

Magnetische Eigenschaften der Normaltemperaturform von CsTmO₂

Werner Urland

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen

Z. Naturforsch. **34a**, 997–1002 (1979); eingegangen am 25. Mai 1979

Magnetic Properties of the Normal-Temperature Form of CsTmO₂

The magnetic behaviour of the normal-temperature-form of CsTmO₂ (NT-CsTmO₂) has been studied in the temperature range between 2.9 and 251.3 K. In order to interpret the magnetic data a method applying the angular overlap model has been established to assess the crystal-field (CF) parameters of NT-CsTmO₂ (CF symmetry: D_{3d}) from the known CF parameters for Tm³⁺ substituted in YVO₄ (CF symmetry: D_{2d}). With these CF parameters the observed magnetic properties of NT-CsTmO₂ can be satisfactorily simulated. The calculation of the paramagnetic principal susceptibilities yields a high magnetic anisotropy, especially at low temperatures. The energy values of the CF levels of the ³H₆ ground state are calculated.

Einleitung

Nach Hoppe und Brunn [1] existiert CsTmO₂ in zwei Modifikationen, einer Normaltemperatur- (NT-) und einer Tieftemperaturform. Rein konnte bislang nur die NT-Form dargestellt werden. Diese kristallisiert hexagonal [1] im β -RbScO₂-Typ [2, 3]. Das Thuliumion ist dabei von sechs nächsten Sauerstoffionen umgeben. Die TmO₆-Einheit besitzt Kristallfeld-(KF)-Symmetrie D_{3d}. Wegen dieser niedrigen KF-Symmetrie und der damit verbundenen hohen Zahl der durch Symmetrie bestimmten KF-Parameter: R_2c_{20} , R_4c_{40} , R_4c_{43} , R_6c_{60} , R_6c_{63} und R_6c_{66} [4] ist eine eindeutige Interpretation der vom Kristallfeld abhängigen paramagnetischen Eigenschaften einer solchen Verbindung nicht möglich. In früheren Arbeiten [5–8] wurde ein Verfahren angegeben, das bei bekannter Koordinationsgeometrie mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells (AOM) für f-Elektronen [4] aus den durch Symmetrie bestimmten KF-Parametern sogenannte Angular-Overlap-(AO)-Parameter berechnet, deren Anzahl kleiner als die der KF-Parameter gehalten werden kann. Da diese AO-Parameter theoretisch nur von der Bindung zwischen Zentralion und Liganden der komplexen Einheiten einer Verbindung abhängen und von der KF-Symmetrie unabhängig sind, sollte es erlaubt sein, AO-Parameter von einer Verbindung auf eine andere zu übertragen, wenn beide Verbindungen in Zentral-

ion und Liganden übereinstimmen. Damit wäre dann umgekehrt auch die Abschätzung der KF-Parameter einer Verbindung möglich, wenn eine andere Verbindung existiert, deren KF-Parameter bekannt sind (z. B. durch Analyse spektroskopischer Daten) und die die obige Bedingung für die chemische Zusammensetzung erfüllt. Die abgeschätzten KF-Parameter können z. B. zur Deutung des magnetischen Verhaltens der Verbindung dienen. In dieser Arbeit wird das beschriebene Verfahren zur Interpretation der magnetischen Eigenschaften der spektroskopisch bislang noch nicht vermessenen Normaltemperaturform von CsTmO₂ herangezogen.

Schon früher wurde das magnetische Verhalten von Verbindungen mit dreiwertigem Thulium bei niedriger KF-Symmetrie interpretiert [9, 10]. So wurden magnetische Messungen an Einkristallen von Tm(Ap)₆I₃ (Ap = Antipyrin = 1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5)) gedeutet, und dabei wurde versucht mittels des elektrostatischen Punktladungsmodells, die KF-Parameter (KF-Symmetrie: D_{3d}) zu bestimmen. Eine eindeutige Bestimmung aller KF-Parameter war hier nicht möglich [9]. Andere Autoren [10] übernahmen bei der Deutung des magnetischen Verhaltens von Einkristallen der Verbindung Tm(C₂H₅SO₄)₃ · 9 H₂O KF-Parameter (KF-Symmetrie: C_{3h}), die von anderen Arbeitsgruppen durch Analyse der Spektren dieser Verbindung erhalten worden waren.

