

Die paramagnetische Elektronenresonanz (EPR) des Europiums (Eu^{2+}) in Cadmiumfluorid

H. J. GLÄSER und D. GEIST

Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Clausthal

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1980—1987 [1968]; eingegangen am 13. September 1968)

The EPR-parameters of Eu^{2+} substituted for Cd^{2+} in CdF_2 have been measured at 300, 77 and 1,5 °K. They are summarized in Table 1. The EPR spectrum is that of an S-state-ion in a cubic environment. As with Eu^{2+} in CaF_2 , SrF_2 or BaF_2 there is in CdF_2 a superhyperfine (SHF)-interaction between the Eu^{2+} - and F^- -ions, which results mostly in an inhomogeneous broadening of the lines but sometimes in CdF_2 in a splitting. There are some indications that the point charge model is not fully correct and that a slight deviation from the cubic environment does exist.

Einleitung

Europium kann als Eu^{2+} in CdF_2 (O_h^5 , Flußspat-Typ) an Stelle von Cd^{2+} eingebaut werden, siehe Abb. 1. Das Elektronenresonanz (EPR)-Spektrum^{1, 2} bestätigt die Erwartung, daß das Eu^{2+} als $8S_{7/2}$ -Ion in einem (fast) kubischen Kristallfeld vorliegt, ähnlich wie in den isomorphen Verbindungen CaF_2 ³⁻⁶, SrF_2 ^{7, 8} und BaF_2 ^{7, 8}.

Auffällig am Spektrum des Eu^{2+} in *Cadmiumfluorid* ist der Einfluß der Superhyperfein (SHF)-Wechselwirkung zwischen dem Eu^{2+} -Ion und den Kernspins der F^- -Liganden. Er führt zu einer inhomogenen Verbreiterung und zum Teil Strukturierung einzelner Linien, die in CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 fehlt. Diese Erscheinung wird in Abschnitt V beschrieben.

Das im X-Band bei 300, 77 und 1,5 °K untersuchte Material enthielt 0,1 Mol-% Eu^{2+} ; im Spektrum finden sich Übergänge zu $\Delta M = \pm 1, 2, 3, 4, 5, 6$ und 7 und $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$ (M Elektronenspinquantenzahl, m Kernspinquantenzahl).

Ein zufälliger Mangan-Gehalt des Materials gab Anlaß zum EPR-Spektrum des Mn^{2+} ; letzteres wird hier nicht behandelt. Es störte lediglich den Feinstrukturübergang $M = -1/2 \longleftrightarrow +1/2$ des Eu^{2+} , siehe Abschnitt III und Abb. 3.

I. Die Eigenwerte des Spin-Hamilton-Operators

Der Auswertung liegt der Operator

$$H = g \mu_B \mathbf{H} \mathbf{S} + V_{\text{kub.}} + A \mathbf{S} \mathbf{I} - g_N \mu_B \mathbf{H} \mathbf{I} \\ = \text{(I)} + \text{(II)} + \text{(III)} + \text{(IV)} \quad (1)$$

für einen $8S_{7/2}$ -Zustand zugrunde¹. Die hier verwendeten Formeln von LACROIX⁹ für die Energieeigenwerte in nicht zu kleinen Magnetfeldern ($B > 0,1 T$) berücksichtigen den Zeeman-Term (I), das Kristallfeld (II) und die Hyperfeinwechselwirkung (III), sowie in der ersten Näherung einer Störungsrechnung den Kern-Zeeman-Term (IV), siehe Abb. 2 a. Die bekannten Werte für die Kern- g -Faktoren ($g_N = \mu/\mu_B I$) $g_N = 7,45 \cdot 10^{-4}$ für ^{151}Eu und $g_N = 3,28 \cdot 10^{-4}$ für ^{153}Eu (s. Anm. ¹⁰) sind mit den vorliegenden Messungen verträglich.

II. Experimentelle Resultate. Die Übergänge $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$

Tab. 1 enthält die Parameter, mit denen sich die Spektren Abb. 3 für $B \parallel [100]$ beschreiben lassen. Die Auswertung bediente sich für ^{151}Eu der gekennzeichneten Übergänge H_I bis H_X . Die Linien H_V bis H_{VIII} sind bei 77 °K durch Superhyperfeinwechselwirkung aufgespalten; der Nulldurchgang der zen-

¹ H. J. GLÄSER u. D. GEIST, Z. Naturforsch. **20 a**, 842 [1965]; **21 a**, 1718 [1966].

² H. J. GLÄSER, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1967.

³ C. RYTER, Helv. Phys. Acta **30**, 353 [1957].

