

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 35 (1962)  
**Heft:** VII-VIII

**Artikel:** Mn<sup>2+</sup> Spektrum paramagnetischer Elektronenresonanz (EPR) in einem natürlichen MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinell  
**Autor:** Waldner, F.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-113296>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 05.01.2025

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

## **Mn<sup>2+</sup> Spektrum paramagnetischer Elektronenresonanz (EPR) in einem natürlichen MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinell**

von **F. Waldner**

(Physik-Institut der Universität Zürich)

(21. VI. 1962)

*Abstract.* 'Forbidden' hyperfine transitions were observed in the electron paramagnetic resonance spectrum of divalent Mn<sup>55</sup> in tetrahedral sites of a natural MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. Evidence was obtained for a zero field splitting parameter  $D$  due to crystal disorder. The evidence for nuclear electric quadrupole interaction is discussed.  $K = (75.4 \pm 0.6) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.0015 \pm 0.0003$ .

Von verschiedenen Autoren (siehe Lit. in <sup>1)</sup>) wurden in mehreren Kristallen EPR-Spektren von Mn<sup>55</sup>-Ionen beschrieben, die ausser den erlaubten sechs  $\Delta m = 0$  Hyperfeinlinien auch «verbotene» Linien mit Kernspinübergängen  $\Delta m = \pm 1$  zeigten. Diese «verbotenen» Linien erlaubten, den effektiven Elektronenspin  $S$  und damit die Wertigkeit der Mn-Ionen zu bestimmen <sup>2)</sup>. In besonders günstigen Fällen konnte auch die Grösse der elektrischen Kernquadrupolwechselwirkung abgeschätzt werden <sup>3)</sup> <sup>4)</sup>.

### **Messungen**

Ein gelbbrauner natürlicher MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinelleinkristall (kubisch  $O_h$ ) aus Burma <sup>5)</sup> wurde mit einer einfachen EPR-Apparatur bei 9,237 kmc und 300° K untersucht. Das Magnetfeld wurde mit Protonenresonanz bestimmt. Neben der Cr<sup>3+</sup>-Hauptlinie <sup>6)</sup> und dem Fe<sup>3+</sup>-Spektrum <sup>7)</sup> waren auch die sechs Hyperfeinlinien des Mangans sichtbar. Zwischen diesen erlaubten Manganlinien traten die Dubletts der «verbotenen»  $\Delta m = \pm 1$  Linien auf. (Fig. Das Dublett zwischen den mittleren erlaubten Linien ist durch eine Linie unbekannter Herkunft bei  $g = 2$  gestört und nicht auswertbar.)

Das Resonanzmagnetfeld  $H$  der Linien und die Linienbreite  $b$  (Abstand der Wendepunkte der Absorptionskurve) von etwa 9 Gauss sind innerhalb

der Messfehler von  $\pm 0,5$  Gauss unabhängig von der Lage der Kristallachsen zur Richtung des statischen Magnetfeldes  $\mathbf{H}$ . Die Intensität der Linien wurde aus den Schreiberaufnahmen (1. Ableitung der Absorptionskurve) durch  $b^2 h$  ( $h$  Signalhöhe) abgeschätzt. Die Intensitätsverhältnisse der erlaubten Linien untereinander sind richtungsunabhängig. Die Intensität der «verbotenen» Linien relativ zur Intensität der erlaubten Linien

