

$$W_{E_0^b \rightarrow E_1^b} = (2\pi/\hbar) \sum_p P_p |(E_1^b p' | H^{\text{RP}} | E_0^b p)|^2 \varrho(E)$$

ist. Der kleine Energieunterschied zwischen E_{10} und $E_{10} + \omega_0$ wurde dabei vernachlässigt.

Dieses Ergebnis entspricht dem in 1. Ordnung von Gl. (34) wenn man dort $(A_0 + \omega_0)^2 \tau_0^2 \gg 1$ setzt. Der Tieftemperaturast wird also korrekt wiedergegeben, während die Ausmittelung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei kurzen Korrelationszeiten wegen der Voraussetzungen für die Störungsrechnung 2. Ordnung nicht enthalten ist. Andererseits gilt oft auch Gl. (35) wegen der Tieftemperaturnäherung nicht mehr in der Nähe des Maximums. Berücksichtigt man auch andere Auswahlregeln von

H^{RP} als die des Torsionsoszillators, so ändert sich das Tieftemperaturergebnis nicht wesentlich.

Entsprechend Gl. (41) können alle anderen $W_{m \rightarrow m'}$ berechnet werden. Dabei zeigt sich, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{A \rightarrow A}$ gleich Null sind, da sich die Differenz in Formel (39) gerade aufhebt. In der klassischen Rechnung kam dies durch die Unabhängigkeit der entsprechenden dipolaren Glie-der von φ zum Ausdruck, und in der Störungsrechnung 1. Ordnung war $\Delta_{A_0, A_0}(t) = 0$. Die übrigen $W_{m \rightarrow m'}$ entsprechen wie Gl. (41) dem Resultat der Störungsrechnung 1. Ordnung. Damit werden die dort gemachten Annahmen zusätzlich gerechtfertigt.

Paramagnetische Elektronenresonanz (EPR) des Europiums in Cadmiumfluorid ($\text{CdF}_2 : \text{Eu}^{2+}$), weitere Untersuchungen

D. GEIST, E. GERSTENHAUER und G. RACKEBRANDT

Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Clausthal

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1589—1603 [1971]; eingegangen am 24. Mai 1971)

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) of Europium in Cadmium-Fluoride ($\text{CdF}_2 : \text{Eu}^{2+}$), Further Details

This paper describes EPR measurements within the system $\text{CdF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ between 77 K and 300 K at 9 GHz and 35 GHz for $B \parallel [001]$. The measurements enable a test of the formerly determined EPR parameters by the strict numerical solution of the eigenvalue problem including the hyperfine terms. In particular “forbidden” transitions ($\Delta M = 2$) also occur in a strict cubic crystalline field. An interpretation of the superhyperfine structure at 9 GHz and 35 GHz is compatible with the constants $T_{||} = 6.26$ MHz and $T_{\perp} = -6.04$ MHz of the interaction with the F ions of the 1st shell.

Einleitung

Das System $\text{CdF}_2 : \text{Eu}$ zeigt ein linienreiches Elektronenresonanz(EPR)-Spektrum. Europium wird als Eu^{2+} -Ion in einem $8S_{7/2}$ -Zustand anstelle von Cd^{2+} im Gitter (Raumgruppe O_h^5) eingebaut¹. Es befindet sich in einem kubischen Kristallfeld mit 8facher Koordination. Das EPR-Spektrum des Eu^{2+} in CdF_2 kann durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben werden:

$$\begin{aligned} H &= g \mu_B \mathbf{B} \mathbf{S} + V + A \mathbf{S} \mathbf{I} - g_N \mu_B \mathbf{B} \mathbf{I} + H_F \\ &= (\text{I}) + (\text{II}) + (\text{III}) - (\text{IV}) + (\text{V}); \end{aligned} \quad (1)$$

μ_B Bohr-Magneton, B äußeres Magnetfeld, Elektronenspinquantenzahl $S = 7/2$; für die beiden (fast gleich häufigen) Isotope ^{151}Eu (47,77%) und ^{153}Eu (52,23%) ist die Kernspinquantenzahl $I = 5/2$ und im Kernzeemanterm (IV)

$$g_N(^{151}\text{Eu}) = 7,554 \cdot 10^{-4} \quad \text{bzw.}$$

$$g_N(^{153}\text{Eu}) = 3,331 \cdot 10^{-4} \quad \text{mit} \quad g_N = \frac{\mu}{\mu_B I}$$

wegen des unterschiedlichen² Kernmoments μ .

Die Konstanten g im Zeeman-Term (I), b_4 und b_6 im Kristallfeldterm (II), A (^{151}Eu) und A (^{153}Eu) im Hyperfeinwechselwirkungsterm (III) finden sich in 1. Term (V) wird in Abschnitt I b erläutert.

¹ H. J. GLÄSER u. D. GEIST, Z. Naturforsch. **23a**, 1980 [1968]; **20a**, 842 [1965]; **21a**, 1718 [1966].

² L. EVANS, P. G. H. SANDARS u. G. K. WOODGATE, Proc. Roy. Soc. London **A289**, 114 [1966].

Die kombinierte Zeeman- und Kristallfeldaufspaltung (I) und (II) wurde von KITTEL und LUTTINGER³ theoretisch behandelt. Eigenfunktionen, Energiedifferenzen und Intensitätsfaktoren wurden für $J = S = 7/2$ (ohne Kernspin!) im vereinfachten kubischen Kristallfeld (ohne den Term 6. Ordnung, Konstante b_6) berechnet. Von LACROIX⁴ wurde das Kristallfeld mit 2 Konstanten (b_4, b_6) und im Rahmen einer Störungsrechnung die Hyperfeinwechselwirkung (III) berücksichtigt. Die um den Kernzeemanterm (IV) erweiterten Formeln von LACROIX benutzten GLÄSER und GEIST¹ zur Bestimmung der Konstanten⁵ g, b_4, b_6, A (¹⁵¹Eu) und A (¹⁵³Eu) aus EPR-Messungen bei einer Frequenz von 9 GHz, den Temperaturen 4,2 K, 77 K und 300 K und der Orientierung $B \parallel [001]$ des statischen Magnetfeldes zum Kristall. Messungen für $B \parallel [111]$ waren mit diesen Konstanten verträglich. Im Gegensatz zu¹, wo Störungsrechnung benutzt wurde, erfolgt die Eigenwertberechnung hier streng numerisch aus dem Operator (1) ohne den letzten Term (V), siehe Abschnitt I. Es wird berichtet über zusätzliche EPR-Messungen bei 9 GHz und 35 GHz an einkristallinem CdF₂, das nominell 0,1 Gew.-Proz. Eu enthält, siehe Abschnitt II bis V. Die Messungen wurden an kommerziellen Spektrometern mit 100 kHz Feldmodulation durchgeführt. Die Frequenzmessung erfolgte elektronisch, die Magnetfeldmessung mittels Kernresonanz. Aufgrund dieser Messungen kann eine Überprüfung der in¹ angegebenen Konstanten, eine Deutung der „verbotenen Linien“ und eine Erklärung für die Superhyperfein aufspaltung gegeben werden^{5a}.

I. Das Eigenwertproblem

a) Hyperfeinstruktur

Der Hamilton-Operator (1) beschreibt ohne den letzten Term (V) das EPR-Spektrum einschließlich der Hyperfeinstruktur. Die Betrachtung erstreckt sich zunächst auf die Terme (I) bis (IV) in (1).

³ C. KITTEL u. J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. **73**, 162 [1948].

⁴ R. LACROIX, Helv. Phys. Acta **30**, 374 [1957].

⁵ In¹, Abschnitt I, vierte Zeile muß es heißen: „Die hier verwendeten erweiterten Formeln von LACROIX⁹ für die Energiedifferenzen in nicht zu kleinen Magnetfeldern ($B > 0,1$ T) berücksichtigen den Zeeman-Term (I), das Kristallfeld (II), sowie im Rahmen einer Störungsrechnung die Hyperfeinwechselwirkung (III) und den Kern-Zeeman-Term (IV), siehe Abb. 2a.“

$$\begin{aligned} \text{Die Eigenwertgleichung lautet für } B = (00B_z) \\ \{A(S_z I_z + \frac{1}{2}(S_+ I_- - S_- I_+)) \\ + b_4(Y_4^0 + \sqrt{5/14}(Y_4^4 + Y_4^{-4})) \\ + b_6(Y_6^0 - \sqrt{7/2}(Y_6^4 + Y_6^{-4})) \\ + g \mu_B B_z S_z - g_N \mu_B B_z I_z\} u = E \cdot u. \end{aligned} \quad (2)$$

Ein vollständiges orthonormales Funktionensystem sind die $(2S+1)(2I+1) = 48$ Produkte aus Elektronenspin- und Kernspinwellenfunktion $v_n \equiv |M, m\rangle$. Sie sind Eigenfunktionen für starkes Magnetfeld (Terme I, IV \gg II, III, V in (1)). Mit diesen Funktionen als Basis ergibt sich eine (nichtdiagonale) $48 \cdot 48$ Hamilton-Matrix, die in vier $12 \cdot 12$ Matrizen zerfällt. Die Diagonalisierung der Teilmatrizen liefert die Energiewerte (s. Abb. 1) und die Eigenfunktionen u_k . Mit den berechneten Eigenfunktionen sind dann Matrixelemente der Übergangswahrscheinlichkeit für magnetische Dipolübergänge mit senkrecht zum statischen Magnetfeld orientiertem Wechselfeld

$$S_{kl} = \langle k | S_+ | l \rangle \quad (3)$$

nach³ bekannt. Zum Vergleich mit den experimentellen Messungen wurden Linienlagen und den Linienintensitäten proportionale Größen

$$| (E_k - E_l) S_{kl} |^2$$

unter Berücksichtigung der geltenden Auswahlregeln (s.u.) berechnet⁷.

Die Abhängigkeit der Energiedifferenzen vom Magnetfeld für $B \parallel [001]$ bei 77 K, berechnet mit Konstanten nach¹, ist in Abb. 2, 3, 4 und 5 gezeigt. Die Kurven $E(B)$ überschneiden sich innerhalb der einzelnen Abbildungen nicht.

Jede Eigenfunktion u_k wird durch eine Linearkombination von 12 Funktionen v_n gebildet: $u_k = \sum_1^{12} \alpha_{kn} v_n$. Sie wird mit $\sum |M, m\rangle$ bezeichnet nach dem Summanden, der bei starkem Feld überlebt. Die Funktionen v_n bzw. u_k lassen sich gemäß dem Zerfall der Hamiltonmatrix in vier Teilmengen

^{5a} Zusatz b.d. Korr.: Nach Abschluß der Arbeit und nach Einreichung bei der Zeitschrift erschien unabhängig die Publikation von T. C. ENSIGN, J. Chem. Phys. **54**, 5188 (1971), die sich auch mit der shfs in CdF₂: Eu befaßt.

