

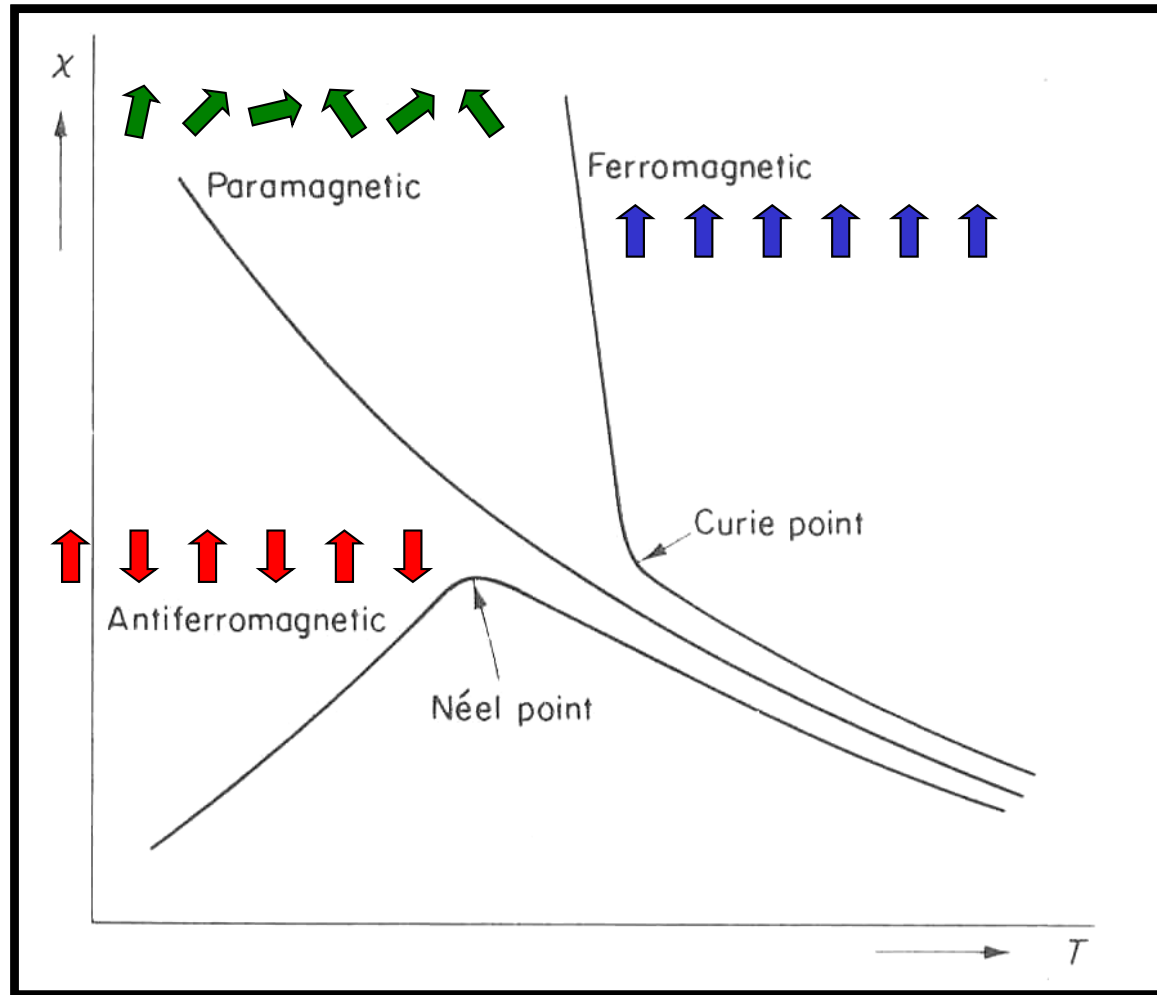
Μαγνητικά αραιά υλικά

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών παραμαγνητικών κέντρων είναι μηδαμινές. Δεν επηρεάζει το ένα το άλλο.

Μακράς εμβέλειας μαγνητική τάξη μη αραιά μαγνητικά υλικά

Τα μαγνητικά κέντρα αλληλεπιδρούν το ένα με το άλλο.
Δύο τρόποι αλληλεπίδρασης: σιδηρομαγνητικά και
αντισιδηρομαγνητικά υλικά

