

Abb. 5.15 Neutronenbeugungsdiagramm von α -Cr₂P₂O₇ bei 30 K. a) "o" beobachtete Messpunkte, graue Linie: berechnetes Diagramm; b) Bragg-Positionen der Reflexe; c) Differenzprofil $I_0 - I_c$.

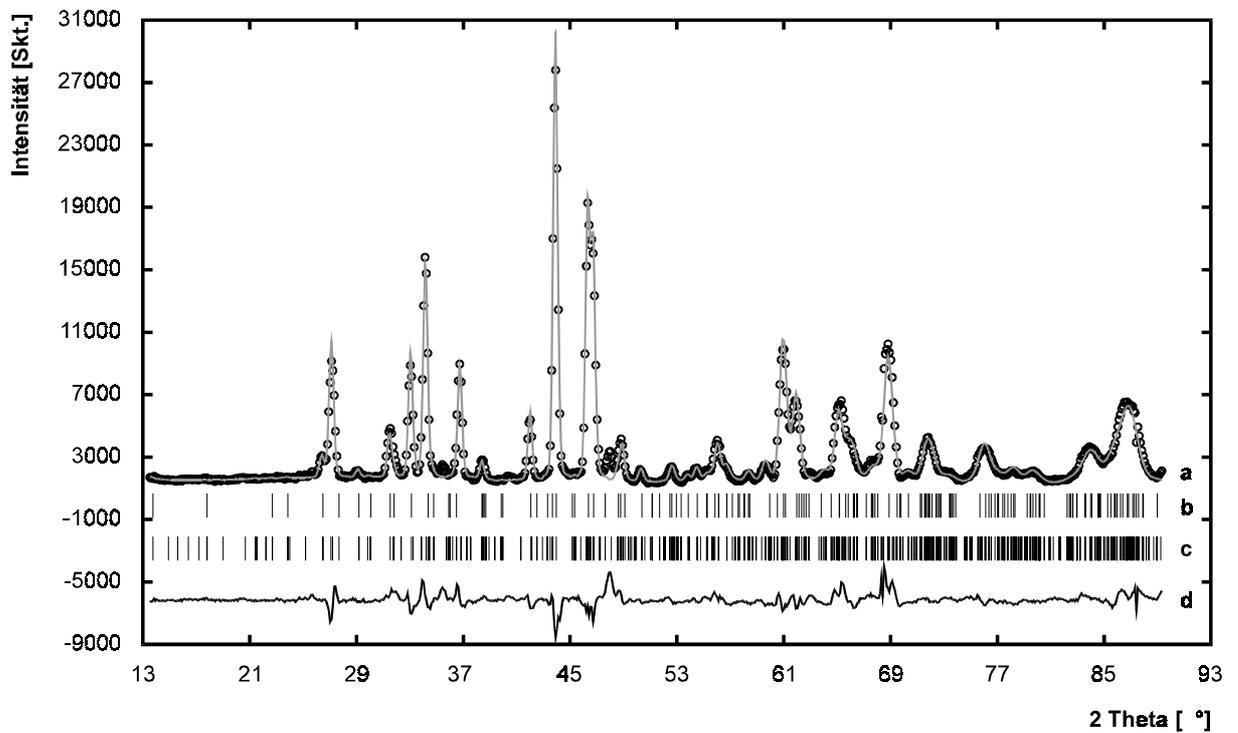


Abb. 5.16 Neutronenbeugungsdiagramm von α -Cr₂P₂O₇ bei 2 K. a) "o" beobachtete Messpunkte, graue Linie: berechnetes Diagramm; b) Bragg-Positionen der Reflexe der Kernstruktur; c) Bragg-Positionen der Reflexe der magnetischen Struktur; d) Differenzprofil $I_0 - I_c$.