⁷ Die Berechnungen wurden aufgrund des Verfahrens von JACOBI zur Diagonalisierung von Matrizen am Rechenzentrum der TU Clausthal (Rechner: Telefunken TR 4) maschinell durchgeführt.

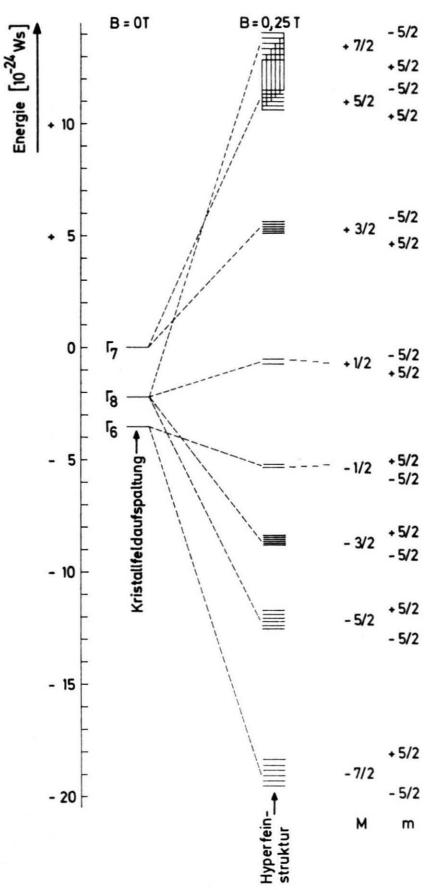


Abb. 1. Energieschema des Systems CdF_2 : ^{151}Eu für $B \parallel [001]$. $B = 0\text{ T}$ (ohne Hyperfeinwechselwirkung, $A = 0$) und $B = 0,25\text{ T}$. Konstanten in Gl. (2) nach ¹ für 77 K: $A = -6,7832 \cdot 10^{-26}\text{ Ws}$, $b_4 = -1,1131 \cdot 10^{-25}\text{ Ws}$, $b_6 = 5,5616 \cdot 10^{-28}\text{ Ws}$, $g = 1,9923$, $g_N = 7,448 \cdot 10^{-4}$ (s. Anm. ⁶).

a, b, c und d ordnen in dem Sinne, daß sich 12 Eigenfunktionen u_k durch eine Linearkombination der v_n aus einer Teilmenge darstellen lassen⁸.

In Tab. 1 sind Elektronenspinquantenzahlen M bzw. M' mit $M - M' = 4$ der Funktionen $|M, m>$ bzw. $\sum |M, m>$ nach den Teilmengen a, b, c und d in den Zeilen und den Kernspinquantenzahlen m in den Spalten geordnet angegeben.

Man erkennt eine zyklische Anordnung der Zahlen M bzw. M' sowohl in den Zeilen als auch in den Spalten. Diese Ordnung erleichtert eine Betrachtung über Auswahlregeln für Übergänge zwischen zwei Energieniveaus:

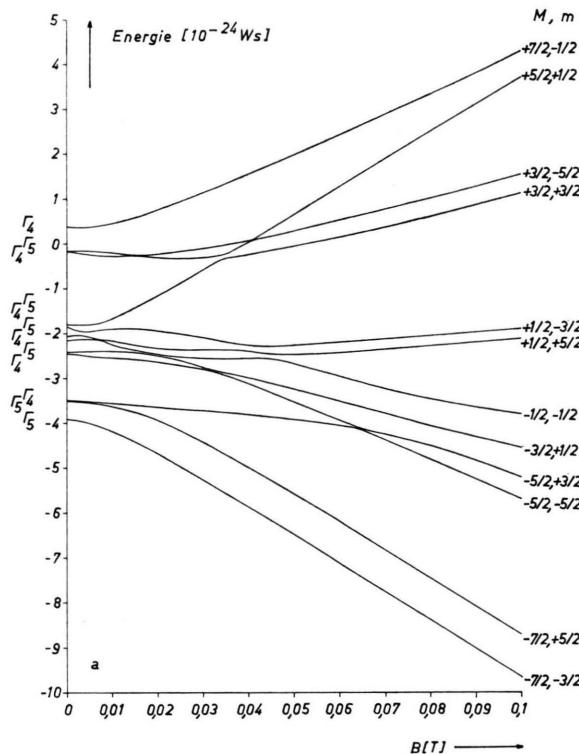


Abb. 2. Energieschema des Systems CdF_2 : ^{151}Eu für $B \parallel [001]$ mit Hyperfeinwechselwirkung. Teilmenge a . Aufspaltung im Magnetfeld. Konstanten nach ¹ (s. a. Abb. 1).

Wegen Gl. (3) gibt es nur dann eine von 0 verschiedene Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Energieniveaus, wenn deren Eigenfunktionen Summanden ($v_n \equiv |M, m\rangle$) enthalten, für die $\Delta M = 1$ und $\Delta m = 0$ gilt. Das ist für die v_n nur innerhalb der Spalten $m = \text{const}$ zwischen zyklisch benachbarten Zeilen der Fall. Für die Eigenfunktionen $u_k \equiv \sum |M, m\rangle$ bedeutet das, daß sie in zyklisch benachbarten Zeilen stehen müssen. Damit läßt sich folgende Auswahlregel für die Eigenfunktionen u_k formulieren: Für erlaubte Übergänge muß gelten: ΔM ungradzahlig (gradzahlig), Δm gradzahlig (ungradzahlig); d.h. Übergänge mit

$$\Delta M = 1, 3, 5, 7; \quad \Delta m = 0, 2, 4$$

sind erlaubt.

$$\begin{aligned}
 ^8 \text{ z. B. } \Sigma & | -3/2, -3/2 \rangle \\
 &= 0,91 \cdot 10^{-6} | 5/2, 5/2 \rangle + 0,14 \cdot 10^{-4} | -3/2, 5/2 \rangle \\
 &- 0,93 \cdot 10^{-6} | 7/2, 3/2 \rangle - 0,23 \cdot 10^{-4} | -1/2, 3/2 \rangle \\
 &- 0,16 \cdot 10^{-3} | 1/2, 1/2 \rangle + 0,47 \cdot 10^{-2} | -7/2, 1/2 \rangle \\
 &- 0,10 \cdot 10^{-1} | 3/2, -1/2 \rangle - 0,13 | -5/2, -1/2 \rangle \\
 &+ 0,59 \cdot 10^{-1} | 5/2, -3/2 \rangle + 0,98 | -3/2, -3/2 \rangle \\
 &+ 0,56 \cdot 10^{-2} | 7/2, -5/2 \rangle + 0,12 | -1/2, -5/2 \rangle
 \end{aligned}$$

bei $0,19 \text{ T}$ und 77 K .

6 Der neuere Wert $g_N = 7,544 \cdot 10^{-4}$ nach ² bewirkt eine vernachlässigbar kleine Verschiebung.

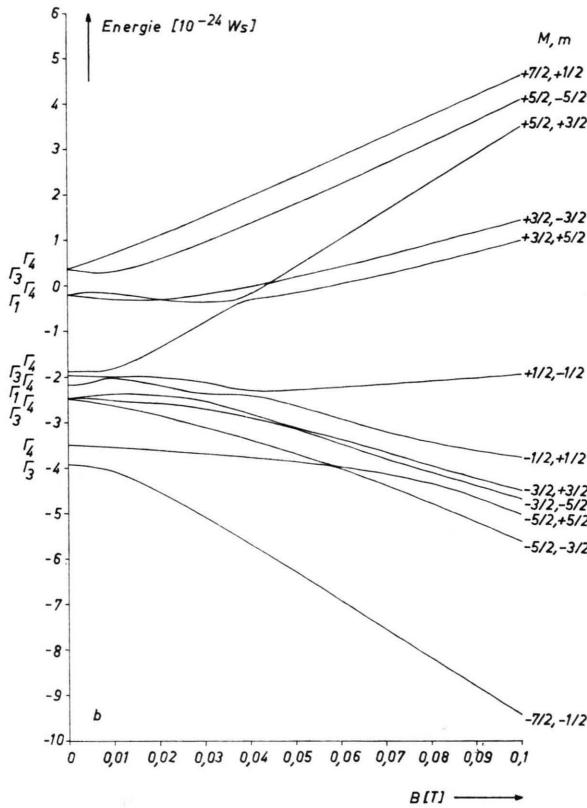


Abb. 3. Energieschema des Systems $\text{CdF}_2: ^{151}\text{Eu}$ für $B \parallel [001]$ mit Hyperfeinwechselwirkung. Teilmenge b . Aufspaltung im Magnetfeld. Konstanten nach 1 (s. a. Abb. 1).

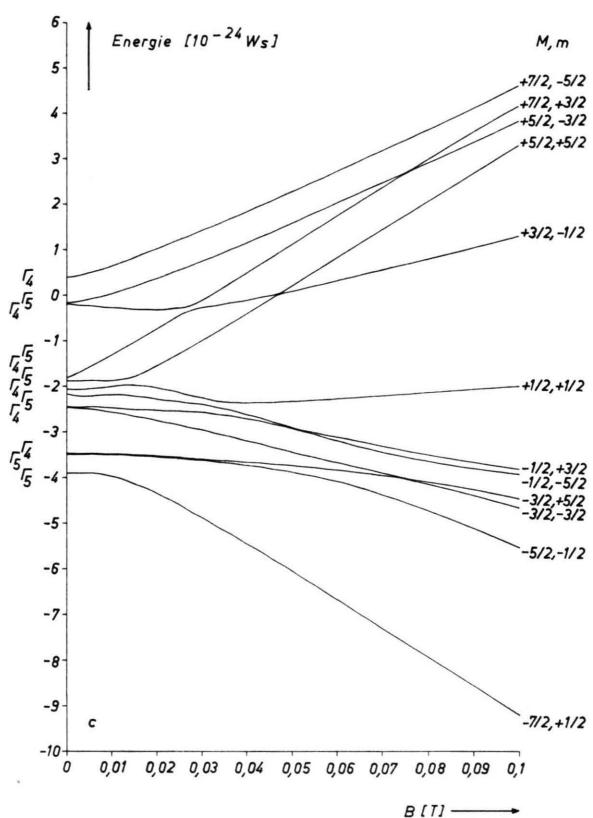


Abb. 4. Energieschema des Systems $\text{CdF}_2: ^{151}\text{Eu}$ für $B \parallel [001]$ mit Hyperfeinwechselwirkung. Teilmenge c . Aufspaltung im Magnetfeld. Konstanten nach 1 (s. a. Abb. 1).

