

# Über des magnetische Verhalten von $\text{Cs}_2\text{MYbF}_6$ ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) und $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$

Werner Urland

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

Z. Naturforsch. **34a**, 1507–1511 (1979); eingegangen am 13. Oktober 1979

*On the Magnetic Behaviour of  $\text{Cs}_2\text{MYbF}_6$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) and  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$*

The magnetic behaviour of  $\text{Cs}_2\text{MYbF}_6$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) and  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$  has been studied in the temperature range between 3.5 and 251.3 K. The magnetic data are interpreted by means of a previously developed model in which the influence of the crystal field is theoretically described by the angular overlap model. The obtained values of the angular overlap parameter  $e_\sigma(R)$  for the individual compounds are discussed and compared with each other. The energy values of the crystal-field levels of the  $^2\text{F}_{7/2}$  ground state are calculated.

## Einleitung

Die Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{KYbF}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{RbYbF}_6$  [1] sowie  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$  [2] konnten kürzlich zum ersten Mal dargestellt werden. Alle Verbindungen kristallisieren kubisch im  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  (Elpasolith)-Typ. Dabei ist  $\text{Yb}^{3+}$  in erster Koordinationssphäre oktaedrisch von  $\text{F}^-$ - bzw.  $\text{Br}^-$ -, in zweiter Koordinationssphäre würfelförmig von  $\text{Cs}^+$ - und in dritter Koordinationssphäre oktaedrisch von  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ - bzw.  $\text{Rb}^+$ -( $\text{M}^+$ )-Ionen umgeben. Erst in der fünften Koordinationssphäre erscheint wieder  $\text{Yb}^{3+}$ . Die Austauschwechselwirkung zwischen den paramagnetischen  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen sollte somit sehr klein sein, was für den gesamten untersuchten Temperaturbereich paramagnetisches Verhalten der Verbindungen erwarten ließ. Magnetische Messungen an diesen Verbindungen waren also geeignet, um zu Aussagen über das Kristallfeld des  $\text{Yb}^{3+}$  zu gelangen.

Die Interpretation der magnetischen Daten erfolgte unter Verwendung eines Rechenprogramms [3, 4], über dessen theoretische Grundlage bereits früher berichtet wurde [5]. Der Einfluß des Kristallfeldes wurde dabei durch Anwendung des Angular-Overlap-Modells für f-Elektronen [6] berücksichtigt. Bei der Deutung wurde versucht, die Angular-Overlap-Parameter (AO-Parameter)  $e_\sigma(R)$  und  $e_\pi(R)$  zu bestimmen. Das Verhältnis  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$  wurde durch Vergleich mit dem  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ -Wert einer entsprechend aufgebauten und spektroskopisch untersuchten Ytterbiumverbindung sowie

durch Berechnung der Überlappungsintegrale  $S_\sigma$  und  $S_\pi$  für  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung zwischen Ytterbium- und Halogenidfunktionen abgeschätzt. Die erhaltenen AO-Parameter werden untereinander sowie mit denen anderer Lanthanidenverbindungen verglichen. Ferner wurden sie herangezogen, um die Energiewerte der Kristallfeld (KF)-Niveaus für den  $^2\text{F}_{7/2}$ -Grundzustand zu berechnen.

## Magnetische Messungen

Die Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{KYbF}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{RbYbF}_6$  wurden von Hoppe et al.,  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$  von Meyer dargestellt und dem Autor freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Sie wurden im Temperaturbereich von 3,5 bis 251,3 K nach der Faraday-Methode magnetisch untersucht [7]. In Abb. 1 sind die beobachteten reziproken Suszeptibilitätswerte  $1/\chi$  in  $\text{mol}/\text{cm}^3$  gegen die Temperatur aufgetragen; in Tab. 1 (Spalten A) sind die dazugehörigen nach dem Curie-Gesetz berechneten effektiven magnetischen Momente  $\mu_{\text{eff}}$  in Bohrschen Magnetonen (B.M.) aufgeführt. Bei jeder Temperatur wurde die magnetische Feldstärke  $H$  zwischen ca. 2000 und 13669 A/cm variiert; dabei wurde unterhalb von ca. 9 K eine Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilität beobachtet.

