

# Verbotene ESR-Übergänge von $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in Einkristallen des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

K. DRÄGER und W. GUNSSER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 27 a, 1222—1226 [1972]; eingegangen am 23. Mai 1972)

*Forbidden ESR-Transitions of  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions in Single Crystals of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$*

Beside the well-known ESR-spectrum of  $\text{Fe}^{3+}$ -ions in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  we observed two further lines of very low intensity which are to be characterized as forbidden transitions with selection rules  $\Delta m_s = 2$  and 4. Computations for the transitions with  $\Delta m_s = 4$  are in good agreement with experiment. The transition with  $\Delta m_s = 2$  shows small but unambiguous deviations for the position of the resonance field and large deviations for the relative intensity. This effect is not compatible with the concept of a crystal field of trigonal symmetry up to the fourth order.

## 1. Einleitung

Das ESR-Spektrum paramagnetischer  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist von verschiedenen Autoren<sup>1-3</sup> untersucht worden. Dabei konnte gezeigt werden, daß der Grundzustand ein Bahnsingulett-Term ist, dessen Spins sich gemäß der Hundschen Regel zu dem maximalen Wert von  $S = 5/2$  anordnen; Termsymbol  $^6\text{A}_{1g}$ . Ein solches Spinsystem läßt sich mit dem von BLEANEY und TRENAM<sup>4</sup> vorgeschlagenen Spin-Hamilton-Operator gut beschreiben. Üblicherweise begnügt man sich mit einem axialen Kristallfeld zweiter Ordnung. Die genannten Autoren berücksichtigen aber noch zusätzlich ein kubisches Kristallfeld 4. Ordnung, dem sie längs einer der trigonalen Achsen ein weiteres axialsymmetrisches Feld von 4. Ordnung überlagern.

Insgesamt beschreibt damit ihr Ansatz das Kristallfeld eines schwach deformierten Ligandenoktaeders, wie es auf Grund der kristallographischen Struktur für die Kationenplätze in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>5</sup> erwartet wird und auch nachgewiesen worden ist<sup>6</sup>. Mit dieser Theorie wollen wir die von uns erstmals nachgewiesenen „verbotenen“ Übergänge des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  analysieren.

## 2. Theoretische Grundlagen

Für Berechnungen, wie wir sie im folgenden durchführen, hat sich die von BLEANEY und TRENAM<sup>4</sup> angegebene spezielle Form des Kristallfeldes als unvorteilhaft gegenüber der Darstellung mit erzeugenden Operatoren herausgestellt, die von EL-

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. DRÄGER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Laufgraben 24.

LIOTT und STEVENS<sup>7</sup> entwickelt worden ist und u. a. auch von Low<sup>8</sup> angeführt wird.

Wir werden daher im weiteren diese äquivalente Darstellung mit Hilfe erzeugender Operatoren benutzen. Nach Low<sup>8</sup> hat das allgemeinste Kristallfeld, das Terme bis zur 4. Ordnung enthält, invariant ist gegenüber trigonalen Drehungen um die  $z$ -Achse und invariant gegenüber der Inversion am Ursprung, die Form

$$V(\mathbf{S}) = A S_z^2 + B S_z^4 + C [S_z S_-^3 + S_-^3 S_z] + \bar{C} [S_z S_+^3 + S_+^3 S_z]. \quad (1)$$

In dieser Darstellung enthält das Kristallfeld alle Symmetrien, wie sie für das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion auf einem Kationenplatz in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  beobachtet worden sind. Die  $z$ -Achse des vorgegebenen Koordinatensystems ist dabei parallel zur kristallographischen Hauptachse.  $A$  und  $B$  sind reelle Konstanten, dagegen  $C$  und  $\bar{C}$  zueinander konjugiert komplexe Zahlen. Die erzeugenden Spinoperatoren sind definiert gemäß

$$S_+ = S_x + i S_y, \\ S_- = S_x - i S_y.$$

Der das ESR-Spektrum charakterisierende Spin-Hamilton-Operator geht aus (1) durch Hinzunahme des Zeeman-Terms im äußeren Magnetfeld  $H$  hervor

$$\mathcal{H} = g \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + V(\mathbf{S}). \quad (2)$$

Eine Anisotropie des  $g$ -Faktors ist im vorliegenden Fall nicht nachweisbar<sup>9</sup>.

