

# Magnetische Austauschwechselwirkung eines dreikernigen Eisenclusters in -Metavoltin, $K_{10}(Fe_3O(SO_4)_6(H_2O)_3)_2 \cdot 12H_2O$

Autor(en): **Furrer, A. / Güdel, H.U.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **50 (1977)**

Heft 4

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114871>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Magnetische Austauschwechselwirkung eines dreikernigen Eisenclusters in $\alpha$ -Metavoltin, $\text{K}_{10}(\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

von **A. Furrer**

Institut für Reaktortechnik ETHZ, 5303 Würenlingen

und **H. U. Güdel**

Institut für anorganische Chemie, Freiestrasse 3, 3000 Bern

(5. V. 1977)

*Abstract.* The intramolecular exchange interaction of the trinuclear  $\text{Fe}^{3+}$  complex  
 $(\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3)^{5-}$

has been studied by means of neutron inelastic scattering. The neutron cross section for transitions between the exchange-split levels of a trinuclear magnetic cluster with quenched orbital angular momentum is derived. The experiments yield the bilinear exchange parameter  $J = -3.25 \pm 0.08$  meV for the trinuclear  $\text{Fe}^{3+}$  complex.

## 1. Einleitung

Austauschwechselwirkungen zwischen magnetischen Atomen in Festkörpern sind von fundamentalem Interesse für das Verständnis des Magnetismus. In magnetisch geordneten Systemen können die Austauschparameter direkt aus der Dispersion der Spinwellen bestimmt werden, wobei allerdings die der Theorie zugrunde gelegte Statistik gewisse Schwierigkeiten bei der Interpretation der experimentellen Daten bereiten kann. Diese Unsicherheiten in bezug auf kooperative Phänomene existieren nicht in Clustern magnetischer Atome, die in einer nicht-magnetischen oder diamagnetischen Matrix eingebettet sind. Solche isolierte Cluster können künstlich durch Dotierung einer nicht-magnetischen Verbindung mit magnetischen Atomen hergestellt werden, welche in statistischer Verteilung gewisse Plätze des Wirtsgitters belegen. Die Analyse von Experimenten an verdünnten Systemen wird allerdings erschwert durch das gleichzeitige Auftreten verschiedener Arten von Clustern (z.B. einzelne magnetische Atome, Paare und Tripel magnetischer Atome, usw.). Dieser Nachteil besteht nicht in reinen Systemen, in welchen isolierte Cluster magnetischer Atome in natürlicher Weise auftreten. Ideale Beispiele reiner Systeme sind mehrkernige Uebergangsmetallkomplexe, welche pro Molekül einen von diamagnetischen Liganden umgebenen Cluster magnetischer Atome enthalten. Jeder Cluster ist dabei wirkungsvoll gegenüber seinen Nachbarn abgeschirmt, so dass

magnetische Wechselwirkungen zwischen den Clustern vernachlässigt werden können.

Die klassischen Methoden zum Studium der Austauschwechselwirkungen in molekularen Uebergangsmetallkomplexen sind Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der Wärmekapazität. Während solche Experimente aber nur ein integrales Bild des energetischen Niveauschemas liefern, können durch spektroskopische Untersuchungen und teilweise auch durch magnetische Resonanzexperimente die Energien der elektronischen Niveaus direkt gemessen werden. Mittels Einkristall-Lumineszenzspektroskopie konnte beim sauren Rhodokomplex, dem dimeren  $\text{Cr}^{3+}$ -Komplex  $((\text{NH}_3)_5\text{CrOHCr}(\text{NH}_3)_5)^{5+}$ , die durch Austauschwechselwirkungen hervorgerufene Aufspaltung des elektronischen Grundzustands sehr genau bestimmt werden [1]. Bei den meisten anderen Uebergangsmetallkomplexen erscheinen aber im optischen Spektrum sehr breite Absorptions- und Emissionsbanden, welche keine Aufspaltungen des elektronischen Grundzustandes erkennen lassen. Für Aufspaltungen von der Grössenordnung 1 bis 100 meV gibt es aber zwei Alternativmethoden, welche die notwendige Information liefern könnten: elektronische Raman-Spektroskopie und inelastische Neutronenstreuung. In der Tat konnten kürzlich beim sauren Rhodokomplex Uebergänge innerhalb des elektronischen Grundzustandes mittels inelastischer Neutronenstreuung direkt beobachtet und überdies erstmals die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Austauschintegrale bestimmt werden [2].

