	4	4	0	26,14	23,89
2	0	2	29,85	29,57	4	0	-4	28,70	29,09	3	2	0	11,38	13,15	5	2	0	2,12	2,79
2	0	-2	15,83	16,23	0	0	6	25,80	24,56	1	4	0	4,11	5,62	2	6	0	14,21	15,93
3	0	0	0	2,07	1	0	6	16,77	17,92	2	4	0	30,10	30,80	5	3	0	3,61	7,82
3	0	2	0	4,60	1	0	-6	15,82	15,08	3	3	0	0	2,30	4	5	0	11,91	12,88
3	0	-2	59,64	60,70	6	0	0	18,21	16,73	4	1	0	0	0,82	3	6	0	18,93	19,58
0	0	4	12,97	13,94	0	1	0	6,95	8,19	0	5	0	5,10	6,11	0	7	0	18,23	16,84
4	0	0	36,00	36,35	1	1	0	5,28	5,08	1	5	0	0,95	2,83	1	7	0	3,73	1,86
1	0	4	12,55	13,08	0	2	0	4,21	5,94	4	2	0	4,81	2,27	5	4	0	12,26	12,88
1	0	-4	48,51	47,33	1	2	0	7,62	7,78	3	4	0	8,01	6,77	6	1	0	12,50	15,09
2	0	-4	28,79	29,08	2	1	0	6,04	6,03	2	5	0	10,70	13,31	2	7	0	12,63	13,08
4	0	2	20,37	21,40	0	3	0	4,89	6,27	4	3	0	4,83	3,67					

Nach vier solcher Zyklen war ausreichende Konvergenz erreicht. Die Parameter wurden anschließend noch durch Variation isotroper Temperaturfaktoren  $B$  verfeinert. Tabelle 1 zeigt die gemessenen  $F_o$  und  $s_{hkl} \cdot F_c$ .

Tabelle 2. Atomparameter

	$x$	$y$	$z$	$B$
Mn	0,5	$0,6804 \pm 0,003$	0,25	$0,905 \pm 0,21$
W	0	$0,1815 \pm 0,002$	0,25	$0,400 \pm 0,16$
O <sub>I</sub>	$0,2100 \pm 0,0010$	$0,0987 \pm 0,0012$	$0,5568 \pm 0,0014$	$0,604 \pm 0,12$
O <sub>II</sub>	$0,2528 \pm 0,0013$	$0,3776 \pm 0,0011$	$0,1080 \pm 0,0013$	$0,794 \pm 0,12$

<sup>4</sup> W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY, A fortran crystallographic least-squares program for the IBM 7090, Oak Ridge National Laboratory (1962).

Tabelle 2 zeigt das Ergebnis. Bei Ermittlung dieser Parameter wurden Reflexe mit extrem niedriger Intensität nicht so stark gewichtet wie andere Reflexe. Der  $R$ -Faktor

$$R = \frac{\sum |F_o - s \cdot F_c|}{\sum |F_o|}$$

beträgt  $R = 7,6\%$  ohne Gewichte  
 $= 5,7\%$  mit Gewichten und ohne Reflexe mit  $F_o = 0$ .

### Magnetische Struktur

Mit einer magnetischen Waage wurde die Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Es fand sich ein Néel-Punkt bei  $16^\circ\text{K}$  und ein paramagnetischer Curie-Punkt von  $-71,5^\circ\text{K}$ . Die Néel-Temperatur des  $\text{MnWO}_4$  erwies sich damit als wesentlich verschieden von der des  $\text{FeWO}_4$ , die bei  $66^\circ\text{K}$  liegt<sup>2</sup>.

Für die Neutronenbeugungsuntersuchungen wurde ein Kryostat benutzt, bei dem sich die Probe in einem Bad von flüssigem Helium befand, so daß die Temperatur von  $4,2^\circ\text{K}$  mit Sicherheit gewährleistet war.

Erst wurden die Kernreflexe auf Intensitätsänderung untersucht; dies war nicht der Fall. Auch fanden sich keine magnetischen Reflexe, wie sie beim  $\text{FeWO}_4$  auftreten. Es wurde darum mit Schwenkaufnahmen und photographischer Registrierung<sup>5</sup> systematisch nach magnetischen Reflexen gesucht. Es fand sich ein Reflex, der mit  $\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  zu indizieren war. Daraufhin wurde mit dem Zählrohr nach Reflexen mit viertelzähligen Indizes gesucht, und zwar bei zwei verschiedenen Kristallorientierungen mit  $[010]$  bzw.  $[001]$  als Drehachse.