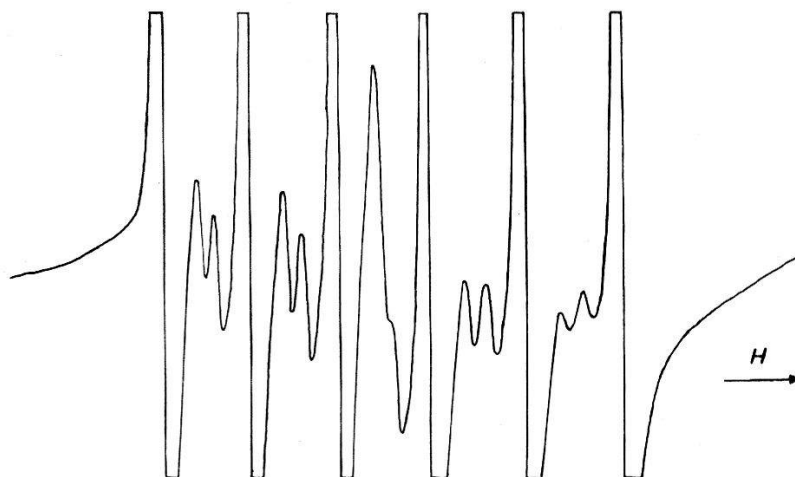


Fig.

EPR-Spektrum (X-Band) von  $\text{Mn}^{2+}$  in natürlichem  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinell

ist richtungsabhängig. Für  $\mathbf{H} \parallel [011]$  sinkt die relative Intensität auf etwa  $2/3$  ihres Wertes bei  $\mathbf{H} \parallel [001]$ . Ausserhalb der äussersten erlaubten Linien sind keine weiteren «verbotenen» Linien der gleichen Grössenordnung sichtbar. Die Mittelwerte der Linienabstände und der relativen Intensität von vier verschiedenen Stellungen des  $H$ -Feldes zu den Kristallachsen sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Abstände der beiden Linien eines Dubletts nehmen gegen tieferes  $H$ -Feld ab. Der Mittelpunkt der Dubletts (arithmetisches Mittel der Resonanzmagnetfelder der beiden Dublett-Linien) ist gegenüber dem Mittelpunkt der beiden benachbarten erlaubten Linien etwas gegen höheres  $H$ -Feld verschoben.

### Theorie

Die Spin-Hamiltonian von paramagnetischen Ionen in axialer Punktsymmetrie (Achsenrichtung  $z$ ) wurde von BLEANEY<sup>8)</sup> angegeben. Der Zeemanterm wird diagonal, wenn die Richtung des statischen Magnetfeldes  $\mathbf{H}$  als Quantisierungsrichtung  $z'$  gewählt wird. Die Spin-Hamiltonian lautet dann<sup>1)</sup> (Kernspin  $I$ ,  $g$  und Hyperfeinkopplungskonstante  $K$  isotrop, gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma = \mu/I$ , elektrische Quadrupol-

kopplungskonstante  $Q' = 3eQV_{zz}/4I(2I-1)$ ,  $\theta$  ist der Winkel zwischen dem  $H$ -Feld ( $z'$ -Achse) und der Deformationsachse  $z$  der Punktlage):

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} = & g \beta H S_{z'} + \frac{1}{2} D (3 \cos^2 \theta - 1) \left[ S_{z'}^2 - \frac{1}{3} S (S + 1) \right] + \\ & + \frac{1}{2} D \sin 2\theta \left[ S_+ \left( S_{z'} + \frac{1}{2} \right) + S_- \left( S_{z'} - \frac{1}{2} \right) \right] + \\ & + \frac{1}{4} D \sin^2 \theta (S_+^2 + S_-^2) + \\ & + K S_{z'} I_{z'} + \frac{1}{2} K (S_+ I_- + S_- I_+) - \gamma \beta_N H I_{z'} + \\ & + \frac{1}{2} Q' (3 \cos^2 \theta - 1) \left[ I_{z'}^2 - \frac{1}{3} I (I + 1) \right]. \end{aligned} \quad (1)$$

Hier wurde nur der Diagonalterm von  $Q'$  berücksichtigt; die Starkterme vierter Ordnung wurden weggelassen.