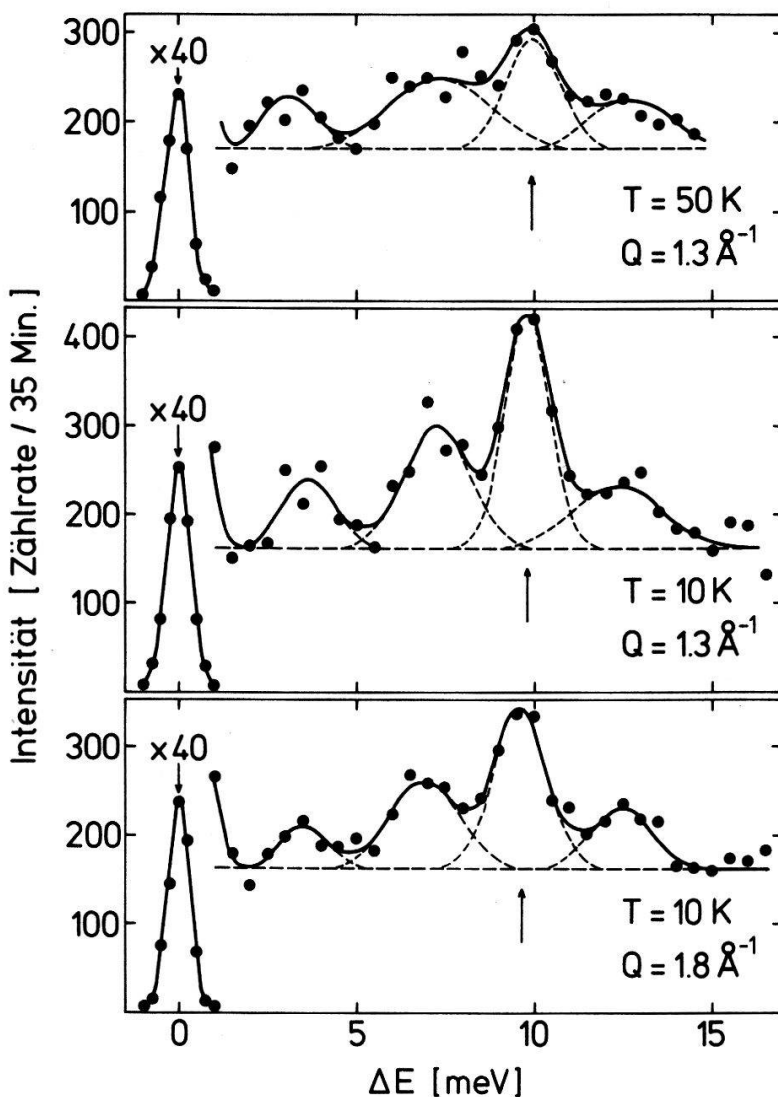
Wir berichten in dieser Arbeit über inelastische Neutronenstreuexperimente am dreikernigen  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplex  $(\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3)^{5-}$ . Die drei Eisenatome bilden darin ein gleichseitiges Dreieck mit Kantenlänge  $R = 3.329 \text{ \AA}$  [3], in dessen Mittelpunkt ein Sauerstoffatom sitzt; die drei Eisenatome sind paarweise über zwei Sulfatgruppen verbrückt. Superaustausch zwischen den paramagnetischen Zentren ist sowohl über den zentralen Sauerstoff als auch über die Sulfatbrücken möglich. Die Experimente werden in Kapitel 2 beschrieben. In Kapitel 3 werden die Energieniveaus eines dreikernigen Clusters im Heisenbergmodell sowie der Neutronenwirkungsquerschnitt hergeleitet. Die Resultate werden in Kapitel 4 analysiert und diskutiert.

## 2. Experiment

$\alpha$ -Metavoltin wurde nach Literaturangaben hergestellt [3, 4]: Wegen der starken inkohärenten Streuung von Neutronen durch Wasserstoffatome wurde mit  $D_2O$  als Lösungsmittel gearbeitet. Das Endprodukt war zu mindestens 93% deuteriert.

