

1.3 Magnetické vlastnosti

Elementární magnetické momenty

Přejděme nyní k magnetickým vlastnostem látek a shrňme ve stručnosti základní poznatky o magnetismu nutné pro další výklad.

Z makroskopického hlediska posuzujeme magnetické vlastnosti látek především podle chování v magnetickém poli. Působením magnetického pole se látky magnetují, tj. nabývají jistého úhrnného magnetického momentu²⁷⁾. Jak bylo záhy rozpoznáno, souvisí tento makroskopický magnetický moment s přítomností jistých elementárních magnetů (magnetických momentů) v látce. Takové elementární magnetické momenty mohou být buď *indukovány* magnetickým polem, nebo může jít o *permanentní* dipóly existující v látce již před vložením do magnetického pole. Zatímco indukované dipóly jsou namířeny proti směru působícího magnetického pole, takže svým účinkem toto pole zeslabují (Lenzovo pravidlo), orientují se permanentní dipóly účinkem magnetického pole do směru s ním shodného. V prvním případě vzniká *diamagnetismus*, vyznačující se zápornou magnetizací a susceptibilitou, v druhém pak může jít podle okolností o *paramagnetismus* nebo *feromagnetismus* (resp. antiferomagnetismus, feromagnetismus apod.). Diamagnetismus je společný všem látkám; co do velikosti je diamagnetický moment velmi slabý. S ohledem na speciální zaměření této knížky nebude vůbec třeba diamagnetismem se zabývat.

Naproti tomu je existence paramagnetismu a tím spíše feromagnetismu omezena jen na určité skupiny látek. V látce mohou trvale existovat elementární magnetické dipólové momenty dvojího druhu: momenty elektronů a momenty jader. Magnetismus jader je ve srovnání s magnetismem majícím svůj původ v magnetických momentech elektronů velmi slabý, a proto se ve výsledném magnetickém momentu prakticky neuplatní. Mluvíme-li zde o permanentních magnetických dipólech v látce, myslíme tedy magnetické momenty elektronů; okolnost, že v mnoha případech je tento moment nulový, takže látka je diamagnetická, souvisí s možností kompenzace těchto momentů.

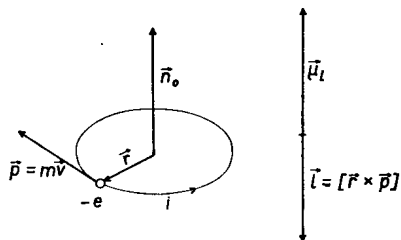
V předešlém odstavci jsme hovořili o tom, že elektrony v krystalu mohou být buď lokalizované, nebo kolektivní, nelokalizované. Magnetické vlastnosti látek, o něž nám půjde, jsou odvozeny od elektronů *lokalizovaných*, zachovávajících svou příslušnost k určitým atomům (iontům) i v krystalu. Naopak zjištění, že ionty, které ve volném stavu jeví určitý permanentní magnetický moment, podržují tento moment bez podstatné změny často i v pevné látce, ukazuje na zásadní oprávněnost koncepce lokalizovaných elektronů v krystalu. Kolektivní elektrony se buď podílejí na vzniku kovalentních vazeb a potom přispívají zpravidla jen diamagnetickým efektem (kompenzace magnetických momentů v důsledku spárování spinů), nebo jsou to elektrony

²⁷⁾ Předpokládáme, že čtenář je obeznámen se základními pojmy jako magnetický moment, magnetizace, magnetická indukce apod.; potřebné poučení v tomto směru lze získat např. v [18].

v ne zcela zaplněných pásech (vodivostní elektrony v kovech), které obvykle jeví jen tzv. Pauliho paramagnetismus, vyznačující se nezávislostí susceptibility na teplotě [19]. Naproti tomu u lokalizovaných elektronů záleží na struktuře příslušných atomů, zůstanou-li magnetické momenty elektronů nevykompenzovány. Uvidíme, že tato podmínka může být splněna jen u určitých skupin prvků, vyznačujících se částečně obsazenými slupkami elektronů d a f .