⁴ I. M. BAKER, B. BLEANY u. W. HAYES, Proc. Roy. Soc. London A **247**, 141 [1958].

⁵ K. HORAI, J. Phys. Soc. Japan **19**, 2241 [1964].

⁶ F. G. WAKIM, Dissertation University of Texas 1964.

⁷ R. S. TITLE, Phys. Letters **6**, 13 [1963].

⁸ V. M. VINOKUROV, M. M. ZARIPOV, V. G. STEPANOV, G. K. CHIRKIN u. L. YA. SHEKUN, Sov. Phys.-Solid State **5**, 1415 [1964].

⁹ R. LACROIX, Helv. Phys. Acta **30**, 374 [1957].

¹⁰ F. M. PICHANICK, P. G. H. SANDARS u. G. W. WOODGATE, Proc. Roy. Soc. London A **257**, 277 [1960].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

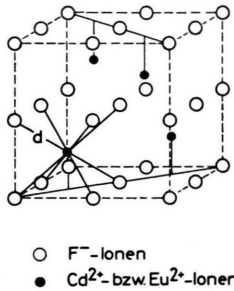


Abb. 1. Elementarzelle des CdF_2 mit eingebautem Europium. Ein Cd^{2+} - oder Eu^{2+} -Ion ist von 8 F^- -Liganden kubisch umgeben.

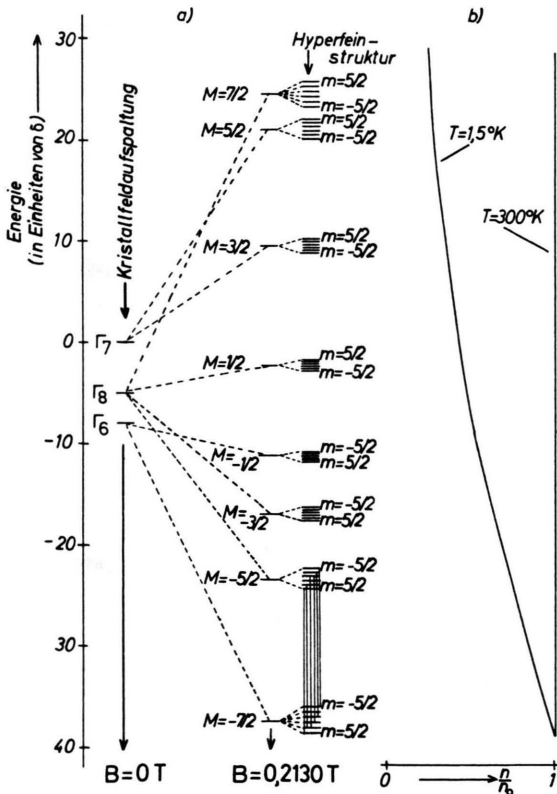


Abb. 2. a) Energieschema des Systems $\text{CdF}_2 : ^{151}\text{Eu}^{2+}$ für $B \parallel [100]$, $B=0 \text{ T}$ und $B=0,2130 \text{ T}$. Die Übergänge $M=-7/2 \longleftrightarrow -5/2$, $\Delta m=0$ sind als Beispiel eingetragen. b) Relative Besetzung der Energieniveaus für $T=300^\circ\text{K}$ und $T=1,5^\circ\text{K}$.

tralen Linie wurde in diesem Falle als „Linienlage“ benutzt. Zur Berechnung der Parameter des ^{153}Eu -Spektrums dienen die Liniengruppen $M=-7/2 \longleftrightarrow -5/2$ und $M=+5/2 \longleftrightarrow +7/2$; sie wurden zur Kontrolle wieder aus den Teilspektren der beiden Isotope zusammengesetzt.

Wegen der langen Spin-Gitter-Relaxationszeit gelangen bei $1,5^\circ\text{K}$ die Übergänge sehr rasch in die Sättigung und erscheinen dann nur in Dispersion.