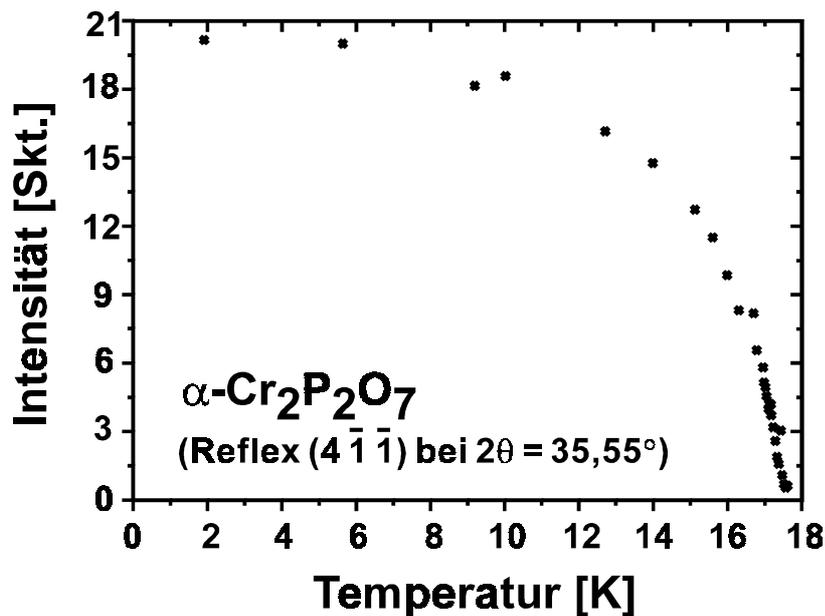


Abb. 5.17 Intensität des "magnetischen" Reflexes $(4 \bar{1} \bar{1})$ bei $2\theta = 35,55^\circ$ im Neutronenbeugungsdiagramm von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 2 K.

Charakteristisch für den Strukturtyp sind Schichten aus $[\text{MO}_x]$ -Polyedern senkrecht zur monoklinen Ebene. Diphosphatgruppen verknüpfen die Schichten. In der Struktur von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ideale Thortveitstruktur; Stefanidis & Nord, 1984) sind $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder innerhalb der Schichten über drei Kanten mit drei benachbarten $[\text{MnO}_6]$ zu einem Bienenwabenmuster verknüpft. Der leichten Verzerrung der $[\text{MnO}_6]$ mit $d(\text{Mn}-\text{O}) = 2,14 \text{ \AA}$ (2x); $2,18 \text{ \AA}$ (2x); $2,33 \text{ \AA}$ (2x) und $d(\text{Mn}-\text{Mn}) = 3,28 \text{ \AA}$; $3,47 \text{ \AA}$ (2x) stehen erheblich stärker verzerrte Koordinationspolyeder um Cr^{2+} in $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gegenüber (vgl. Abschn 3.2.2). Diese Verzerrung führt zum Aufbrechen des Bienenwabenmusters und nur zu einem Nachbaroktaeder erfolgt noch eine Kantenverknüpfung ("kurze Kante"), bei der alle vier an der Verknüpfung beteiligten Abstände $d(\text{Cr}-\text{O})$ vergleichsweise kurz sind ($d(\text{Cr}-\text{O}) < 2,15 \text{ \AA}$; "äquatoriale" Sauerstoffatome). Das Netzwerk zerfällt in "Dimere" $[\text{Cr}(1)\text{Cr}(3)\text{O}_9]$ und $[\text{Cr}(2)_2\text{O}_8]$.

Das Beugungsdiagramm bei 30 K läßt sich befriedigend mit den Lageparametern der Kernstruktur aus der Einkristallstrukturverfeinerung bei Raumtemperatur (Gerk, 1997) beschreiben (vgl. Abb. 5.15). Wegen der komplizierten Struktur und der vergleichsweise geringen Anzahl von Beobachtungsparametern ($13,5^\circ \leq 2\theta \leq 89,4^\circ$; Schrittweite: $0,1^\circ$; 760 Datenpunkte) wurde auf eine Verfeinerung der Lageparameter aus den Pulverdaten verzichtet.

Bei Anpassung von insgesamt elf Parametern (vier Gitterkonstanten, Skalenfaktor, Nullpunkt in 2θ , 5 Profilparameter) konvergierte die Verfeinerung schließlich bei $R_{wp} = 9,7\%$ ($R_{Bragg} = 9,5\%$; $R_f = 6,8\%$).

Die Elementarzelle von α -Cr₂P₂O₇ enthält 24 Cr²⁺. Zur Einschränkung der möglichen Modelle für die Orientierung von deren magnetischen Momenten wurden verschiedene, sinnvoll erscheinende und grob mit den beobachteten "magnetischen" Reflexen in Einklang stehende Annahmen gemacht.