## Ergebnisse

Zur eingehenden Interpretation des magnetischen Verhaltens der Ytterbiumverbindungen wurde das in der Einleitung erwähnte Rechenprogramm [3, 4] herangezogen. Bei der Berechnung der paramagne-

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

0340-4811 / 79 / 1200-1507 \$ 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.

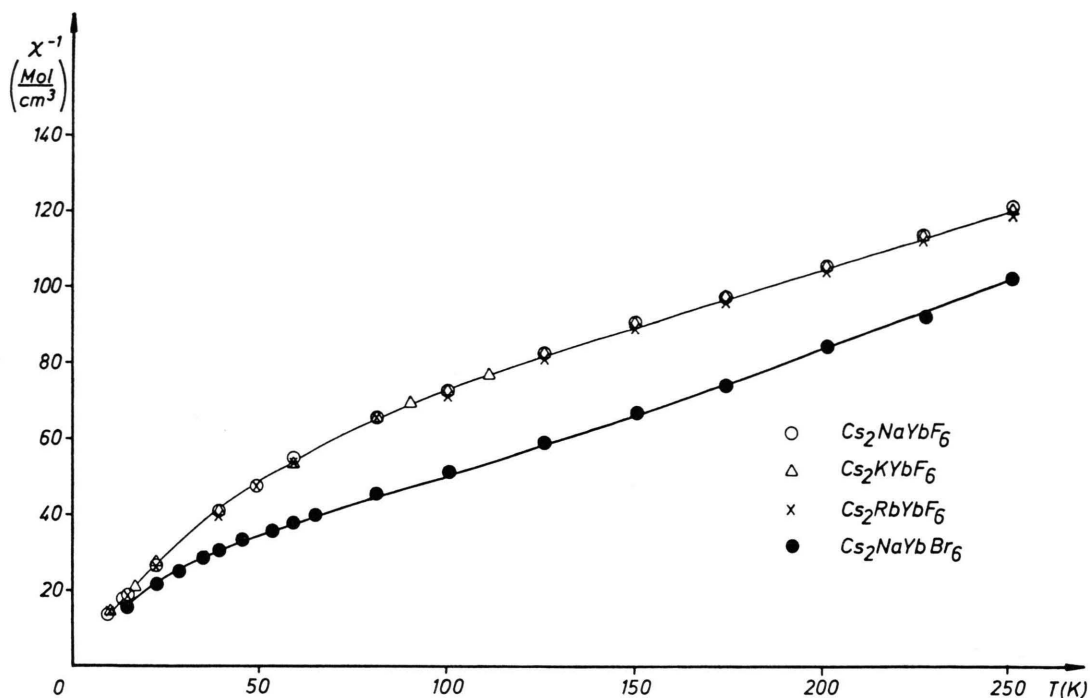


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der reziproken paramagnetischen Suszeptibilität (feldstärkeunabhängiger Bereich) von  $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{KYbF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{RbYbF}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$  (durchgezogene Linien: berechnete Werte).

Tab. 1. Beobachtete (Spalte A) und berechnete (Spalte B) effektive magnetische Momente  $\mu_{\text{eff}}$  für  $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{KYbF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{RbYbF}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$  (in Bohrschen Magnetonen).

T [K]	$\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$	$\text{Cs}_2\text{KYbF}_6$	$\text{Cs}_2\text{RbYbF}_6$	$\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ $\text{Cs}_2\text{KYbF}_6$ $\text{Cs}_2\text{RbYbF}_6$	$\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$	
	A	A	A	B	A	B
251,3	4,07	4,08	4,10	4,08	4,43	4,42
227,2	4,00	4,00	4,02	4,01	4,42	4,40
201,1	3,90	3,91	3,93	3,92	4,35	4,37
174,3	3,78	3,79	3,81	3,80	4,31	4,31
150,4	3,65	3,65	3,68	3,67	4,23	4,25
126,2	3,50	3,50	3,52	3,51	4,13	4,15
111,1		3,39		3,40		
100,4	3,32	3,32	3,34	3,31	3,94	3,99
90,4		3,23		3,23		
81,4	3,14	3,14	3,14	3,15	3,78	3,82
65,2					3,61	3,63
59,0	2,95	2,96	2,96	2,95	3,52	3,54
53,8					3,46	3,46
49,3	2,87		2,88	2,85		
45,4					3,31	3,31
35,0					3,13	3,12
39,3	2,77	2,78	2,79	2,75	3,19	3,20
28,4					3,00	2,98
22,4	2,61	2,59	2,61	2,57	2,87	2,85
16,8		2,54		2,51		
14,7	2,51		2,51	2,48	2,72	2,68
13,8	2,49			2,47		
10,0		2,43	2,41	2,43		
9,7	2,43			2,43		
7,1		2,21 <sup>a</sup>		2,40		
4,1			1,80 <sup>b</sup>	2,36	2,22 <sup>c</sup>	2,42
3,6		1,90 <sup>a</sup>		2,35		
3,5	2,26 <sup>a</sup>			2,35	2,17 <sup>c</sup>	2,40