Wirtsgitter	Fre- quenz [GHz]	Tempe- ratur [°K]	Abstand der nächsten Nachbarn $d[\text{\AA}]$	g	$A(^{151}\text{Eu})$ $10^{-4} [\text{cm}^{-1}]$	$A(^{153}\text{Eu})$ $10^{-4} [\text{cm}^{-1}]$	b_4	b_6	Lit.
CdF_2	9	300	2,333	$1,9918 \pm 0,0005$	$-33,9 \pm 0,15$	$-15,05 \pm 0,15$	$-52,37 \pm 0,1$	$0,24 \pm 0,05$	*
		77		$1,9923 \pm 0,0006$	$-34,15 \pm 0,15$	$-15,15 \pm 0,15$	$-56,04 \pm 0,15$	$0,28 \pm 0,1$	*
		1,5		$1,9925 \pm 0,0011$	$-34,2 \pm 0,2$	$-15,15 \pm 0,2$	$-56,34 \pm 0,3$	$0,31 \pm 0,13$	*
CaF_2	9		2,365	$1,9927 \pm 0,001$	$-34,07 \pm 0,1$	$-15,1 \pm 0,1$	$-55,75 \pm 0,28$	$0,25 \pm 0,06$	[3]
SrF_2		300	2,51	$1,9922 \pm 0,0005$	$-33,9 \pm 0,3$	$-15,1 \pm 0,3$	$-44,9 \pm 0,5$	$0,24 \pm 0,2$	[7]
BaF_2		300	2,663	$1,9926 \pm 0,0005$	$-33,5 \pm 0,3$	$-15,0 \pm 0,3$	$-36,0 \pm 0,7$	$0,0 \pm 0,7$	[7]

Tab. 1. EPR-Parameter des Eu^{2+} -Ions in Wirtsgittern mit Flußspat-Gitterstruktur. * Eigene Messungen. Zwischen δ , ε (Nomenklatur von KIRTEL und LUTTINGER¹² und LACROIX⁹) und b_4 , b_6 gelten folgende Beziehungen: $\delta = 4(b_4 + \frac{1}{5}b_6)$; $\varepsilon = -\frac{2}{5}b_6$.