Die Eigenwerte des durch (2) beschriebenen Spinsystems lassen sich dann explizit angeben<sup>4, 9</sup>, wenn die Kristallachse parallel liegt zum äußeren Magnetfeld  $H$ . In diesem speziellen Fall geht (2) über in

$$\mathcal{H} = g \mu_B H S_z + V(\mathbf{S}), \quad (3)$$



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 digitized 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.

und die Energieniveawerte lauten

$$\begin{aligned} E_{6,3} &= + g \mu_B H + M \pm \sqrt{(\frac{3}{2} g \mu_B H + Q)^2 + R^2}, \\ E_{5,2} &= \pm \frac{3}{2} g \mu_B H, \\ E_{4,1} &= - g \mu_B H + M \pm \sqrt{(\frac{3}{2} g \mu_B H - Q)^2 + R^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Die hier erscheinenden Konstanten sind Abkürzungen für die Ausdrücke

$$\begin{aligned} M &= A + \frac{3}{2} B, \\ Q &= 3 A + \frac{3}{2} B, \\ R^2 &= 1440 C \bar{C}. \end{aligned} \quad (5)$$

Die Reihenfolge der Energieniveaus ist so gewählt, daß für den Grenzfall hoher Felder  $H$  das unterste Niveau durch  $E_1$  und das höchste durch  $E_6$  gegeben wird.

### 3. Experimentelle Durchführung und Auswertung

Die untersuchten Kristalle sind von uns nach dem Verneuil-Verfahren hergestellt worden und besitzen eine Konzentration von 0,2 Mol-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die ESR-Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur und mit einem Spektrometer des Typs Varian V 4500.

In der Parallelstellung von Kristallachse und äußerem Magnetfeld  $H$  ( $\Theta = 0^\circ$ ) erhielten wir zunächst ein Spektrum aus fünf intensiven Linien, wie es auch von KORNIENKO und PROKHOROV<sup>1,9</sup> – allerdings bei höheren Mikrowellenfrequenzen – beobachtet worden ist. Aus der Lage der Resonanzlinien ermittelten wir für die Konstanten des Spin-Hamilton-Operators (2)

$$\begin{aligned} g &= 2,0031 \pm 0,0003, \\ A &= (2118,54 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \\ B &= (-64,65 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \\ |C| &= (8,83 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

Tab. 1. ESR-Spektrum der erlaubten Übergänge des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für zwei verschiedene Mikrowellenfrequenzen.

Das Magnetfeld liegt parallel zur kristallographischen Hauptachse.

Winkel: $\Theta = 0^\circ$		Frequenz: $\nu = 9206 \text{ GHz}$				
Übergang		3 → 2	3 → 1	3 → 1	2 → 3	1 → 2
$H_{\text{res.}} [\text{Oe}]$	exp.	910 ± 2	3464 ± 2	3625 ± 1	7475 ± 2	9987 ± 1
$H_{\text{res.}} [\text{Oe}]$	theo.	911	3464	3624	7473	9988

(a)

Winkel: $\Theta = 0^\circ$		Frequenz: $\nu = 9554 \text{ GHz}$				
Übergang		3 → 2	3 → 1	3 → 1	2 → 3	1 → 2
$H_{\text{res.}} [\text{Oe}]$	exp.	785 ± 2	—	—	7598 ± 2	10110 ± 1
$H_{\text{res.}} [\text{Oe}]$	theo.	787	—	—	7597	10113

(b)

Diese Werte stimmen mit den von PROKHOROV und KORNIENKO<sup>9</sup> angegebenen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Tabelle 1 zeigt in einer Gegenüberstellung die experimentellen und theoretischen Resonanzfelder sowie die jeweilige Niveau-Zuordnung der Übergänge.