Magnetische Messungen

NT-CsTmO₂, das von Hoppe und Brunn [1] zum ersten Mal dargestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden war, wurde im Temperaturbereich von 2.9 bis 251.3 K mit einem nach

Sonderdruckanforderungen an Dr. Werner Urland, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen.

0340-4811 / 79 / 0800-0997 \$ 01.00/0

Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

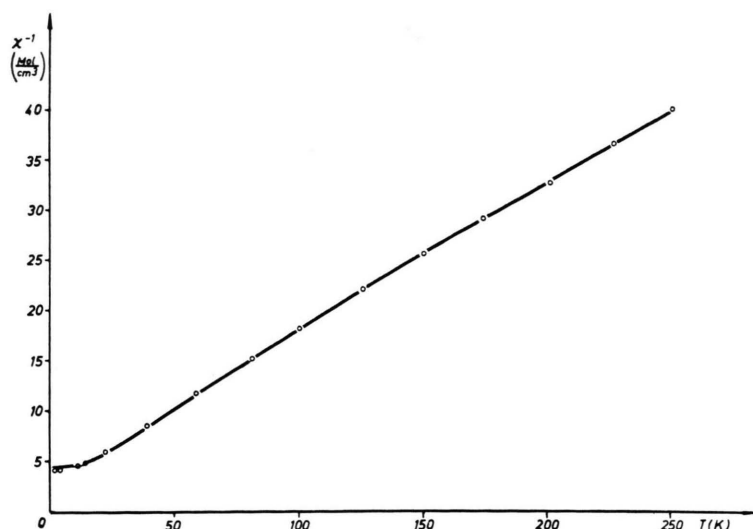


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der reziproken paramagnetischen Suszeptibilität von NT-CsTmO₂ (○ ○ ○ Meßpunkte, — berechnete Werte).

der Faraday-Methode arbeitenden Meßstand magnetisch untersucht [11].

In Abb. 1 sind die beobachteten reziproken Suszeptibilitätswerte $1/\chi$ in Mol/cm³ gegen die Temperatur aufgetragen, in Tab. 1 die dazugehörigen nach dem Curie-Gesetz berechneten effektiven magnetischen Momente μ_{eff} in Bohrschen Magnetonen aufgeführt. Die Meßwerte stellen das Ergebnis von 150 Messungen bei 15 verschiedenen Temperaturen dar. Bei jeder Temperatur wurde die magnetische Feldstärke zwischen 2000 und 13669 A/cm (0.25 und 1.72 Tesla) variiert; eine Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilität in dem untersuchten Temperaturbereich wurde aber nicht beobachtet. Bei allen Meßwerten wurde eine Korrektur für den Diamagnetismus von Cs⁺, Tm³⁺ und O²⁻ angebracht.

T [K]	μ_{eff} beob.	μ_{eff} ber.
251.3	7.05	7.08
227.2	7.03	7.03
201.1	6.98	6.97
174.3	6.90	6.90
150.4	6.81	6.82
126.2	6.72	6.74
100.4	6.60	6.63
81.4	6.50	6.54
59.0	6.29	6.39
39.3	6.05	6.15
22.4	5.52	5.60
14.7	4.90	4.94
11.3	4.53	4.46
4.0	2.75	2.70
2.9	2.34	2.30

Tab. 1. Beobachtete und berechnete effektive magnetische Momente für NT-CsTmO₂ (in Bohrschen Magnetonen).