Všimněme si nyní blíže magnetického momentu elektronu, jeho chování v magnetickém poli a okolností, za kterých se magnetické momenty elektronů v atomu kompenzují. Pojem magnetického momentu, který je makroskopicky definován na základě vlastností proudové smyčky v magnetickém poli, byl do atomové fyziky přenesen prostřednictvím tzv. atomových proudů. Elektrony pohybující se v atomu kolem jádra představují totiž vzhledem ke svému elektrickému náboji uzavřené proudy, jimž v analogii s makroskopickými proudy přísluší magnetický dipólový moment. Tento moment je úzce spjat s mechanickým momentem hybnosti, neboť spolu s nábojem se pohybuje i hmota elektronu.

Obr. 1.13. Ke vzniku orbitálního magnetického momentu.



Uvažujme elektron jako klasickou nabitou částici (náboj $-e$) pohybující se po kruhové dráze o poloměru r úhlovou rychlostí ω (obr. 1.13). Pro vzniklý magnetický moment dostáváme

$$\mu_l = \frac{i}{c} \pi r^2 n_0 = \frac{e\omega}{2\pi c} \pi r^2 n_0 = \frac{e}{2mc} mvr n_0 = - \frac{e}{2mc} \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$$

čili

$$\mu_l = - \frac{e}{2mc} \mathbf{l}, \quad (1.33)$$

neboť $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$ je obvyklá definice momentu hybnosti částice o hmotě m a rychlosti \mathbf{v} ²⁸). Tento vztah ukazuje vzájemnou souvislost mezi magnetickým momentem určeným orbitálním pohybem elektronu na jedné straně a příslušným orbitálním impulsmomentem na druhé straně. Zůstává v platnosti pro libovolný orbit s impulsmomentem \mathbf{l} , a to i v kvantovém přepisu, kde jej můžeme považovat za definici operátoru orbitálního magnetického momentu.

²⁸) V předchozím výpočtu je e vzato kladně a značí pouhou velikost náboje elektronu, $e = 4,8022 \cdot 10^{-10}$ elst jednotek; m je hmota elektronu, $m = 9,1072 \cdot 10^{28}$ g, $v = |\mathbf{v}| > 0$ a c rychlost světla.

Vedle dráhového momentu hybnosti přísluší každému elektronu, jak známo, ještě vlastní impulsmoment, spin \mathbf{s} , který odpovídá vnitřnímu stupni volnosti pohybu elektronu. Jak vyplývá z relativistické Diracovy teorie elektronu, je spin rovněž spojen s existencí magnetického momentu $\boldsymbol{\mu}_s$, přičemž mezi oběma veličinami opět platí vztah úměrnosti podobný (1.33), pouze konstanta úměrnosti je dvojnásobná

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e}{2mc} \mathbf{s}. \quad (1.34)$$

Je patrné, že v obou případech, u orbitálního i spinového momentu, je magnetický moment orientován opačně než moment mechanický (srv. obr. 1.13). Okolnost, že existence magnetického momentu je vždy vázána na nenulový impulsmoment, je zcela zásadní povahy; způsobuje že elementární magnety mají v mnohém ohledu vlastnosti malých setrvačnicků a je tak příčinou vzniku gyromagnetických jevů a magnetické rezonance.

Poněvadž veličiny l a s jsou v atomu kvantovány, budou kvantovány i magnetické momenty $\boldsymbol{\mu}_l$ a $\boldsymbol{\mu}_s$. Spojením vztahů (1.33) a (1.34) s (1.15) až (1.18) dostáváme pro velikost orbitálního a spinového magnetického momentu

$$|\boldsymbol{\mu}_l| = \frac{e\hbar}{2mc} [l(l+1)]^{1/2}, \quad |\boldsymbol{\mu}_s| = \frac{e\hbar}{mc} [s(s+1)]^{1/2} = \frac{e\hbar}{2mc} \sqrt{3} \quad (1.35)$$

a pro jejich složky do osy kvantování

$$\mu_{lz} = -\frac{e\hbar}{2mc} m_l, \quad \mu_{sz} = -\frac{e\hbar}{mc} m_s = \pm \frac{e\hbar}{2mc}. \quad (1.36)$$

Veličinu $(e\hbar/2mc) = 0,937 \cdot 10^{-20}$ erg/gauss nazýváme Bohrovým magnetonem a označujeme symbolem μ_B . Zvolíme-li za osu prostorového kvantování směr magnetického pole, představují složky μ_{lz} , μ_{sz} magnetické momenty měřitelné ve směru pole, takže vzhledem k (1.36) má Bohrov magneton význam jakéhosi elementárního kvanta magnetického momentu.