Tab. 1. Eigenfunktionen $u_k \equiv \sum |M, m\rangle$ bzw. $v_k \equiv |M, m\rangle$ für $S = 7/2$ ($M = +7/2, \dots, -7/2$) und $I = 5/2$ ($m = +5/2, \dots, -5/2$) im kubischen Kristallfeld.

m	$+\frac{5}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$	
	$+\frac{1}{2} - \frac{7}{2}$	$+\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$	$+\frac{5}{2} - \frac{3}{2}$	$+\frac{7}{2} - \frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2} - \frac{7}{2}$	$+\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$	a
$M M'$	$+\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$	$+\frac{5}{2} - \frac{3}{2}$	$+\frac{7}{2} - \frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2} - \frac{7}{2}$	$+\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$	$+\frac{5}{2} - \frac{3}{2}$	b
$M - M' = 4$	$+\frac{5}{2} - \frac{3}{2}$	$+\frac{7}{2} - \frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2} - \frac{7}{2}$	$+\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$	$+\frac{5}{2} - \frac{3}{2}$	$+\frac{7}{2} - \frac{1}{2}$	c
	$+\frac{7}{2} - \frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2} - \frac{7}{2}$	$+\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$	$+\frac{5}{2} - \frac{3}{2}$	$+\frac{7}{2} - \frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2} - \frac{7}{2}$	d

Zwei Beispiele mögen dies erläutern:

1. Der Übergang zwischen $u_k = \sum |7/2, -1/2\rangle$ und $u_1 = \sum |3/2, 1/2\rangle$ ist erlaubt, denn u_k und u_1 stehen in den zyklisch benachbarten Zeilen a und d. Er erfüllt die Bedingung $\Delta M = 2$ (gradzahlig), $\Delta m = 1$ (ungradzahlig). Die zugehörige EPR-Linie ist in Abb. 12 bei $B = 0,18887$ Tesla zu sehen.

2. Der Übergang zwischen $u_k = \sum |5/2, 5/2\rangle$ und $u_l = \sum |-1/2, 5/2\rangle$ ist erlaubt, denn u_k und u_l stehen in den zyklisch benachbarten Zeilen c und d. Er erfüllt die Bedingung $\Delta M = 3$ (ungradzahlig), $\Delta m = 0$ (gradzahlig).

Die zugehörige EPR-Linie ist in Abb. 13 Nr. 2 bei 0,38893 T.

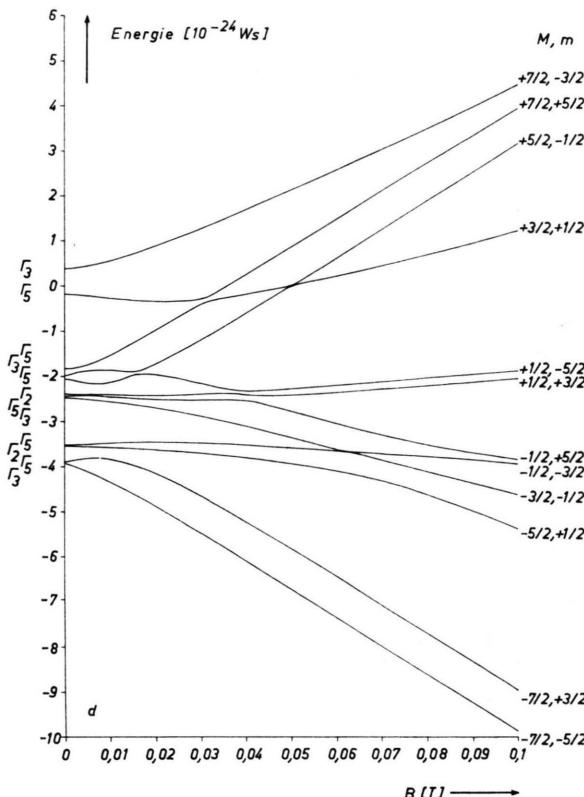


Abb. 5. Energieschema des Systems $\text{CdF}_2: {}^{151}\text{Eu}$ für $B \parallel [001]$ mit Hyperfeinwechselwirkung. Teilmenge d . Aufspaltung im Magnetfeld. Konstanten nach ¹ (s. a. Abb. 1).

In den Abb. 2, 3, 4 und 5 sind die Energieniveaus nach den Teilmengen a , b , c und d geordnet. Dafür besagt die Auswahlregel, daß nur Übergänge zwischen Energieniveaus aus zyklisch benachbarten Abbildungen 5—2—3—4—5 möglich sind.

Ohne Magnetfeld ($B = 0$) befindet sich das Spinsystem mit den Gesamtdrehimpulsquantenzahlen J ($J = |S + I|, \dots, |S - I|$) nur unter dem Einfluß des kubischen Kristallfeldes. Die Reduktion zu irreduziblen Darstellungen Γ (Bezeichnung nach ⁹) liefert die Anzahl der verschiedenen Energieniveaus (siehe z. B. Tab. A 14 in ¹⁰).

Nach Tab. 2 liefern die 48 Zustände 20 verschiedene Energieniveaus für das Eu^{2+} -Ion mit Berücksichtigung des Kernspins im kubischen Kristallfeld. Die mit Konstanten nach ¹ für $B \parallel [001]$, 77 K berechnete Nullfeldaufspaltung zeigt Abb. 6.

Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß bestimmte Darstellungen Γ nur in bestimmten Tei-

Tab. 2. Symmetrie und Anzahl der Energieniveaus für ein Spinsystem mit $J = S + I = 6$, $S = 7/2$, $I = 5/2$ im kubischen Kristallfeld bei $B = 0$.

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5				
$J = 6$	1	1	1	1	2				
5			1	2	1				
4	1		1	1	1				
3		1		1	1				
2			1		1				
1					1				
Eigenwerte	2	+	2	+	4	+	6	+	6 = 20
Entartung	1		1	2	3		3		
Zustände	2	+	2	+	8	+	18	+	18 = 48

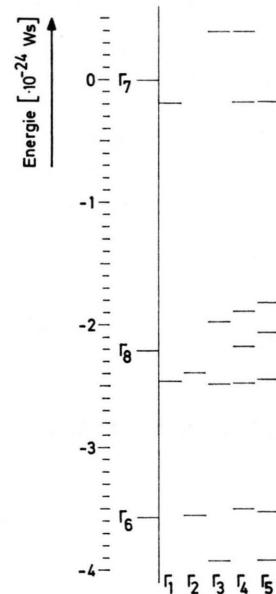


Abb. 6. Nullfeldaufspaltung ($B = 0$) des Systems $\text{CdF}_2: {}^{151}\text{Eu}$ ohne (links) und mit (rechts) Hyperfeinwechselwirkung. Konstanten nach ¹ (s. a. Abb. 1).

mengen a , b , c und d vorkommen (siehe Tab. 3), läßt sich durch Symmetrieeoperationen an einigen Eigenfunktionen eine Klassifizierung der Energieniveaus nach irreduziblen Darstellungen für $B = 0$ vornehmen (siehe Abb. 2 bis 6). Die Teilmengen a und c sind bezüglich der Nullfeldaufspaltung identisch.

b) Superhyperfeinstruktur (shfs)

Einige Hyperfeinlinien zeigen im EPR-Spektrum für $B \parallel [001]$ bei 9 GHz und 77 K eine zusätzliche

¹⁰ J. S. GRIFFITH, The Theory of Transition — Metal Ions, Univ. Press, Cambridge 1964.

⁹ H. A. BETHE, Ann. Phys. Leipzig 3, 133 [1929].

Tab. 3. In den Teilmengen a, b, c, d der Eigenfunktionen (siehe Tab. 1) vorkommende Symmetrie für $B = 0$.

a		Γ_4	Γ_5
c		Γ_4	Γ_5
b	Γ_1	Γ_3	Γ_4
d	Γ_2	Γ_3	Γ_5

Aufspaltung (siehe Abschnitt V bei 1, 11), die auf Wechselwirkung mit den F⁻-Liganden zurückzuführen ist.

Der bisher vernachlässigte Term (V) in (1) lautet¹²:

$$H_F = \sum_i (S \cdot \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{I}_i^F - \gamma_N^F \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}_i^F) \\ = (V, 1) - (V, 2). \quad (4)$$

Er beschreibt die Wechselwirkung der i umliegenden Fluorionen mit dem Elektronenspin S (V, 1) und dem äußeren Feld B (V, 2)¹³.

Der Tensor \mathbf{T}_i hat für die acht nächsten Nachbarn axiale Symmetrie und enthält zwei Konstanten: T_{\parallel} und T_{\perp} parallel und senkrecht zu [111] oder T_s und T_p bei Aufteilung in einen isotropen und einen anisotropen Anteil der Wechselwirkung.

Es gilt der Zusammenhang

$$T_{\parallel} = T_s + 2 T_p; \quad T_{\perp} = T_s - T_p \quad (5)$$

Nach ENDOR-Messungen von VALENTIN¹⁴ ist für

¹⁴ R. VALENTIN, Phys. Letters **30A**, 344 [1969].

CdF₂ : Eu

$$T_{\parallel} = 6,26 \text{ MHz}; \quad T_{\perp} = -6,04 \text{ MHz} \quad (6a)$$

In (V, 2) ist

$$\gamma_N^F = g_N^F \cdot \mu_B/h = 40,06 \text{ MHz} \cdot T^{-1} \quad (6b)$$

mit dem bekannten Kernmoment¹⁵ $\mu/\mu_N = 2,6275$ und $I_F = 1/2$ für Fluor.

Der Tensor \mathbf{I}_i ist diagonal im rechtwinkligen Koordinatensystem, in dem die z' -Achse parallel [111] ist. Durch Drehung um den Winkel ϑ zwischen [111] und [001] kann er dargestellt werden im Koordinatensystem, in dem die z -Achse parallel [001] ist. Mit der Annahme, daß der Elektronenspin S überwiegend in Richtung des Magnetfeldes (z -Richtung)

¹¹ In 1, 3. Zeile nach Tab. 2 muß es heißen „scharf“, nicht „schwach“.

¹² U. RANON u. J. S. HYDE, Phys. Rev. **141**, 259 [1966].

¹⁵ D. STROMINGER, J. M. HOLLANDER u. G. T. SEABORG, Rev. Mod. Phys. **30**, 585 [1958].

quantisiert ist, können die Komponenten von S senkrecht zur z -Achse vernachlässigt werden. Die Diagonalisierung bezüglich der Komponenten von \mathbf{I} liefert dann die Eigenwerte¹²:

$$E^F(M, m^F) = m^F (P^2 \cdot \cos^2 \vartheta + Q^2 \cdot \sin^2 \vartheta)^{1/2} \quad (7)$$

$$\text{mit } P = M T_{\parallel} - \gamma_N^F \cdot B; \quad Q = M T_{\perp} - \gamma_N^F \cdot B \quad (8a)$$

$$\text{und } \cos^2 \vartheta = 1/3; \quad \sin^2 \vartheta = 2/3 \quad (8b)$$

für jeden der acht äquivalenten Fluorkerne.