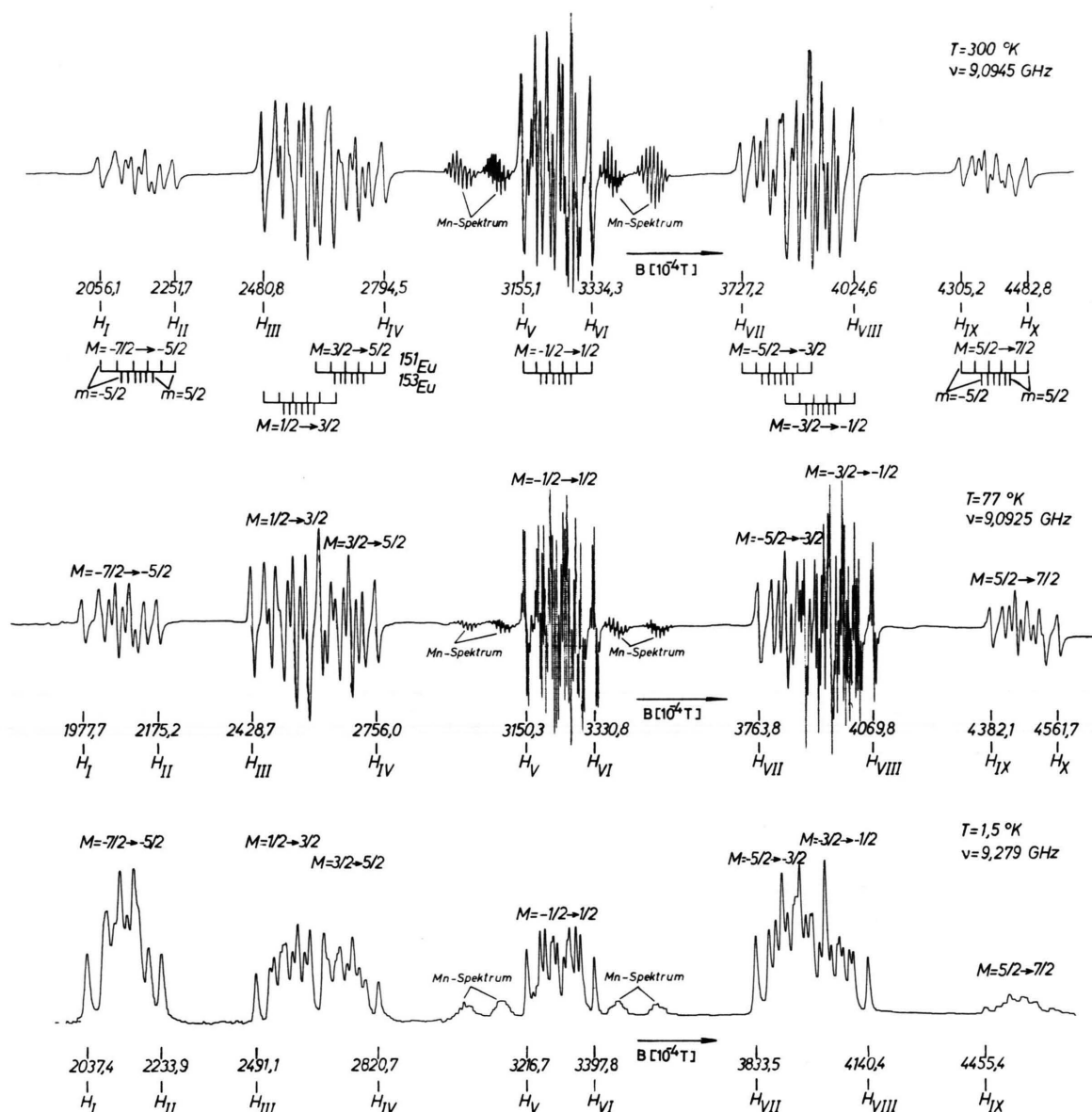


Abb. 3. EPR-Spektrum des Eu^{2+} in CdF_2 . Übergänge $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$ für $B \parallel [100]$.

- a) 300 °K. Differenzierte Absorptionskurve.
 b) 77 °K. Differenzierte Absorptionskurve.
 c) 1,5 °K. Differenzierte Dispersionskurve.

Die Vorzeichen der Kristallfeldparameter und der Hyperfeinparameter lassen sich über die Intensitätsverhältnisse der Feinstrukturliengruppen bei 1,5 °K gemäß der folgenden Überlegung ermitteln.

Die Intensität eines Überganges nahe der Sättigung gehorcht der Beziehung

$$I_{M \rightarrow M+1} \sim (1/T_1) (n_M - n_{M+1}) \quad (2)$$

mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und den Besetzungen n . Mit der Boltzmann-Verteilung

$$n_M - n_{M+1} = (n_M + n_{M+1}) \frac{1 - \exp \frac{-E_{M+1} + E_M}{kT}}{1 + \exp \frac{-E_{M+1} + E_M}{kT}} \quad (3)$$

folgt aus Abb. 2 b und den Gln. (2) und (3), daß die Intensität der einzelnen Feinstrukturliengruppen

pen proportional der Zahl der beteiligten Spins ($n_M + n_{M+1}$) ist. Damit erlauben die in Abb. 3 für $1,5^\circ\text{K}$ auftretenden relativen Intensitätsverhältnisse eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Elektronenübergänge. Dann liegen auch die Vorzeichen der Kristallfeldparameter fest. Schließlich folgen die Vorzeichen der Hyperfeinparameter aus den Linienlagen (speziell den verschiedenen großen Hyperfeinaufspaltungen) der einzelnen Feinstrukturgruppen.

Die erheblichen Unterschiede in den Linienbreiten der unüberlagerten (d. h. von anderen Hyperfeinlinien getrennt liegenden) Hyperfeinlinien H_1 bis H_X dürften auf inhomogene Verbreiterung durch SHF-Wechselwirkung zurückgehen; sie hängt ab von Elektronenübergang und Magnetfeld.

Die in Tab. 1 für das System $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{2+}$ angegebenen Parameter wurden bei den entsprechenden Temperaturen an den Spektren für $B \parallel [111]$ überprüft. Die nach den Formeln von LACROIX⁹ berechneten Linienlagen wichen von den gemessenen um höchstens $\pm 3 \cdot 10^{-4} T$ (0,1%) ab.

III. Experimentelle Resultate.

Die Übergänge $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1, 2$

a) Qualitative Beschreibung

Dreht man das Magnetfeld wenige Grade aus der $[100]$ -Richtung heraus, so treten bei allen drei untersuchten Temperaturen an den Enden verschiedener Feinstrukturliniengruppen des in Abschnitt II diskutierten Spektrums Satellitenlinien auf, deren Intensität stark von der Orientierung des Magnetfeldes zu den Kristallachsen abhängt. Solche Satelliten an den Enden der Liniengruppen $M = -7/2 \rightarrow$

$-5/2$, $M = -3/2 \rightarrow -1/2$ und $M = 1/2 \rightarrow 3/2$ sind in Abb. 4 durch Pfeile gekennzeichnet; sie können den „verbotenen Übergängen“ $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1, \pm 2$ zugeordnet werden. (Am Übergang $M = -1/2 \rightarrow 1/2$ treten diese verbotenen Übergänge wahrscheinlich auch auf, eine Auswertung ist aber durch das überlagerte Mn-Spektrum behindert.)

Für das Auftreten der verbotenen Übergänge ist folgender Sachverhalt verantwortlich. Die Orientierung des Kernspins und seine Eigenzustände richten sich nach dem äußeren Magnetfeld einerseits, nach dem von den sieben 4f-Elektronen erzeugten andererseits. Nur für das freie Ion stimmen die Richtungen beider überein. Bei Anwesenheit eines Kristallfeldes wird, von ausgezeichneten Richtungen abgesehen, die Richtung des Feldes der 4f-Elektronen von der Richtung des äußeren Feldes verschieden sein. Die Eigenzustände des Kerns im letzteren sind dann *keine* Eigenzustände für das Gesamtfeld, und die verbotenen Übergänge sind möglich.