Die Fig. 2a und 2b zeigen die gefundenen magnetischen Reflexe mit den ungefähren Intensitätsverhältnissen. Dagegen fanden sich an den Stellen:

1.  $\left(\frac{m}{2} \ 0 \ \frac{p}{2}\right)$  mit  $(m; p) = (0; 1, 2, 3), (1; 1, 2, 4), (2; 1, 2), (3; 0)$
2.  $\left(\frac{m}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{p}{2}\right)$  mit  $(m; p) = (0, 1; 2), (1, 2, 3; 1)$
3.  $\left(\frac{m}{4} \ \frac{n}{2} \ \frac{1}{2}\right)$  mit  $(m; n) = (1, 2, 3, 4, 5; 0), (0, 2, 4; 1), (0, 1, 2, 3, 4; 2),$

<sup>5</sup> S. P. WANG, C. G. SHULL and W. C. PHILLIPS, Photography of neutron diffraction patterns. Rev. Sci. Instr. **33** (1962) 126–128.

die ebenfalls untersucht wurden, keine magnetischen Reflexe. Daß es sich bei den gefundenen Reflexen um magnetische handelt, erwies sich dadurch, daß diese Reflexe bei Zimmertemperatur nicht mehr vorhanden waren.

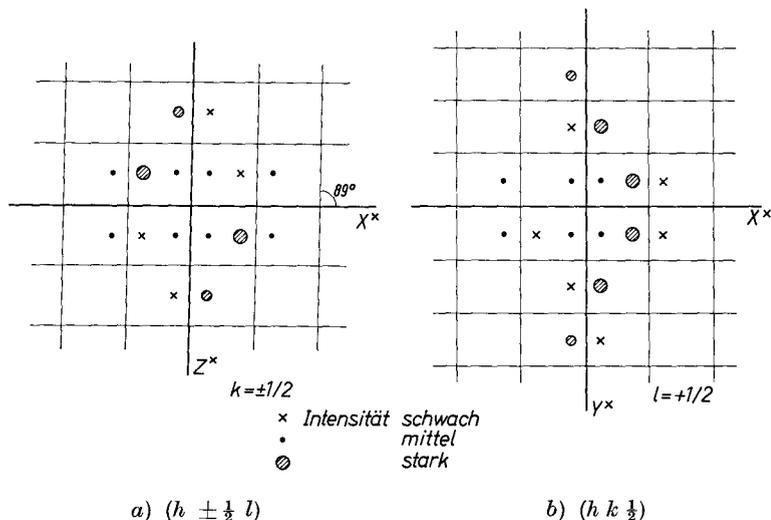


Fig. 2. Reziprokes Gitter mit den gefundenen Reflexen und den Intensitätsverhältnissen

Entsprechend den gefundenen Reflexen kann der Diskussion der magnetischen Ordnung eine Zelle zugrunde gelegt werden, die in der  $x$ -Richtung viermal, in der  $y$ - und  $z$ -Richtung zweimal so lang ist wie die chemische Zelle. Bezogen auf diese Zelle, gelten für die magnetischen Reflexe bestimmte Auslöschungsgesetze, da sich nur Reflexe mit

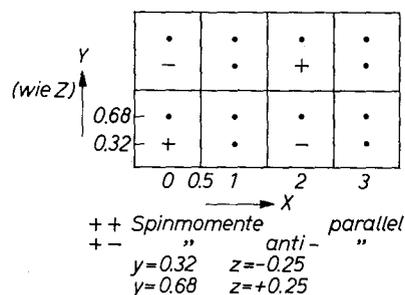


Fig. 3. Magnetische Zelle (ein Kästchen = einer chemischen Zelle) mit Lage der  $Mn^+$ -Ionen und deren Phasenbeziehungen auf Grund der Auslöschungen

$[(2m + 1)/4, (2n + 1)/2, (2p + 1)/2]$  finden<sup>6</sup>. Daraus kann man folgern, daß die magnetischen Momente von übernächsten Zellen in der  $x$ - und von nächsten Zellen in der  $y$ - und  $z$ -Richtung entgegengesetzt orientiert sind, wie die Fig. 3 andeutet. Durch die Lage der magnetischen Momente in zwei in der  $x$ -Richtung aufeinanderfolgenden chemischen Zellen ist damit die gesamte magnetische Zelle bestimmt. Um die magnetische Struktur zu bestimmen, ist also aus den Intensitäten