Die Übergänge mit $\Delta m^F = 1$ liefern die Aufspaltung der Energieniveaus:

$$\delta_{M,B} = (\frac{1}{3} P^2 + \frac{2}{3} Q^2)^{1/2}. \quad (9)$$

Diese Aufspaltung ist abhängig von der Einstellung des Elektronenspins und dem äußeren Feld. Sie ist in den Abbildungen 7 und 8 für die Feldbereiche 0,15 bis 0,50 T und 1,1 bis 1,4 T aufgetragen mit M als Parameter; $\gamma_N^F \cdot B$ ist die Zeeman-Aufspaltung für jeden Fluorkern. Für 9,15 GHz bzw. 35,4 GHz sind einige Hyperfeinübergänge (Linien Nr. I bis X) eingetragen.

Durch die 8 äquivalenten Fluorkerne ($I^F = 1/2$) der nächsten Nachbarn wird jedes Elektronenniveau in

$$z = 2 \cdot 8 \cdot I^F + 1 = 9 \quad (10)$$

Niveaus aufgespalten. Der Abstand der Niveaus voneinander ist $\delta_{M,B}$. Im allgemeinen wird bei einem Übergang von M nach $M + 1$, $\Delta m = 0$ (Hyperfeinlinie) keine Aufspaltung¹⁶ in wenige Superhyperfeinkomponenten zu erwarten sein. Die Vernachlässigung eines Terms in Gl. (4) gegenüber dem anderen, die eine Reduzierung der möglichen Übergänge zur Folge hätte, ist nicht möglich, da die Terme (V, 1) und (V, 2) insbesondere bei 9 GHz von gleicher Größenordnung sind.

Die Annahme

$$\delta_{M,B} = \delta_{M+1,B} \quad (11)$$

führt aber für eine bestimmte Hyperfeinlinie zu einer Aufspaltung in wenige scharfe Komponenten (17 Linien im Abstand δ , siehe Abb. 9b).

¹³ Denkt man sich das Eu²⁺-Ion in der Mitte eines Würfels angebracht, so sitzen die 8 Fluorionen der ersten Schale an den Ecken. Die Verbindungsachsen Eu²⁺-F⁻ sind die Würfeldiagonalen [111].

¹⁶ Gäbe es sehr scharfe shf-Linien, dann wäre eine Aufspaltung in sehr viele Komponenten zu erwarten; breite shf-Linien führen lediglich zu einer breiten Hyperfeinlinie.

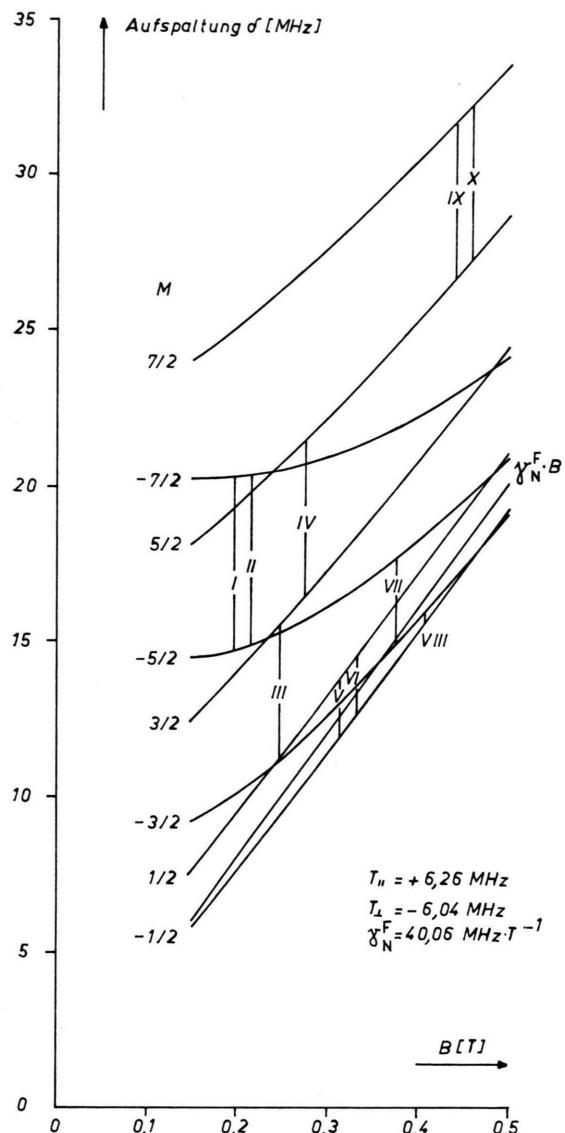


Abb. 7. Superhyperfinestruktur im EPR-Spektrum des Systems CdF_2 : Eu für $B \parallel [001]$. Aufspaltung im Bereich des Hauptspektrums ($\Delta M = 1, \Delta m = 0$) bei 9 GHz. Berechnet nach Gl. (9) mit Konstanten nach 14,15. Die Ziffern I, ..., X markieren die Lage bestimmter Hyperfeinlinien (s. Abb. 11).

Falls Gl. (11) nur näherungsweise gilt, resultiert eine Verbreiterung der Komponenten proportional zu

$$|\delta_{M+1, B} - \delta_{M, B}|. \quad (12)$$

Zur Berechnung der Intensitäten haben RANON und HYDE¹² eine einfache Methode angegeben für den Fall, daß Gl. (11) gilt: Man betrachtet die Wirkung

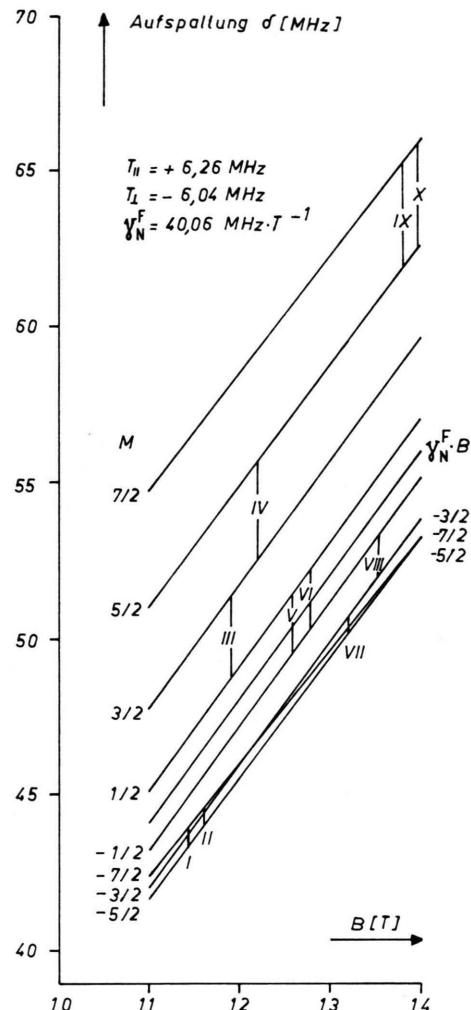


Abb. 8. Superhyperfinestruktur im EPR-Spektrum des Systems CdF_2 : Eu für $B \parallel [001]$. Aufspaltung im Bereich des Hauptspektrums ($\Delta M = 1, \Delta m = 0$) bei 35 GHz. Berechnet nach Gl. (9) mit Konstanten nach 14,15. Die Ziffern I, ..., X markieren die Lage bestimmter Hyperfeinlinien (s. Abb. 11).

des resultierenden Feldes, das am Ort eines Fluorkerns aus dem äußeren Feld und dem Feld der Elektronenspins gebildet wird. Bei einem Elektronenresonanzübergang möge sich dieses resultierende Magnetfeld um den Winkel Φ drehen. Es sind solche Übergänge zu unterscheiden, bei denen der Kernspin bezüglich des äußeren Feldes umklappt (in Abb. 9a bezeichnet mit q) und solche, bei denen der Kernspin nicht umklappt (r). Die Übergänge q bewirken eine Linienaufspaltung, die Übergänge r nicht (s. Abb. 9b). Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind

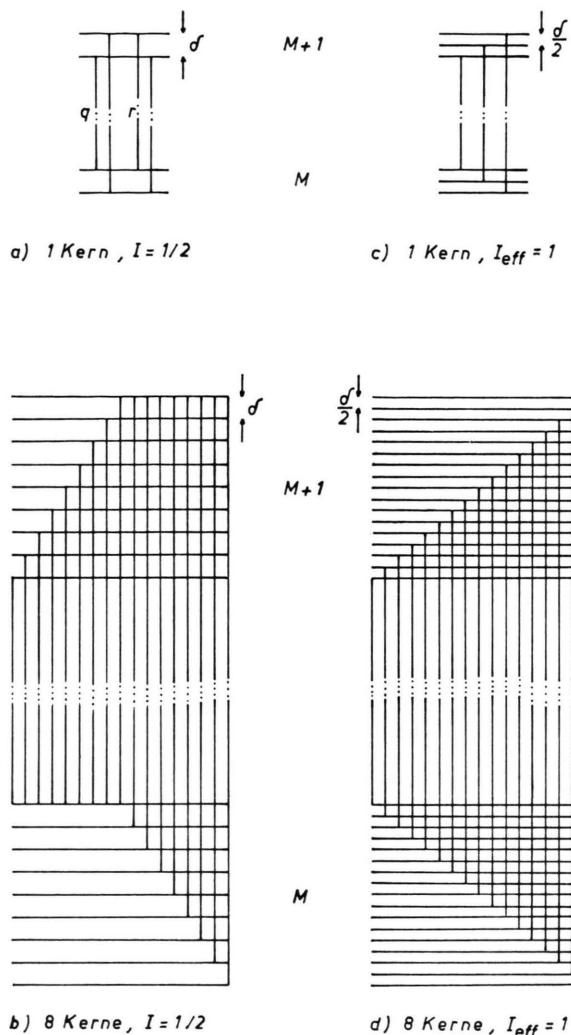


Abb. 9. Superhyperfinestruktur im EPR-Spektrum des Systems CdF_2 : Eu durch Wechselwirkung mit ^{19}F -Kernen ($I = 1/2$). Anzahl der Superhyperfineinkomponenten und Beschreibung durch einen effektiven Kernspin I_{eff} unter der Annahme einer konstanten shf-Aufspaltung beim EPR-Übergang gemäß Gl. (11).

$$\ddot{u}_q \sim \sin^2 \frac{\Phi}{2} ; \quad \ddot{u}_r \sim \cos^2 \frac{\Phi}{2}. \quad (13)$$

Das Intensitätsverhältnis von Nebenlinie zu Zentrallinie ist dann $i/2$ mit

$$i = \frac{\ddot{u}_q}{\ddot{u}_r} = \frac{1 - \cos \Phi}{1 + \cos \Phi} \quad (14)$$

und

$$\cos \Phi = \frac{P_M \cdot P_{M+1} + 2 \cdot Q_M \cdot Q_{M+1}}{(P_M^2 + 2 \cdot Q_M^2)^{1/2} (P_{M+1}^2 + 2 \cdot Q_{M+1}^2)^{1/2}} \quad (15)$$

bei einem Übergang $M \rightarrow M + 1$ [s. a. Gl. (8a), (8b)].