Die inelastischen Neutronenstreuexperimente wurden mittels eines Dreiachsenspektrometers am Reaktor Diorit in Würenlingen durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei einer konstanten Analysatorenergie von 14.96 meV, wobei ein pyrolytisches Graphitfilter die Kontamination durch höhere Ordnungen wirkungsvoll reduzierte. Es wurde eine grosse Zahl von Absorptionsspektren für verschiedene Impulsänderungen  $\hbar Q$  der Neutronen im Temperaturbereich  $10 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$  gemessen. Der Bereich der beobachteten Energieüberträge  $\Delta E$  erstreckte sich bis 32 meV.

Drei typische gemessene Energiespektren sind in Figur 1 dargestellt. Die Spektren sind charakterisiert durch eine intensive elastische Linie bei  $\Delta E = 0$  und vier teilweise aufgelöste inelastische Linien. Für  $17 \text{ meV} \leq \Delta E \leq 32 \text{ meV}$  konnten



Figur 1

Energiespektren von Neutronen, die an deuteriertem  $\alpha$ -Metavoltin gestreut wurden. Die ausgezogenen und gestrichelten Kurven entsprechen dem im Text beschriebenen Anpassungsverfahren. Der Pfeil bezeichnet den inelastischen Uebergang magnetischen Ursprungs.

bei allen beobachteten Spektren keine aufgelösten Linien festgestellt werden. Weil auch Phononenstreuprozesse zum Wirkungsquerschnitt beitragen, muss zunächst der magnetische Ursprung der beobachteten Linien abgeklärt werden. Mit zunehmendem Streuvektor  $Q$  nimmt die magnetische Intensität im wesentlichen entsprechend  $F^2(Q)$  ab, wobei  $F(Q)$  den magnetischen Formfaktor bezeichnet. In bezug auf die Temperaturabhängigkeit folgt die Besetzung der elektronischen Niveaus des Eisenclusters der Boltzmann-Statistik. Aus diesen Ueberlegungen kann man schliessen, dass nur die Linie bei  $\Delta E = 9.8$  meV als Uebergang zwischen zwei durch Austausch aufgespaltenen Niveaus des elektronischen Grundzustandes identifiziert werden kann, und zwar als Uebergang vom tiefsten in ein angeregtes Niveau. Die Intensität dieser Linie nimmt mit zunehmender Temperatur rasch ab und verschwindet bei 200 K vollständig im Phononenuntergrund.

### 3. Theorie

Beim trimeren  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplex in  $\alpha$ -Metavoltin ist jedes Eisenion oktaedrisch von sechs Sauerstoffliganden koordiniert, so dass der elektronische Grundzustand keinen Bahndrehimpuls enthält (high-spin Konfiguration). Die Kopplung der  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen kann deshalb durch den folgenden Heisenberg Hamiltonoperator beschrieben werden:

$$\mathcal{H} = -2J(\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b + \mathbf{S}_b \cdot \mathbf{S}_c + \mathbf{S}_c \cdot \mathbf{S}_a), \quad (1)$$

wobei  $S_a = S_b = S_c = \frac{5}{2}$ . Mit

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_a + \mathbf{S}_b + \mathbf{S}_c \quad (2)$$

erhält man sofort die Eigenwerte von (1):

$$E_S = -J[S(S+1) - \frac{105}{4}], \quad S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{15}{2}. \quad (3)$$

Figur 2 zeigt das Energieniveauschema für den Fall, dass die Eisenionen antiferromagnetisch gekoppelt sind ( $J < 0$ ). Bei der Bestimmung des Entartungsgrades der Niveaus ist zu berücksichtigen, dass Gleichung (2) keine eindeutige Aussage in bezug auf die Orientierung der einzelnen Spins zulässt. Es ist deshalb sinnvoll, neben  $S$  eine zusätzliche Quantenzahl  $S_{ab}$  mit

$$\mathbf{S}_{ab} = \mathbf{S}_a + \mathbf{S}_b \quad (4)$$

einzuführen, wobei  $S_{ab} = 0, 1, 2, \dots, 5$ . In analoger Weise gilt  $S = (S_{ab} + \frac{5}{2})$ ,

S		$E_S/J$
15/2	(16)	63
13/2	(28)	48
11/2	(36)	35
9/2	(40)	24
7/2	(40)	15
5/2	(36)	8
3/2	(16)	3
1/2	(4)	0

Figur 2

Schematische Darstellung der Aufspaltung des elektronischen Grundzustandes eines antiferromagnetisch gekoppelten, gleichseitigen trimeren  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplexes. Die jedem Niveau zugeordnete Zahl entspricht dem Entartungsgrad.