<sup>a</sup>  $H = 5769 \text{ A/cm}$ .    <sup>b</sup>  $H = 5795 \text{ A/cm}$ .    <sup>c</sup>  $H = 5821 \text{ A/cm}$ .

tischen Suszeptibilitäts- sowie der  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte wurden die Spin-Bahn-Wechselwirkung und der Einfluß des Kristallfeldes berücksichtigt. Der Einfluß des Magnetfeldes wurde durch den Magnetfeldoperator  $\beta H(k\hat{L} + 2\hat{S})$  ( $\beta$  = Bohrsches Magneton,  $k$  = Orbitalreduktionsfaktor) beschrieben [5]. Zu den Rechnungen wurden alle 14 möglichen Zustände innerhalb des  $L, S, J, M_J$ -Quantisierungsschemas für die f<sup>13</sup>-Elektronenkonfiguration herangezogen. Für den Spin-Bahn-Kopplungsparameter  $\zeta$  wurde der Wert  $\zeta = 2850 \text{ cm}^{-1}$  übernommen, der bei der Interpretation des Absorptionsspektrums von Cs<sub>2</sub>NaYbCl<sub>6</sub> erhalten wurde [8]. In den Verbindungen ist Yb<sup>3+</sup> von sechs Halogenidionen in erster Koordinationssphäre (KF-Symmetrie: O<sub>h</sub>) umgeben. Die durch die KF-Symmetrie O<sub>h</sub> bestimmten KF-Parameter:  $R_4c_{40}$ ,  $R_4c_{44}$ ,  $R_6c_{60}$  und  $R_6c_{64}$  [6] werden in dem hier verwendeten Modell durch die AO-Parameter  $e_\sigma(R)$  und  $e_\pi(R)$  ausgedrückt [9].

Mit den Parametern  $\zeta$ ,  $e_\sigma(R)$ ,  $e_\pi(R)$  und  $k$  wurden  $1/\chi$ - und  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte für verschiedene Temperaturen berechnet und letztere nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die beobachteten Werte angepaßt. (Optimal wäre dieses Anpassungsverfahren dann, wenn über den untersuchten Temperaturbereich kontinuierliche Messungen vorlägen.)

Zunächst wurde nur  $e_\sigma(R)$  in Schritten von  $30 \text{ cm}^{-1}$  ( $270 \text{ cm}^{-1} \leq e_\sigma(R) \leq 450 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw.  $10 \text{ cm}^{-1}$  ( $130 \text{ cm}^{-1} \leq e_\sigma(R) \leq 200 \text{ cm}^{-1}$ ) variiert und  $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$  gesetzt. Kleinere Schrittweiten waren nicht sinnvoll, da dann die einem Schritt entsprechende Änderung der berechneten Werte für die magnetischen Daten den Meßfehler der zugehörigen beobachteten Werte unterschreitet. Die Festlegung  $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$  erfolgte einmal aufgrund von Berechnungen der Überlappungsintegrale  $S_\sigma$  und  $S_\pi$  für  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung zwischen der Yb<sup>3+</sup>-4f- und der F<sup>-</sup>-2p- bzw. Br<sup>-</sup>-4p-Funktion. Berechnet man  $S_\sigma^2/S_\pi^2$  nach den Beziehungen von [10] mit der Yb<sup>3+</sup>-Funktion von [11] und den Halogenidfunktionen von [12] für einen Yb<sup>3+</sup>-F<sup>-</sup>-Abstand von 216 pm (die Yb<sup>3+</sup>-F<sup>-</sup>-Abstände sind für Cs<sub>2</sub>NaYbF<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>KYbF<sub>6</sub> und Cs<sub>2</sub>RbYbF<sub>6</sub> praktisch gleich) [1] bzw. für einen Yb<sup>3+</sup>-Br<sup>-</sup>-Abstand von 278 pm (Cs<sub>2</sub>NaYbBr<sub>6</sub>) [13], so erhält man im Falle der Fluoridverbindungen  $S_\sigma^2/S_\pi^2 = 2,63$  und im Falle der Bromidverbindung  $S_\sigma^2/S_\pi^2 = 2,91$ . Nach früheren Untersuchungen, vgl. z. B. [14], sollte nun auch  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$  ungefähr solche Werte annehmen. Bestimmt man zum anderen die AO-