Máme-li takto zaveden magnetický moment elektronu (orbitální a spinový) jako veličinu odvozenou od mechanického impulsmomentu, můžeme jednoduše použít vektorového modelu atomu k tomu, abychom zjistili výsledný magnetický moment celého atomu. Vektorům \mathbf{L} , \mathbf{S} , které představují úhrnný mechanický moment orbitální a spinový, stačí přiřadit magnetické momenty $\boldsymbol{\mu}_L$, $\boldsymbol{\mu}_S$ stejným způsobem, jako $\boldsymbol{\mu}_l$ a $\boldsymbol{\mu}_s$ jsou přiřazeny vektorům l a s , tj.

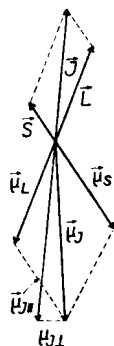
$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{e}{2mc} \mathbf{L}, \quad \boldsymbol{\mu}_S = -\frac{e}{mc} \mathbf{S}, \quad (1.37)$$

neboť vztahy $\boldsymbol{\mu}_L = \sum_i \boldsymbol{\mu}_{li}$, $\boldsymbol{\mu}_S = \sum_i \boldsymbol{\mu}_{si}$ definující $\boldsymbol{\mu}_L$ a $\boldsymbol{\mu}_S$ jako úhrnné momenty celého

atomu budou automaticky splněny. Kvantování momentů μ_L , μ_S se pak děje podle vztahů (1.25) a (1.26). Z nich též vyplývá, že plně obsazené slupky, které mají S i L rovno nule, nepřispívají k vlastnímu magnetickému momentu elektronového obalu atomu.

Jistá komplikace vzniká při započtení spin-orbitální interakce, neboť potom složky L_z a S_z přestávají být konstantami pohybu. Na jejich místo nastupuje z-ová složka úhrnného impulsmomentu J_z spojená s kvantovými čísly J a M_J . Sečteme-li momenty μ_L a μ_S analogicky k (1.27), dostaneme vektor

$$\mu_J = \mu_L + \mu_S = -\frac{e}{2mc}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad (1.38)$$



Obr. 1.14. Úhrnný magnetický moment μ_J a efektivní magnetický moment $\mu_{J\parallel}$ ve vektorovém modelu atomu.

ktej není kolineární s J . To znamená, že úhrnný magnetický moment není v tomto případě konstantou pohybu a z hlediska kvantové mechaniky není veličinou současně měřitelnou s energií a úhrnným impulsmomentem atomu. Zavádíme proto tzv. *efektivní magnetický moment* $\mu_{J\parallel}$ jako průmět vektoru μ_J do směru určeného vektorem J . Velikost tohoto efektivního momentu snadno určíme na základě obr. 1.14

$$|\mu_{J\parallel}| = |\mu_L| \cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) + |\mu_S| \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J}),$$

odkud použitím kosinové věty (srv. obr. 1.12) plyne

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (1.39)$$

Pro z-ovou složku efektivního momentu máme pak vztah

$$(\mu_{J\parallel})_z = -g_J \mu_B M_J. \quad (1.40)$$

Je-li speciálně $S = 0$, $L \neq 0$ (čistě orbitální magnetismus), dostáváme podle očekávání $g_J \equiv g_L = 1$, pro opačný případ $S \neq 0$, $L = 0$ (spinový magnetismus) $g_J \equiv g_S = 2$. Veličina $g_J(g_L, g_S)$ se nazývá *Landéovým faktorem*; obecně $1 \leq g_J \leq 2$. Pro konstantu

$$\gamma = g_J \mu_B / \hbar = g_J e / 2mc, \quad (1.41)$$

ktej udává poměr velikostí magnetického a mechanického momentu, užívá se obvykle názvu gyromagnetický poměr.

Lze si představit, že vektor μ_J koná rychlý precesní pohyb kolem vektoru J . Časový průměr jeho z -ové složky $\langle \mu_J \rangle_z$ je pak právě roven z -ové složce efektivního momentu určené vztahem (1.40). Pro naše účely tato složka dobře vystihuje měřitelný magnetický moment (tj. složku do směru magnetického pole). Nahrazením skutečného momentu momentem efektivním zanedbáváme vlastně složku kolmou k $J - \mu_{J\perp}$ v obr. 1.14 — tzv. „vysokofrekvenční“ složku magnetického momentu. Podrobnější informace o významu této složky nalezneme čtenář v literatuře [20, 21].