Zur Angabe der Magnetfelder für Übergänge bei konstanter Mikrowellenfrequenz  $\nu$  kann Störungsrechnung verwendet werden, wenn der axiale Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$  klein gegenüber  $H_0 = h\nu/g\beta$  ist. Der Übergang  $M = 1/2 \leftrightarrow -1/2$  variiert mit  $(D^2/H) \cdot f(\theta)$ , während alle übrigen  $\Delta M = 1$  Übergänge auch  $D \cdot g(\theta)$  enthalten. Für  $S = 5/2$  und  $I = 0$  wird das Magnetfeld  $H$  des Übergangs mit  $M = 1/2 \leftrightarrow -1/2$  bei isotropem  $g$  bis zu Termen zweiter Ordnung<sup>9)</sup>

$$H = H_0 + \frac{D^2}{H} 2 (8 \cos^2 \theta \sin^2 \theta - \sin^4 \theta). \quad (2)$$

Bei Ionen mit Kernspin  $I > 0$  treten zu diesen Feinstrukturtermen noch Hyperfeinterme, die für  $K \ll H_0$  bis zur dritten Ordnung entwickelt folgende Energieniveaus  $E_{M,m}$  ergeben:

$$\begin{aligned} E_{M,m} = & \text{Feinstrukturterme} + K M m + \\ & + \frac{K^2}{2 g \beta H} \{ m [M^2 - S (S + 1)] + M [I (I + 1) - m^2] \} - \\ & - \gamma \beta_N H m + \frac{1}{2} Q' (3 \cos^2 \theta - 1) [m^2 - \frac{1}{3} I (I + 1)] - \\ & - K M m \left( \frac{D \sin 2\theta}{2 g \beta H} \right)^2 \left\{ \left( M + \frac{1}{2} \right)^2 [S (S + 1) - M (M + 1)] + \right. \\ & \quad \left. + \left( M - \frac{1}{2} \right)^2 [S (S + 1) - M (M - 1)] \right\} - \\ & - K M m \left( \frac{D \sin^2 \theta}{8 g \beta H} \right)^2 \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \{[S(S+1) - M(M+1)][S(S+1) - (M+1)(M+2)] + \\
& + [S(S+1) - M(M-1)][S(S+1) - (M-1)(M-2)]\} - \\
& - \left\{ \left[ \frac{K^2 D}{8(g\beta H)^2} \right] (3 \cos^2 \theta - 1) \left[ M^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \right. \\
& \left. + \left[ \frac{K^3 M m}{4(g\beta H)^2} \right] \right\} \times \\
& \times \{[S(S+1) - M(M+1)][I(I+1) - m(m-1)] + \\
& + [S(S+1) - M(M-1)][I(I+1) - m(m+1)]\}. \quad (3)
\end{aligned}$$

Die Terme dritter Ordnung weichen etwas von den entsprechenden Termen in <sup>1)3)4)</sup> ab. Hier wurden sie nach der Entwicklung von CONDON und SHORTLEY<sup>10)</sup> berechnet:

$$E_m^{(3)} = \sum_{n \neq m} \sum_{k \neq m} \frac{\mathfrak{H}'_{mn} \mathfrak{H}'_{nk} \mathfrak{H}'_{km}}{(E_m - E_n)(E_m - E_k)} - \mathfrak{H}'_{mm} \sum_{n \neq m} \frac{|\mathfrak{H}'_{nm}|^2}{(E_m - E_n)^2}. \quad (4)$$

Dabei wurden nach (1) folgende Matrixelemente verwendet<sup>11)</sup>:

$$\begin{aligned}
\langle M, m | \mathfrak{H} | M, m \rangle &= g \beta H M + \frac{1}{2} D (3 \cos^2 \theta - 1) \left[ M^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \\
& + K M m - \gamma \beta_N H m + \frac{1}{2} Q' (3 \cos^2 \theta - 1) \left[ m^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right], \\
\langle M, m | \mathfrak{H} | M \pm 1, m \rangle &= \\
& = \frac{1}{2} D \sin 2 \theta \left( M \pm \frac{1}{2} \right) [S(S+1) - M(M \pm 1)]^{1/2}, \\
\langle M, m | \mathfrak{H} | M \pm 2, m \rangle &= \\
& = \frac{1}{4} D \sin^2 \theta [S(S+1) - M(M \pm 1)]^{1/2} [S(S+1) - (M \pm 1)(M \pm 2)]^{1/2} \\
\langle M, m | \mathfrak{H} | M \pm 1, m \mp 1 \rangle &= \\
& = \frac{1}{2} K [S(S+1) - M(M \pm 1)]^{1/2} [I(I+1) - m(m \mp 1)]^{1/2}. \quad (5)
\end{aligned}$$