Ergebnisse und Diskussion

Wie Abb. 1 zu entnehmen ist, zeigt NT-CsTmO₂ paramagnetisches Verhalten, wobei bei tiefer Temperatur ein von der Temperatur unabhängiger Paramagnetismus auftritt. Dies und die Feldstärke-unabhängigkeit der Suszeptibilität läßt auf einen Zeeman-(1. Ordnung)-inaktiven KF-Grundzustand schließen, der zu dem beobachteten Suszeptibilitätswert nur über Nichtdiagonalelemente des Magnetfeldoperators $\beta H(k\hat{L} + 2\hat{S})$ [12] (β = Bohrsches Magneton, k = Reduktionsfaktor für den Bahnmomentoperator [13]) zwischen seiner Eigenfunktion und denen höher liegender Zustände (Zeeman-Beitrag 2. Ordnung) beitragen kann. Zur eingehenden Interpretation dieses magnetischen Verhaltens wurde ein Rechenprogramm [14] (vgl. Appendix) herangezogen, über dessen theoretischen Hintergrund bereits früher berichtet wurde [12]. Bei der Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilitäts- sowie der μ_{eff} -Werte wurden die Elektronen- und die Spin-Bahn-Wechselwirkung sowie der Einfluß des Kristallfeldes für die f¹²-Elektronenkonfiguration berücksichtigt. Da die Elektronenkonfiguration des dreiwertigen Thuliums ein Beispiel darstellt, bei dem die Russell-Saunders-Kopplung erheblich durchbrochen ist [9, 15], vgl. auch Tab. 2, wurden zu den Rechnungen alle 91 Zustände der f¹²-Konfiguration herangezogen. Als Racah-Parameter F_2 , F_4 und F_6 für die Elektronenwechselwirkung sowie ζ für die Spin-Bahn-Kopplung wurden folgende Werte [16] übernommen, die nach einem ähnlichen Rechenverfahren bei der Deutung der Spektren

Tab. 2. Die Wellenfunktionen des freien dreiwertigen Thuliumions^a.

$ ^3H_6\rangle =$	$0.9955 ^3H_6\rangle + 0.0952 ^1I_6\rangle$
$ ^3H_4\rangle =$	$-0.2749 ^3H_4\rangle + 0.8050 ^3F_4\rangle + 0.5258 ^1G_4\rangle$
$ ^3H_5\rangle =$	$1.0000 ^3H_5\rangle$
$ ^3F_4\rangle =$	$0.5058 ^3F_4\rangle + 0.7812 ^3H_4\rangle - 0.3660 ^1G_4\rangle$
$ ^3F_3\rangle =$	$1.0000 ^3F_3\rangle$
$ ^3F_2\rangle =$	$-0.8782 ^3F_2\rangle + 0.4581 ^1D_2\rangle + 0.1376 ^3P_2\rangle$
$ ^1G_4\rangle =$	$0.7679 ^1G_4\rangle + 0.5605 ^3H_4\rangle - 0.3101 ^3F_4\rangle$
$ ^1D_2\rangle =$	$0.6426 ^1D_2\rangle + 0.6313 ^3P_2\rangle + 0.4342 ^3F_2\rangle$
$ ^1I_6\rangle =$	$0.9955 ^1I_6\rangle - 0.0952 ^3H_6\rangle$
$ ^3P_0\rangle =$	$0.9757 ^3P_0\rangle - 0.2191 ^1S_0\rangle$
$ ^3P_1\rangle =$	$1.0000 ^3P_1\rangle$
$ ^3P_2\rangle =$	$-0.7632 ^3P_2\rangle + 0.2008 ^3F_2\rangle + 0.6142 ^1D_2\rangle$
$ ^1S_0\rangle =$	$0.9757 ^1S_0\rangle + 0.2191 ^3P_0\rangle$

^a Die Wellenfunktionen sind unter Berücksichtigung der Elektronen- und der Spin-Bahn-Wechselwirkung berechnet worden [12, 14], wobei folgende Racah- und Spin-Bahn-Kopplungsparameter verwendet wurden:

$$F_2 = 446.70 \text{ cm}^{-1}, \quad F_4 = 70.491 \text{ cm}^{-1}, \\ F_6 = 7.534 \text{ cm}^{-1}, \quad \zeta = 2617 \text{ cm}^{-1} \quad [16].$$

Die hier berechneten Wellenfunktionen entsprechen denen von [9, 15].

des dreiwertigen Thuliums in Yttriumoxid erhalten worden waren:

$$F_2 = 446.70 \text{ cm}^{-1}, \quad F_4 = 70.491 \text{ cm}^{-1}, \\ F_6 = 7.534 \text{ cm}^{-1}, \quad \zeta = 2617 \text{ cm}^{-1}.$$