χ συναρτήσει του T για μαγνητικά αραιά και μη αραιά υλικά

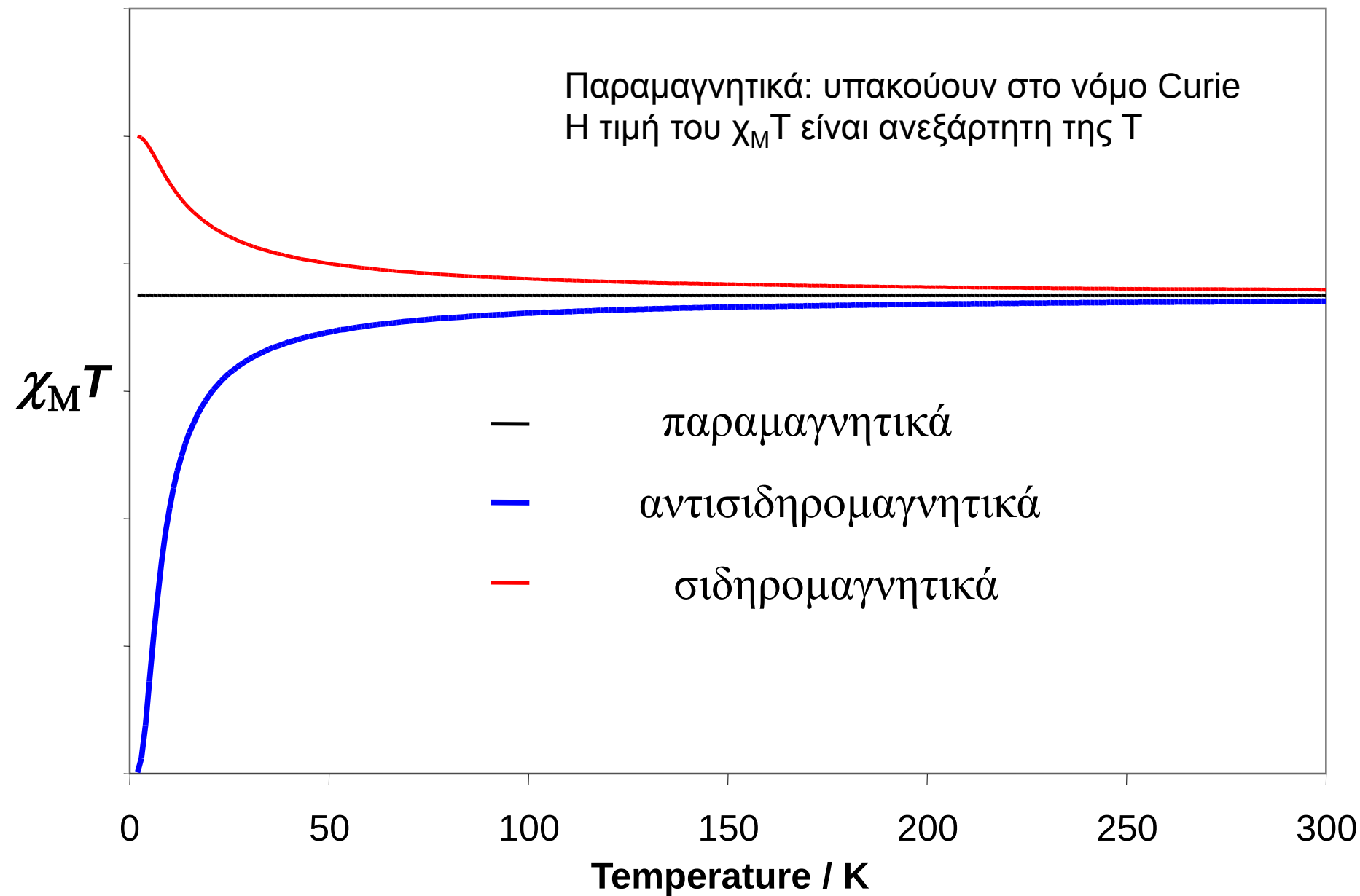


π.χ. Fe
 $T_C = 768 \text{ } ^\circ\text{C}$

π.χ. CrF_3
 $T_N = -193 \text{ } ^\circ\text{C}$

Οι αλληλεπιδράσεις των σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών υλικών με το μαγνητικό πεδίο είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές των παραμαγνητικών υλικών

χT συναρτήσει του T για μαγνητικά αραιά και μη αραιά υλικά



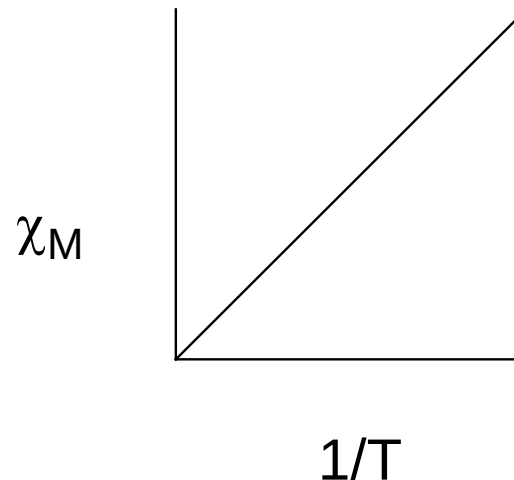
Μαγνήτιση (M) και μαγνητική επιδεκτικότητα (χ_m)

$S = 1/2$, χωρίς ορμή λόγω της τροχιακής κινήσεως

$$M = \frac{Ng\beta H_0}{4kT}$$

$$\chi_m = \frac{M}{H_0} = \frac{Ng\beta^2}{4kT} \quad \text{Νόμος Curie για } S = 1/2$$

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad C = \text{σταθερά}$$



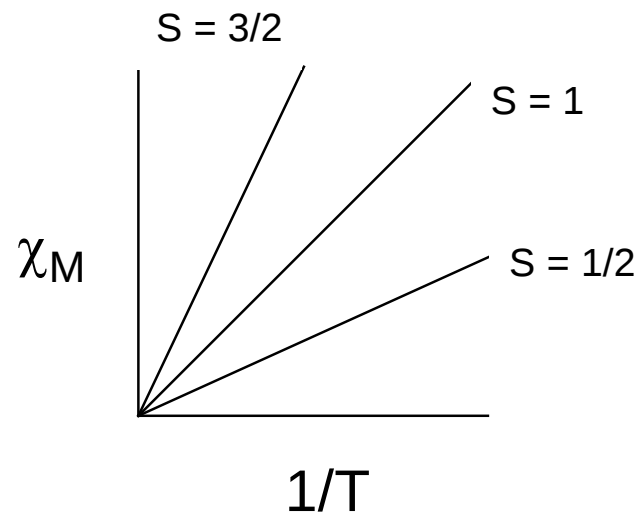
Μαγνήτιση (M) και μαγνητική επιδεκτικότητα (χ_m)