Das Ausbleiben von zwei Resonanzlinien bei der höheren Frequenz in Tab. 1 b ist übrigens ein charakteristischer Effekt der starken Feldabhängigkeit „gemischter“ Spinzustände.

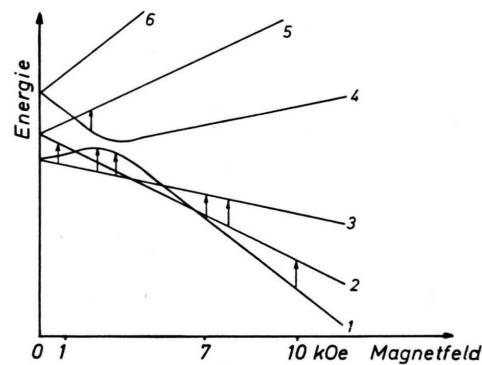


Abb. 1. Energieniveau-System des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions in einem Magnetfeld  $H$  parallel zur kristallographischen Hauptachse.

Wie der Abb. 1 zu entnehmen ist, überschneiden sich die beiden Energieniveaus  $E_1$  und  $E_4$  nicht, sondern nähern einander auf höchstens 2,008 GHz. Daraus ergeben sich auch extreme Werte für die Abstände anderer Niveaus, für die wir mit (4) fanden

$$\begin{aligned} \text{Max} (E_1 - E_3) &= 9,252 \text{ GHz}, \\ \text{Min} (E_4 - E_2) &= 9,578 \text{ GHz}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt, daß bei Arbeitsfrequenzen eines Spektrometers zwischen den obigen Werten keine Resonanzlinien auftreten dürfen, denn die Niveaustände genügen für keinen Feldwert  $H$  (um 3500 Oe) der allgemeinen Resonanzbedingung

$$E_a - E_b = h \nu.$$

Neben diesen intensiven ESR-Linien haben wir weitere Signale beobachtet, die sich zum Teil – wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird – „verbotenen“ Übergängen mit

$$\Delta m_s \neq 1$$

der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zuordnen lassen.

Die restlichen ESR-Linien geringer Intensität konnten eindeutig als Resonanzabsorption an  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen<sup>10,11</sup> ermittelt werden und sollen hier nicht weiter diskutiert werden.

### 4. Zuordnung der verbotenen Übergänge

Die „verbotenen“ ESR-Übergänge eines bestimmten Systems sind relativ zu den erlaubten recht schwach. Sie lassen sich daher auch nicht unter den

benachbarten Linien, soweit diese von unerwünschten Spurenelementen stammen, ohne weiteres herausfinden. Im vorliegenden Fall sind wir aber in der Lage, zwei der intensitätsschwachen Linien auf der Grundlage des Hamilton-Operators (2) sicher zu bestimmen. Tabelle 2 enthält eine Zusammenfassung. Den gemessenen Werten sind die mit (4) und (6) errechneten Resonanzfelder gegenübergestellt.

Die Übereinstimmung der Werte ist recht gut und der Fehler in jedem Fall kleiner als 2%, so daß die Zuordnung als gesichert betrachtet werden darf. Dennoch wollen wir die Diskrepanz bei dem Übergang  $E_1 \rightarrow E_3$  hervorgehoben.

Tab. 2. Zuordnung der verbotenen Übergänge zum Termschema des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions für zwei verschiedene Mikrowellenfrequenzen.