Da NT-CsTmO₂ noch nicht spektroskopisch untersucht worden war, waren die KF-Parameter für diese Verbindung nicht zugänglich. Mit Hilfe des in der Einleitung erwähnten Verfahrens sollte es möglich sein, aus KF-Parametern spektroskopisch untersuchter Systeme entsprechende Werte für NT-CsTmO₂ abzuleiten. Es wurde daher nach Verbindungen Ausschau gehalten, die Tm³⁺ als Zentralion und O²⁻ als Liganden einer komplexen Einheit enthielten und deren KF-Parameter aus spektroskopischen Daten gut bestimmt waren. Zwei Systeme boten sich an: YVO₄, das mit Tm³⁺ dotiert war (Tm³⁺:YVO₄) [17], und CaWO₄, in das Tm³⁺ eingebaut war (Tm³⁺:CaWO₄) [18]. Es ist einzusehen, daß bei Substitution von Y³⁺ bzw. Ca²⁺ durch Tm³⁺ eine Verzerrung der Koordinationsgeometrie eintritt. Betrachten wir die Ionenradien Tm³⁺: 0.994 Å, Y³⁺: 1.019 Å und Ca²⁺: 1.12 Å [19], so sollte diese Verzerrung am geringsten im Falle des Einbaus von Tm³⁺ in YVO₄ sein. Da eine möglichst genaue Kenntnis der Koordinationsgeometrie erforderlich ist, um die AO-Parameter zu bestimmen, haben wir die KF-Parameter von

Tm³⁺:YVO₄ mit KF-Symmetrie D_{2d}: R_2c_{20} , R_4c_{40} , R_4c_{44} , R_6c_{60} und R_6c_{64} [4] herangezogen, um die KF-Parameter: R_2c_{20} , R_4c_{40} , R_4c_{43} , R_6c_{60} , R_6c_{63} und R_6c_{66} für NT-CsTmO₂ (KF-Symmetrie: D_{3d}) abzuschätzen. Das Thuliumion besetzt in YVO₄ die D_{2d}-Lage von Yttrium. Es ist dabei von acht nächsten Sauerstoffionen umgeben, von denen sich vier im Abstand R_1 und vier im Abstand R_2 von Tm³⁺ befinden. Die Positionskoordinaten für diese Sauerstoffionen sind [20]:

$$R_1 = 2.433 \text{ Å}, \quad \vartheta_1 = 32^\circ 50', \\ R_2 = 2.291 \text{ Å}, \quad \vartheta_2 = 101^\circ 54'.$$

In NT-CsTmO₂ besetzt das Thuliumion eine D_{3d}-Lage und ist von sechs nächsten Sauerstoffionen mit folgenden Positionskoordinaten umgeben [21]:

$$R_3 = 2.198 \text{ Å}, \quad \vartheta_3 = 66^\circ 45'.$$

Mit diesen Positionskoordinaten und den allgemeinen Matrizen von [4] oder, da es sich hier um kugelsymmetrische Liganden handelt, einfacher unter Benutzung der Beziehungen von [22] erhalten wir die Gleichungen der Tab. 3, die die Transformation der durch Symmetrie bestimmten KF-Parameter $R_k c_{kq}$ [4] in die AO-Parameter $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ [4] besorgen.

Tab. 3. Gleichungen für die Transformation der durch Symmetrie bestimmten Kristallfeldparameter $R_k c_{kq}$ in die Angular-Overlap-Parameter $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ ^a.

a) Tm³⁺:YVO₄ (Kristallfeldsymmetrie: D_{2d})

$$(R_2 c_{20})_{\text{AOM}} = -0.478 e_\sigma(R_1) - 0.717 e_\pi(R_1) \\ (R_4 c_{40})_{\text{AOM}} = 1.511 e_\sigma(R_1) + 0.504 e_\pi(R_1) \\ (R_4 c_{44})_{\text{AOM}} = 4.713 e_\sigma(R_1) + 1.571 e_\pi(R_1) \\ (R_6 c_{60})_{\text{AOM}} = -3.764 e_\sigma(R_1) + 5.646 e_\pi(R_1) \\ (R_6 c_{64})_{\text{AOM}} = -0.406 e_\sigma(R_1) + 0.610 e_\pi(R_1)$$

b) NT-CsTmO₂ (Kristallfeldsymmetrie: D_{3d})