Nur für die Übergänge  $M = 1/2 \leftrightarrow -1/2$  liegen alle «verbotenen» Übergänge  $\Delta m = \pm 1$  innerhalb der erlaubten Übergänge, für alle übrigen  $M$  kommen auch «verbotene» Übergänge ausserhalb der erlaubten vor. Die «verbotenen» Übergänge  $M = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ ,  $\Delta m = \pm 1$  liegen

jeweils symmetrisch zum Mittelpunkt der beiden benachbarten erlaubten Übergänge.

Für den Abstand  $\Delta H_d$  dieser Dubletts «verbotener» Übergänge erhält man aus (3) (Parameter in Gauss)

$$\begin{aligned} \Delta H_d = & \frac{K^2}{2H_0} \left[ 2S(S+1) - \frac{1}{2} \right] + 2 \frac{\gamma \beta_N}{g \beta} H - \\ & - \left\{ Q' + \frac{K^2 D}{4H^2} \left[ \frac{1}{4} - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \left[ 2S(S+1) - \frac{1}{2} \right] \right\} \times \\ & \times (3 \cos^2 \theta - 1) (2m+1) + \frac{K^3}{4H^2} \left[ 2S(S+1) - \frac{3}{2} \right] (2m+1). \quad (6) \end{aligned}$$

Hier wurde das  $H$ -Feld von Übergängen als Funktion einer festen Mikrowellenfrequenz  $\nu$  ausgedrückt. Bei dieser Umrechnung von Übergängen  $m \leftrightarrow m'$  wurde der Term mit  $(K^2/H)$  (...) näherungsweise durch

$$\frac{K^2}{H_0} (\dots) + \frac{K^3}{H^2} (\dots) \frac{1}{2} (m+m') \quad (7)$$

ersetzt<sup>4)</sup>.

Die Intensität der «verbotenen» Übergänge  $M, m+1 \leftrightarrow M-1, m$  und  $M, m \leftrightarrow M-1, m+1$  relativ zu den erlaubten  $\Delta m = 0$  Übergängen beträgt<sup>1)</sup>

$$\left( \frac{3D \sin 2\theta}{4g\beta H} \right)^2 \left\{ \frac{1+S(S+1)}{3M(M-1)} \right\}^2 [I(I+1) - m^2 + m]. \quad (8)$$

### Kristallstruktur

Die Spinellstruktur kann als kubische Kugelpackung der Sauerstoffionen aufgefasst werden, in der oktaedrische und tetraedrische Zwischenräume durch Kationen besetzt sind<sup>12)</sup>. Im  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinell sind die oktaedrischen Zwischenräume je in einer der Würfeldiagonalrichtungen axial deformiert (Punktsymmetrie  $D_{3d}$ ), wie magnetische Kernquadrupolmessungen an  $\text{Al}^{27}$ <sup>13)</sup> und EPR-Messungen an  $\text{Cr}^{3+}$ <sup>6)</sup> und  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>7)</sup> zeigen.

Die tetraedrischen Zwischenräume weisen in der idealen Spinellstruktur exakt kubische Punktsymmetrie ( $T_d$ ) auf. In natürlichen Spinellen sitzt  $\text{Al}^{3+}$  weitgehend in oktaedrischen,  $\text{Mg}^{2+}$  in tetraedrischen Zwischenräumen. Synthetische und erhitzte natürliche  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinelle zeigen Spektren, die auf eine ungeordnete, mehr statistische Verteilung auf die möglichen Gitterplätze schliessen lassen<sup>13)14)</sup>.