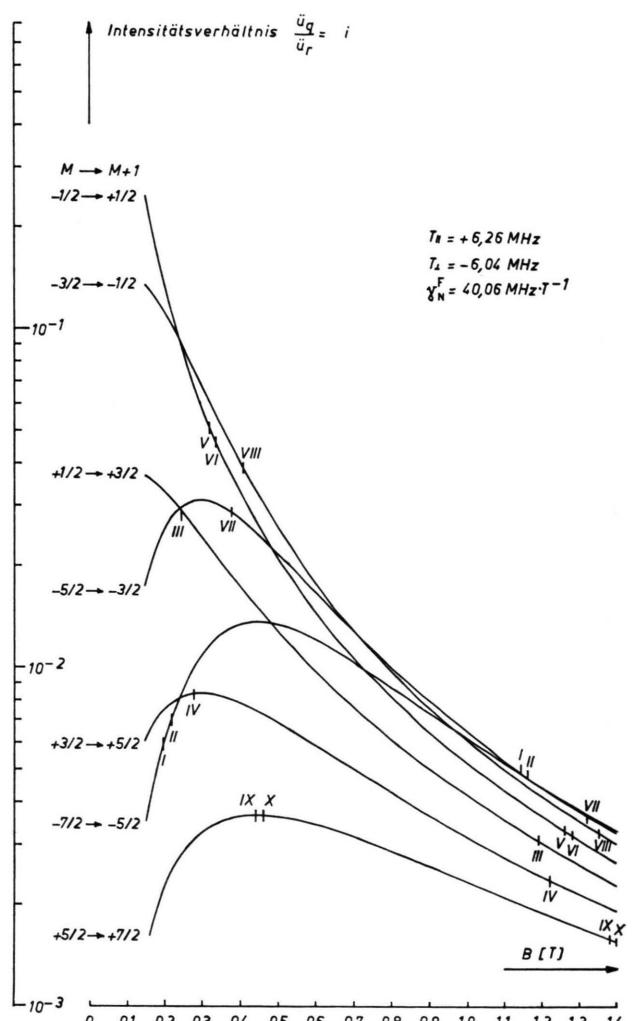


Abb. 10. Superhyperfinestruktur im EPR-Spektrum des Systems CdF_2 : Eu für $B \parallel [001]$. Intensitätsverhältnis von Nebenlinie zu Zentrallinie berechnet nach Gl. (14). Konstanten nach ^{14,15}. Die Ziffern I, ..., X markieren die Lage bestimmter Hyperfeinlinien (s. Abb. 11) im 9 GHz- bzw. 35 GHz-Spektrum. (Berichtigung der Ordinatenbeschriftung: "Doppeltes Intensitätsverhältnis i^2 ").

In der Abb. 10 ist die Größe i nach Gl. (14) für den Feldbereich 0,15 bis 1,4 T mit M als Parameter aufgetragen. Für 9,15 GHz bzw. 35,4 GHz sind Hyperfeinlinien Nr. I bis X eingetragen.

Formal kann nun eine solche Aufspaltung beschrieben werden durch eine effektive Spinquantenzahl $I_{\text{eff}} = 1$, eine Energieaufspaltung $\delta_{\text{eff}} = \delta/2$, ein Intensitätsverhältnis $i/2$ gemäß Gl. (4) und dadurch, daß im Energieschema (s. Abb. 9c) nur Übergänge benutzt werden, die im Sinne der normalen Hyperfeinwechselwirkung (Wechselwirkung des

Kerns mit dem äußeren Feld vernachlässigt) erlaubt sind. Damit bekommt man für 8 äquivalente Kerne für jedes Elektronenniveau eine Energieaufspaltung in $2 \cdot 8 \cdot I_{\text{eff}} + 1 = 17$ Niveaus und eine Linienaufspaltung in 17 Komponenten (s. Abb. 9d), deren relative Intensitäten sich dann aus der Aufspaltungsstatistik für äquivalente Kerne unter Berücksichtigung von i [Gl. (14)] ergeben (s. Abschnitt Vb).

II. Experimentelle Resultate

$$\Delta M = 1, \Delta m = 0$$

In Abb. 11a ist ein aufgelöstes Spektrum der Übergänge $\Delta M = 1, \Delta m = 0$ für $B \parallel [001]$ zu sehen¹⁷. Es enthält für jedes Eu-Isotop ($^{151}\text{Eu}, ^{153}\text{Eu}$) 42 Hyperfeinlinien. Zum Vergleich mit der Theorie wurden 10 möglichst ungestörte Linien (Nr. I bis X) des $^{151}\text{Eu}^{2+}$ gemessen, von denen die Linien V und VI (besonders bei 35 GHz) vom Manganspektrum überlagert sind. Mangan ist als Verunreinigung im verwendeten Material enthalten. Bei 9 GHz wurden die Linienlagen erstens mit einer relativen Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-4}$ für $B \parallel [001] \pm 0,1^\circ$ gemessen und zweitens mit den in ¹ angegebenen Konstanten streng (siehe Einleitung) berechnet. Die Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Linienlagen für 300 K und 77 K stehen in den Spalten ① und ③ Tab. 4.

Sie gehen zum Teil auf die Ungenauigkeit der aus den *Näherungsformeln* gewonnenen Konstanten ¹ zurück, denn die Reproduktion der von GLÄSER¹⁸ gemessenen Linienlagen mit den von ihm ¹ angegebenen Konstanten mittels der hier benutzten strengen Rechenweise ergibt Differenzen (siehe Spalten ② und ④ in Tab. 4). Als eigentlicher Fehler der Linienlagenbestimmung sind also lediglich die Differenzen in Spalte ⑤ und ⑥ anzusehen. Die Konstanten werden aber im Rahmen der angegebenen Genauigkeit bestätigt. Sie beschreiben *auch* die auf $1 \cdot 10^{-4}$ T genau gemessenen Linienlagen bei 35 GHz, $B \parallel [001] \pm 0,5^\circ$, 300 K (Tab. 5). Die mit einer Genauigkeit von ca. 10% gemessenen Linienintensitäten stimmen mit den (bis auf einen gemeinsamen festen Faktor) berechneten im Rahmen der Meßgenauigkeit überein (Tab. 5).

III. Experimentelle Resultate ¹⁹ Übergänge $\Delta M = 2$

Der Untersuchung dieser Übergänge kommt besondere Bedeutung zu, da sie in der kernspinlosen Theorie³ für $B \parallel [001]$ im kubischen Kristallfeld verboten sind. Das Spektrum einiger Übergänge zeigt Abb. 12. Es wurde zum Vergleich mit der Theorie (mit Kernspin) benutzt²⁰.

Tab. 4. CdF₂: $^{151}\text{Eu}^{2+}; B \parallel [001]$; Übergänge $\Delta M = 1, \Delta m = 0$ bei 9 GHz. Vergleich berechneter (ber.) und gemessener (gem.) Linienlagen. Konstanten für die Rechnung nach ¹.

Linie Nr.	Übergang ^a M, m	9502,3 MHz; 300 K		9094,5 MHz; 300 K		Lage [10^{-4} T]				9092,5 MHz; 77 K			
		ber.	gem.- ber. ①	ber.	gem.- ber. ②	① - ② ⑤	ber.	ber.	③	ber.	ber.	④	③ - ④ ⑥
I	-7/2, -5/2	2203,7	-3,9	2058,4	-2,3	-1,6	2000,2	-3,6	1980,8	-3,1	-0,5		
II	-7/2, +5/2	2397,8	-4,7	2253,4	-1,7	-3,0	2198,2	-4,2	2178,9	-3,7	-0,5		
III	+1/2, -5/2	2628,4	-2,0	2481,6	-0,8	-1,2	2449,3	-1,0	2429,6	-0,9	-0,1		
IV	+3/2, +5/2	2942,8	-3,2	2797,0	-2,5	-0,7	2778,2	-2,7	2758,7	-2,7	0,0		
V	-1/2, -5/2	3302,2	-1,1	3155,3	-0,2	-0,9	3170,4	-0,2	3150,7	-0,4	-0,2		
VI	-1/2, +5/2	3481,2	-0,8	3334,0	+0,3	-1,1	3350,0	+0,5	3330,3	+0,5	0,0		
VII	-5/2, -5/2	3872,3	+1,3	3725,8	+1,4	-0,1	3781,5	+2,7	3761,9	+1,9	+0,8		
VIII	-3/2, +5/2	4171,3	-0,3	4024,7	-0,1	-0,2	4090,3	+0,2	4070,6	-0,8	+1,0		
IX	+5/2, -5/2	4449,1	+3,6	4303,0	+2,2	+1,4	4399,5	+4,3	4379,9	+2,2	+2,1		
X	+5/2, +5/2	4627,6	+2,5	4481,4	+1,4	+1,1	4579,1	+4,2	4559,6	+2,1	+2,1		

^a von $M, m \rightarrow M + 1, m$.

^b Messungen von GLÄSER¹⁸.

¹⁷ E. GERSTENHAUER, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1970.

¹⁸ H. J. GLÄSER, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1967.

¹⁹ Über diese Messungen wurde berichtet auf der Tagung des Fachausschusses Hochfrequenzphysik der DPG in Freudenstadt (6. April 1970). Verhandl. DPG (VI) 5, 340 [1970].

²⁰ G. RACKEBRANDT, Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal 1969.