$$(R_2 c_{20})_{\text{AOM}} = -1.809 e_\sigma(R_3) - 2.713 e_\pi(R_3) \\ (R_4 c_{40})_{\text{AOM}} = -0.941 e_\sigma(R_3) - 0.314 e_\pi(R_3) \\ (R_4 c_{43})_{\text{AOM}} = 4.128 e_\sigma(R_3) + 1.376 e_\pi(R_3) \\ (R_6 c_{60})_{\text{AOM}} = 3.142 e_\sigma(R_3) - 4.712 e_\pi(R_3) \\ (R_6 c_{63})_{\text{AOM}} = -2.761 e_\sigma(R_3) + 4.142 e_\pi(R_3) \\ (R_6 c_{66})_{\text{AOM}} = 3.130 e_\sigma(R_3) - 4.695 e_\pi(R_3)$$

^a Die KF-Parameter $R_k c_{kq}$ werden hier $(R_k c_{kq})_{\text{AOM}}$ genannt, um deutlich zu machen, daß sie nach dem Angular-Overlap-Modell berechnet werden. — Das zugrundeliegende Koordinatensystem ist jeweils so gewählt worden, daß keine imaginären Parameter auftreten. — Zu der Ableitung der Gleichungen von a) wurde die Beziehung $e_\lambda(R_2) = e_\lambda(R_1)(R_1/R_2)^7$ mit $\lambda = \sigma, \pi$ herangezogen (vgl. Gleichung (1)).

Nach dem Verfahren von [8] wird mit Hilfe der Gleichungen der Tab. 3a aus den KF-Parametern von Tm³⁺:YVO₄ [17] die AO-Parameter $e_\sigma(R_1)$ und $e_\pi(R_1)$ ermittelt. Bei diesem Bestimmungsverfahren blieben die Parameter $R_6 c_{64}$ (wegen seiner großen Empfindlichkeit gegenüber Verzerrungen der Koordinationsgeometrie [20]) und $R_2 c_{20}$, der mittels des AOM allein nicht abgeschätzt werden kann [5–8], unberücksichtigt. Der Wert für $R_2 c_{20}$ wurde vielmehr mit den gewonnenen AO-Parametern errechnet und mit dem experimentellen Wert ins Verhältnis gesetzt: $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ [8]. Dieser Quotient und die AO-Parameter $e_\sigma(R_1)$ und $e_\pi(R_1)$ wurden nun auf NT-CsTmO₂ übertragen. Da aber die AO-Parameter von dem Bindungsabstand R abhängen [4], mußten sie von dem Abstand R_1 für Tm³⁺:YVO₄ auf R_3 für NT-CsTmO₂ umgerechnet werden. Dies geschah mit Gleichung (1).

$$e_\lambda(R_3) = e_\lambda(R_1) (R_1/R_3)^7; \quad \lambda = \sigma, \pi. \quad (1)$$

Gleichung (1) geht aus experimentellen Arbeiten von Axe und Burns [23] hervor und ist nur als Näherung anzusehen. Mit den so gewonnenen AO-Parametern dem Verhältnis $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ und den Gleichungen der Tab. 3b erhalten wir die KF-Parameter für NT-CsTmO₂. In Tab. 4 sind die Werte der KF- und AO-Parameter sowie von $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ für die beiden Verbindungen zusammengestellt.

Mit den Parametern für die Elektronenwechselwirkung, Spin-Bahn-Kopplung und für das Kristallfeld wurden die $1/\chi$ - (Abb. 1) und die μ_{eff} -Werte (Tab. 1) bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Wie man Abb. 1 und Tab. 1 entnehmen kann, ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten recht gut. (Die relative Abweichung für μ_{eff} liegt unter 2%.)