$(S_{ab} + \frac{3}{2}), \dots, |S_{ab} - \frac{5}{2}|$ , woraus sich der Entartungsgrad der einzelnen Niveaus leicht berechnen lässt. Der Entartungsgrad des Niveaus  $S = \frac{7}{2}$  beträgt z.B.  $5(2S + 1) = 40$ , weil entsprechend den oben erwähnten Additionsregeln für Spinvektoren die Quantenzahl  $S_{ab}$  fünf Werte annehmen kann.

Die Intensität eines Ueberganges  $|S\rangle \rightarrow |S'\rangle$  lässt sich aus dem Neutronenwirkungsquerschnitt berechnen [5]:

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \sim & \exp\left\{-\frac{E_S}{k_B T}\right\} F^2(Q) \exp\{-2W\} \sum_{\alpha, \beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2}\right) \\
 & \times \sum_{i, j} \exp\{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\} \sum_{S_{ab}, S'_{ab}} \sum_{M, M'} \langle S_{ab} S_c S M | \hat{S}_i^\alpha | S'_{ab} S'_c S' M' \rangle \\
 & \langle S'_{ab} S'_c S' M' | \hat{S}_j^\beta | S_{ab} S_c S M \rangle \delta(\hbar\omega + E_S - E_{S'}).
 \end{aligned} \quad (5)$$

Hierin bedeuten  $\exp\{-2W\}$  den Debye-Waller Faktor,  $\mathbf{R}_i$  den Ortsvektor des  $i$ -ten Eisenions im Molekül, und  $\alpha, \beta = x, y, z$ . Die  $\delta$ -Funktion wird wegen Linienverbreiterungen als Folge von Relaxationseffekten und der instrumentellen Auflösung im allgemeinen durch eine Gaussfunktion ersetzt.

Die Matrixelemente in Gleichung (5) können mit der Methode der Tensoroperatoren berechnet werden, die in folgender Beziehung zu den Spinoperatoren  $\hat{S}_i^\alpha$  stehen:

$$\hat{T}_i^0 = \hat{S}_i^z; \quad \hat{T}_i^{\pm 1} = \frac{\mp 1}{\sqrt{2}} (\hat{S}_i^x \pm i\hat{S}_i^y). \quad (6)$$

Die  $M$ -Abhängigkeit der Matrixelemente ergibt sich aus dem Wigner-Eckart Theorem:

$$\begin{aligned}
 \langle S_{ab} S_c S M | \hat{T}_i^{0, \pm 1} | S'_{ab} S'_c S' M' \rangle &= (-1)^{S-M} \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M & 0, \pm 1 & M' \end{pmatrix} \\
 &\times \langle S_{ab} S_c S || \hat{T}_i || S'_{ab} S'_c S' \rangle.
 \end{aligned} \quad (7)$$

Berücksichtigt man ferner, dass der Operator  $\hat{T}_i$  nur auf den  $i$ -ten Teil des gekoppelten Systems wirkt, erhält man die folgenden Beziehungen für die reduzierten Matrixelemente [6]:

$$\begin{aligned}
 \langle S_{ab} S_c S || \hat{T}_a || S'_{ab} S'_c S' \rangle &= (-1)^{19/2 + S_{ab} + S'_{ab} + S'} \frac{\sqrt{210}}{2} \\
 &\times \sqrt{(2S + 1)(2S' + 1)(2S_{ab} + 1)(2S'_{ab} + 1)} \\
 &\times \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ S'_{ab} & S_{ab} & \frac{5}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_{ab} & S'_{ab} & 1 \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{Bmatrix},
 \end{aligned} \quad (8a)$$

$$\langle S_{ab} S_c S || \hat{T}_b || S'_{ab} S'_c S' \rangle = (-1)^{S_{ab} - S'_{ab}} \langle S_{ab} S_c S || \hat{T}_a || S'_{ab} S'_c S' \rangle, \quad (8b)$$

$$\begin{aligned}
 \langle S_{ab} S_c S || \hat{T}_c || S'_{ab} S'_c S' \rangle &= \delta(S_{ab}, S'_{ab}) (-1)^{7/2 + S_{ab} + S} \frac{\sqrt{210}}{2} \\
 &\times \sqrt{(2S + 1)(2S' + 1)} \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} & S_{ab} \end{Bmatrix}.
 \end{aligned} \quad (8c)$$