Verbotene Übergänge dieser Art kennt man auch für die Liniengruppen $M = -1/2 \rightarrow 1/2$ (siehe Anm. 6, 11), $M = 1/2 \rightarrow 3/2$ und $M = 3/2 \rightarrow 5/2$ (siehe Anm. 6) in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ sowie $M = -1/2 \rightarrow 1/2$ in $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ (siehe Anm. 8) und $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ (siehe Anm. 8).

b) Linienlagen und Intensitäten

Die Felder zu den in Abb. 4 gezeigten „verbotenen Übergängen“ $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1, \pm 2$ konnten aus den von LACROIX⁹ für starkes Magnetfeld angegebenen Energietermen unter Berücksichtigung des Kern-Zeeman-Terms in erster Näherung, den Parametern in Tab. 1 und den g_N -Werten aus Abschnitt II auf $\pm 3 \cdot 10^{-4} T$ (0,1%) genau reproduziert werden².

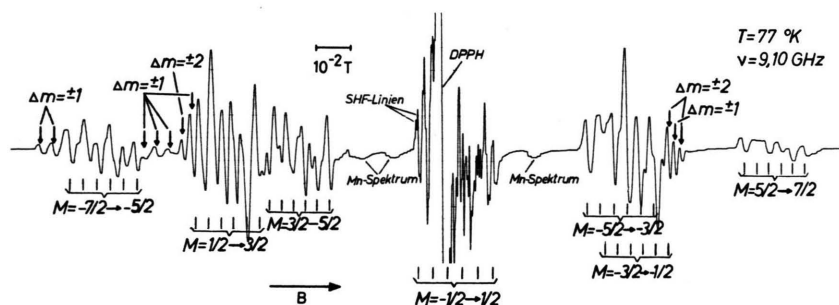


Abb. 4. EPR-Spektrum des Eu^{2+} in CdF_2 . Übergänge $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$ und (durch Pfeile markiert) $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1, \pm 2$. B in der (110) -Ebene, 12° gegen die $[100]$ -Richtung gedreht. 77°K . Differenzierte Absorptionskurve.

¹¹ G. L. BIR, E. I. BUTIKOV u. L. S. SOCHAVA, Sov. Phys.-Solid State 6, 1966 [1965].

**** Wir danken Herrn Dr. LÜHRS und Herrn Dipl.-Ing. KHALES-SIZADEH vom Rechenzentrum der TU Clausthal für die Lösung der Säkulargleichung für B || [111].**