1. Die magnetische Struktur soll zentrosymmetrisch sein.
2. Kristallographisch äquivalente Cr²⁺ der Kernstruktur sollen das gleiche magnetische Moment besitzen. Mit dieser Annahme ergeben sich drei Sätze zu jeweils 8, also insgesamt 24 Cr²⁺ in der Elementarzelle.
3. Die magnetischen Momente sollen in der ac-Ebene liegen.

Begünstigt wurde das Auffinden eines magnetischen Strukturmodells durch die Tatsache, daß zur Indizierung der "magnetischen" Reflexe von α -Cr₂P₂O₇ bereits eine kleinere monokline Elementarzelle, mit einer gegenüber der Elementarzelle der idealen Thortveititstruktur verdoppelten c-Achse ausreicht.¹⁾ In dieser Zelle, die der Kernstruktur von α -Cu₂P₂O₇ (Effenberger, 1990) entspricht, befinden sich nur acht, chemisch identische Cr²⁺. Eine erste akzeptable Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten "magnetischen" Intensitäten konnte auf der Basis dieser kleineren Elementarzelle gefunden werden. Dazu wurde angenommen, daß alle magnetischen Momente kolinear entlang [1 0 0] (" α -Cu₂P₂O₇ Zelle") ausgerichtet sind und daß die Momente in Oktaedern, die über eine "kurze" Kante (vgl. vorstehende Seite) verknüpft sind, antiparallel zueinander stehen. Beim Übergang vom vereinfachten Modell der magnetischen Struktur für α -Cr₂P₂O₇ zur magnetischen Struktur auf der Grundlage der tatsächlichen Kernstruktur wurde die Äquivalenz der Momente aller 24 Cr²⁺ wie auch die Kolinearität der Momente aufgegeben. Tatsächlich wurde so unter Berücksichtigung der weiter oben genannten Einschränkungen ein detailliertes Modell für die magnetische Struktur von α -Cr₂P₂O₇ gefunden. Die Rietveldverfeinerung mit dem Programm FULLPROF lieferte schließlich die in Abb. 5.18 dargestellte Orientierung der magnetischen Momente.

¹⁾ Die Elementarzelle der idealen Thortveititstruktur (Mn₂P₂O₇) enthält 4 Mn²⁺. In der Elementarzelle von α -Cu₂P₂O₇ sind 8 Cu²⁺, in der von α -Cr₂P₂O₇ 24 Cr²⁺ enthalten. Der metrische Zusammenhang von α -Cu₂P₂O₇ zu Mn₂P₂O₇ ist gegeben durch $\mathbf{a}(\text{Cu}) = \mathbf{a}(\text{Mn})$, $\mathbf{b}(\text{Cu}) = \mathbf{b}(\text{Mn})$, $\mathbf{c}(\text{Cu}) = 2 \cdot \mathbf{c}(\text{Mn})$. Der Zusammenhang zwischen α -Cr₂P₂O₇ und Mn₂P₂O₇ ist gegeben durch $\mathbf{a}(\text{Cr}) = 3 \cdot \mathbf{a}(\text{Mn}) + 2 \cdot \mathbf{c}(\text{Mn})$, $\mathbf{b}(\text{Cr}) = -\mathbf{b}(\text{Mn})$, $\mathbf{c}(\text{Cr}) = -2 \cdot \mathbf{c}(\text{Mn})$.

Tabelle 5.2 Relative Vorzeichen der Komponenten M_x und M_z der magnetischen Momente der 24 Cr^{2+} in der Elementarzelle der magnetischen Struktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$.¹⁾

	Position	Cr(1) M_x, M_z	Cr(2) M_x, M_z	Cr(3) M_x, M_z
(1)	x, y, z	+ +	- -	- -
(2)	x + 1/2, y, z + 1/2	- -	+ +	+ +
(3)	x + 1/2, y, z + 1/2	- -	+ +	+ +
(4)	x + 1/2, y, z + 1/2	+ +	- -	- -
(5)	-x, -y, -z	- -	+ +	+ +
(6)	x + 1/2, y, z + 1/2	+ +	- -	- -
(7)	x + 1/2, y, z + 1/2	+ +	- -	- -
(8)	x + 1/2, y, z + 1/2	- -	+ +	+ +

¹⁾ Für die Beträge der Komponenten (jeweils in μ_B) ergab die Verfeinerung $|M_x(\text{Cr1})| = 2,3(5)$; $|M_z(\text{Cr1})| = 2,8(4)$; $|M_x(\text{Cr2})| = 2,8(7)$; $|M_z(\text{Cr2})| = 2,8(6)$; $|M_x(\text{Cr3})| = 2,4(5)$; $|M_z(\text{Cr3})| = 2,3(4)$.