$$\chi_m = \frac{Ng\beta^2}{3kT} S(S+1) \quad \text{Νόμος Curie για } S$$

$$\text{για } S = \frac{1}{2} \quad \chi_m = \frac{Ng\beta^2}{4kT}$$

$$S = 1 \quad \chi_m = \frac{2Ng\beta^2}{3kT}$$

$$S = \frac{3}{2} \quad \chi_m = \frac{5Ng\beta^2}{4kT}$$



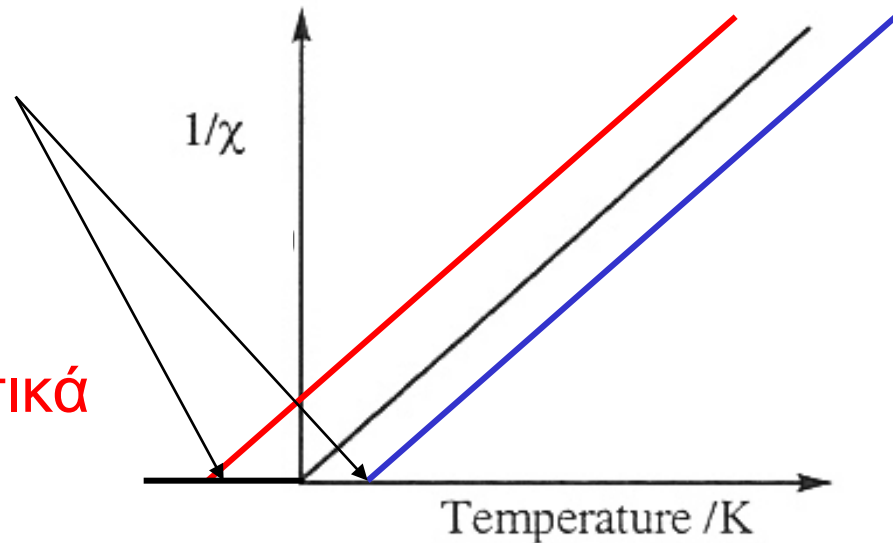
Μαγνήτιση (M) και μαγνητική επιδεκτικότητα (χ_m)

$S = 1/2$, χωρίς ορμή λόγω της τροχιακής κινήσεως

$$\chi_M = \frac{C}{(T - \theta)} \quad \text{Νόμος Curie-Weiss}$$

θ = σταθερά Curie-Weiss

$\theta > 0$ για σιδηρομαγνητικά
 $\theta < 0$ για αντισιδηρομαγνητικά



Μέση δρώσα μαγνητική ροπή: μ_{eff}

$$\mu_{\text{eff}} = \left(\frac{3k}{N\mu_{\text{B}}^2} \right)^{1/2} (\chi_{\text{M}} T)^{1/2}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 798 (\chi_{\text{M}} T)^{1/2} \text{ (για } \chi_{\text{M}} \text{ σε m}^3\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\mu_{\text{SO}} = \sqrt{[g^2 S(S+1)]} \quad g = 2.0023 \approx 2$$

$$\mu_{\text{SO}} = \sqrt{[4S(S+1)]} = \sqrt{[n(n+2)]}$$

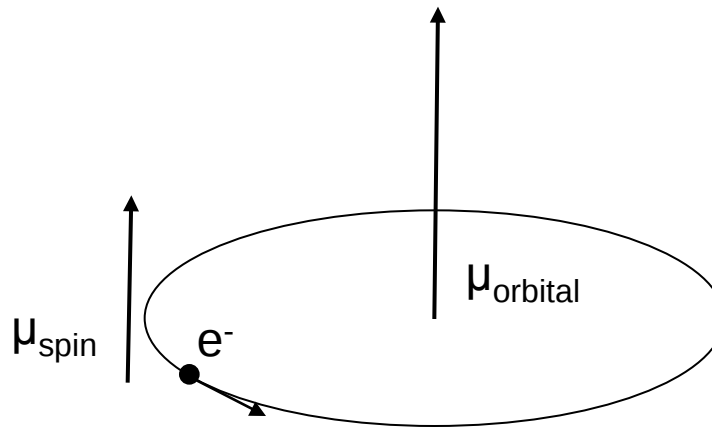
n	S	μ_{eff}
0	0	0
1	1/2	$\sqrt{3} = 1.73$
2	1	$\sqrt{8} = 2.83$
3	3/2	$\sqrt{15} = 3.87$
4	2	$\sqrt{24} = 4.90$
5	5/2	$\sqrt{35} = 5.92$

Προέλευση της μαγνήτισης

Αλληλεπίδραση εξωτερικού πεδίου με τις γωνιακές στροφορμές

συνεισφορά μαγνητικής ροπής λόγω spin (spin contribution)