Winkel: $\Theta = 0^\circ$ ; Frequenz: $\nu = 9206 \text{ GHz}$		
Übergang	$H_{\text{res.}} [0\text{e}]$ exp.	$H_{\text{res.}} [0\text{e}]$ theo.
$4 \rightarrow 5$	$2512 \pm 3$	2509
$1 \rightarrow 3$	$7073 \pm 1$	7086

(a)

Winkel: $\Theta = 0^\circ$ ; Frequenz: $\nu = 9554 \text{ GHz}$		
Übergang	$H_{\text{res.}} [0\text{e}]$ exp.	$H_{\text{res.}} [0\text{e}]$ theo.
$4 \rightarrow 5$	$2541 \pm 2$	2540
$1 \rightarrow 3$	$7136 \pm 2$	7148

(b)

Die Abweichung beträgt 13 Oe und hat für beide Meßfrequenzen das gleiche Vorzeichen. Es zeigt sich auch, daß sie bei unabhängigen Meßreihen nicht als Meßfehler herausfällt bzw. auf eine ungenügende Orientierung der kristallographischen Haupachse relativ zum homogenen Magnetfeld  $H$  zurückzuführen ist.

Daraus ziehen wir den Schluß, daß an diesem Übergang Wechselwirkungen beteiligt sind, die nicht mehr aus dem Modell eines dreizähligen, inversionsinvarianten Kristallfeldes 4. Ordnung gemäß (1) zu erklären sind. Dieser durch die Theorie nicht erfaßte Effekt wird sich bei der Diskussion der Intensitätsverhältnisse noch deutlicher abzeichnen.

## 5. Bestimmung der relativen Intensitäten

Zur weiteren Prüfung der Frage, in welchem Maße die benutzte Theorie (2) die verbotenen Übergänge beschreibt, haben wir auch die gemes-

sen Intensitäten der Resonanzlinien herangezogen und sie mit den errechneten Übergangswahrscheinlichkeiten verglichen. Dazu haben wir für jede Resonanzlinie das Matrix-Element des Mikrowellenüberganges

$$\langle a | \tilde{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{S} | b \rangle \quad (7)$$

berechnet. Hier stellen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  die Eigenzustände des Spin-Hamilton-Operators (3) dar und  $\tilde{\mathbf{H}}$  das Mikrowellenfeld im Resonator. Da  $\tilde{\mathbf{H}}$  und das homogene Magnetfeld  $H$  senkrecht aufeinander stehen, ist eine Wahl des Koordinatensystems stets so möglich, daß sich (7) reduzieren läßt auf

$$S_{ab} = \langle a | S_x | b \rangle. \quad (8)$$

Nach ALTSCHULER und KOSYREW<sup>12</sup> gilt für die Intensität eines allgemeinen Überganges von  $|a\rangle$  nach  $|b\rangle$

$$I_{ab} = I_0 S_{ab} \bar{S}_{ab}, \quad (9)$$

wobei  $I_0$  innerhalb des Spinnmultipletts konstant ist und durch Übergang zu den relativen Intensitäten eliminiert werden kann.

Zur Bestimmung der Matrix-Elemente (8) sind die orthonormierten Eigenzustände von (3) als Linear-kombination der Eigenfunktionen zum Operatur  $S_z$  erforderlich. Wir haben sie im Abschnitt 7 aufgeführt und ihre Entwicklungskoeffizienten  $p_j$  und  $q_j$  – so weit zur Berechnung der Intensitäten erforderlich – als Funktionen der Parameter des Hamilton-Operators (3) angegeben.

Für die Matrix-Elemente (8) liefert dann die Rechnung Ausdrücke, wie sie explizit in Tab. 3 dargestellt worden sind.

Tab. 3. Matrix-Elemente für den ESR-Übergang beim  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion zwischen den Eigenzuständen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  des Hamilton-Operators (3).

Übergang $a \leftrightarrow b$	Matrix-Element $\langle a   S_x   b \rangle$
$1 \leftrightarrow 2$	$1/2\sqrt{5} q_1$
$3 \leftrightarrow 2$	$\sqrt{2} p_3$
$1 \leftrightarrow 3$	$3/2 p_1 \bar{p}_3$
$4 \leftrightarrow 5$	$\sqrt{2} p_4$

Als Norm, gegen die im weiteren die relativen Intensitäten festgelegt werden, vereinbaren wir die absolute Intensität des Übergangs  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ , dessen Feldwert bei 10 kOe liegt; siehe Tabelle 1.