In Tabelle 5.2 sind die relativen Vorzeichen der Komponenten M_x und M_z der magnetischen Momente der 24 Cr^{2+} je Elementarzelle aufgeführt. Tabelle 5.3 gibt eine Zusammenstellung von Parametern und Ergebnissen der Verfeinerung der magnetischen Struktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Diskussion. $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist nach $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Collins, Gill & Stager, 1971) und $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Forsyth et al., 1989) das dritte Diphosphat aus der Thortveitit-Strukturfamilie dessen magnetische Struktur gelöst werden konnte. Trotz der komplizierten Kernstruktur mit 24 Cr^{2+} in der Elementarzelle ergibt das entwickelte Modell für die antiferromagnetische Ordnung der magnetischen Momente eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten der "magnetischen" Reflexe. Die vergleichsweise hohen Standardabweichungen in den ermittelten magnetischen Momenten sowie deren Komponenten M_x und M_z sind auf den begrenzten Informationsgehalt des Pulverdiffraktogramms zurückzuführen. Die Werte von $\mu(\text{Cr1})$, $\mu(\text{Cr2})$ und $\mu(\text{Cr3})$ stimmen im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmung überein und liegen auch in der Nähe des Erwartungswertes $\mu(\text{Cr}) = 4,0 \mu_B$. Offenbar wird die Orientierung der magnetischen Momente durch die elektronische Anisotropie der Cr^{2+} bestimmt. Ähnlich wie bei den Hydrogentriphosphaten des dreiwertigen Mangans, $\text{RbMnHP}_3\text{O}_{10}$ (Wright & Attfield, 1998a) und $\text{CsMnHP}_3\text{O}_{10}$ (Wright & Attfield, 1998b), sind die magnetischen Momente ziemlich genau senkrecht zur leicht verzerrten tetragonalen Basisfläche der

Koordinationspolyeder ausgerichtet. Weitere Untersuchungen der magnetischen Strukturen von Verbindungen mit Cr²⁺ und Mn³⁺ müssen zeigen, inwiefern die durch den Jahn-Teller-Effekt bedingte elektronische Anisotropie dieser Ionen die magnetische Ordnung bestimmt.

Tabelle 5.3 Parameter und Ergebnisse der Verfeinerung der magnetischen Struktur von α -Cr₂P₂O₇.

Probe	5 g α -Cr ₂ P ₂ O ₇	Komponenten der Magnetische Momente	$ M_x(\text{Cr1}) = 2,3(5)$ $ M_y(\text{Cr1}) = 2,8(4)$
Meßtemperatur	2 K		$ M_x(\text{Cr2}) = 2,8(7)$
Diffraktometer	E6 am HMI (Berlin)		$ M_y(\text{Cr2}) = 2,8(6)$
Wellenlänge	2,405 Å (Graphitmonochromator)		$ M_x(\text{Cr3}) = 2,4(5)$ $ M_y(\text{Cr3}) = 2,3(4)$
Winkelbereich	$13,5^\circ \leq 2\theta \leq 89,4^\circ$		
Schrittweite	0,1°		
Meßpunkte	760		
Bestimmung der magnet. Struktur	"trial and error"	Magnetische Momente	$\mu(\text{Cr1}) = 3,4(3)\mu_B$
Programm zur Verfeinerung	FULLPROF (Rodriguez-Carvajal, 1996)		$\mu(\text{Cr2}) = 3,7(2)\mu_B$
Anzahl der Phasen	2 (chemische und magnetische Struktur von α -Cr ₂ P ₂ O ₇)		$\mu(\text{Cr3}) = 3,1(3)\mu_B$
Anzahl der Parameter	16 ¹⁾		
Gitterparameter	a = 20,268(3) Å b = 8,439(1) Å c = 9,346(2) Å b = 97,195(8)°	Güte der Anpassung (Kernstruktur)	$R_{\text{Bragg}} = 0,095$ $R_f = 0,073$
Profilfunktion	pseudo-Voigt		
Profilparameter	$\eta = 0,17(3)$ U = 4,7(2) V = -3,5(2) W = 0,83(5) AS = 0,211(8) ²⁾	Güte der Anpassung (Magnet. Struktur)	$R_{\text{mag}} = 0,092$

¹⁾ Skalenfaktor, 5 Profilparameter, 4 Gitterparameter, 6 Komponenten der magnetischen Momente.