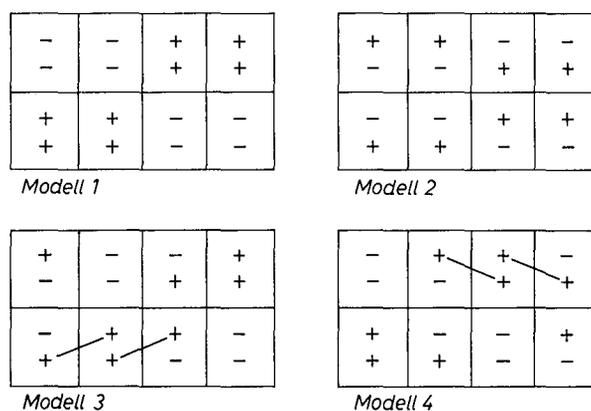


Fig. 4. Kollineare Strukturen (Modelle 1—4)

der magnetischen Reflexe die Lage der Momente von vier Atomen zu bestimmen. Aus den Fig. 2a und b lassen sich folgende zwei Gesetzmäßigkeiten für die Verteilung der magnetischen Intensitäten ersehen:

1. Im Quadranten zwischen  $x^*$ - und  $-z^*$ -Achse sind die Reflexe schwächer als zwischen  $x^*$ - und  $z^*$ -Achse, was durch die Orientierung der Momente relativ zu den Kristallachsen zu erklären ist.

2. Geht man entlang einer Gittergeraden mit konstanten  $k$  und  $l$  und berücksichtigt Regel 1, so kann man sagen, daß in charakteristischer Weise starke und schwache Reflexe im Wechsel aufeinanderfolgen. Strukturmodelle, die diesen Wechsel nicht zeigen, sind also von vornherein auszuschließen.

Nach den Einschränkungen, die sich aus den Auslöschungsregeln ergeben, sind nur noch vier kollineare Strukturen möglich (vgl. Fig. 4). Die ersten zwei Modelle geben Intensitäten, die für festes  $k$  und  $l$

<sup>6</sup> H. DACHS, H. WEITZEL and E. STOLL, Magnetic structure of  $\text{MnWO}_4$  at 4.2°K. Solid State Communications 4 (1966) 473—474.

unabhängig von  $h$  sind. Sie scheiden damit aus. Die Modelle 3 und 4 zeigen den gesuchten Intensitätswechsel, und zwar liefert Modell 3 starke und schwache Intensitäten, wie sie beobachtet wurden. Bei Modell 4 dagegen ist es gerade umgekehrt. Für Modell 3 ist der Strukturfaktor

$$S^2 = 4 \cos^2 2\pi ky \quad \text{für } h = n \pm \frac{1}{4}, l = 2m \pm \frac{1}{2}$$

$$S^2 = 4 \sin^2 2\pi ky \quad \text{für } h = n \pm \frac{1}{4}, l = 2m \mp \frac{1}{2}.$$

Dabei ist  $y = 0,68$ ; die Formel bezieht sich auf zwei chemische Zellen mit vier Atomen.

Tabelle 3 bringt den Vergleich von gemessenen — mit Lorentz-Faktor korrigierten — und berechneten Intensitäten:

$$F^2 \cdot q^2 = 2q^2 \cdot \left(\frac{5}{2} \cdot 0,54 \cdot f \cdot S\right)^2$$

Tabelle 3. Gemessene Intensitäten und berechnete Strukturfaktoren für Modell 3 mit  $[10\bar{1}]$ -Richtung der Momente

$h$	$k$	$l$	$(F \cdot q)^2_{\text{beob.}}$	$(F \cdot q)^2_{\text{ber.}}$	$h$	$k$	$l$	$(F \cdot q)^2_{\text{beob.}}$	$(F \cdot q)^2_{\text{ber.}}$
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,60	3,40	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2,73	3,42
$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,63	4,23	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2,88	4,27
$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	5,63	7,74	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	6,83	7,78
$-\frac{3}{4}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0	0,71	$-\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,15	0,72
$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	8,09	9,18	$\frac{5}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,90	1,87
$-\frac{1}{4}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,50	0,12	$-\frac{5}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,56	1,26
$\frac{1}{4}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0	0,52	$\frac{7}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	4,05	3,81
$-\frac{1}{4}$	$-\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	2,99	4,62	$-\frac{7}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	0,47	0,89

Dabei wurde für das zweiwertige Mangan ein Moment von 5 Bohrschen Magnetons angenommen. Der Atomformfaktor  $f$  wurde der Arbeit von WATSON and FREEMAN entnommen<sup>7</sup>.  $q^2$  ist der Winkelfaktor, der unter der Annahme berechnet wurde, daß die magnetischen Momente entsprechend der Symmetrie in der  $xz$ -Ebene liegen und mit der negativen  $z$ - und positiven  $x$ -Richtung einen Winkel von  $45^\circ$  bilden. Bei einem Winkel von  $60^\circ$  bzw.  $30^\circ$  wurde die Übereinstimmung bereits schlechter.