συνεισφορά μαγνητικής ροπής λόγω της τροχιακής κινήσεως (orbital contribution)



$$\mu_{\text{orbital}} = g_l \times \mu_B \times l$$

$$\mu_{\text{total}} = \mu_{\text{orbital}} + \mu_{\text{spin}}$$

$$\mu_{\text{spin}} = g_s \times \mu_B \times m_s \approx \mu_B$$

Μαγνητικές ροπές

$$\mu_{\text{total}} = \mu_{\text{orbital}} + \mu_{\text{spin}}$$

$$\mu_{LS} = \sqrt{[g^2 S(S+1) + L(L+1)]}$$

Όταν η συνεισφορά ροπής λόγω της τροχιακής κινήσεως είναι πολύ μικρότερη από την συνεισφορά ροπής λόγω spin ($S \gg L$):

$$\mu_{SO} = \sqrt{[g^2 S(S+1)]}$$

$$\mu_{SO} = \sqrt{[4S(S+1)]} = \sqrt{[n(n+2)]}$$

Μαγνητικές ροπές των ιόντων της 1^{ης} σειράς των στοιχείων μεταπτώσεως

No. of d-electrons	$\mu_{\text{(LS)}}$	$\mu_{\text{(SO)}}$	μ_{eff} (observed at 300 K)
0	0.00	0.00	0
1	3.00	1.73	1.7-1.8
2	4.47	2.83	2.8-2.9
3	5.20	3.87	3.7-3.9
4	5.48	4.90	4.8-5.0
5	5.92	5.92	5.8-6.0
6	5.48	4.90	5.1-5.7
7	5.20	3.87	4.3-5.2
8	4.47	2.83	2.9-3.9
9	3.00	1.73	1.7-2.2
10	0.00	0.00	0

Θεμελιώδεις όροι για d^n απεικονίσεις

Απεικονίσεις	Ιόν	m_l					$M_L = \sum m_l$		Όρος
		2	1	0	-1	-2	L	S	
d^1	Ti^{3+}	↑					2	1/2	2D
d^2	V^{3+}	↑	↑				3	1	3F
d^3	Cr^{3+}	↑	↑	↑			3	3/2	4F
d^4	Cr^{2+}	↑	↑	↑	↑		2	2	5D
d^5	Mn^{2+}	↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2	6S
d^6	Fe^{2+}	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	5D
d^7	Co^{2+}	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	3/2	4F
d^8	Ni^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	3F
d^9	Cu^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	1/2	2D

Θεμελιώδης όρος = $(2S+1)L$

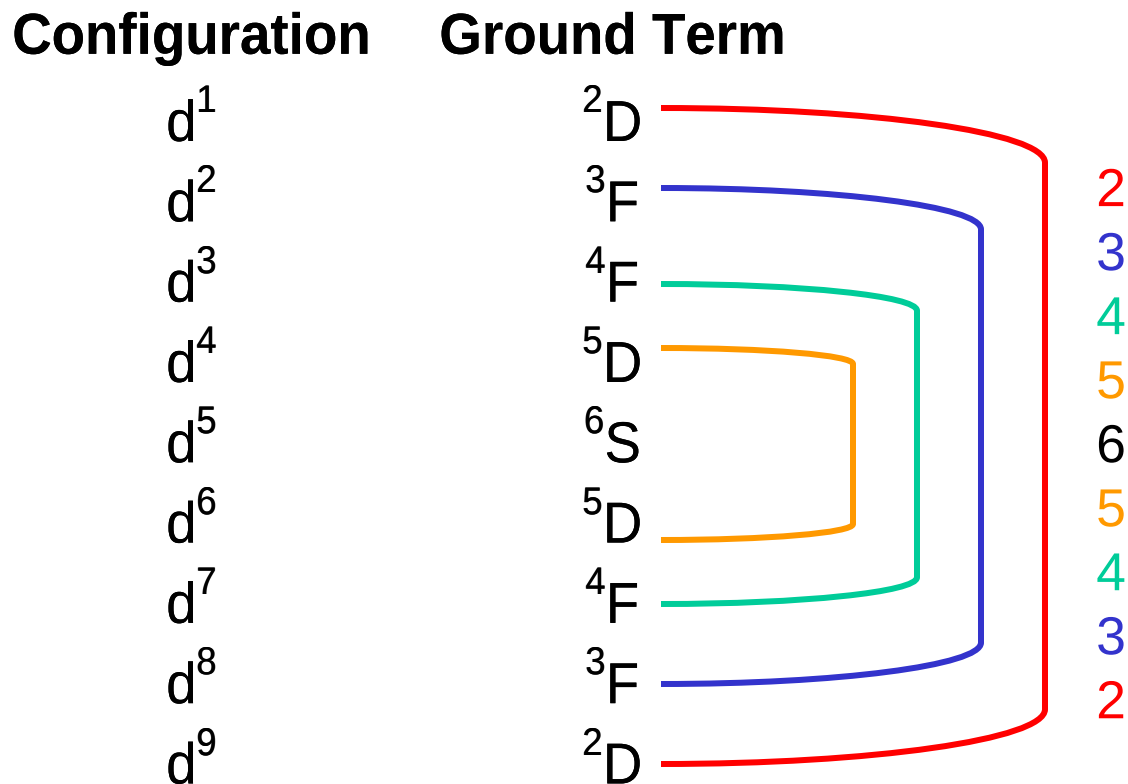
Η μέγιστη τιμή του M_L ορίζει το L

$L=0, 1, 2$ και 3 αντιστοιχεί σε S, P, D και F όρους

Η μέγιστη τιμή του M_S ορίζει το S

Εκτός από την d^5 απεικόνιση, οι d^1 - d^9 ηλεκτρονικές απεικονίσεις δίνουν D ή F θεμελιώδεις όρους

Επίσης, οι όροι που προέρχονται από d^n απεικονίσεις είναι οι ίδιοι με αυτούς που προέρχονται από τις απεικονίσεις d^{10-n}



Συνεισφορά ροπής λόγω της τροχιακής κινήσεως στην μαγνητική ροπή

$$\mu_{LS} = \sqrt{[g^2 S(S+1) + L(L+1)]}$$

Πότε είναι η τροχιακή κίνηση σημαντική;