Parameter  $e_\sigma(R)$  und  $e_\pi(R)$  aus den KF-Parametern  $b_4$  und  $b_6$  für CaF<sub>2</sub>, das mit Yb<sup>3+</sup> dotiert ist (Würfel als Koordinationspolyeder) [15], so erhält man mit  $R_4c_{40} = -22\pi^{1/2}b_4$  und  $R_6c_{60} = 66/5(13\pi)^{1/2}b_6$  unter Verwendung der entsprechenden Transformationsgleichungen der Tab. 2:  $e_\sigma = 334 \text{ cm}^{-1}$  und  $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3,2$ .

Der Orbitalreduktionsfaktor  $k$  wurde bei den folgenden Rechnungen gleich 1 gesetzt. Dies stellt für Verbindungen der Lanthaniden eine brauchbare Näherung dar [16].

In Tab. 3 sind für die verschiedenen Verbindungen die AO-Parameter  $e_\sigma(R)$  und  $e_\pi(R)$  aufgeführt, die durch optimale Anpassung der berechneten  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte an die beobachteten  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten wurden. Dabei wurde  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$  aufgrund der obigen Betrachtungen gleich 3 gesetzt. Die Werte der AO-Parameter für Cs<sub>2</sub>NaYbF<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>KYbF<sub>6</sub> und Cs<sub>2</sub>RbYbF<sub>6</sub> stimmen überein.

In Abb. 1 sind die mit den AO-Parametern von Tab. 3 berechneten  $1/\chi$ - und in Tab. 1 (Spalten B) die dazugehörigen  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte für die einzelnen Verbindungen den beobachteten Werten gegenübergestellt. In allen Fällen findet man für den Temperaturbereich von ca. 9 bis 251,3 K, wo keine Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilität auftritt, eine recht gute Übereinstimmung. Wie weiter aus Tab. 1 hervorgeht, werden die  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte unterhalb von ca. 9 K ( $H \approx 5800 \text{ A/cm}$ ) zum Teil bedeutend tiefer als berechnet gefunden. Dies kann einmal auf

Tab. 2. Gleichungen für die Transformation der durch die KF-Symmetrie O<sub>h</sub> bestimmten KF-Parameter  $R_k c_{kq}$  in die AO-Parameter  $e_\sigma(R)$  und  $e_\pi(R)$  bei einem Würfel.

$$\begin{aligned} R_4 c_{40} &= -8/3\pi^{1/2} e_\sigma(R) - 8/9\pi^{1/2} e_\pi(R) \\ R_4 c_{44} &= -4/3(10\pi/7)^{1/2} e_\sigma(R) - 4/9(10\pi/7)^{1/2} e_\pi(R) \\ R_6 c_{60} &= 32/63(13\pi)^{1/2} e_\sigma(R) - 16/21(13\pi)^{1/2} e_\pi(R) \\ R_6 c_{64} &= -16/9(26\pi/7)^{1/2} e_\sigma(R) + 8/3(26\pi/7)^{1/2} e_\pi(R) \end{aligned}$$

Tab. 3. AO-Parameter  $e_\sigma(R)$  und  $e_\pi(R)$  in  $\text{cm}^{-1}$  für Cs<sub>2</sub>MYbF<sub>6</sub> (M = Na, K, Rb) und Cs<sub>2</sub>NaYbBr<sub>6</sub>.