Tranzitivní prvky a vznik paramagnetismu

Je-li atom vázán v pevné látce, pak se jeho vnější elektrony zpravidla podílejí na vazbě; přitom dochází obvykle k předání přebývajících nebo příbrání chybějících elektronů tak, aby vnější slupky byly uzavřeny (iontová vazba), nebo ke sdílení elektronů, jež opět vede k vytváření stabilních elektronových konfigurací se spárovanými spiny (kovalentní vazba). Výsledný magnetický moment je pak nulový a látka složená z těchto atomů či iontů je diamagnetická přesto, že neutrální atomy mohou mít nenulový magnetický moment.²⁹⁾ Pouze u prvků, které nemají zcela zaplněnu některou vnitřní slupku, tj. u atomů s neúplným počtem elektronů d a f , může existovat i po odtržení valenčních elektronů nenulový magnetický moment. Tyto prvky nazýváme tranzitivní; v periodickém systému tvoří několik skupin, jež jmenujeme zpravidla podle některého význačného prvku. Mluvíme pak např. o skupině železa ($3d$), o skupině paladia ($4d$) apod.; u prvků s částečně zaplněnou slupkou $4f$ vžil se název prvky vzácných zemin. Jednotlivé skupiny tranzitivních prvků jsou v tab. I-6 zvlášť vyznačeny orámováním. S ohledem na zaměření této knížky budou nás zajímat prakticky jen dvě z těchto skupin; skupina železa a prvky vzácných zemin. Zmíníme se o nich ještě podrobněji v posledním odstavci úvodní kapitoly.

Přejdeme nyní ke stručnému výkladu vzniku paramagnetismu u iontů tranzitivních prvků a jejich sloučenin. Ionty těchto prvků, které vzniknou ztrátou jistého počtu vnějších elektronů, mají vzhledem k neúplnému obsazení elektronové slupky $3d$, resp. $4f$ apod. obecně nenulový magnetický moment, Je-li základní stav iontu dán kvantovými čísly L, S, J , a jde-li o volný iont, bude jeho efektivní magnetický moment μ_J ³⁰⁾ určen vztahem (1.39). V magnetickém poli H , o němž můžeme předpokládat, že působí ve směru osy z , nabývá tento dipólový moment potenciální energie

$$V_m = -\mu_J \cdot H = -\mu_{Jz}H, \quad (1.42)$$

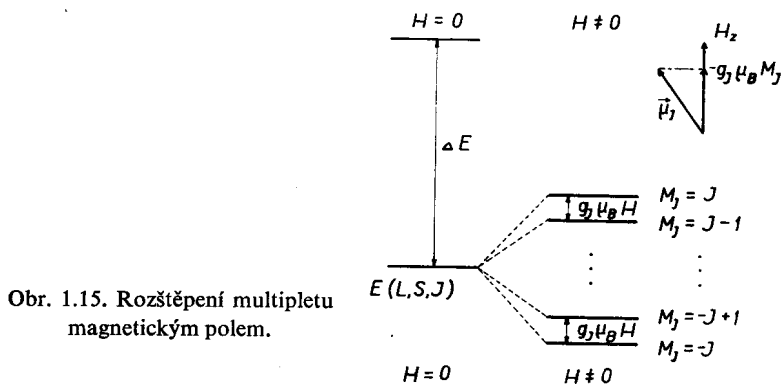
kteřá závisí na jeho orientaci vůči poli. To znamená, že v magnetickém poli se hla-

²⁹⁾ Máme na mysli především látky s iontovou a kovalentní vazbou. Jak jsme se zmínili již dříve, může se u kovů vyskytnout slabý paramagnetismus vyvolaný spiny volných elektronů (Pauliho paramagnetismus); o tomto druhu paramagnetismu, který je specifický pro nelokalizované vodivostní elektrony, stejně jako o paramagnetismu organických látek, volných radikálů apod., zde nebudeme hovořit.