Για να έχει ένα ηλεκτρόνιο ροπή λόγω τροχιακής κίνησης θα πρέπει να μπορεί το τροχιακό στο οποίο κινείται να “μετατραπεί” σε ένα άλλο ισοδύναμο και ενεργειακά εκφυλισμένο τροχιακό με περιστροφή

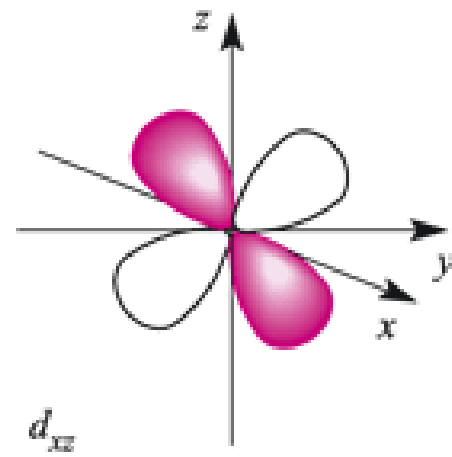
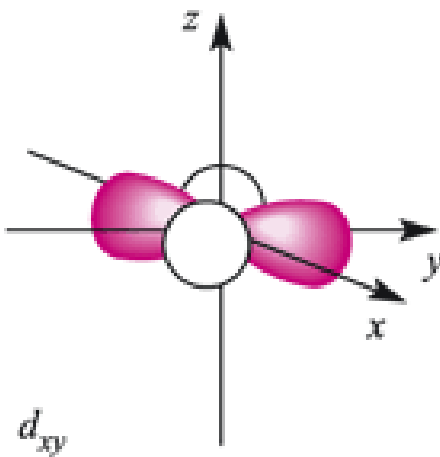
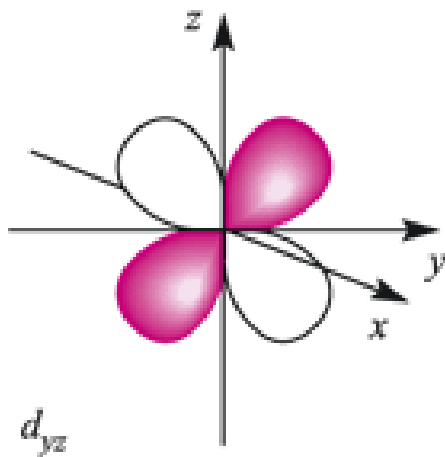
Έτσι, το ηλεκτρόνιο μπορεί να περιστραφεί γύρω από τον άξονα περιστροφής του τροχιακού

Οκταεδρικά σύμπλοκα

Τα εκφυλισμένα t_{2g} τροχιακά (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) μπορούν να μετατραπούν το ένα στο άλλο με περιστροφή 90°

π.χ. το d_{xz} μετατρέπεται σε d_{yz} με περιστροφή 90° γύρω από τον άξονα z . Κατά την περιστροφή του τροχιακού το ηλεκτρόνιο περιστρέφεται γύρω από τον πυρήνα.

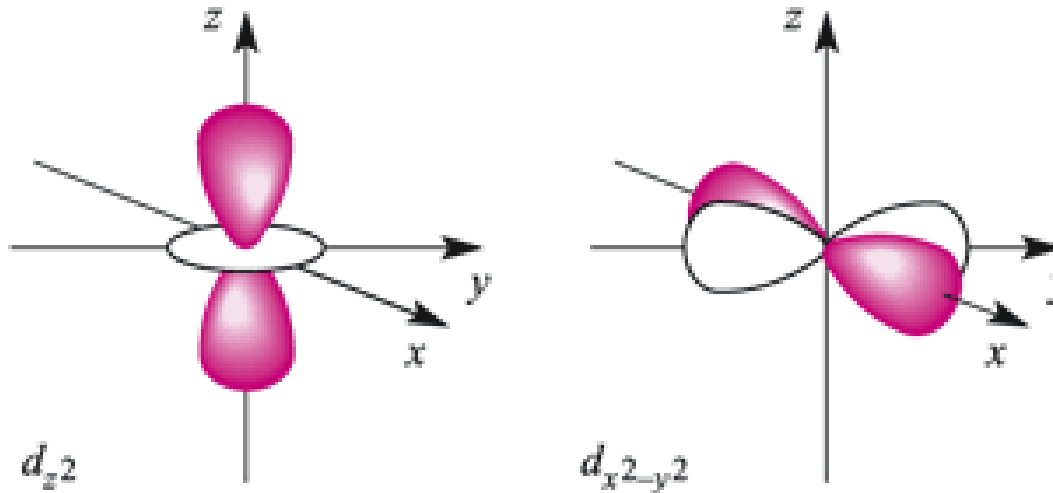
Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε ένα t_{2g} τροχιακό **μπορεί** να συνεισφέρει στη ροπή λόγω της τροχιακής κινήσεως



Οκταεδρικά σύμπλοκα

Τα e_g τροχιακά (d_{z^2} και $d_{x^2-y^2}$) δεν μπορούν να αλληλομετατραπούν διότι έχουν διαφορετικό σχήμα.