Verbindung	$e_\sigma(R)^a$	$e_\pi(R) = e_\sigma(R)/3$
Cs <sub>2</sub> MYbF <sub>6</sub> (M = Na, K, Rb)	$360 \pm 30$	$120 \pm 10$
Cs <sub>2</sub> NaYbBr <sub>6</sub>	$160 \pm 10$	$53 \pm 3$

<sup>a</sup> Richtwerte für  $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$ , vgl. Text.

Sättigungseffekte zurückgeführt werden, die bei dem hier verwendeten Modell [5], das auf der Näherung  $k_B T \gg \beta < \Gamma_6 |k \hat{L}_z + 2 \hat{S}_z| \Gamma_6 > H$  ( $k_B$  = Boltzmannsche Konstante,  $\Gamma_6$  = Grundzustand) beruht, nicht berücksichtigt werden. So beobachtet man im Falle von  $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$  bei  $T = 3,5$  K und  $H = 1990$  A/cm einen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von 2,36 B.M., der mit dem berechneten Wert von 2,35 B.M. (vgl. Tab. 1) gut übereinstimmt. Im Falle der anderen Verbindungen, besonders bei  $\text{Cs}_2\text{KYbF}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{RbYbF}_6$ , liegen auch die beobachteten  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte für  $H \approx 2000$  A/cm noch zu tief. Hier müssen wohl noch weitere Effekte in Betracht gezogen werden, über deren Art Aussagen erst nach magnetischen Messungen bei Temperaturen unterhalb von 3,5 K gemacht werden können.

Durch Variieren von  $e_\sigma(R)$  sowie  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$  zwischen 2 und 6 wurde versucht, die AO-Parameter aus den Meßdaten genauer zu bestimmen. Die Werte 2 und 6 ergeben sich als untere bzw. obere Grenze, zwischen denen die  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ -Werte bei den Abschätzungen für  $\text{LaCl}_3$ , das mit Ionen der Lanthanidenreihe dotiert ist, zu liegen kommen [14]. Man fand bei der gemeinsamen kontinuierlichen Variierung von  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$  und  $e_\sigma(R)$ , daß für  $2 \leq e_\sigma(R)/e_\pi(R) \leq 6$  mit

$$390 \pm 30 \text{ cm}^{-1} \leq e_\sigma(R) \leq 330 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$$

bzw.

$$180 \pm 10 \text{ cm}^{-1} \leq e_\sigma(R) \leq 150 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$$

ähnlich gute Anpassungen für  $\text{Cs}_2\text{MYbF}_6$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) bzw.  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$  wie in Tab. 1 erreicht werden können; kleineres  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$  erforderte also dabei größeres  $e_\sigma(R)$  und umgekehrt. Man sieht, daß  $e_\sigma(R)$  so nur für bekannte bzw. vorgegebene Werte von  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$  ermittelt werden kann. Als Richtwerte für  $e_\sigma(R)$  werden hier die Werte für  $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$  genommen (vgl. Tabelle 3).

In Tab. 4 sind die Energiewerte der KF-Niveaus des  $^2F_{7/2}$ -Grundzustands für  $\text{Cs}_2\text{MYbF}_6$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) und  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$  zusammengestellt. Sie wurden mit dem bereits angegebenen Parameter  $\zeta = 2850 \text{ cm}^{-1}$  und den AO-Parametern der Tab. 3 berechnet. Dies geschah ebenfalls mit dem schon erwähnten Rechenprogramm [3, 4].

Rechnungen mit Kombinationen von  $e_\sigma(R)$ - und  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ -Werten, die ähnlich gute Anpassungen der berechneten  $\mu_{\text{eff}}$ - an die beobachteten  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte lieferten (vgl. oben), zeigen, daß der Energiewert von  $\Gamma_7$  für Kombinationen mit  $e_\sigma(R)/e_\pi(R) > 3$

Tab. 4. Berechnete Energiewerte der KF-Niveaus für den  $^2F_{7/2}$ -Grundzustand von  $\text{Cs}_2\text{MYbF}_6$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) und  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$ .