<sup>7</sup> R. E. WATSON and A. J. FREEMAN, Hartree-Fock atomic scattering factors for the iron transition series. Acta Crystallogr. 14 (1961) 27—36.

Die beobachteten Intensitäten wurden durch Vergleich mit Kernreflexen geeicht. Beim Vergleich der Intensitäten ist zu berücksichtigen, daß alle magnetischen Reflexe schwach waren und teilweise an der Nachweisgrenze lagen; weiter, daß sie als Reflexe einer höheren Schichtlinie mit geneigtem Zählrohr gemessen wurden. Diese Meßart gibt zu bestimmten Fehlern Anlaß. Wie die Gerätetheorie zeigt<sup>8</sup>, werden in höheren Schichtlinien Reflexe mit kleinem Beugungswinkel — hier  $(\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  — viel zu klein gemessen. Das erklärt die wichtigste Abweichung. Daß die gemessenen Intensitäten generell zu klein sind, mag auch in den systematischen Fehlern, mit denen Messungen in höheren

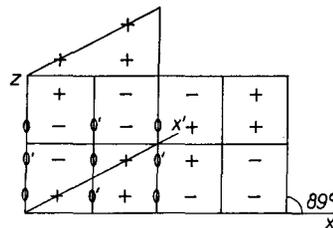


Fig. 5. Modell 3 in neuer Aufstellung mit Lage der 2zähligen Achsen und Antiachsen

Schichtlinien bei großer Mosaikstruktur behaftet sind, seine Ursache haben. Es muß nicht unbedingt ein kleineres magnetisches Moment in Erwägung gezogen werden. Bei dem so tief liegenden NÉEL-Punkt kann die Ursache auch sein, daß bei  $4,2^\circ\text{K}$  die Messungen noch nicht in der Sättigung der magnetischen Struktur durchgeführt wurden.

Zur Diskussion der Symmetrie der magnetischen Struktur wählt man eine neue  $x$ -Achse  $x'$ ; man verkleinert dadurch die zentrierte Zelle (vgl. Fig. 5). Beim Einstellen der magnetischen Ordnung gehen die Symmetrieachsen, auf denen die Mn-Atome liegen, verloren. Die verbleibenden 2zähligen Achsen durch die W-Atome sind abwechselnd Symmetrieelemente  $()$  und Antisymmetrieelemente  $()'$ <sup>9</sup>. Die Gleitkomponente der Symmetrieebene liegt in Richtung der  $x'$ -Achse. In der  $y$ -Richtung folgen im Wechsel Symmetrieebenen und Antisymmetrieebenen aufeinander. Bei der gewählten Aufstellung liegt bei  $y = 0$  eine

<sup>8</sup> H. DACHS, Strahlengang in einem Neutronenspektrometer bei Einkristalluntersuchungen. Z. Kristallogr. **115** (1961) 80–92.

<sup>9</sup> G. DONNAY, L. M. COBLISS, J. D. H. DONNAY, N. ELLIOTT and J. M. HASTINGS, Symmetry of magnetic structures: Magnetic structure of chalcopyrite. Physic. Rev. **112** (1958) 1917–1923.

Antigleitspiegelebene. Die Manganatome bilden einen Gitterkomplex der Schubnikow-Gruppe  $A_c2/a$ <sup>10</sup>.

Das beschriebene Modell 3 erwies sich als das einzig mögliche kollineare Modell. Es bleibt zu diskutieren, ob Modelle mit gekreuzten Momenten in Frage kommen. Vor allem könnte man an eine Schraubenstruktur denken, bei der Drehwinkel von  $90^\circ$  auftreten. Um die Diskussion noch etwas allgemeiner zu halten, wurde  $S^2$  für alle Modelle berechnet, bei denen rechte Winkel zwischen den Momenten auftreten. Das einzige derartige Modell, das die Intensitäten halbwegs richtig wiedergibt, ist die Schraubenstruktur Modell 5, die Fig. 6a zeigt.