Für jede der beiden benutzten Mikrowellenfrequenzen haben wir eine gesonderte Aufstellung gemacht, so daß der Vergleich von Theorie und Ex-

periment durch eine zusätzliche Kontrolle aus unabhängigen Messungen abgesichert ist. Die Tab. 4 und 5 enthalten die Ergebnisse.

Tab. 4. Relative Intensität aller ESR-Linien des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 9,206 GHz.

Winkel: $\theta = 0^\circ$		Frequenz: $\nu = 9,206 \text{ GHz}$	
Übergang	$H_{\text{res.}}$ [Oe]	Relative Intensität	
		$I(\text{exp.})$	$I(\text{theo.})$
<i>erlaubte Linien</i>			
1 $\rightarrow$ 2	9987	1,00	1,00
2 $\rightarrow$ 3	7475	1,63	1,60
3 $\rightarrow$ 1	3625	0,65	0,92
3 $\rightarrow$ 1	3464	1,38	1,41
3 $\rightarrow$ 2	910	1,36	1,59
<i>verbotene Linien</i>			
1 $\rightarrow$ 3	7073	$3,66 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$
4 $\rightarrow$ 5	2512	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$

Zunächst finden wir hier die grundsätzliche Einteilung in erlaubte und verbotene Übergänge bestätigt. Bei den erlaubten Übergängen beobachten wir darüber hinaus eine befriedigende Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Intensitäten. Die maximalen Abweichungen betragen 29,5% (Tab. 4) und 29% (Tab. 5). Bei dieser Streuung ist zu bedenken, daß auf der Seite des Experiments verschiedene Unzulänglichkeiten in Kauf genommen werden mußten, die den angegebenen Fehler erklären können.

Abweichungen, deutlich außerhalb dieses Fehlerbereiches, finden wir dagegen bei den verbotenen Übergängen. So ergibt sich bei dem Übergang  $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$  experimentell eine um 1590% (Tab. 4) bzw. 1420% (Tab. 5) größere Intensität gegenüber dem theoretischen Erwartungswert. Wir hatten bereits bei der Diskussion des Spektrums auf die deut-

Tab. 5. Relative Intensität aller ESR-Linien des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 9,554 GHz.

Winkel: $\theta = 0^\circ$		Frequenz: $\nu = 9,554 \text{ GHz}$	
Übergang	$H_{\text{res.}}$ [Oe]	Relative Intensität	
		$I(\text{exp.})$	$I(\text{theo.})$
<i>erlaubte Linien</i>			
1 $\rightarrow$ 2	10110	1,00	1,00
2 $\rightarrow$ 3	7598	1,80	1,60
3 $\rightarrow$ 2	785	2,06	1,59
<i>verbotene Linien</i>			
1 $\rightarrow$ 3	7136	$3,17 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$
4 $\rightarrow$ 5	2541	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$

liche Abweichung hingewiesen, die für die Lage des Resonanzfeldes beobachtet worden war. Hier nun zeigt sich, daß die Intensitäten diese Sonderstellung noch viel nachdrücklicher widerspiegeln.

Demgegenüber ist der zweite verbotene Übergang vollständig durch den Spin-Hamilton-Operator (3) zu erklären. Die gemessene Intensität weicht nur um 17% von dem theoretisch erwarteten Wert ab und liegt damit innerhalb der Streuung, die wir an den erlaubten Übergängen festgestellt haben.

Wir gelangen damit zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß der Ansatz (2) das gesamte Spektrum des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sehr genau beschreibt – in der Lage der Linien wie auch in der relativen Intensität – bis auf die Ausnahme eines verbotenen Überganges,  $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ , der in der Lage des Resonanzfeldes geringfügige, in der Intensität sehr große Abweichungen zeigt.