KF-Niveaus	Berechnete Energiewerte in $\text{cm}^{-1}$ für	
	$\text{Cs}_2\text{MYbF}_6$ ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ )	$\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$
$\Gamma_6$	0	0
$\Gamma_8$	377	170
$\Gamma_7$	769	342

kleiner und für Kombinationen mit  $e_\sigma(R)/e_\pi(R) < 3$  größer wird und dabei der Energiewert von  $\Gamma_8$  in etwa konstant bleibt.

## Diskussion

Aus Tab. 3 geht hervor, daß der  $e_\sigma(R)$ -Parameter von dem Einfluß der Halogenidionen der ersten Koordinationssphäre abhängt; für die Fluoridverbindungen ist  $e_\sigma(R)$  größer als für die Bromidverbindungen. Gleiches wurde bereits bei den Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{KTmX}_6$  mit  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ , die ebenfalls im Elpasolith-Typ kristallisieren, gefunden [9]. Der  $e_\sigma(R)$ -Parameter nimmt dort in der Reihe der Liganden  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  zu. Die Werte von  $e_\sigma(R)$  für  $\text{Cs}_2\text{KYbF}_6$  ( $360 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{Cs}_2\text{KTmF}_6$  ( $420 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie für  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$  ( $160 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{Cs}_2\text{KTmBr}_6$  ( $130 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ) sind von gleicher Größenordnung. Rechnet man aus den KF-Parametern für  $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$  [17] mit Hilfe der Transformationsgleichungen von [9] die AO-Parameter aus, so erhält man  $e_\sigma(R) = 252 \text{ cm}^{-1}$  und  $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 1,62$ . Berücksichtigt man also noch den Wert von  $e_\sigma(R)$  für  $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$ , so beobachtet man bei den Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{NaYbX}_6$  mit  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  ebenfalls eine Zunahme des  $e_\sigma(R)$ -Parameters in der Reihe der Liganden  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ . Der  $e_\sigma(R)$ -Wert von  $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$  paßt also gut in das Bild von der Größenordnung der AO-Parameter hinein; auffallend ist in diesem Zusammenhang daher der Wert für  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ , der die in [14] gefundene untere Grenze von 2 deutlich unterschreitet.

Weiter ist (vgl. Tab. 3) im Gegensatz zu den entsprechenden Thuliumverbindungen [9] keine Abhängigkeit des  $e_\sigma(R)$ -Parameters von dem Einfluß der Alkalimetallionen der dritten Koordinationssphäre festzustellen. Dies mag mit den relativ großen Fehlergrenzen von  $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$  (bei den entsprechenden Thuliumverbindungen nur  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$



[9]) zusammenhängen, die eine mögliche schwache Abhängigkeit verdecken können. Rechnet man  $e_\sigma(R_1) = 360 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  von  $\text{Cs}_2\text{MYbF}_6$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) in  $e_\sigma(R_2)$  für  $\text{CaF}_2$ , das mit  $\text{Yb}^{3+}$  dotiert ist (vgl. oben), mit Hilfe der Beziehung  $e_\sigma(R_2) = e_\sigma(R_1)(R_1/R_2)^7$  um [4], so erhält man mit  $R_1 = 216 \text{ pm}$  [1] und  $R_2 = 237 \text{ pm}$  ( $\text{Ca}^{2+}\text{-F}^-$ -Abstand in  $\text{CaF}_2$  [18]):  $e_\sigma(R_2) = 188 \pm 16 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert ist bedeutend kleiner als der aus spektroskopischen Daten bestimmte Wert von  $334 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. oben). Dies wird wohl auf der Annahme eines zu großen Abstandes  $R_2$  beruhen. Bei der Ersetzung des  $\text{Ca}^{2+}$  durch das kleinere und höher geladene  $\text{Yb}^{3+}$  ist mit einer merklichen Verringerung des Abstandes  $R_2$  zu rechnen. Solche Abstandsänderungen bei Dotierung mit Seltenen Erditionen wurden experimentell, z. B. [15], sowie theoretisch [19] gefunden. Setzt man in die obige Beziehung die experimentell gefundenen Werte für  $e_\sigma(R_1)$  und  $e_\sigma(R_2)$  ein, so ergibt sich mit  $R_1 = 216 \text{ pm}$  ein  $\text{Yb}^{3+}\text{-F}^-$ -Abstand in  $\text{CaF}_2$  zu:  $R_2 = 218 \pm 3 \text{ pm}$ . Dieser Wert unterschreitet etwas den Wert von  $229,5 \text{ pm}$ , der als Summe der Ionenradien von  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{F}^-$  für die Koordinationszahlen 8 bzw. 4 [20] erhalten wird.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das magnetische Verhalten von  $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{KYbF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{RbYbF}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$ , die alle im Elpasolith-Typ

kristallisieren, gedeutet, wobei der Einfluß des Kristallfeldes theoretisch durch das Angular-Overlap-Modell beschrieben wurde.