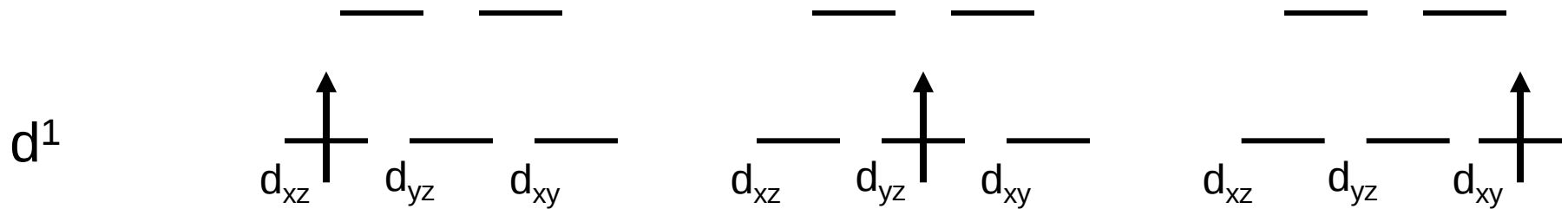
Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε ένα e_g τροχιακό **δεν μπορεί** να συνεισφέρει στη ροπή λόγω της τροχιακής κινήσεως



Τροχιακή συνεισφορά στη μαγνητική ροπή

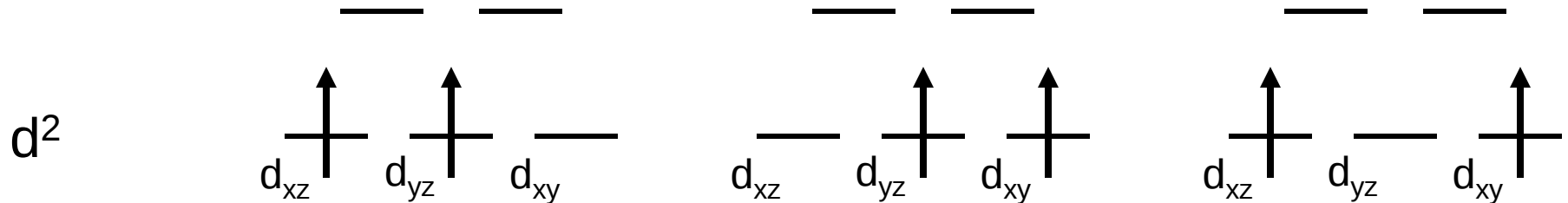
Υψηλού spin οκταεδρικά ιόντα

Οι δυνατές t_{2g} διευθετήσεις είναι



δυνατές t_{2g} διευθετήσεις = 3
Τροχιακή συνεισφορά = ναι

d^1 π.χ. Ti(III)



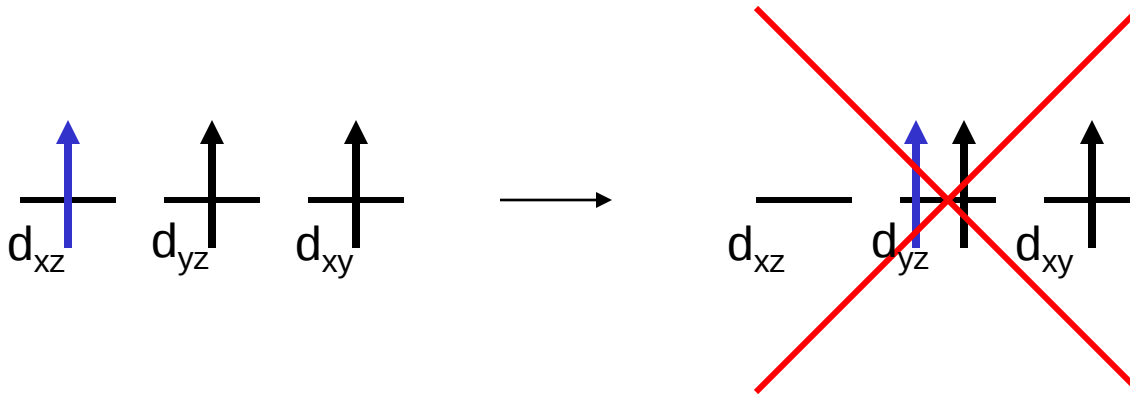
δυνατές t_{2g} διευθετήσεις = 3
Τροχιακή συνεισφορά = ναι

d^2 π.χ. V(III)

Τροχιακή συνεισφορά στη μαγνητική ροπή

π.χ. Οκταεδρικό Cr(III) d^3 , t_{2g}^3

το ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στο d_{xz} δεν μπορεί να μεταφερθεί στο d_{yz} με περιστροφή γιατί το τελευταίο περιέχει ήδη ένα ηλεκτρόνιο με το ίδιο spin

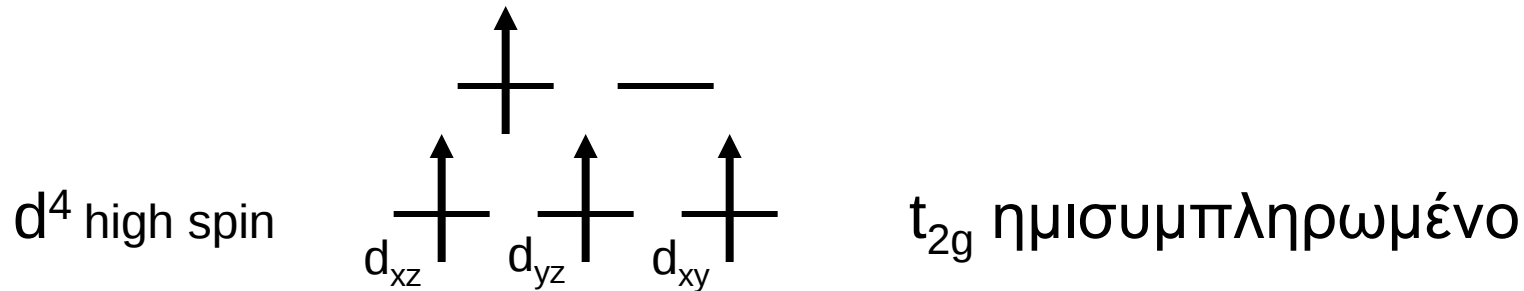


Έτσι υπάρχει μόνο μία δυνατή t_{2g}^3 διευθέτηση και δεν έχουμε τροχιακή συνεισφορά