²⁾ Asymmetrie Parameter

Die magnetische Struktur von α -Cr₂P₂O₇ bei 2 K steht auch in Einklang mit der Annahme von antiferromagnetisch gekoppelten Dimeren bei Temperaturen erheblich oberhalb der Néel-Temperatur. Bedingt durch die leicht unterschiedlichen $\mu(\text{Cr1})$ und $\mu(\text{Cr3})$ und die nicht vollständige Kolinearität der beiden Momente (s Abb. 5.18) führt die antiferromagnetische Kopplung innerhalb der Dimere [Cr(1)Cr(3)O₉] nicht zu einer vollständigen gegenseitigen Absättigung der Spins. Vermutlich wird hierdurch erst die dreidimensionale Ausordnung unter Vermeidung eines antiferromagnetischen Spin-Glasses ermöglicht.

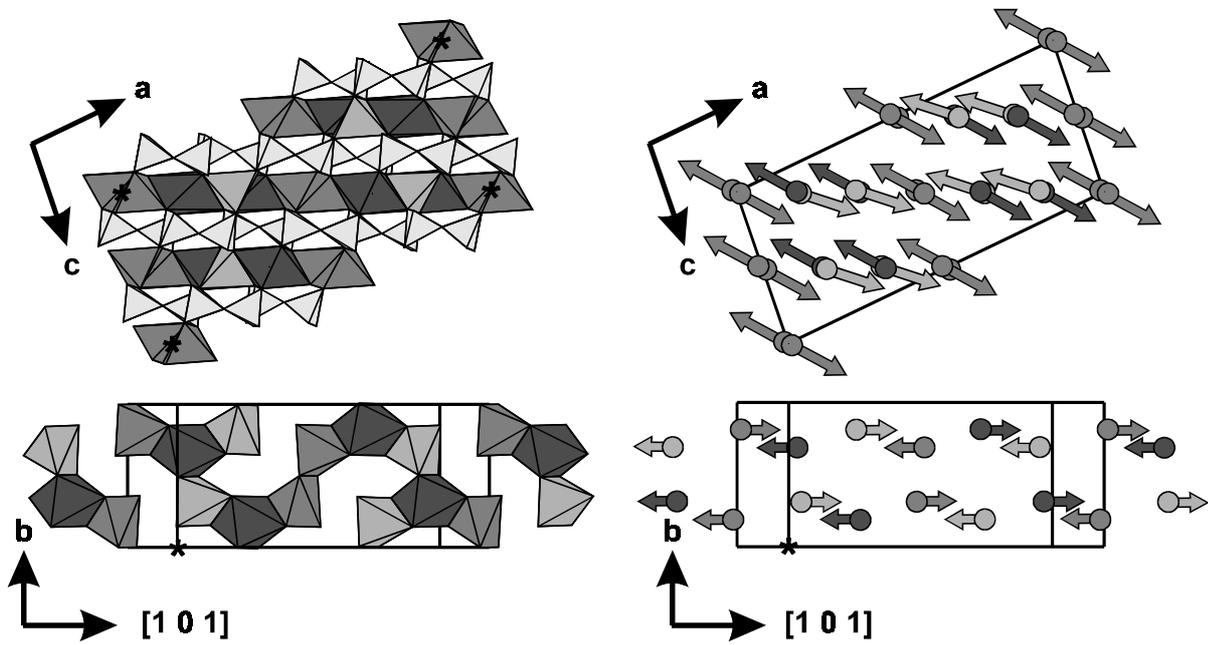


Abb. 5.18 Magnetische Struktur und Kernstruktur von $\alpha\text{-Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 2 K. In den beiden Projektionen auf die Ebene $(1\ 0\ \bar{1})$ (jeweils unten) sind nur die $[\text{CrO}_x]$ -Polyeder bzw. magnetischen Momente in der Ebene $(1\ 0\ \bar{1})$ dargestellt, die durch den Ursprung der Elementarzelle geht. $[\text{Cr1O}_6]$: dunkelgrau, $[\text{Cr2O}_5]$: mittelgrau, $[\text{Cr3O}_6]$: hellgrau.