

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 14 (1961)  
**Heft:** 10: Colloque Ampère

**Artikel:** Paramagnetische Elektronenresonanz von Fe<sup>3+</sup> in einem natürlichen Mg Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinell  
**Autor:** Brun, E. / Loeliger, H. / Waldner, F.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-739614>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 17.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Paramagnetische Elektronenresonanz von $\text{Fe}^{3+}$ in einem natürlichen $\text{Mg Al}_2 \text{O}_4$ Spinell

E. BRUN, H. LOELIGER und F. WALDNER

Physik-Institut der Universität, Zürich

## Summary.

The electron paramagnetic resonance spectrum of a  $\text{Fe}^{3+}$  impurity in a natural  $\text{Mg Al}_2 \text{O}_4$  spinel has been measured from 8.6 kMc/s to 9.8 kMc/s at 300° K up to 10 kGauss. In this range all possible transitions with different  $\Delta M$  have been observed at  $\Theta = 0^\circ$  except the pure magnetic transition with  $\Delta M = 3$  which is disturbed by the  $\text{Cr}^{3+}$  line. The crystal field parameters in the usual spin Hamiltonian for octahedral sites are:

$$g = 2.001 \pm 0.007, |D| = 0.247 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}, |a - F| = 0.046 \pm 0.002 \text{ cm}^{-1}, |a| = 0.047 \pm 0.004 \text{ cm}^{-1}. D \text{ and } (a - F) \text{ have opposite signs.}$$

In Spinellen bilden die Sauerstoffionen eine nahezu dichteste kubische Anionenpackung mit tetraedrischen und oktaedrischen Zwischenräumen. Beim vollständig geordneten Spinell (jeder Zwischenraumstyp ist nur von einer Kationenart besetzt) haben die Kationen in tetraedrischen Zwischenräumen exakt kubische Punktsymmetrie ( $T_d$ ), während die Oktaeder längs einer Würfeldiagonale deformiert sein können. Das Kation in diesen Lücken hat rhomboedrische Punktsymmetrie ( $D_{3d}$ ) [1]. Bei natürlichen Spinellen sitzen die meisten  $\text{Al}^{3+}$  Ionen in oktaedrischen Zwischenräumen, während bei synthetischen Spinellen die Verteilung in den möglichen Gitterplätzen ungeordnet ist [2]. Bei Messungen mit paramagnetischer Elektronenresonanz (EPR) empfiehlt es sich, natürliche Spinelle zu benutzen, da bei synthetischen Kristallen die Linien durch die Unordnung stark verbreitert sind [3].

EPR-Übersichtsmessungen im X-Band an natürlichen roten, einem violetten und einem gelbbraunen Spinell [4] zeigten mehrere breite Linien zwischen 4 und 10 kGauss. Der gelbbraune Spinell (2.8 g) wurde bei 8.6 kMc/s, 9.2 kMc/s und 9.8 kMc/s bei 300° K von 0.5 kGauss bis 10 kGauss genauer untersucht. Zur Interpretation wurde die von S. Geschwind [5] auf die [111] Achse transformierte übliche Hamiltonian [6] verwendet,

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z \cos \theta + \frac{1}{2}g\beta H \sin \theta (S_+ + S_-) + D[S_z^2 - (1/3)S(S+1)] - \\ - (1/180)(a-F)\{35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + \\ + 3S^2(S+1)^2\} + (a\sqrt{2}/36)[S_z(S_+^3 e^{i3\phi} + S_-^3 e^{-i3\phi}) + (S_+^3 e^{i3\phi} + \\ + S_-^3 e^{-i3\phi})S_z],$$

$$\varphi = \pi/3, \quad S = 5/2,$$

die als Energieniveaus  $W$  für  $\theta = 0^\circ$  ( $H_0 \parallel$  Deformationsrichtung von Oktaederplätzen)