Zur Erklärung des Manganspektrums wird angenommen, dass auch schon die natürlichen Spinelle nicht völlig geordnet sind. Die Nahsymmetrie (Punktsymmetrie innerhalb eines begrenzten Kugelausschnittes des Gitters<sup>13)</sup> s. 55) der einzelnen tetraedrischen Zwischenräume ist dann nicht mehr kubisch, sondern je nach der Unordnung der nächsten

Umgebung axial oder tiefer symmetrisch. Die als axial angenommenen Deformationsrichtungen sollen statistisch im Raum verteilt sein. Diese Näherung ist bei hohem Ordnungsgrad des Kristalls besser erfüllt als bei starker Unordnung, wo häufig die nächsten Gitterplätze durch «falsche» Kationen besetzt sind und deshalb spezielle Deformationsrichtungen vorherrschen werden. Für jede Nahsymmetrie kann man ein lokales Koordinatensystem annehmen, dessen Achsen mit den Deformationsachsen zusammenfallen. In jedem System lassen sich Deformationsparameter aufstellen. Als «mittlere» Deformationsparameter seien die Mittelwerte dieser in den lokalen Achsensystemen definierten Parameter bezeichnet.

### Auswertung und Diskussion

Der bis auf Intensitätsschwankungen isotrope Verlauf des Mn-Spektrums zeigt, dass die beobachteten Mn-Ionen in tetraedrischen Zwischenräumen sitzen müssen. Die Hyperfeinkopplungskonstante  $K$

$$K = 80,7 \pm 0,7 \text{ Gauss } [(75,4 \pm 0,6) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$$

$$\text{mit } g = 2,0015 \pm 0,0003$$

ist vergleichbar mit den Messungen in  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  <sup>6)</sup>.

Da ausserhalb der erlaubten Linien keine weiteren «verbotenen» Linien sichtbar sind, kann angenommen werden, dass nur die schwächer  $D$ -abhängigen Linien mit  $M = 1/2 \leftrightarrow -1/2$  sichtbar sind. Die übrigen Linien müssen wie bei Pulveraufnahmen durch ihre starke  $D$ -Abhängigkeit so stark verbreitert sein, dass sie nicht mehr messbar sind.

Der über alle  $m$  gemittelte Abstand der Dubletts  $\overline{\Delta H_d}$  hängt nach (6) vom Elektronenspin  $S$  ab. Für  $S = 5/2$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ) wird mit dem gemessenen  $K$  und dem bekannten  $\gamma \overline{\Delta H_d} = 19,3$  Gauss, für  $S = 2$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) 11,4 Gauss. Experimentell wurde  $19,4 \pm 0,5$  Gauss gemessen, also stammt das Spektrum von zweiwertigen Mn-Ionen.

Aus der Linienbreite  $b$  kann aus (2) die obere Grenze für den mittleren axialen Nullfeldaufspaltungparameter  $\overline{D}$  abgeschätzt werden. Wenn die Extremwerte der Verschiebungen gleich der Linienbreite  $b$  gesetzt werden, so wird für  $S = 5/2$

$$\overline{D} \leq 74 \pm 3 \text{ Gauss.}$$

Nach BLEANEY<sup>1)</sup> kann man bei Pulveraufnahmen das mittlere  $\overline{D}$  auch aus der relativen Intensität der «verbotenen» Linien nach (8) abschätzen. Diese Methode liefert bei Annahme statistischer Verteilung der Deformationsrichtungen ( $\sin^2 2\theta$  in (8) durch  $8/15$  ersetzt)

$$\overline{D} = 330 \pm 20 \text{ Gauss}$$

im Widerspruch zur beobachteten Linienbreite. Ein Teil der um einen Faktor 20 zu grossen Intensität könnte von der nicht genau bekannten Verteilung des Mikrowellenfeldes (Anteile  $\parallel \mathbf{H}$ ) im Kristall herrühren. Die Zunahme der relativen Intensität gegen tieferes  $H$ -Feld weist auf nicht-berücksichtigte Anteile höherer Ordnung zu (8) hin.