Tab. 4. Kristallfeld-, Angular-Overlap-Parameter (in cm⁻¹) und $R_2 c_{20}/(R_2 c_{20})_{\text{AOM}}$ für Tm³⁺:YVO₄ und NT-CsTmO₂

Tm ³⁺ : YVO ₄ [17]				
<i>R</i> ₂ <i>c</i> ₂₀	<i>R</i> ₄ <i>c</i> ₄₀	<i>R</i> ₄ <i>c</i> ₄₄	<i>R</i> ₆ <i>c</i> ₆₀	<i>R</i> ₆ <i>c</i> ₆₄
– 277	399	983	– 602	– 49
<i>e</i> _σ (<i>R</i> ₁)	<i>e</i> _π (<i>R</i> ₁)	<i>R</i> ₂ <i>c</i> ₂₀ /(<i>R</i> ₂ <i>c</i> ₂₀) _{AOM}		
221	37	2.10		

NT·CsTmO ₂				
<i>R</i> ₂ <i>c</i> ₂₀	<i>R</i> ₄ <i>c</i> ₄₀	<i>R</i> ₄ <i>c</i> ₄₃	<i>R</i> ₆ <i>c</i> ₆₀	<i>R</i> ₆ <i>c</i> ₆₃
– 2142	– 447	1962	1055	– 928
<i>R</i> ₆ <i>c</i> ₆₆	<i>e</i> _σ (<i>R</i> ₃)	<i>e</i> _π (<i>R</i> ₃)	<i>R</i> ₂ <i>c</i> ₂₀ /(<i>R</i> ₂ <i>c</i> ₂₀) _{AOM}	
1052	450	76	2.10	

KF-Zustand ^a	Berechneter Energiewert (in cm ⁻³)
$\Gamma_2^+(A_{2g})$	0
$\Gamma_1^+(A_{1g})$	31
$\Gamma_3^+(E_g)$	447
$\Gamma_3^+(E_g)$	615
$\Gamma_2^+(A_{2g})$	730
$\Gamma_1^+(A_{1g})$	1008
$\Gamma_3^+(E_g)$	1086
$\Gamma_3^+(E_g)$	1105
$\Gamma_1^+(A_{1g})$	1106

^a Die KF-Zustände sind nach [24] benannt worden; in Klammern ist die Bezeichnungsweise nach Mulliken angegeben.

In Tab. 5 sind die mit denselben Parametern berechneten Energiewerte der KF-Niveaus für den ³H₆-Grundzustand wiedergegeben.

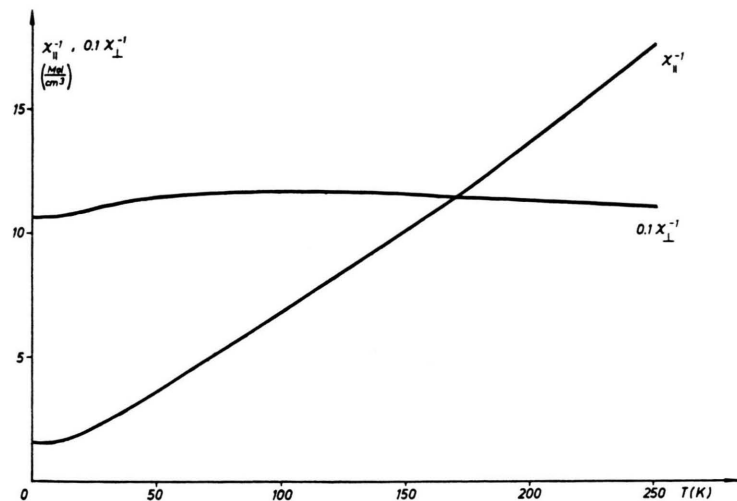
Symmetriebetrachtungen an den Matrixelementen der magnetischen Dipolmomentoperatoren $\hat{\mu}_\parallel$ und $\hat{\mu}_\perp$ zwischen den KF-Niveaus Γ_1^+ , Γ_2^+ und Γ_3^+ ergeben, daß nur die folgenden Matrixelemente von Null verschieden sind (μ_\parallel transformiert nach Γ_2^+ , μ_\perp nach Γ_3^+ der Symmetriegruppe D_{3d}):

$$\begin{aligned} &\langle \Gamma_3^+ | \hat{\mu}_\parallel | \Gamma_3^+ \rangle, \quad \langle \Gamma_1^+ | \hat{\mu}_\parallel | \Gamma_2^+ \rangle, \\ &\langle \Gamma_1^+ | \hat{\mu}_\perp | \Gamma_3^+ \rangle \quad \text{und} \quad \langle \Gamma_2^+ | \hat{\mu}_\perp | \Gamma_3^+ \rangle. \end{aligned}$$