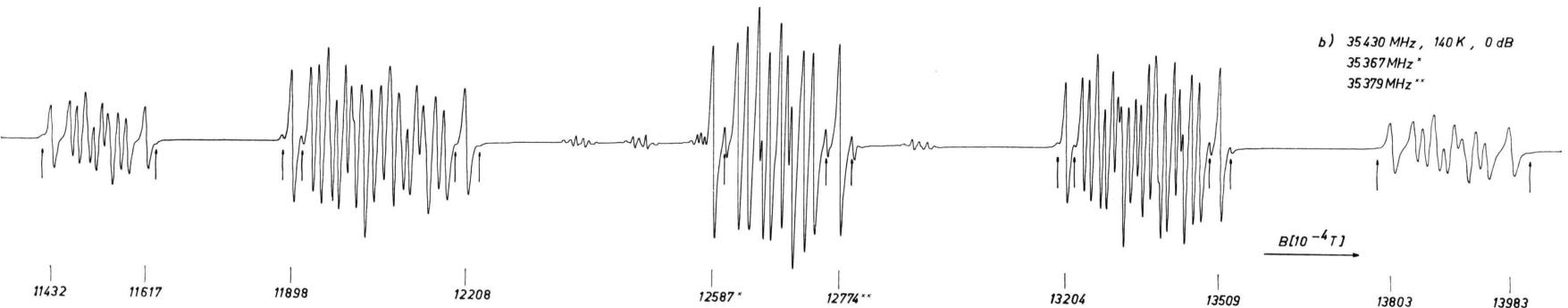
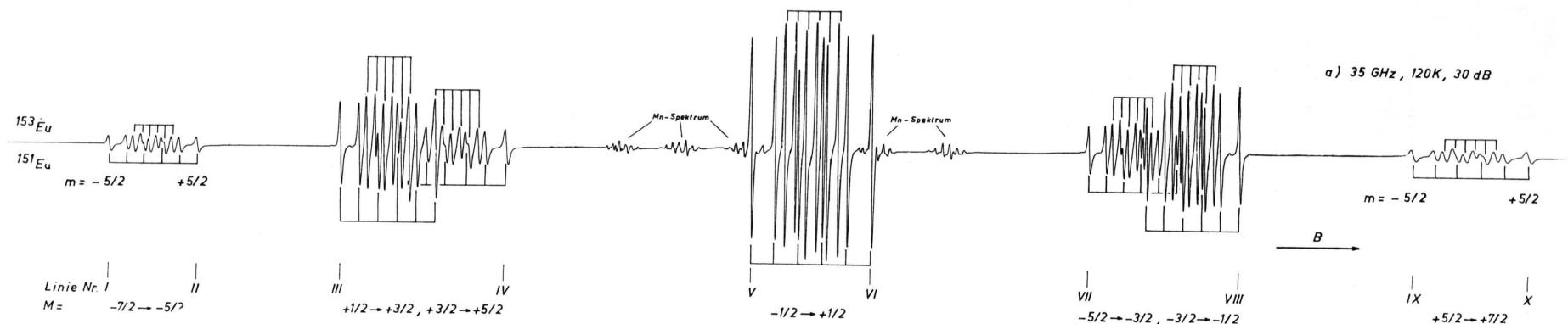


Abb. 11. EPR-Spektrum des Systems CdF_2 : Eu für $B \parallel [001]$ bei 35 GHz. Übergänge $\Delta M = 1$, $\Delta m = 0$. Differenzierte Absorptionskurve. a) gut aufgelöste Hyperfeinstruktur ($B_1 \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ T}$); b) mit Pfeilen markierte Superhyperfinestruktur ($B_1 \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ T}$) (B_1 -lineare magnetische Komponente des Mikrowellenfeldes am Probenort).

Tab. 5. CdF_2 : $^{151}\text{Eu}^{2+}$, $B \parallel [001]$. Linienlagen und Intensitäten für Übergänge $\Delta M = 1, 3$; $\Delta m = 0$ bei 35 GHz, 300 K. Konstanten für die Rechnung nach 1.

$\Delta M = 1$; $\Delta m = 0$; 35260 MHz; 300 K; 0 dB; 35236 MHz*

Linie Nr.	Übergang ^a M, m	Lage [$10^{-4} T$] ber.	relative Intensität gem.-ber. [10^{-1}]	relative Intensität ber. gem.-ber.
I	— 7/2, — 5/2	11434	— 2	3,82 — 0,15
II	— 7/2, + 5/2	11618	— 3	3,82 — 0,18
III	+ 1/2, — 5/2	11876	— 2	8,18 + 0,69
IV	+ 3/2, + 5/2	12180	— 4	6,55 + 0,40
V	— 1/2, — 5/2	12544 *	— 2	8,72 ^b
VI	— 1/2, + 5/2	12726 *	— 2	8,72 ^b
VII	— 5/2, — 5/2	13116	— 2	6,55 — 0,44
VIII	— 3/2, + 5/2	13417	— 4,5	8,18 — 0,22
IX	+ 5/2, — 5/2	13685	— 4	3,82 + 0,14
X	+ 5/2, + 5/2	13866	— 4	3,82 — 0,04

$\Delta M = 3$; $\Delta m = 0$; 35265 MHz; 300 K; 0 dB.

Linie Nr.	Übergang ^c M, m	Lage [$10^{-4} T$] ber.	relative Intensität gem.-ber. [10^{-4}]	relative Intensität ber. gem.-ber.
1	— 1/2, — 5/2	3706,3	+ 3,8	2,00 — 0,29
2	— 1/2, + 5/2	3886,5	+ 2,8	2,01 — 0,22
3	+ 1/2, — 5/2	4088,4	+ 1,5	3,51 — 1,18
(a)	— 3/2, — 5/2	4116,4	—	0,02 —
(b)	— 3/2, + 5/2	4297,6	—	0,02 —
4	— 7/2, + 5/2	4347,2	+ 0,5	3,48 — 1,22
5	— 5/2, — 5/2	4530,9	+ 1,9	1,71 — 0,41
6	— 5/2, + 5/2	4714,3	+ 2,9	1,70 — 0,45

^a von $M, m \rightarrow M + 1, m$. ^b Mn-Spektrum überlagert.

^c von $M, m \rightarrow M + 3, m$.

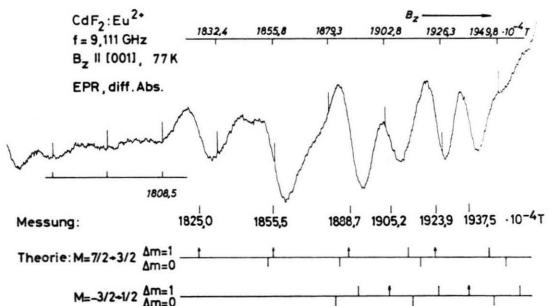


Abb. 12. EPR-Spektrum des Systems CdF_2 : Eu für $B \parallel [001]$ bei 9 GHz. Übergänge $\Delta M = 2$. Differenzierte Absorptionskurve.

Experimentell wurde sichergestellt, daß diese Linien nicht etwa durch Fehlorientierung des äußeren Magnetfeldes B bezüglich der Richtung [001] des Kristalles auftreten. Dazu wurde die Orientierung durch Drehung um zwei senkrecht zueinander

stehende Achsen in 0,1°-Schritten vorgenommen²⁰. Die gemessenen und berechneten Linienlagen und Intensitäten sind in Tab. 6 enthalten. Damit wird folgende Auswahlregel bestätigt: Übergänge mit

Tab. 6. CdF_2 : $^{151}\text{Eu}^{2+}$; $B \parallel [001]$; Linienlagen und Intensitäten für Übergänge $\Delta M = 2$; $\Delta m = 0, 1$ bei 9 GHz, 77 K. Konstanten für die Rechnung nach 1.

$\Delta M = 2$; $\Delta m = 0, 1$; 9111 MHz; 77 K.

Übergang ^a M, m	Lage [$10^{-4} \cdot T$] ber.	relative Intensitäten gem.-ber. ber. gem.-ber.
+ 3/2, — 3/2↓	1824,8	+ 0,2 380 — 70
+ 3/2, — 5/2*	1853,3	— v. —
+ 3/2, — 1/2↓	1855,5	0,0 600 — 80
— 3/2, — 5/2*	1881,4	— v. —
+ 3/2, — 3/2*	1884,1	— v. —
+ 3/2, + 1/2↓	1888,2	+ 0,5 670 0
— 3/2, — 5/2*	1891,0	— 2 —
— 3/2, — 3/2↓	1903,8	+ 1,4 140 100
+ 3/2, — 5/2	1912,1	— 0,8 —
— 3/2, — 3/2*	1913,5	— v. —
+ 3/2, — 1/2*	1917,7	— v. —
+ 3/2, + 3/2↓	1923,9	0,0 600 100
— 3/2, — 3/2↓	1924,1	— 3 —
— 3/2, — 1/2↓	1936,8	+ 0,7 220 150
+ 3/2, — 3/2↑	1946,8	— 0,01 —

^a von $M \rightarrow M + 2$
↑ $m \rightarrow m + 1$ v. verboten
↓ $m \rightarrow m - 1$ — nicht meßbar
* $\Delta m = 0$

$\Delta M = 2, \Delta m = 0$ sind verboten, Übergänge mit $\Delta M = 2, \Delta m = 1$ sind dagegen erlaubt. Verbotene Übergänge sind offenbar im Spektrum nicht vorhanden. Natürlich fehlen auch einige erlaubte Übergänge, nämlich solche mit geringer Intensität (in Tab. 6 mit „nicht meßbar“ bezeichnet).

Der Maßstabsfaktor für die Intensitäten ist in Tab. 6 verschieden von dem in Tab. 5. Die Intensitäten in Tab. 6 können deshalb nicht mit denen in Tab. 5 verglichen werden.

IV. Experimentelle Resultate Übergänge $\Delta M = 3, \Delta m = 0$

Bei 35 GHz ist ein schwaches Spektrum sichtbar¹⁷, das Übergängen mit $\Delta M = 3, \Delta m = 0$ zuzuordnen ist (Abb. 13). Einen Vergleich der Meßwerte mit berechneten Werten für Linienlagen und Intensitäten ist in Tab. 5 enthalten. Es fällt auf, daß Linien zum Übergang $M: -3/2 \rightarrow +3/2$ [z. B. (a) und (b) in Tab. 5] theoretisch eine relativ kleine Intensität haben und experimentell nicht zu finden sind. Die Intensitäten der Linien Nr. 1 bis 6

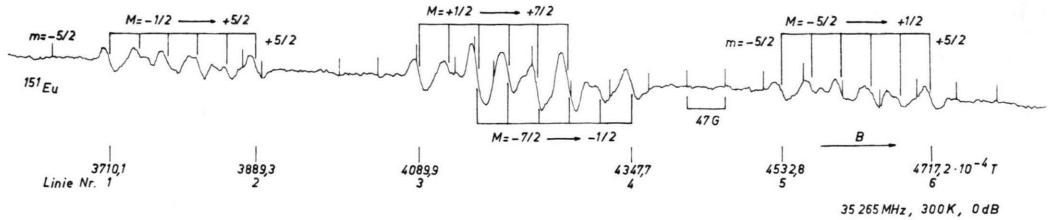


Abb. 13. EPR-Spektrum des Systems CdF_2 : Eu für $B \parallel [001]$ bei 35 GHz. Übergänge $\Delta M = 3$, $\Delta m = 0$. Differenzierte Absorptionskurve.

sind etwa 10^3 mal kleiner als im Hauptspektrum ($\Delta M = 1$, $\Delta m = 0$) und werden mit *dem dort gewonnenen* Anpassungsfaktor größtenordnungsmäßig richtig beschrieben.