270	180	90	0
180	90	0	270
90	0	270	180
0	270	180	90

Modell 5

⊗ $\vec{M}_1$	⊗ $\vec{M}_2$	⊗ $\vec{M}_1$	⊗ $\vec{M}_2$
○ $\vec{M}_2$	○ $\vec{M}_1$	○ $\vec{M}_2$	○ $\vec{M}_1$
⊗ $\vec{M}_1$	⊗ $\vec{M}_2$	⊗ $\vec{M}_1$	⊗ $\vec{M}_2$
○ $\vec{M}_2$	○ $\vec{M}_1$	○ $\vec{M}_2$	○ $\vec{M}_1$

Modell 6  
⊗  $z = +0.25$    ○  $z = +0.75$

a)
b)

Fig. 6. a) Schraubenstruktur (Modell 5); b) nicht-orthogonale Struktur (Modell 6)

Modell 5 und Modell 3 sind eng verwandt. In beiden bilden die durch Striche verbundenen Atome Untergitter; die Untergitter streuen inkohärent zueinander. Beide Modelle haben den gleichen Strukturfaktor. Beide sind Spezialfälle des noch allgemeineren Modells 6, das auch den gleichen Strukturfaktor wie Modell 3 besitzt. Nur ist das  $2q^2$  des Modells 3 durch  $q_1^2 + q_2^2$  zu ersetzen;  $q_1$  und  $q_2$  sind die zwei Projektionskosinusse der magnetischen Momente  $M_1$  und  $M_2$  auf die jeweils reflektierende Netzebene.

Modell 5 gibt nun definitiv schlechtere Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten als Modell 3. Vor allem kann es nicht erklären, daß  $(-\frac{3}{4} \pm \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  praktisch nicht vorhanden sind. Das kann nur dadurch erklärt werden, daß die magnetischen Momente nahezu senkrecht zu diesen Netzebenen liegen. Das kann aber bei einer Schraubenstruktur mit Momenten, die unter  $90^\circ$  stehen, nicht für alle Momente gleichzeitig der Fall sein. Modell 5 scheidet damit aus. Dagegen ist von den Intensitäten her ein Modell 6 möglich, mit Momenten  $M_1$  und  $M_2$

<sup>10</sup> N. V. BELOV, N. N. NERONOVA and T. S. SMIRNOVA, Shubnikov groups. Soviet Physics—Crystallography 2 (1957) 311–322.

die nicht zu weit von der  $xz$ -Ebene abweichen (Fig. 6b). Gegen ein solches Modell sprechen aber Symmetriewägungen.

Wir gehen davon aus, daß Modell 3 nahezu richtig ist und daß die Kristallstruktur nicht weiter durch die magnetische Ordnung erniedrigt wird, als es bei der Diskussion des Modells 3 beschrieben wurde. Die Theorie von BERTAUT sagt dann, welche Ordnungsschemata für die  $y$ -Komponenten der magnetischen Momente in Frage kommen, wenn die  $xz$ -Komponenten nach Modell 3 geordnet sind. Das Ergebnis ist, die  $y$ -Komponenten müssen nach Modell 4 geordnet sein. Es ergibt sich

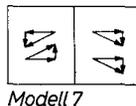


Fig. 7. Nicht-orthogonale Struktur (Kombination von Modell 3 mit Modell 4)

ein Modell 7 (vgl. Fig. 7). Modell 7 ist von Modell 6 verschieden, bei dem sowohl die  $xz$ - als auch  $y$ -Komponenten nach Modell 3 geordnet sind. Macht man in Modell 7 die  $xz$ -Komponente und die  $y$ -Komponente gleich groß, so kommt man zu einem Modell mit orthogonalen Momenten. Bei der Diskussion aller Orthogonalstrukturen wurde dieses Modell bereits wegen schlechter Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten ausgeschieden. Das heißt, liegt nicht das reine Modell 3 vor, sondern ein Modell 7, so kann die dort auftretende  $y$ -Komponente nicht allzu groß sein. In ihm herrscht ebenfalls die Symmetrie  $A_c 2/a$ , wenn man die verschiedene Wirkung eines Symmetrieelementes auf magnetische Momente parallel bzw. senkrecht zu ihm berücksichtigt<sup>9</sup>.

Herrn Prof. MAIER-LEIBNITZ haben wir für die Ermöglichung der Messungen am Forschungsreaktor der Technischen Hochschule München vielmals zu danken, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Rechenmaschinenzzeit und Herrn JAHN für die Suszeptibilitätsmessungen.