³⁰⁾ Pro jednoduchost nebudeme v dalším odlišovat efektivní moment od skutečného a budeme pro něj používat rovněž symbolu μ_J .

dina L, S, J rozštěpí, a sice právě na $2J + 1$ podhladin odpovídajících $2J + 1$ možným orientacím vektoru \mathbf{J} ; energetický rozdíl mezi sousedními podhladinami bude přitom roven

$$-g_J \mu_B [(M_J - 1) - M_J] H = g_J \mu_B H$$



Obr. 1.15. Rozštěpení multipletu magnetickým polem.

(srv. obr. 1.15). Poněvadž je energie nejnižší v případě, kdy složka μ_{Jz} má největší přípustnou kladnou hodnotu, budou mít magnetické momenty iontů snahu natočit se do směru pole. Proti této tendenci působí rušivé tepelné kmity, takže za libovolné konečné teploty bude orientace momentů jen částečná. O stupni uspořádání rozhoduje četnost obsazení jednotlivých podhladin M_J , jež závisí na vzájemné velikosti magnetické energie a energie tepelných kmitů kT . Je-li v 1 cm^3 přítomno N paramagnetických iontů, bude výsledná magnetizace M dána vztahem³¹⁾

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_{zi} = N \bar{\mu}_{zi} = N g_J \mu_B B_J(x), \quad (1.43)$$

v němž $x = g_J J \mu_B H / kT$ a B_J je tzv. Brillouinova funkce definovaná rovnicí

$$B_J(x) = \frac{2J + 1}{2J} \coth \frac{(2J + 1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}. \quad (1.44)$$

Průběh Brillouinovy funkce pro různé hodnoty J je v obr. 1.16 srovnán s experimentálními hodnotami pro soli Cr^{3+} , Fe^{3+} a Gd^{3+} .

Odvození rovnice (1.43), která je základní rovnicí paramagnetismu, lze jednoduše provést takto: Pravděpodobnost toho, že atom je ve stavu s energií E_m , je dána Boltzmannovým faktorem $w_m = Ce^{-E_m/kT}$. Pokud jednotlivé stavy mají *a priori* stejnou pravděpodobnost, musí být vzhledem k požadavku $\sum w_m = 1$, $C = 1 / \sum_m e^{-E_m/kT}$.

³¹⁾ Pro větší přehlednost vypouštíme v dalším index J a označujeme z -ovou složku μ_J pouze jako μ_z .

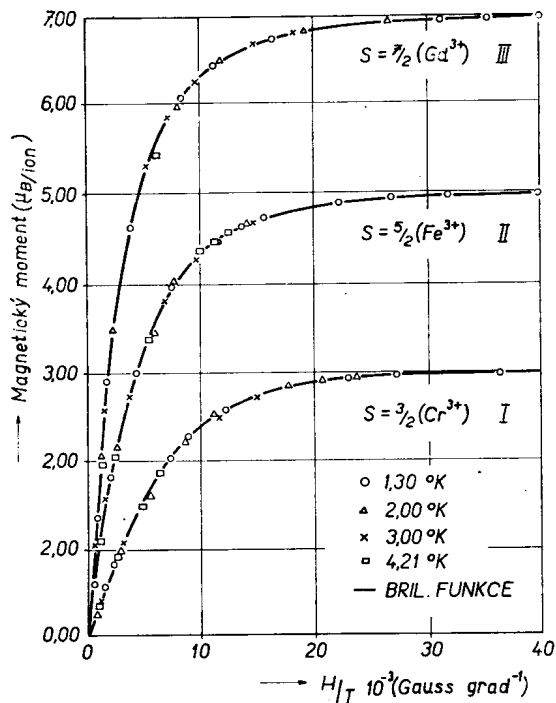
Zvolme nerozštěpenou základní hladinu ($H = 0$) za hladinu nulové energie a předpokládejme, že nejbližší vyšší hladina leží vysoko nad hladinou základní, takže (srv. obr. 1.15) $\Delta E \gg \mu_B H$ a $\Delta E \gg kT$. V tomto případě se iont může nacházet v některém

z $2J + 1$ stavů vzniklých rozštěpením základní hladiny magnetickým polem. Bude

$$E_m = -\mu_{zm}H = g_J \mu_B mH,$$

$$m = -J, -(J-1), \dots, +J \quad ^{32)},$$

takže danému E_m přísluší určité μ_{zm} ; w_m tedy udává zároveň pravděpodobnost pro to, aby složka magnetického momentu iontu ve směru pole byla rovna μ_{zm} .