Der AO-Parameter  $e_\sigma(R)$  sowie das Verhältnis  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$  konnten nicht eindeutig bestimmt werden. Kombinationen gemeinsam sich kontinuierlich ändernder  $e_\sigma(R)$ - und  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ -Werte lieferten ähnlich gute Anpassungen der berechneten  $\mu_{\text{eff}}$  an die beobachteten  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte.  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$  wurde daher aufgrund von Berechnungen des Überlappungsintegrals über Zentralionen ( $\text{Yb}^{3+}\text{-4f-}$ ) und Liganden- ( $\text{F}^-\text{-2p-}$ ,  $\text{Br}^-\text{-4p-}$ ) Funktion sowie aufgrund spektroskopischer Daten einer entsprechend aufgebauten Verbindung zu 3 abgeschätzt. Dann ist  $e_\sigma(R)$  für  $\text{Cs}_2\text{MYbF}_6$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ )  $360 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  und für  $\text{Cs}_2\text{NaYbBr}_6$   $160 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Energiewerte der KF-Niveaus des  $^2\text{F}_{7/2}$ -Grundzustands wurden für die Verbindungen berechnet.

## 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.

- [1] Teil der Dissertation K. Feldner, Gießen 1979; K. Feldner u. R. Hoppe, noch unveröffentlicht.
- [2] G. Meyer u. H.-Chr. Gaebell, Z. Naturforsch. **33b**, 1476 (1978).
- [3] W. Urland, unveröffentlicht.
- [4] W. Urland, Z. Naturforsch. **34a**, 997 (1979).
- [5] W. Urland, Chem. Phys. Letters **46**, 457 (1977).
- [6] W. Urland, Chem. Phys. **14**, 393 (1976).
- [7] R.-H. Odenthal, D. Paus u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 151 (1974).
- [8] R. W. Schwartz, Inorg. Chem. **16**, 1694 (1977).
- [9] W. Urland, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 1042 (1979).
- [10] W. Urland, J. Chem. Phys. **70**, 5335 (1979); dort muß in den Gln. (8) und (10)  $7/16$  durch  $(7/16)^{1/2}$  ersetzt werden und in Gl. (16) in der eckigen Klammer der Ausdruck  $10.4_1 B_3 - 10.4_3 B_1$  hinzuaddiert werden.
- [11] A. J. Freeman u. R. E. Watson, Phys. Rev. **127**, 2058 (1962).
- [12] E. Clementi, Tables of Atomic Functions, a supplement to IBM J. Res. Dev. **9**, 2 (1965).
- [13] G. Meyer, persönliche Mitteilung.
- [14] W. Urland, Chem. Phys. Letters **53**, 296 (1978).
- [15] J. M. Baker, J. Phys. C **1**, 1670 (1968).
- [16] Rechnungen mit  $k < 1$  zeigen, daß mit abnehmendem  $k$  bei gleichem  $e_\sigma(R)$  und  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$   $\mu_{\text{eff}}$  bei einer bestimmten Temperatur kleiner wird; man muß daher im Vergleich zu den Rechnungen mit  $k = 1$  zu niedrigeren Werten von  $e_\sigma(R)$  gehen, um bei gleichem  $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$  optimale Anpassungen der berechneten an die beobachteten  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte zu erreichen.
- [17] B. Kanellakopulos, H.-D. Amberger, G. G. Rosenbauer u. R. D. Fischer, J. Inorg. Nucl. Chem. **39**, 607 (1977).
- [18] R. W. G. Wykoff, Crystal Structures, Vol. 1, Wiley, New York 1963.
- [19] Z. I. Ivanenko u. B. Z. Malkin, Soviet Phys. Solid State **11**, 1498 (1970).
- [20] R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).