Die hier eingreifende Wechselwirkung ist sehr selektiv. Sie kann daher nicht ohne weiteres durch Hinzunahme weiterer Terme zum Kristallfeld (1) erklärt werden. Denn in dem Fall würden alle Niueaus in ihrer energetischen Lage zueinander beeinflußt werden, und die bereits vorhandene Übereinstimmung würde verloren gehen.

## 6. Auswahlregel der verbotenen Übergänge

Zur genaueren Charakterisierung der verbotenen Übergänge haben wir auch die von ihnen befolgte Auswahlregel bestimmt. Da an den Übergängen gemischte Spinzustände beteiligt sind, läßt sich diese Frage nicht durch bloße Inspektion der Abb. 1 klären. Wir haben daher den quantenmechanischen Mittelwert des Operators  $S_z$  im Zustand vor und nach der Resonanzabsorption errechnet. Für einen allgemeinen ESR-Übergang  $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$  sind dies die Werte

$$\langle a | S_z | a \rangle \quad \text{und} \quad \langle b | S_z | b \rangle.$$

Ihre Differenz

$$\langle b | S_z | b \rangle - \langle a | S_z | a \rangle$$

legt dann die den Resonanzvorgang bestimmende Auswahlregel für  $\Delta m_s$  fest. Wie der Tab. 6 zu entnehmen ist, befolgt der Übergang  $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$  die Auswahlregel

$$\Delta m_s = 2,$$

während der Übergang  $|4\rangle \rightarrow |5\rangle$  durch

$$\Delta m_s = 4$$

bestimmt wird.

Zusammen mit den Ergebnissen des vorigen Abschnittes erhalten wir so das ungewöhnliche Resultat, daß der „stärker verbotene“ Übergang mit  $\Delta m_s = 4$  sehr gut durch den Hamilton-Operator (2) beschrieben wird, während der „weniger verbotene“ Übergang mit  $\Delta m_s = 2$  nur in guter Näherung durch ihn erfaßt wird, und dies, weil ihn Wechselwirkungen, die (1) nicht erfaßt, stärker beeinflussen.

Tab. 6. Bestimmung der Auswahlregeln für die verbotenen ESR-Übergänge des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions aus den Mittelwerten des Operators  $S_z$  für zwei verschiedene Mikrowellenfrequenzen.

Winkel: $\Theta = 0^\circ$			
Frequenz: $\nu = 9,206 \text{ GHz}$			
Über-	Hres.	Mittelwerte $\langle s_z \rangle$ nach und vor der Resonanzabsorption	Auswahl-
4 → 5	2510	$\langle 5   s_z   5 \rangle = +1,5000$	$\Delta m_s = +4$
		$\langle 4   s_z   4 \rangle = -2,4670$	
1 → 3	7073	$\langle 3   s_z   3 \rangle = -0,4996$	$\Delta m_s = +2$
		$\langle 1   s_z   1 \rangle = -2,4964$	

(a)

Winkel: $\Theta = 0^\circ$			
Frequenz: $\nu = 9,554 \text{ GHz}$			
Über-	Hres.	Mittelwerte $\langle s_z \rangle$ nach und vor der Resonanzabsorption	Auswahl-
4 → 5	2541	$\langle 5   s_z   5 \rangle = +1,5000$	$\Delta m_s = +4$
		$\langle 4   s_z   4 \rangle = -2,4653$	
1 → 3	7136	$\langle 3   s_z   3 \rangle = -0,4996$	$\Delta m_s = +2$
		$\langle 1   s_z   1 \rangle = -2,4965$	

(b)

Weitere Aufschlüsse erwarten wir aus Untersuchungen bei höheren Eisenkonzentrationen und aus der Messung der Winkelabhängigkeit der Spektren.