Berechnen wir nun $1/\chi_\parallel$ und $1/\chi_\perp$ ($1/3(\chi_\parallel + 2\chi_\perp) = \chi$), so beobachten wir, daß $1/\chi_\perp$ fast von der Temperatur unabhängig ist (es zeigt sich ein schwach ausgeprägtes Maximum bei $T \approx 105$ K) und daß $1/\chi_\parallel$ nach einem temperaturunabhängigen Verlauf mit steigender Temperatur zunimmt, vgl. Abbildung 2. Für den temperaturunabhängigen Teil finden wir $\chi_\parallel \gg \chi_\perp$. Der Zeeman-Beitrag 2. Ordnung für χ_\parallel ist also größer als der für χ_\perp , wie schon aus der Betrachtung der Nichtdiagonalelemente von $\hat{\mu}_\parallel$ und $\hat{\mu}_\perp$ unter Berücksichtigung der energetischen Reihenfolge der KF-Zustände hervorgeht. Wir sehen also, daß ein Messen der magnetischen Anisotropie $\chi_\parallel - \chi_\perp$ von NT-CsTmO₂, die mit fallender Temperatur erheblich zunimmt, zu einer weiteren Bestätigung der abgeschätzten KF-Parameter führen könnte. Leider konnten bislang keine Einkristalle von NT-CsTmO₂ erhalten werden.

Der Einfluß der Konfigurationswechselwirkung auf das paramagnetische Verhalten von NT-CsTmO₂ kann als vernachlässigbar angesehen werden und wurde deshalb bei den Rechnungen außer acht gelassen. Da die magnetischen Messungen für den untersuchten Temperaturbereich keinerlei Hin-

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der berechneten reziproken paramagnetischen Hauptsuszeptibilitäten von NT-CsTmO₂.



weis auf Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren ergaben, wurden diese bei der theoretischen Behandlung nicht berücksichtigt. Bei der Anwendung des Magnetfeldoperators $\beta H(k\hat{L} + 2\hat{S})$ wurde der Reduktionsfaktor k gleich eins gesetzt. Da die KF-Parameter hauptsächlich durch das AOM abgeschätzt wurden, das schwache Kovalenz zwischen Zentralion und Liganden voraussetzt, sollte $1 - k$, das als Maß für Kovalenz angesehen werden kann, von Null verschieden sein. Rechnungen mit $0.99 \leq k < 1$ zeigen, daß eine Erniedrigung von k um 0.001 zu einem Absinken der μ_{eff} -Werte um etwa 0.07% für den ganzen untersuchten Temperaturbereich führt. Die Beobachtung, daß zwar dabei zunächst im Temperaturbereich von 251.3–14.7 K eine Verbesserung der Übereinstimmung von beobachteten und berechneten μ_{eff} -Werten eintritt, im Temperaturbereich von 2.9–11.3 K aber die schon zu niedrig berechneten μ_{eff} -Werte weiter absinken, wobei die relative Abweichung, die für μ_{eff} bei 4 K am größten ist (vgl. Tab. 1), 2% bei $k = 0.997$ überschreitet, läßt schließen, daß für diese Verbindung $k \approx 1$ gesetzt werden darf. Eine theoretische Bestätigung für Werte von k , die geringfügig kleiner als 1 sind, mögen die Rechnungen von Axe und Burns an Tm²⁺ (f¹³-Konfiguration) in einer kubischen TmF₈-Umgebung [23] liefern. Diese Autoren finden, daß der kovalente Beitrag zum Kristallfeld einen Wert von $1 - k$ für Nichtdiagonalmatrixelemente um 0.001 ergibt.

Schlußfolgerung

Das in dieser Arbeit angegebene Verfahren, das auf dem AOM für f-Elektronen beruht [4], erlaubt KF-Parameter einer Verbindung (NT-CsTmO₂) abzuschätzen, wenn eine chemisch ähnlich zusammengesetzte (Tm³⁺:YVO₄) existiert, deren KF-Parameter durch Analyse spektroskopischer Daten bestimmt worden sind. Diese abgeschätzten Parameter gestatten dann die Interpretation KF-abhängiger paramagnetischer Daten einer niedrigsymmetrischen Verbindung (KF-Symmetrie: D_{3d}), was ansonsten nicht möglich wäre. Weitere Untersuchungen, die dieses Verfahren bestätigen sollen, sind im Gange.