Obr. 1.16. Průběhy magnetického momentu v závislosti na H/T pro kamelec chromito-draselný $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ -(I), kamelec železito-amonný $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ -(II) a oktahydrát síranu gadolinitého $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ -(III). Poněvadž Cr^{3+} , Fe^{3+} i Gd^{3+} mají $L = 0$, je ve všech uvedených případech $J = S$.

Proto

$$\bar{\mu}_{zi} = \frac{\sum_{m=-J}^J w_m \mu_{zm}}{\sum_{m=-J}^J w_m} = \frac{\sum_{m=-J}^J \mu_{zm} \exp(\mu_{zm}H/kT)}{\sum_{m=-J}^J \exp(\mu_{zm}H/kT)} = \quad (1.45)$$

$$= g_J \mu_B \frac{-J e^{-Jx/J} + (-J+1) e^{-(J-1)x/J} + \dots + J e^{Jx/J}}{e^{-Jx/J} + e^{-(J-1)x/J} + \dots + e^{Jx/J}} = g_J \mu_B \frac{1}{J} \frac{u'(x)}{u(x)}.$$

$u(x) = \sum_{m=-J}^J e^{mx/J}$ je geometrická řada, která sečtena dává

$$u(x) = e^{-x} \frac{e^{(2J+1)x/J} - 1}{e^{x/J} - 1} = \frac{\sinh \{(2J+1)x/2J\}}{\sinh(x/2J)};$$

derivujeme-li podle x a dosadíme-li za $u(x)$ a $u'(x)$ do (1.45), dostáváme ihned (1.43).

³²⁾ Opět z důvodů zjednodušení klademe $M_J \equiv m$.

V případě, že magnetická energie $-\mu_2 H = -g_J \mu_B H$ je v absolutní hodnotě značně menší než kT ³³), a tedy $x \ll 1$, lze (1.43) zjednodušit rozvinutím hyperbolických kotangent v mocninné řady a zanedbáním členů s vyššími mocninami x . Bude

$$B_J(x) \cong (J + 1) x/3J, \quad x \ll 1, \quad (1.46)$$

a tedy

$$M \cong NJ(J + 1) g_J^2 \mu_B^2 H/3kT; \quad (1.47)$$

pro susceptibilitu χ volných paramagnetických iontů dostáváme pak známý Curieův zákon

$$\chi = M/H = NJ(J + 1) g_J^2 \mu_B^2/3kT = N\mu_J^2/3kT = C/T. \quad (1.48)$$

Rovnice (1.47) ukazuje, že při splnění podmínky $x = g_J \mu_B H/kT \ll 1$ existuje přímá úměrnost mezi M a H ; není-li tato podmínka splněna, např. při velmi nízkých teplotách, je třeba místo (1.48) užít úplné rovnice (1.43). Pro $x \rightarrow \infty$ bude $B_J(x) \rightarrow 1$ a magnetizace M se bude blížit své nasycené hodnotě $M_0 = Ng_J \mu_B J$ (obr. 1.16).

V krystalech nejsou ionty volné, neboť jsou vystaveny interakcím, z nichž hlavní jsme uvedli v předchozím odstavci. Jak bylo při té příležitosti řečeno, jsou magnetické interakce, a tedy i interakce s vnějším magnetickým polem, zpravidla nejslabší v celém řetězu poruchových členů v (1.32), takže při postupné aplikaci poruchové metody je třeba napřed vyšetřit vliv ostatních členů na stav atomu (a tím i na jeho magnetický moment) a pak se teprve zabývat chováním v magnetickém poli.