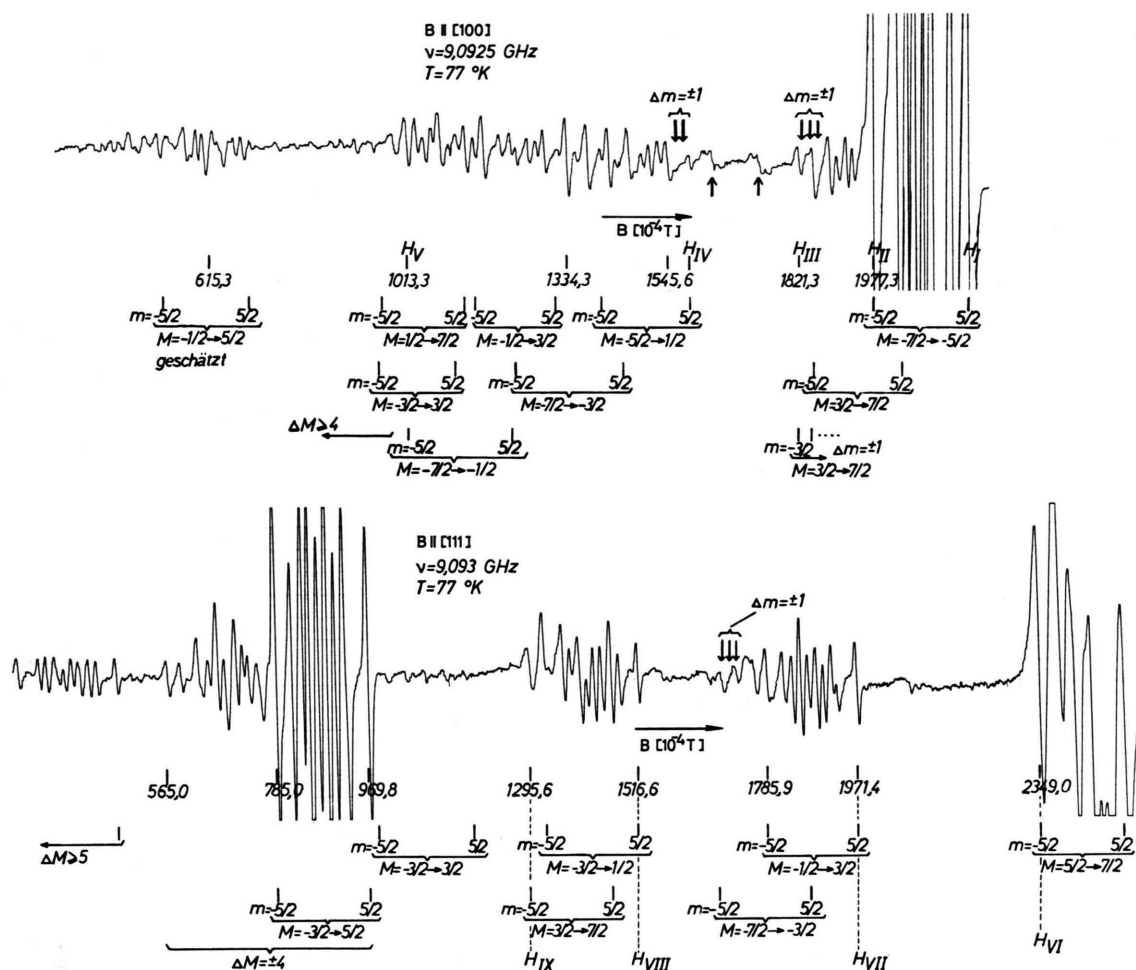


Abb. 6. EPR-Spektrum des Eu^{2+} in CdF_2 bei 77 °K. Übergänge $\Delta M \geq 1$. Differenzierte Absorptionskurve. (Die beiden Linien bei den nach oben gerichteten Pfeilen im Spektrum für $H \parallel [100]$ gehören nicht zum Spektrum des Systems $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{2+}$)

die nach ¹¹ und ¹² streng verboten sind, zum Beispiel $M = 3/2 \rightarrow 7/2$, $\Delta M = 2$, $\Delta m = 0$ oder $M = 3/2 \rightarrow 7/2$, $\Delta M = 2$, $\Delta m = \pm 1$. Ein Kristallfeldanteil niedriger Symmetrie am Ort des Eu^{2+} -Ions könnte hierfür verantwortlich sein. Dieser Schluß ist insoweit nicht ganz zwingend, weil die erzielte Orientierungsgenauigkeit von $0,5^\circ$ vielleicht nicht ausreichend war. Von Cr^{3+} in Al_2O_3 z. B. weiß man, daß sich die Matrixelemente teilweise stark mit der Feldrichtung ändern.

Ein Vergleich von Intensitäten und Matrixelementen war nicht möglich. Für $\Delta M = \pm 3$, $B \parallel [100]$

kennt man zwar die Elemente ¹², aber es fallen drei Feinstrukturübergänge unanalysierbar übereinander, und für $B \parallel [111]$, $\Delta M = 2, 3, 4$ sind bislang keine Matrixelemente bekannt.

V. Experimentelle Resultate: Superhyperfeinstruktur

In Analogie zu den Systemen $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (siehe Anm. ¹³), $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ (siehe Anm. ^{14, 15}) und $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$ (siehe Anm. ¹⁶) ist auch für $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{2+}$ Superhyperfeinwechselwirkung zwischen den Eu^{2+} -

¹² C. KITTEL u. J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. **73**, 162 [1948].

¹³ J. M. BAKER, W. HAYES u. M. C. M. O'BRIEN, Proc. Roy. Soc. London A **254**, 273 [1960].

¹⁴ W. LOW u. U. RANON, I. Int. Konferenz über Paramagnetische Resonanz, Jerusalem 1962. Academic Press, New York 1963, S. 167. Herausg. W. Low.

¹⁵ U. RANON u. J. S. HYDE, Phys. Rev. **141**, 259 [1966].

¹⁶ C. M. BOWDEN u. J. E. MILLER, Phys. Rev. Letters **19**, 4 [1967].

und F⁻-Liganden zu erwarten, die allerdings für 4f-Elektronen der Abschirmung durch die 5s- und 5p-Schale wegen nicht allzu stark ist.

Demnach sind in den Abb. 3, 4 und 6 die Breiten aller Linien durch die SHF-Wechselwirkung bestimmt, siehe Tab. 2.