Danksagung

Herr Prof. Dr. R. Hoppe hat diese Arbeit dankenswerterweise durch die großzügige Überlassung von Mitteln und Geräten (insbesondere der magnetischen Waage) ermöglicht. Die Arbeit wurde durch Sach- und Personalmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die umfangreichen Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Gießen durchgeführt. Herr Stockinger half bei den magnetischen Messungen, Herr Wilke bei Programmierungs- und Rechenarbeiten.

Anhang

Das verwendete Rechenprogramm erlaubt die Berechnung der Energieeigenwerte, Eigenvektoren

und der paramagnetischen Hauptsuszeptibilitäten für beliebige f^n -Elektronensysteme in beliebigem Kristallfeld. Was die Berechnung der Energieeigenwerte und Eigenvektoren betrifft, so wurde das Programm mehrfach ausgetestet und Übereinstimmung mit anderen Arbeiten erhalten. Zum Vergleich mit paramagnetischen Hauptsuszeptibilitäten, die von anderen Autoren berechnet wurden,

boten sich nur wenige Arbeiten an. Im Falle der f^1 - und f^{13} -Elektronenkonfigurationen konnte vollkommene Übereinstimmung mit den Rechnungen von Gerloch und Mackey [25, 26] erreicht werden. Im Falle der f^2 -Konfiguration konnte erst nach Kommunikation mit den Autoren Soulié und Goodman Übereinstimmung erzielt werden [27].

- [1] R. Hoppe u. H. Brunn, *Rev. Chim. Minér.* **13**, 41 (1976).
- [2] R. Hoppe u. H. Sabrowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **339**, 144 (1965).
- [3] H. Wiench, G. Brachtel u. R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **436**, 169 (1977).
- [4] W. Urland, *Chem. Phys.* **14**, 393 (1976).
- [5] W. Urland, *Chem. Phys. Letters* **50**, 445 (1977).
- [6] W. Urland, *Chem. Phys. Letters* **53**, 296 (1978).
- [7] W. Urland, *Chem. Phys. Letters* **62**, 525 (1979).
- [8] W. Urland, *Chem. Phys.* (im Druck).
- [9] M. Gerloch u. D. J. Mackey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, S. 37.
- [10] S. P. Chachra, D. Neogy u. A. Neogy, *Physica* **71**, 630 (1974).
- [11] R.-H. Odenthal, D. Paus u. R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **407**, 151 (1974).
- [12] W. Urland, *Chem. Phys. Letters* **46**, 457 (1977).
- [13] K. W. H. Stevens, *Proc. Roy. Soc. London A* **219**, 542 (1953).
- [14] W. Urland, unveröffentlicht.
- [15] W. F. Krupke u. J. B. Gruber, *Phys. Rev.* **139 A**, 2008 (1965).
- [16] J. B. Gruber, W. F. Krupke u. J. M. Poindexter, *J. Chem. Phys.* **41**, 3363 (1964).
- [17] D. E. Wortmann, R. P. Leavitt u. C. A. Morrison, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 591 (1974).
- [18] D. E. Wortmann, C. A. Morrison u. R. P. Leavitt, *Phys. Rev. B* **12**, 4780 (1975).
- [19] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [20] Vishwamittar u. S. P. Puri, *Phys. Rev. B* **9**, 4673 (1974).
- [21] Dissertation H. Brunn, Gießen 1975.
- [22] M. R. Kibler, *Intern. J. Quantum Chem.* **9**, 403 (1975).
- [23] J. D. Axe u. G. Burns, *Phys. Rev.* **152**, 331 (1966).
- [24] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler u. H. Statz, in: *Properties of the Thirty-Two Point Groups*, M.I.T. Press, Cambridge (Mass.) 1963.
- [25] M. Gerloch u. D. J. Mackey, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3040.
- [26] M. Gerloch u. D. J. Mackey, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3030.
- [27] E. Soulié u. G. Goodman, *Theor. Chim. Acta* **41**, 17 (1976); Erratum **51**, 259 (1979).