V. Experimentelle Resultate zur Superhyperfeinstruktur (shfs)

a) Auflösung

Im Spektrum $B \parallel [001]$ bei 9 GHz, 77 K (Abb. 3b und 7 in 1 und Abb. 14a bis d) fällt auf, daß nur Hyperfeinlinien der Übergänge $M = -1/2 \rightarrow +1/2$ und $-3/2 \rightarrow -1/2$, z. B. die Linien Nr. V, VI, VIII (andeutungsweise auch der Übergang $M = -5/2 \rightarrow -3/2$, z. B. Linie Nr. VII) eine aufgelöste Struktur zeigen. Bei allen übrigen Übergängen sind keine getrennten Komponenten bei einzelnen Hyperfeinlinien zu erkennen. Bei 300 K findet sich bei keinem Übergang aufgelöste Struktur einzelner Hyperfeinlinien¹. Im Spektrum $B \parallel [001]$ bei 35 GHz tritt eine aufgelöste Struktur dagegen bei fast allen Übergängen $\Delta M = 1$ auf. Zu jeder Hyperfeinlinie erscheint im Spektrum ein Nebenlinienpaar (siehe Pfeile in Abb. 11b und 14e). Diese Struktur ist auch bei 300 K andeutungsweise noch zu erkennen.

Eine gute Auflösung sollte man erwarten, wenn die berechneten Energieaufspaltungen δ [Gl. (9)] für die beteiligten Elektronenniveaus $M + 1$ und M möglichst gleich sind [Gültigkeit von Gl. (11)]. Mit dieser Vorstellung wird die bei 9 GHz beobachtete shf-Auflösung qualitativ richtig beschrieben, jedoch müßten danach die Linien I und II bei 35 GHz besonders gut aufgelöst sein, was nach Abb. (11b) nicht der Fall ist. Ein *experimentelles* Kriterium für gute Auflösung lautet: Die mittlere Energieaufspaltung der beteiligten Elektronenniveaus muß möglichst gleich der Kern-Zeeman-Aufspaltung sein:

$$\frac{1}{2} (\delta_{M+1, B} + \delta_{M, B}) = |\gamma_N^F \cdot B| . \quad (16)$$

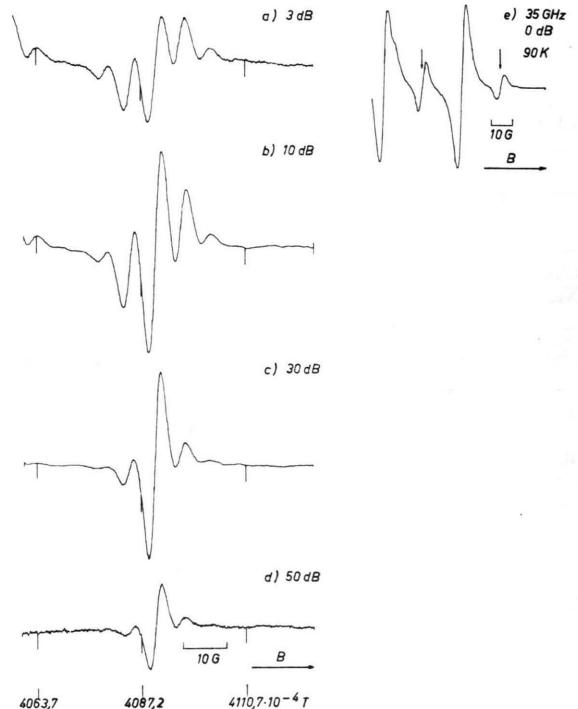


Abb. 14. Superhyperfeinstruktur der EPR-Linie VIII im System CdF_2 : Eu für $B \parallel [001]$. Übergang $M, m: -3/2, +5/2 \rightarrow -1/2, +1/2$. Differenzierte Absorptionskurve.
a) 9,1472 GHz, 77 K, $B_1 \approx 1 \cdot 10^{-4}$ T,
b) 9,1472 GHz, 77 K, $B_1 \approx 4 \cdot 10^{-5}$ T,
c) 9,1472 GHz, 77 K, $B_1 \approx 4 \cdot 10^{-6}$ T,
d) 9,1472 GHz, 77 K, $B_1 \approx 4 \cdot 10^{-7}$ T,
e) 35 GHz, 90 K, $B_1 \approx 6 \cdot 10^{-5}$ T
(B_1 : lineare magnetische Komponente des Mikrowellenfeldes am Probenort).

In Tab. 7 sind die Hyperfeinlinien Nr. I bis X nach abnehmender Qualität der shf-Auflösung geordnet und zwar nach experimenteller Beobachtung und nach Erwartung gemäß Gl. (11) und gemäß Gl. (16), (s. a. Abb. 7 und 8, vgl. dazu Abschnitt VI c). Gl. (16) beschreibt die beobachtete Auflösung offenbar besser als Gl. (11), wenn auch hinsichtlich der Linien I und II nicht völlig befriedigend.

Tab. 7. Abnehmende Qualität der Auflösung an den Hyperfeinlinien Nr. I bis X nach experimenteller Beobachtung und gemäß Gl. (11) und Gl. (16) bei 9 GHz und 35 GHz. Deutliche Unterschiede sind durch Kommata bezeichnet.

9 GHz

exp.: V VI VIII, VII, I II III IV IX X
 Gl. (11): VIII, V VI, VII, III, X IX IV II I
 Gl. (16): VI V, VIII, VII, III, IV, II I, X IX

35 GHz

exp.: V VI VIII, III VII, I II, IV IX X
 Gl. (11): II I VII, VIII, V VI, III, IV, X IX
 Gl. (16): VI V, VIII, I II III VII, IV, X IX

b) Intensität

Das beobachtete Intensitätsverhältnis von Nebenlinien zu Zentrallinie wird durch Gl. (14) bzw. Abb. (10) qualitativ richtig beschrieben: Bei 9 GHz zeigen die aufgelösten Linien Nr. V, VI, VIII und (VII) relativ starke Nebenlinien. Im gesättigten Spektrum sind z. B. an der Linie Nr. VIII zwei Paare von Nebenlinien zu sehen. Bei 35 GHz ist die Intensität der Nebenlinien vergleichsweise klein. An (fast) allen Hyperfeinlinien (Nr. I bis X) treten

im Spektrum (Abb. 11b und 14e) je ein Paar Nebenlinien auf. Die Untersuchung der shfs in Abhängigkeit von der Mikrowellenenergie zeigt, daß die einzelnen shf-Komponenten unterschiedliches Sättigungsverhalten haben. Die mittlere Komponente sättigt am leichtesten. Bei 9 GHz sind im weitgehend ungesättigten Spektrum z. B. an Linie VIII nur noch 1 Paar Nebenlinien zu beobachten (Abb. 14d), bei 35 GHz wird die shfs im ungesättigten Spektrum unsichtbar. Ein quantitativer Vergleich mit der Theorie wurde für die Linie VIII bei 9,15 GHz durchgeführt: Die Aufspaltung durch einen Fluorkern liefert [nach Gl. (14), Abb. 10 für $i = 4 \cdot 10^{-2}$] ein Linientriplett mit den relativen Intensitäten 1 : 50 : 1. Die Intensitäten der 17 Komponenten bei acht äquivalenten Kernen nehmen damit von der Mitte nach außen hin stark ab und zwar im Verhältnis

$$100 : 15,8 : 1,1 : 0,044 : 0,0011 : \dots$$

Das Intensitätsverhältnis Hauptlinie/Nebenlinie wurde für die Registrierungen bei stark gedämpfter Mikrowellenleistung (Abb. 14c und d) graphisch er-

Tab. 8. CdF₂: ¹⁵¹Eu²⁺, $B \parallel [001]$, Superhyperfeinstruktur, Aufspaltung und Linienbreiten.

Linie Nr.	Übergang ^a M, m	Lage [T] 77 K	Aufspaltung gem. 77 K	[10 ⁻⁴ T] ber. ^b	Breite (der Zentrallinie) ^c gem. 300 K	[10 ⁻⁴ T] ber. ^d 77 K	Dämpfung
I	-7/2, -5/2	0,1997 ^e		6,3	11,8 ± 0,5 ^k	10,0 ± 1,5 ^k	8,7
II	-7/2, +5/2	0,2194 ^e		6,3	11,8 ± 0,5 ^k	10,0 ± 1,5 ^k	8,6
III	+1/2, -5/2	0,2448 ^e		4,8	8,5 ± 1,0 ^k	9,5 ± 1,5 ^k	6,8
IV	+3/2, +5/2	0,2775 ^e		6,8	10,5 ± 0,5 ^k	8,6 ± 1,0 ^k	8,2
V	-1/2, -5/2	0,3170 ^e		4,7	~4,2 ^k	2,7 ± 0,3	3,0
VI	-1/2, +5/2	0,3350 ^e		4,9	~4,2 ^k	2,8 ± 0,3	3,1
VII	-5/2, -5/2	0,3784 ^e		5,9	9,0 ± 1,0 ^k	5,0 ± 0,5 ^k	4,5
VIII	-3/2, +5/2	0,4090 ^e	5,6 ± 0,8 ⁱ	5,7	5,4 ± 0,5 ^k	3,2 ± 0,1	0,58
VIII	-3/2, +5/2	0,4090 ^e	5,6 ± 0,4 ⁱ	5,7		3,0 ± 0,1	0,58
VIII	-3/2, +5/2	0,4090 ^e	5,6 ± 0,4 ⁱ	5,7		2,8 ± 0,1	0,58
VIII	-3/2, +5/2	0,4090 ^e	5,6 ± 0,3 ⁱ	5,7		2,5 ± 0,1	0,58
IX	+5/2, -5/2	0,4404 ^e		10,5	11,2 ± 0,5 ^k	9,0 ± 1,5 ^k	8,0
X	+5/2, +5/2	0,4583 ^e		10,7	11,2 ± 0,5 ^k	9,0 ± 1,5 ^k	7,9
		ca. 180 K (180 ± 30) K				(180 ± 30) K	
I	-7/2, -5/2	1,143 ^f	—	15,7	9,0 ± 0,3	7,1 ± 0,5	0,86
II	-7/2, +5/2	1,162 ^f	—	15,9	8,9 ± 0,3	7,2 ± 0,5	0,79
III	+1/2, -5/2	1,190 ^f	17,9 ± 0,3	17,9	7,2 ± 0,3	6,2 ± 0,5	4,2
IV	+3/2, +5/2	1,221 ^f	—	19,4	9,3 ± 0,3	7,4 ± 0,5	5,1
V	-1/2, -5/2	1,259 ^g	17,8 ± 0,3	18,1	—	4,9 ± 0,5	3,1
VI	-1/2, +5/2	1,277 ^h	18,2 ± 0,3	18,4	—	5,1 ± 0,5	3,1
VII	-5/2, -5/2	1,320 ^f	18,1 ± 0,3	18,1	8,1 ± 0,3	5,9 ± 0,5	0,9
VIII	-3/2, +5/2	1,351 ^f	18,5 ± 0,3	18,8	6,6 ± 0,3	5,6 ± 0,5	2,1
XI	+5/2, -5/2	1,380 ^f	—	22,8	10,2 ± 0,3	8,5 ± 0,5	5,6
X	+5/2, +5/2	1,398 ^f	—	23,0	10,1 ± 0,3	8,5 ± 0,5	5,5