Die dritte Methode der  $\bar{D}$ -Abschätzung benutzt nicht den Betrag, sondern nur die unterschiedliche Winkelabhängigkeit der Intensität der «verbotenen» und erlaubten Linien. Es wird wieder angenommen, dass die axialen Deformationsrichtungen wie bei Pulveraufnahmen statistisch im Raum verteilt sind. Weiter wird die Intensität der erlaubten Linien als unabhängig von  $\theta$  betrachtet, während die Intensität der «verbotenen» Linien nach (8) variieren soll. Nach (2) verschiebt sich der Schwerpunkt jeder erlaubten Linie um  $(16/15) \bar{D}^2/H$ , wenn die winkelabhängigen Hyperfeinterme in (3) gegenüber dem Feinstrukturterm vernachlässigt werden. Die «verbotenen» Linien hingegen verschieben sich um  $(16/7) \bar{D}^2/H$ . Die Differenz  $\Delta H_e$  der Mittelpunkte der Dubletts und der Mittelpunkte der beiden benachbarten erlaubten Linien wird also

$$\Delta H_e = \frac{128}{105} \frac{\bar{D}^2}{H} \quad (9)$$

für alle Dubletts. Experimentell wurde ein Mittelwert aus allen Verschiebungen  $\Delta H_e = 2,1 \pm 0,5$  Gauss festgestellt, was einem

$$\bar{D} = 75 \pm 13 \text{ Gauss } [(70 \pm 12) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$$

entspricht. Entgegen den Erwartungen dieses einfachen Modells sind die Dubletts bei höherem Feld stärker verschoben.

Die über die statistisch verteilten Deformationsrichtungen gemittelte Differenz zweier Dublettabstände  $m$  und  $m + 1$  beträgt nach (6)

$$\overline{\Delta H_d(m) - \Delta H_d(m + 1)} = \frac{4}{7} \left[ \bar{Q}' - \frac{34 K^2 \bar{D}}{3 H^2} \right] - \frac{8 K^3}{H^2}, \quad (10)$$

wenn der Intensitätsverlauf nach (8) berücksichtigt wird.

Der Mittelwert der experimentellen Differenzen beträgt  $1,3 \pm 0,3$  Gauss. Je nach den relativen Vorzeichen von  $\bar{Q}'$  und  $\bar{D}$  kann man auf eine mittlere elektrische Kernquadrupolkopplungskonstante  $\bar{Q}' = 7,6 \pm 1,4$  mc (bei gleichen Vorzeichen) oder  $\bar{Q}' = 4,8 \pm 1,4$  mc (bei entgegengesetzten Vorzeichen) schliessen.  $K$  und  $\bar{Q}'$  haben gleiches Vorzeichen. Die relativen Vorzeichen von  $\bar{Q}'$  und  $\bar{D}$  könnten durch Messungen bei einer andern Frequenz bestimmt werden. Der Wert von  $\bar{Q}'$  ist sehr stark von der Genauigkeit abhängig, mit der die Terme dritter Ordnung bestimmt wurden; hier



würde sich die Verwendung eines Computers aufdrängen, um die Spin-Hamiltonian exakt auszuwerten. Es ist aber fraglich, ob auch die exakt ausgewertete Spin-Hamiltonian den experimentellen Gegebenheiten so genau entspricht, dass kleine Effekte wie die Quadrupolwechselwirkung