Linien-Nr. ^a	Abstand Spitze-Spitze · 10 ⁻⁴ T		Breite bei halber Höhe 1,5 °K
	300 °K	77 °K	
H _I , H _{II}	11,8 ± 0,5	10,0 ± 1,5	16,0 ± 2,0
H _{III}	8,5 ± 1,0	9,5 ± 1,5	10,0 ± 2,0
H _{IV}	10,3 ± 0,5	8,6 ± 1,0	12,5 ± 2,0
H _V , H _{VI}	~ 4,2 ^b	3,0 ^c	~ 8,0 ^b
H _{VII}	9,0 ± 1,0	5,0 ± 0,5	10,0 ± 2,0
H _{VIII}	5,4 ± 0,5	4,3 ^c	8,0 ± 2,0
H _{IX} , H _X	11,2 ± 0,5	9,0 ± 1,5	—

Tab. 2. Linienbreiten der Hyperfeinlinien des Systems CdF₂:¹⁵¹Eu²⁺ für B || [100]. ^a Siehe Abb. 3. ^b Überlagertes Mn-Spektrum stört geringfügig. ^c Breite der Enveloppe über die Superhyperfeinkomponenten.

Bemerkenswerterweise sind für 77 °K und den Winkelbereich ± 8° um B || [100] die Superhyperfeinkomponenten so schwach, daß die Hyperfeinlinien zu den Übergängen (und nur zu diesen!) $M = -3/2 \rightarrow -1/2$ und $-1/2 \rightarrow 1/2$ klar erkennbar in (mindestens) fünf Teillinien zerfallen, siehe

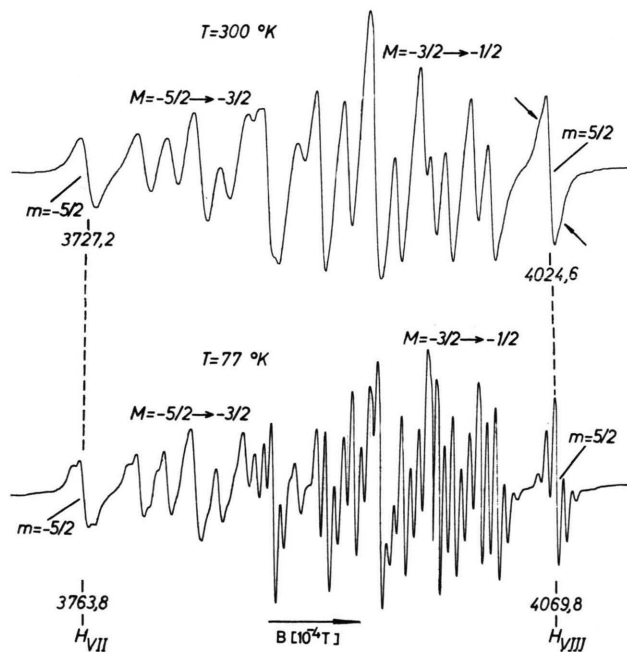


Abb. 7. Ausschnitt aus dem EPR-Spektrum des Eu²⁺ in CdF₂. Hyperfeinliniengruppen der Übergänge $M = -3/2 \rightarrow -1/2$ und $M = -5/2 \rightarrow -3/2$ für B || [100]. Differenzierte Absorptionskurve. a) 300 °K; b) 77 °K.

Abb. 7, mit gedehntem Feldmaßstab. (Siehe z. B. die Linie $m = 5/2$ rechts.)

Bei 1,5 °K fehlt im hier untersuchten CdF₂:Eu²⁺ und in CaF₂:Yb³⁺ (siehe Anm. ¹⁵) eine erkennbare SHF-Aufspaltung. In CaF₂:Gd³⁺ bedarf es (einschiger) Dehnung längs [111], um eine Aufspaltung hervorzubringen ¹⁶.

VI. Diskussion

a) Der Einbauzustand des Eu²⁺ in CdF₂

Ausweislich des EPR-Spektrums [Gl. (1), Abb. 3 und Tab. 1] liegt das Eu²⁺ auf Cd-Gitterplatz in einem ⁸S_{7/2}-Zustand in einem (fast) kubischen Kristallfeld vor.

b) Der Kristallfeldparameter b_4

Dieser Parameter ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Term 4. Ordnung, dem größten, in der Potenzentwicklung des kubischen Kristallfeldes. Unter der Annahme von Punktladungen ist der zugehörige Radialfaktor proportional ⁷ zu d^{-5} ; d bedeutet den Abstand nächster Nachbarn. Abb. 8 gibt den Zusammenhang zwischen $\log d_{id}$ und $\log(10^4 b_4)$, wo d_{id} den Abstand