Aus den Symmetrieeigenschaften der 3- $j$  und 6- $j$  Symbole in den Gleichungen (7) und (8) ergeben sich die folgenden Auswahlregeln:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0, \pm 1; & \Delta M &= 0, \pm 1; \\ \Delta S_{ab} &= \begin{cases} 0, \pm 1 & \text{für die Operatoren } \hat{T}_a, \hat{T}_b \\ 0 & \text{für den Operator } \hat{T}_c \end{cases} \end{aligned} \quad (9)$$

Inelastische Uebergänge sind demnach nur zwischen benachbarten Niveaus erlaubt. Im weitem kann man zeigen, dass die folgenden Beziehungen gelten:

$$\langle S_{ab} S_c S M | \hat{T}_c^{0, \pm 1} | S'_{ab} S'_c S' M' \rangle = -2 \langle S_{ab} S_c S M | \hat{T}_a^{0, \pm 1} | S'_{ab} S'_c S' M' \rangle \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{M, M'} |\langle S_{ab} S_c S M | \hat{T}_{a, b}^0 | S'_{ab} S'_c S' M' \rangle|^2 \\ &= \sum_{M, M'} |\langle S_{ab} S_c S M | \hat{T}_{a, b}^{+1} | S'_{ab} S'_c S' M' \rangle|^2 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{M, M'} |\langle S_{ab} S_c S M | \hat{T}_{a, b}^{-1} | S'_{ab} S'_c S' M' \rangle|^2 = \frac{1}{3} |\langle S_{ab} S_c S | \hat{T}_a | S'_{ab} S'_c S' \rangle|^2 \\ & \sum_{S_{ab} \neq S'_{ab}} |\langle S_{ab} S_c S | \hat{T}_a | S'_{ab} S'_c S' \rangle|^2 = 3 \sum_{S_{ab} = S'_{ab}} |\langle S_{ab} S_c S | \hat{T}_a | S'_{ab} S'_c S' \rangle|^2 \end{aligned} \quad (12)$$

Setzt man diese Beziehungen in Gleichung (5) ein, erhält man schliesslich die folgende Formel für den Neutronenwirkungsquerschnitt:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} &\sim \exp \left\{ -\frac{E_S}{k_B T} \right\} F^2(Q) \exp \{ -2W \} \sum_{\alpha, \beta} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) \\ &\quad \times (3 - \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{ab} - \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{bc} - \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{ca}) \\ &\quad \times \sum_{S_{ab} = S'_{ab}} |\langle S_{ab} S_c S | \hat{T}_a | S'_{ab} S'_c S' \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_S - E_{S'}) \end{aligned} \quad (13)$$

wobei  $\mathbf{R}_{ab} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b$ , usw. Da die Experimente an polykristallinem Material durchgeführt worden sind, muss Gleichung (13) noch im  $\mathbf{Q}$ -Raum gemittelt werden:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right\rangle_{\mathbf{Q}} &\sim \exp \left\{ -\frac{E_S}{k_B T} \right\} F^2(Q) \exp \{ -2W \} \left( 1 - \frac{\sin QR}{QR} \right) \\ &\quad \times \sum_{S_{ab} = S'_{ab}} |\langle S_{ab} S_c S | \hat{T}_a | S'_{ab} S'_c S' \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_S - E_{S'}). \end{aligned} \quad (14)$$

Hierin bezeichnet man den Ausdruck  $(1 - \sin QR/QR)$  als Interferenzterm, welcher ein Abbild des Abstands  $R$  der Eisenatome in Cluster ist. Die Intensität eines Uebergangs  $|S\rangle \rightarrow |S'\rangle$  wird somit im wesentlichen durch das Quadrat des reduzierten Matrixelementes von Gleichung (8a) bestimmt. Numerische Werte für die sieben erlaubten inelastischen Uebergänge sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I  
 Matrixelemente der erlaubten inelastischen Uebergänge  $|S\rangle \rightarrow |S'\rangle$  eines dreikernigen  $\text{Fe}^{3+}$ -Clusters.