^a von $M, m \rightarrow M + 1, m$; ^b nach (17); ^c Abstand Spitze — Spitze der differenzierten Absorptionskurve; ^d nach (18); ^e bei 9,147 GHz, s. a. Tab. 4; ^f bei 35,43 GHz; ^g bei 35, 37 GHz; ^h bei 35,38 GHz; ⁱ gemittelt über alle sichtbaren Komponenten, s. Abb. (14a bis d); ^k Messungen nach ¹, Dämpfung ca. 5 dB.

s. Abb. 14e

mittelt. Es ist $5,4 \pm 6\%$ bei 30 dB und $5,8 \pm 15\%$ bei 50 dB. Es ergibt sich also innerhalb der Fehlergrenzen der theoretisch erwartete Wert 6,3 erst bei einer relativ kleinen Mikrowellenfeldstärke (lineare Komponente am Probenort $B_1 \approx 4 \cdot 10^{-7}$ T).

c) Aufspaltung

Die Größe der Aufspaltung (Linienabstand) zwischen den Komponenten der aufgelösten shfs wurde an der Linie Nr. VIII bei 9 GHz und den Linien Nr. III, V, VI, VII, VIII bei 35 GHz gemessen. Die Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert, der mittleren Energieaufspaltung der beteiligten Ni-veaus

$$\frac{1}{2}(\delta_{M+1,B} + \delta_{M,B}) \quad (17)$$

ist befriedigend (s. Tab. 8).

d) Linienbreiten

Eine Abschätzung der experimentellen Linienbreiten (Tab. 8, Abb. 11b und 14) sollte aus der Differenz der Aufspaltung der beteiligten Elektronenniveaus gemäß (12) möglich sein (siehe Abschn. Ib, Text zu Gl. (10) bis (12)). Als Maß für die Breite der Zentrallinie wurde die Größe [vgl. Gl. (10)]

$$\frac{1}{2} \cdot z \cdot |\delta_{M+1,B} - \delta_{M,B}| = 4,5 \cdot |\delta_{M+1,B} - \delta_{M,B}| \quad (18)$$

berechnet. Ein Vergleich mit gemessenen Linienbreiten (Abstand Spitze—Spitze der differenzierten Absorptionskurve ohne Rücksicht auf Sättigungsverbreiterung) ist in Tab. 8 zu finden. Es zeigt sich eine deutliche Abweichung, wenn theoretisch Linienbreiten $< 1 \cdot 10^{-4}$ T auftreten sollen (Linie Nr. VIII bei 9 GHz, Linien Nr. I, II, VII bei 35 GHz). Experimentell sind die Linien V und VI, die zum Übergang mit den "kleinsten" Quantenzahlen $M: -1/2 \rightarrow +1/2$ gehören, am schmalsten. Da in Gl. (8a) M als Faktor vor dem Wechselwirkungsparameter T steht, deutet dies darauf hin, daß statistische Schwankungen von T für die Linienbreite verantwortlich sind. Sie könnten z.B. durch die Wärmebewegung der Gitteratome verursacht werden. Diese Annahme wäre auch verträglich mit dem Verschwinden der shf-Aufspaltung bei Erwärmung auf 300 K.

VI. Diskussion

a) Die Parameter des EPR-Spektrums

Die im Sinne des Hamilton-Operators (1) ohne den shf-Term strenge numerische Berechnung von

Linienlagen und Intensitäten mit den in ¹ angegebenen Konstanten beschreibt die bei zwei Frequenzen (9 GHz und 35 GHz) für $B \parallel [001]$ gemessenen Spektren für das System $\text{CdF}_2 : ^{151}\text{Eu}^{2+}$.

Die gemessenen Linienlagen wurden für die Hauptspektren (Übergänge $\Delta M = 1, \Delta m = 0$) bei 9 GHz, 300 K und 77 K und bei 35 GHz, 300 K, sowie das Nebenspektrum (Übergänge $\Delta M = 3, \Delta m = 0$) bei 35 GHz, 300 K mit berechneten Werten verglichen (s. Abschnitt II, IV und Tab. 4, 5).

Die Abweichung beträgt höchstens $5 \cdot 10^{-4}$ T. Gemessene und bis auf einen Faktor berechnete Intensitäten wurden für die bei 35 GHz, 300 K gemessenen Spektren ($\Delta M = 1, \Delta m = 0$ und $\Delta M = 3, \Delta m = 0$) (Tab. 5) verglichen. Die Intensitätsverhältnisse werden sowohl innerhalb des Hauptspektrums ($\Delta M = 1$) als auch zwischen Haupt- und Nebenspektrum ($\Delta M = 3$) mit demselben Anpassungsfaktor richtig beschrieben. Insbesondere fällt der Übergang $M = -3/2 \rightarrow +3/2$ auf, der laut Rechnung eine 100mal kleinere Intensität als die anderen Übergänge $\Delta M = 3$ hat und der experimentell im Nebenspektrum tatsächlich nicht nachweisbar ist.

b) „Verbotene“ Übergänge

Die Analyse der „verbotenen“ Linien ($\Delta M = 2, \Delta m = 1$) bei 9 GHz hat sichergestellt, daß sie sowohl experimentell bei exakter Orientierung $B \parallel [001]$ als auch rechnerisch (mit kubischem Kristallfeld!) auftreten.

Aufgrund dieser Bestätigung der Rechnungen durch die experimentellen Ergebnisse lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

Die Annahme eines nichtkubischen Anteils des Kristallfeldes ist nicht notwendig (s. Abschnitte IV, VIc in ¹). „Verbotene“ Übergänge (z.B. $\Delta M = 2$) treten für $B \parallel [001]$ auf, wenn der Kernspin berücksichtigt wird.

c) Superhyperfeinstruktur (shfs)

Nach Beobachtungen von BAKER, HAYES und O'BRIEN²¹ treten bei $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ im EPR-Spektrum *einfache* Paare von Satellitenlinien auf, die wegen der komplexen Fein- und Hyperfeinstruktur des Spektrums aber nicht näher untersucht wurden. Bei ¹ wurde von einer *ausgeprägten* Superhyperfein-

²¹ J. M. BAKER, W. HAYES u. M. C. M. O'BRIEN, Proc. Roy. Soc. London A **254**, 273 [1960].

struktur einiger Übergänge ($M = -1/2 \rightarrow +1/2$ und $-3/2 \rightarrow -1/2$) bei 9 GHz, 77 K berichtet, während andere Übergänge (fast) keine Struktur zeigen. Die Beobachtung der shfs im EPR-Spektrum $B \parallel [001]$ in Abhängigkeit vom Mikrowellen-Magnetfeld B_1 (Sättigungsverhalten), vom äußeren Magnetfeld B (bei 9 GHz und 35 GHz) und vom Elektronenspin M (innerhalb der Hauptspektren $\Delta M = 1, \Delta m = 0$) lässt sich mit theoretischen Vorstellungen nach¹² und den Konstanten in Gl. (6a), (6b) befriedigend erklären. Die Wechselwirkung des Elektronenspins von Eu²⁺ mit den Kernspins der nächsten Nachbarn (F⁻) führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus der Elektronen. Diese Energieaufspaltung ist abhängig vom Elektronenspin M und vom äußeren Magnetfeld B [s. Gl. (9)]. Sie bewirkt eine Verbreiterung oder Strukturierung der Hyperfeinlinien im EPR-Spektrum. Bei 9 GHz sind nur wenige Linien strukturiert¹, bei 35 GHz dagegen fast alle [s. Abb. (11b)].

Eine Strukturierung tritt dann auf, wenn die Aufspaltungsenergie der beteiligten Niveaus nicht zu

sehr von der Zeeman-Aufspaltung abweicht [Gl. (16)] und die Temperatur nicht zu hoch ist. Dieses Ergebnis, die geringe Auflösung an den Linien I, II bei 35 GHz (Abschnitt Va) und die Betrachtung der Linienbreiten (Abschnitt Vd) legen die Vermutung nahe, daß bei Berechnung der Aufspaltung δ nach Gl. (9) nicht berücksichtigte (thermisch bedingte) statistische Schwankungen der Wechselwirkungsparameter T eine Rolle spielen.

Die einzelnen Komponenten der shfs zeigen unterschiedliches Sättigungsverhalten (die Zentrallinie sättigt am stärksten). Nur deshalb sind im gesättigten Spektrum bei 9 GHz, 77 K mehr als 1 Nebenlinienpaar¹ und im Spektrum bei 35 GHz, 140 K [Abb. (11b)] überhaupt Nebenlinien zu sehen.

Unser Dank gilt dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügung gestellten Meßeinrichtungen und Herrn Dipl.-Phys. H. VOLLMER für viele nützliche Diskussionen. Herrn Professor Dr. J. JAUMANN, Universität zu Köln, danken wir für die im ersten Stadium der Messungen gewährte Unterstützung.

Rotational and Vibrational Excitation of H₂ by Slow Electron Impact

F. LINDER and H. SCHMIDT

Fachbereich Physik der Universität Trier-Kaiserslautern

(Z. Naturforsch. 26 a, 1603—1617 [1971]; received 1 July 1971)

In a beam experiment the processes of elastic scattering, pure rotational excitation and deexcitation, pure vibrational excitation, and simultaneous rotational-vibrational excitation have been investigated for e-H₂ scattering in the energy range from 0.3 eV to about 15 eV. Differential and integral cross sections have been determined in arbitrary units and calibrated on an absolute scale by normalization to absolute total cross sections. The results are discussed in terms of superposition of direct scattering, shape resonance and Feshbach resonance scattering and are compared with recent theoretical investigations. The cross sections for rotational and vibrational excitation, which are generally small for direct scattering, are greatly enhanced by a broad shape resonance near 3 eV and by Feshbach resonances around 12 eV. Characteristic differences in the excitation mechanisms are discussed.

Introduction

The e—H₂ system is one of the most interesting systems in atomic collision physics, both from theoretical and from experimental point of view. It is simple enough to allow ab-initio calculations for e—H₂ collision processes. Experimentally, the H₂ molecule is the most favourable example to carry out a detailed and quantitative investigation of elec-

tron molecule collision processes. In this work, emphasis is laid on the study of excitation mechanisms for rotational and vibrational excitation processes of H₂ by slow electron impact. Some general results should be representative for other diatomic molecules.

The importance of resonances for vibrational excitation of H₂ has been shown in earlier measure-