Rozhodující úlohu přitom hraje krystalové pole a výměnné interakce. Výměnné interakce mohou vést v určitém teplotním oboru k samovolnému uspořádání magnetických momentů, takže bude výhodnější pojednat o nich až v souvislosti s magneticky uspořádaným stavem (str. 58). Vliv krystalového pole na magnetický moment atomu souvisí úzce s účinky krystalového pole na orbitální pohyb elektronů a na impulsmoment atomu. Bude různý podle toho, je-li pole silné, střední nebo slabé. U slabého pole zůstává spin-orbitální vazba nerozrušena a iontu zůstává celý magnetický moment μ_J jako ve volném stavu. Krystalové pole však může částečně sejmout degeneraci jednotlivých hladin multipletů a pozměnit jejich vzdálenosti, což je třeba vzít v úvahu při přesnějších statistických výpočtech paramagnetické susceptibility apod. Případ středního krystalového pole nás bude zajímat nejvíce; jeho účinek na magnetický moment je drastičtější, neboť jeho vlivem dochází k tzv. zamrzání orbitálního momentu. O příčinách tohoto jevu pojednáme v odst. 2.2; jeho původ je třeba hledat v rozrušení spin-orbitální vazby a podřízení pohybu elektronů požadavkům symetrie krystalového pole. Poněvadž však krystalové pole působí jen na orbity elektronů a nikoli na jejich spiny, může se vektor \mathbf{S} při rozrušení vazby $L - S$ orientovat v podstatě nezávisle na \mathbf{L} , které působením krystalového pole obvykle ztrácí

³³⁾ Za pokojové teploty bude tato podmínka prakticky vždy splněna: pro jednotlivý elektron $\mu \approx 10^{-20}$, takže pro $H = 10^4$ Oe bude při pokojové teplotě $\mu H/kT \approx 10^{-20} \cdot 10^4/4 \cdot 10^{-14} = 1/400 \ll 1$.

význam konstanty pohybu. Magnetický moment je pak v podstatě určen spinem S a lze jej psát ve tvaru

$$\mu_{\text{ef}} = g\mu_B[S(S+1)]^{1/2}, \quad (1.49)$$

v němž g značí tzv. *faktor spektroskopického rozštěpení*,³⁴⁾ který při čistém spinovém magnetismu má hodnotu 2. Zpravidla však orbitální moment prostřednictvím spin-orbitální interakce přece jen malým zlomkem své hodnoty přispívá k μ_{ef} , a to se projevuje odchylkami od této hodnoty. Příspěvek orbitálního momentu závisí na velikosti konstanty spin-orbitální interakce λ ; v prvním přiblížení můžeme psát

$$g = 2(1 + \varepsilon), \quad (1.50)$$

kde ε je malá veličina úměrná konstantě spin-orbitální interakce λ , avšak opačného znaménka. Výrazy (1.43) a (1.48) pro M a χ zůstanou pak v platnosti, píšeme-li S místo J a g místo g_J .

Konečně v případě silného krystalového pole může dojít k další redukci magnetic-

Tabulka I-8

Hodnoty konstanty spinorbitální vazby λ a velikosti magnetických momentů μ_J , μ_S a μ_{exp} (v Bohrových magnetonech) pro ionty ze skupiny železa

Ion	Konfigurace $3d^n$	Základní hladina volného iontu	$\lambda(\text{cm}^{-1})$ (*)	$\mu_J/\mu_B = g_J[J(J+1)]^{1/2}$	$\mu_S/\mu_B = 2[S(S+1)]^{1/2}$	μ_{exp}/μ_B	g_{exp} (**)
Ti ³⁺	$3d^1$	${}^2D_{3/2}$	154	1,55	1,73	1,8	—
V ³⁺	$3d^2$	3F_2	104	1,63	2,84	2,8	(1,98)
Cr ³⁺ ; V ²⁺	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	87; 55	0,77	3,87	3,8	(1,97)
Mn ³⁺ ; Cr ²⁺	$3d^4$	5D_0	85; 57	0	4,90	4,9	2,0
Fe ³⁺ ; Mn ²⁺	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	—	5,92	5,92	5,9	2,0
Fe ²⁺	$3d^6$	5D_4	—100	6,70	4,90	5,4	2,2
Co ²⁺	$3d^7$	${}^4F_{9/2}$	—180	6,54	3,87	4,8	2,5
Ni ²⁺	$3d^8$	3F_4	—335	5,59	2,83	3,2	2,3
Cu ²⁺	$3d^9$	${}^2D_{5/2}$	—852	3,55	1,73	1,9	2,2

*) Pro volné ionty; v krystalech jsou hodnoty λ obvykle poněkud nižší [26].

***) $g_{\text{exp}} = (\mu_{\text{exp}}/\mu_B) [S(S+1)]^{-1/2}$.

³⁴⁾ Tento faktor nesmí být zaměňován s dříve zavedeným Landéovým faktorem.