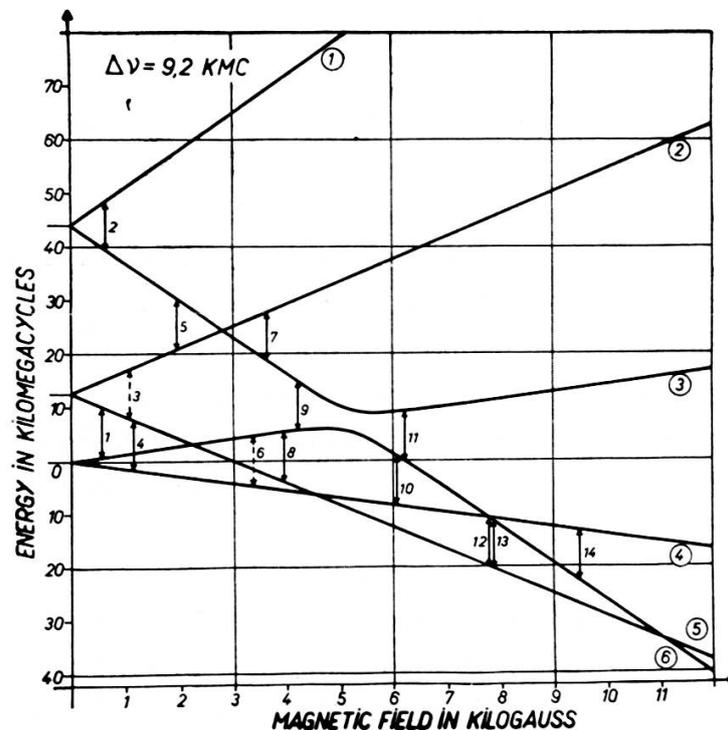
$$W_{5/2} = g\beta H + 3D + (1/6)(a-F) \pm \frac{1}{2}\{[3g\beta H + 6D + (1/3)(a-F)]^2 + \\ - 1/2 \quad \quad \quad + (80/9)a^2\}^{1/2} + C$$

$$W_{1/2} = -g\beta H + 3D + (1/6)(a-F) \pm \frac{1}{2}\{[3g\beta H - 6D - (1/3)(a-F)]^2 + \\ - 5/2 \quad \quad \quad + (80/9)a^2\}^{1/2} + C$$

$$W_{\pm 3/2} = \pm (3/2)g\beta H + (5/3)(a-F) + C$$

$$C = (1/4)D + (61/192)(a-F)$$

ergibt



$\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Mg Al}_2 \text{O}_4$  Spinell,  $\theta = 0^\circ$ .

Der rein magnetische Übergang mit  $\Delta M = 3$  (Linie Nr. 3 in Fig.) ist durch die  $\text{Cr}^{3+}$  Linie [7] verdeckt. Alle übrigen im Bereich bis 10 kGauss im X-Band möglichen Übergänge für  $\theta = 0^\circ$  mit verschiedenen  $\Delta M$  konnten bei zwei Frequenzen gemessen werden. Linienbreite und Intensität nehmen mit grösseren  $\Delta M$  stark ab.

So sinkt die Linienbreite (Abstand der Wendepunkte der Absorptionskurve) von etwa 150 Gauss für  $\Delta M = 1$  Übergänge auf 25 Gauss für  $\Delta M = 4$  und auf etwa 10 Gauss für den schwach sichtbaren  $\Delta M = 5$  Übergang. Die Linien bei tiefem Feld sind stark asymmetrisch.

Aus den beobachteten 13 Übergängen bei  $\theta = 0^\circ$  wurden die 4 Aufspaltungsparameter bestimmt und zugleich die Übereinstimmung mit der Hamiltonian innerhalb der Fehlergrenzen festgestellt. (Als Fehler wurde  $1/5$  -- bei symmetrischen und  $1/3$  -- Linienbreite bei stark asymmetrischen Linien angenommen.)

$$g = 2.001 \pm 0.007$$

$$|D| = 0.247 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$$

$$|a - F| = 0.046 \pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$$

$$|a| = 0.047 \pm 0.004 \text{ cm}^{-1}$$

D und  $(a - F)$  haben entgegengesetztes Vorzeichen.

Entgegen den Erwartungen der Kristallfeldtheorie [8, 9] scheint im natürlichen  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  Spinell mindestens ein Teil der  $\text{Fe}^{3+}$  — Spuren auf oktaedrischen Gitterplätzen zu sitzen.

#### LITERATUR

1. HAFNER, S., *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **40**, 207 (1960).
2. BRUN, E. und S. HAFNER, *Die elektrische Quadrupolaufspaltung von  $\text{Al}^{27}$  in Spinell ( $\text{Mg Al}_2\text{O}_3$ ) und Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )*, *Z. Kristallogr.* (im Druck).
3. BRUN, E., S. HAFNER, H. LOELIGER und F. WALDNER, *Helv. Phys. Acta*, **23**, 966 (1960).
4. *Diese Spinelle verdanken wir bestens Herrn Dr. E. Gübelin, Luzern.*
5. GESCHWIND, *Phys. Rev.*, **121**, 363 (1961).
6. BLEANEY, B. and R. S. TRENAM, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 223**, 1 (1954).
7. STAHL-BRADA, R. and W. LOW, *Phys. Rev.*, **116**, 561 (1959).
8. DUNITZ, J. D. and L. E. ORGEL, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 318 (1957).
9. McCLURE, D. S., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 311 (1957).