Τροχιακή συνεισφορά στη μαγνητική ροπή

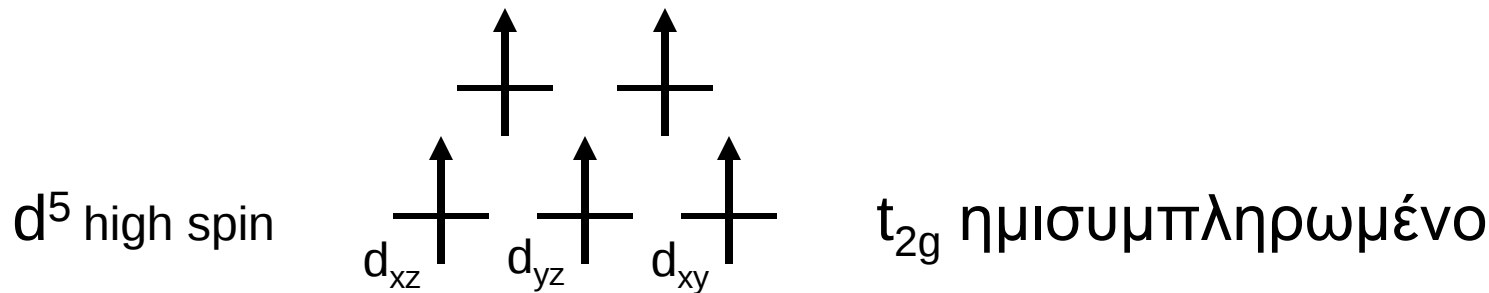
Υψηλού spin οκταεδρικά ιόντα

Οι δυνατές t_{2g} διευθετήσεις είναι



δυνατές t_{2g} διευθετήσεις = 1
Τροχιακή συνεισφορά = όχι

d^4 π.χ. Cr(II)



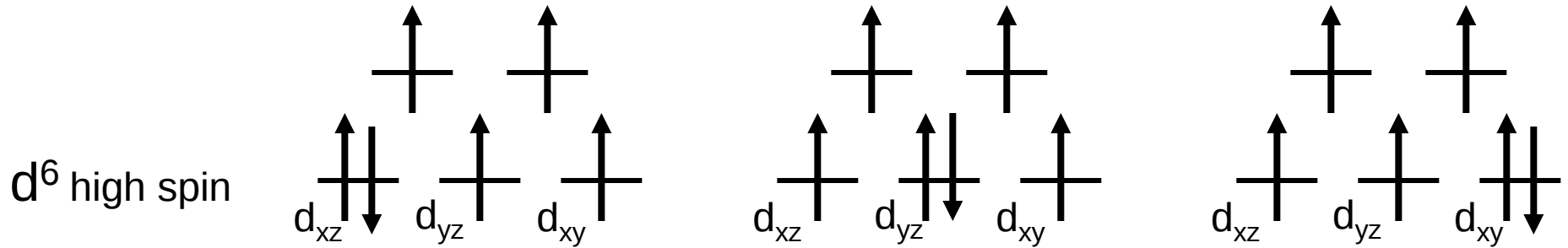
δυνατές t_{2g} διευθετήσεις = 1
Τροχιακή συνεισφορά = όχι

d^5 π.χ. Fe(III)

Τροχιακή συνεισφορά στη μαγνητική ροπή

Υψηλού spin οκταεδρικά ιόντα

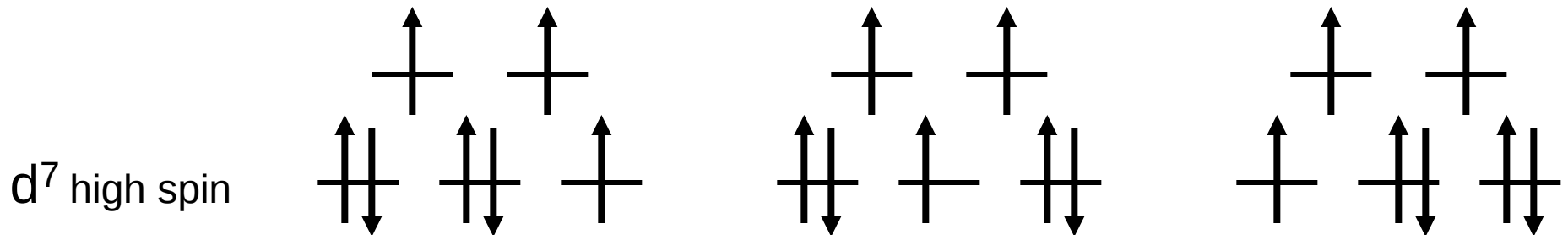
Οι δυνατές t_{2g} διευθετήσεις είναι



δυνατές t_{2g} διευθετήσεις = 3

Τροχιακή συνεισφορά = ναι

d^6 π.χ. Fe(II)