Tabelle

Intensität gemessen relativ zur Linie beim höchsten <i>H</i> -Feld	Magnetfeld-Differenzen zwischen den Linien			
	gemessen		berechnet	
	alle Linien	nur $\Delta m = 0$ Linien	alle Linien	nur $\Delta m = 0$ Linien
	Gauss	Gauss	Gauss	Gauss
1,00 —	hohes Feld			
0,03 —	28,5	} 85	29,3	
0,03 —	22		21,8	84,7
	34,5		33,6	
1,0 —	28,5	} 83	28,9	
0,07 —	20,5		20,6	82,7
0,07 —	34		33,2	
0,9 —	—	} 80,7	28,6	
— Linien	—		19,3	80,7
— gestört	—		32,9	
1,0 —	28,5	} 79	28,2	
0,1 —	18,5		18,0	78,7
0,1 —	32		32,5	
1,0 —	29	} 77	27,8	
0,09 —	17		16,8	76,8
0,09 —	31		32,1	
1,4 —	tiefes Feld			

Mn<sup>2+</sup> in natürlichem MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinell bei 9,237 kmc. Intensitäten und Magnetfeld-Differenzen zwischen den einzelnen EPR-Linien (Linienbreite ca. 9 Gauss, Messfehler  $\pm 0,5$  Gauss)

eindeutig interpretiert werden können. Eine grobe Abschätzung aus Quadrupolmessungen mit magnetischer Kernresonanz von  $\text{Al}^{27}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>15)</sup> ergibt nämlich ein  $\overline{Q'}$  für  $\text{Mn}^{2+}$  in Spinell von etwa 0,5 mc, wenn  $V_{zz}$  proportional  $D$  angenommen wird und die Abschirmfaktoren  $(1 - \gamma_\infty)$  von  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ <sup>16)</sup> berücksichtigt werden.

Neben dem unsicheren  $\overline{Q'}$  ist auch  $\overline{D}$  nur als Schätzung zu werten, da die rein statistische Verteilung der Deformationsrichtungen nicht gesichert ist; sie wurde zwar durch Mittelbildung über verschiedene Kristall-Magnetfeld-Einstellungen angenähert.

Das Spektrum von  $\text{Mn}^{2+}$  in tetraedrischen Zwischenräumen zeigt, dass ein natürlicher  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinell in kleinen Bereichen durch Unordnungseffekte messbar von der idealen Spinellstruktur abweicht.

Herrn Dr. H. LOELIGER danke ich für seine Mithilfe und wertvollen Diskussionen.

### Literatur

- 1) B. BLEANEY and R. S. RUBINS, Proc. phys. Soc. 77, 103 (1961); 78, 778 (1961).
- 2) K. A. MÜLLER, Helv. phys. Acta 33, 497 (1960).
- 3) V. J. FOLEN, Phys. Rev. 125, 1581 (1962).
- 4) J. SCHNEIDER und S. R. SIRCAR, *Paramagnetische Resonanz von  $\text{Mn}^{++}$ -Ionen in synthetischen und natürlichen ZnO-Kristallen*, Z. Naturforsch. (im Druck).
- 5) Diesen Spinell verdanken wir bestens Dr. E. GÜBELIN (Luzern).
- 6) R. STAHL-BRADA and W. LOW, Phys. Rev. 116, 561 (1959).
- 7) E. BRUN, H. LOELIGER und F. WALDNER, C. R. Colloque Ampère 10, 167 (1961).
- 8) B. BLEANEY and D. J. E. INGRAM, Proc. Roy. Soc. (London) A 205, 336 (1951).
- 9) B. BLEANEY and R. S. TRENAM, Proc. Roy. Soc. (London) A 223, 1 (1954).
- 10) E. U. CONDON and G. H. SHORTLEY, *The theory of atomic spectra*, Cambridge University Press 1953, p. 34.
- 11) E. FRIEDMAN and W. LOW, Phys. Rev. 120, 408 (1960).
- 12) S. HAFNER, Schweiz. Min. petr. Mitt. 40, 207 (1960).
- 13) E. BRUN und S. HAFNER, Z. Kristallogr. 117, 1 (1962).
- 14) E. BRUN, S. HAFNER, H. LOELIGER und F. WALDNER, Helv. phys. Acta 23, 966 (1960).
- 15) R. V. POUND, Phys. Rev. 79, 685 (1950).
- 16) G. BURNS and E. G. WIKNER, Phys. Rev. 121, 155 (1961).