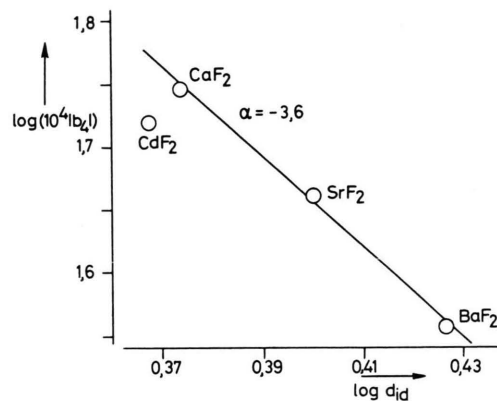


Abb. 8. Zusammenhang des Parameters b_4 für Eu²⁺ mit dem Abstand d_{id} nächster Nachbarn für die Fluoride der Tab. 1. Doppelt-logarithmische Darstellung.

nächster Nachbarn im fremdstofffreien Kristall bedeutet. CaF₂, SrF₂ und BaF₂ liegen einheitlich auf einer Geraden der Steigung $\alpha = -3,6$. Da der wirkliche Abstand d des Fremdions von d_{id} verschieden sein wird ¹⁷, kann man aus dem gefundenen α -Wert keine unmittelbaren Schlüsse auf den Zusammen-

¹⁷ T. REWAI, Sov. Phys. - Solid State **9**, 2340 [1968].

hang zwischen b_4 und dem Kristallfeldpotential V ziehen^{7, 17}. Auch bleibt eine Entscheidung über den Vorschlag von LACROIX¹⁸ offen, demzufolge $4f^65f$ oder $4f^55d^2$ -Konfigurationen mitwirken und $b_4 \sim V \sim d^{-5}$ wäre.

CdF_2 weicht in Abb. 8 vom Verhalten der anderen Fluoride ab ***; im Gegensatz zu den Erdalkalionen ist die äußerste d-Schale des Cd^{2+} gefüllt. Vielleicht ist die Abweichung ein Hinweis darauf, daß die Annahme von Punktladungen, die zum Radialfaktor $\sim d^{-5}$ führt, für die eng gepackten Ionen des CdF_2 nur eine mäßig gute Näherung darstellt.

c) Die Intensität der „verbotenen Übergänge“
 $\Delta M = 2, \Delta m = 0, 1$

Bei Abkühlung von 300 auf 77 °K steigt die Intensität dieser Übergänge weit mehr als die der vergleichbaren erlaubten. Da verbotene Übergänge durch Abweichungen von der strengen kubischen Symmetrie begünstigt werden, kann man einen kleinen einachsigen Kristallfeldanteil postulieren. Für einen solchen Anteil spricht auch der Umstand, daß die aus dem Spektrum $B \parallel [100]$ berechneten Parameter b_4 und b_6 die Linienlagen für $B \parallel [111]$ nicht besser als auf $\pm 3 \cdot 10^{-4} T$ genau ergeben für kubisches Kristallfeld.

*** Die Temperaturabhängigkeit von b_4 scheint nicht allzuverschieden zu sein, vgl. Tab. 1 und 17.

d) Die Hyperfeinparameter $A(^{151}\text{Eu})$ und $A(^{153}\text{Eu})$

Ausweislich Tab. 1 hängen die Parameter $A(^{151}\text{Eu})$ und $A(^{153}\text{Eu})$ im untersuchten Bereich nur sehr wenig von der Temperatur ab. Die Änderung liegt jedoch in derselben Richtung und besitzt eine Größe, die den inzwischen gefundenen Resultaten für das System $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ im Bereich zwischen 4,2 °K und 715 °K entspricht¹⁹. Die versuchte Deutung¹⁹, eine temperaturabhängige Beimischung von ns-Zuständen, liefert im Punktladungsmodell einen um eine Größenordnung zu kleinen Effekt. Es erweist sich also ebenso wie am Ende von Abschnitt VI b als nur angenähert gültig. Überdies wäre ebenfalls im Hinblick auf Absatz IV b die Art der beigemischten Konfiguration zu überprüfen.

e) Eine Diskussion der SHF-Aufspaltung (Abschnitt V) wird zurückgestellt, bis vollständigere Daten zu den Spektren (z. B. Abb. 7) vorliegen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Meßeinrichtungen. Herrn Dr. RÖMELT verdanken wir vielfachen Rat und wirksame Unterstützung.

¹⁸ R. LACROIX, Proc. Phys. Soc. London 77, 550 [1961].

¹⁹ T. P. MENNE, D. P. AMES u. SOOK LEE, Phys. Rev., im Druck.