$S$	$S'$	$\sum_{S_{ab}=S'_{ab}}  \langle S_{ab} S_c S   \hat{T}_a   S'_{ab} S'_c S' \rangle ^2$
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	0.1079
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	0.2933
$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	0.4952
$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	0.5333
$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	0.4537
$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	0.3004
$\frac{13}{2}$	$\frac{15}{2}$	0.1270

#### 4. Analyse und Diskussion der Resultate

Die in Figur 1 gezeigten Energiespektren wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate analysiert. Die Anpassungsparameter waren ein konstanter Untergrund und Gaussfunktionen, mit welchen die elastische Linie und alle vier inelastischen Linien approximiert wurden. Die Resultate dieses Verfahrens sind in Figur 1 durch ausgezogene Kurven dargestellt, während die gestrichelten Kurven den Untergrund und die Unterteilung der einzelnen Linien angeben. Ferner sind die Energien und Intensitäten des magnetischen Ueberganges in Tabelle II zusammengestellt. Aus Suszeptibilitätsmessungen [3] ist bekannt, dass die Eisenionen in  $\alpha$ -Metavoltin antiferromagnetisch gekoppelt sind. Somit kann die in den vorliegenden Neutronenexperimenten beobachtete magnetische Linie dem Uebergang  $|\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |\frac{3}{2}\rangle$  zugeordnet werden. Als Austauschparameter ergibt sich  $J = -3.25 \pm 0.08$  meV, in sehr guter Uebereinstimmung mit dem aus der Suszeptibilität berechneten Wert  $-3.25$  meV [3].

Tabelle II  
 Beobachtete Energien und experimentelle und berechnete Intensitäten des Ueberganges  $|\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |\frac{3}{2}\rangle$  in deuteriertem  $\alpha$ -Metavoltin. Die Intensitäten sind auf den Wert 1 normiert für den Uebergang bei  $T = 10$  K und  $Q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ .

$T$ (K)	$Q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\Delta E$ (meV)	$I_{\text{exp}}$	$I_{\text{ber}}$
10	1.8	$9.6 \pm 0.3$	$0.82 \pm 0.09$	0.75
10	1.3	$9.8 \pm 0.2$	$1.00 \pm 0.05$	1.00
50	1.3	$9.9 \pm 0.4$	$0.57 \pm 0.12$	0.63

Die Intensitäten der beobachteten magnetischen Uebergänge wurden auf der Basis von Gleichung (14) berechnet. Für den Formfaktor  $F(Q)$  wurden die von Watson und Freeman [7] berechneten Werte eingesetzt. Der Debye-Waller Faktor  $\exp\{-2W\}$  ist proportional zur Intensität der elastischen Linie und kann direkt aus den gemessenen Energiespektren bestimmt werden. Die berechneten Intensitäten sind in Tabelle II aufgeführt; die gute Uebereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten bestätigt die Identifikation der bei  $\Delta E = 9.8$  meV beobachteten Linie als magnetischen Uebergang.



Die bisher vorliegenden Resultate geben keinen Aufschluss über die Gültigkeit des Heisenbergmodells. Erst die Beobachtung von Uebergängen zwischen angeregten Niveaus würde eine Ueberprüfung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Heisenberg-Hamiltonoperators ermöglichen und die Frage beantworten, inwieweit auch biquadratische Terme zu berücksichtigen sind. Trotz den recht grossen Matrixelementen dieser Uebergänge (siehe Tabelle I) werden solche Experimente aber erschwert durch den Umstand, dass die Messungen bei hohen Temperaturen durchgeführt werden müssen, was zwangsläufig eine Erhöhung der Phononenbeiträge und eine Linienverbreiterung infolge verschiedener Relaxationsprozesse zur Folge hat.

#### LITERATUR

- [1] J. FERGUSON and H. U. GÜDEL, *Aust. J. Chem.* 26, 505 (1973);  
J. FERGUSON, H. U. GÜDEL and M. PUZA, *Aust. J. Chem.* 26, 513 (1973).
- [2] A. FURRER and H. U. GÜDEL, *J. Phys. C10*, L191 (1977);  
H. U. GÜDEL and A. FURRER, *Mol. Phys.* 33 (1977), to be published.
- [3] J. THICH, Thesis, Rutgers University, New Jersey, USA (1975).
- [4] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Systemnummer 59, Teil B, "Die Verbindungen des Eisens" (Verlag Chemie GmbH, Berlin 1932).
- [5] W. MARSHALL and S. W. LOVESEY, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Clarendon, Oxford 1971).
- [6] B. R. JUDD, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (McGraw Hill, New York 1963).
- [7] R. E. WATSON and A. J. FREEMAN, *Acta Cryst.* 14, 27 (1961).