- <sup>1</sup> L. S. KORNIENKO u. A. M. PROKHOROV, Sov. Phys. JETP **6**, 620 [1958].
- <sup>2</sup> V. M. VINOKUROV, M. M. ZAPIROV u. N. R. YAFAEV, Sov. Phys. JETP **10**, 220 [1960].
- <sup>3</sup> G. S. BOGLE u. H. F. SYMONDS, Proc. Phys. Soc. **73**, 531 [1959].
- <sup>4</sup> B. BLEANEY, F. R. S. TRENAM u. R. S. TRENAM, Proc. Roy. Soc. London A **223**, 1 [1954].
- <sup>5</sup> R. W. G. WYCKHOFF, Crystal Structures, Vol. 2, New York, London, Sydney 1960.
- <sup>6</sup> S. GESCHWIND u. J. P. REMEKA, Phys. Rev. **122**, 757 [1961].

## 7. Anhang

Orthonormierte Eigenzustände des Spin-Hamilton-Operators (3), dargestellt durch Linearkombinationen der Eigenfunktionen zum Operator  $S_z$ . Der Zahlenindex ist am jeweiligen Energie-Niveau orientiert.

$$\begin{aligned} |1\rangle &= p_1 \cdot |+\frac{1}{2}\rangle + q_1 \cdot |-\frac{5}{2}\rangle, \\ |2\rangle &= \quad \quad |-\frac{3}{2}\rangle, \\ |3\rangle &= p_3 \cdot |-\frac{1}{2}\rangle + q_3 \cdot |+\frac{5}{2}\rangle, \\ |4\rangle &= p_4 \cdot |+\frac{1}{2}\rangle + q_4 \cdot |-\frac{5}{2}\rangle, \\ |5\rangle &= \quad \quad |+\frac{3}{2}\rangle, \\ |6\rangle &= p_6 \cdot |-\frac{1}{2}\rangle + q_6 \cdot |+\frac{5}{2}\rangle. \end{aligned}$$

Hilfsfunktionen zur übersichtlichen Darstellung der  $p_j$  und  $q_j$  in Abhängigkeit von den Parametern des Hamilton-Operators (2) bzw. (5)

$$T_1 = -\frac{3}{2} g \mu_B H + Q - \sqrt{(\frac{3}{2} g \mu_B H - Q)^2 + R^2},$$

$$T_3 = -\frac{3}{2} g \mu_B H - Q - \sqrt{(\frac{3}{2} g \mu_B H + Q)^2 + R^2}.$$

Entwicklungskoeffizienten, soweit sie zur Bestimmung der Intensitäten erforderlich sind. Die Angaben erfolgen ohne komplexen Phasenfaktor.

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{R}{\sqrt{T_1^2 + R^2}}, & q_1 &= \frac{T_1}{\sqrt{T_1^2 + R^2}}, \\ p_3 &= \frac{T_3}{\sqrt{T_3^2 + R^2}}, & q_3 &= \frac{R}{\sqrt{T_3^2 + R^2}}, \\ p_4 &= -\frac{T_1}{\sqrt{T_1^2 + R^2}}, & q_4 &= \frac{R}{\sqrt{T_1^2 + R^2}}. \end{aligned}$$

- <sup>7</sup> R. J. ELLIOT u. K. W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc. London A **219**, 387 [1953].
- <sup>8</sup> W. LOW, Paramagnetic Resonance in Solids, Academic Press, New York 1960.
- <sup>9</sup> L. S. KORNIENKO u. A. M. PROKHOROV, Sov. Phys. JETP **13**, 1120 [1961].
- <sup>10</sup> E. O. SCHULZ-DUBoIS, Bell System Techn. J. **38**, 271 [1959].
- <sup>11</sup> W. GUNSSER, D. OECHSSLER u. A. KNAPPWOST, Z. Phys. Chem. N.F. **54**, 31 [1967].
- <sup>12</sup> S. A. ALTSCHULER u. B. M. KOSYREW, Paramagnetische Elektronenspinresonanz, Harry Deutsch, Zürich, Frankfurt (Main) 1964.