δυνατές t_{2g} διευθετήσεις = 3

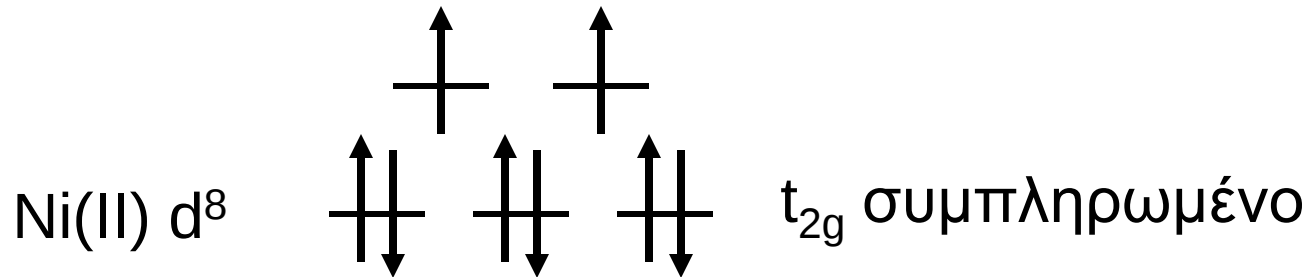
Τροχιακή συνεισφορά = ναι

d^7 π.χ. Co(II)

Τροχιακή συνεισφορά στη μαγνητική ροπή

Υψηλού spin οκταεδρικά ιόντα

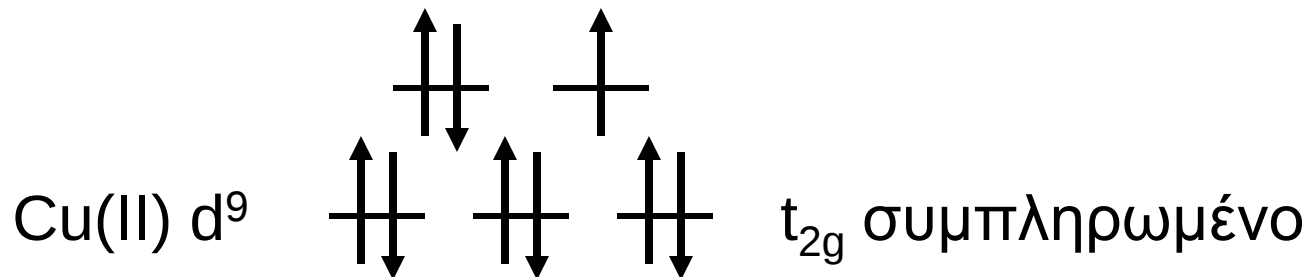
Οι δυνατές t_{2g} διευθετήσεις είναι



δυνατές t_{2g} διευθετήσεις = 1

Τροχιακή συνεισφορά = όχι

d^8 π.χ. Ni(II)



δυνατές t_{2g} διευθετήσεις = 1

Τροχιακή συνεισφορά = όχι

d^9 π.χ. Cu(II)

**TABLE 7.1 ORBITAL CONTRIBUTION FOR d^1 TO d^9 IONS IN
OCTAHEDRAL AND TETRAHEDRAL STEREOCHEMISTRIES**

	Number of d electrons	Octahedral complexes			Tetrahedral complexes		
		Configuration	Ground term	Orbital contribution	Configuration	Ground term	Orbital contribution
	1	t_{2g}^1	${}^2\bar{T}_{2g}$	yes	e^1	2E	no
	2	t_{2g}^2	${}^3\bar{T}_{1g}$	yes	e^2	3A_2	no
	3	t_{2g}^3	${}^4A_{2g}$	no	$e^2 t_2^1$	${}^4\bar{T}_1$	yes
HS	4	$t_{2g}^3 e_g^1$	5E_g	no	$e^2 t_2^2$	${}^5\bar{T}_2$	yes
LS	4	t_{2g}^4	${}^3\bar{T}_{1g}$	yes			
HS	5	$t_{2g}^3 e_g^2$	${}^6A_{1g}$	no	$e^2 t_2^3$	6A_1	no
LS	5	t_{2g}^5	${}^2\bar{T}_{2g}$	yes			
HS	6	$t_{2g}^4 e_g^2$	${}^5\bar{T}_{2g}$	yes	$e^3 t_2^3$	5E	no
LS	6	t_{2g}^6	${}^1A_{1g}$	no			
HS	7	$t_{2g}^5 e_g^2$	${}^4\bar{T}_{1g}$	yes	$e^4 t_2^3$	4A_2	no
LS	7	$t_{2g}^6 e_g^1$	2E_g	no			
	8	$t_{2g}^6 e_g^2$	${}^3A_{2g}$	no	$e^4 t_2^4$	${}^3\bar{T}_1$	yes
	9	$t_{2g}^6 e_g^3$	2E_g	no	$e^4 t_2^5$	${}^2\bar{T}_2$	yes

Όροι σε πεδίο υποκαταστατών

Μέχρι τώρα είχαμε τους όρους των ελεύθερων ιόντων, όμως τα μεταλλικά ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα και πρέπει να λάβουμε υπόψιν μας τα πεδία των υποκαταστατών στη σύζευξη Russel-Saunders. Σε ασθενές πεδίο (υψηλού spin σύμπλοκα) έχουμε:

Όροι των d^n απεικονίσεων σε οκταεδρικά και τετραεδρικά πεδία

Free-ion term

Terms arising

S

A_1

P

T_1

D

$E + T_2$

F

$A_2 + T_1 + T_2$

G

$A_1 + E + T_1 + T_2$

Τροχιακή συνεισφορά στο κρυσταλλικό πεδίο

Ο διαχωρισμός των όρων των ελεύθερων ιόντων σε οκταεδρικό πεδίο θα μας δώσει τις καταστάσεις A, E, T:

A καταστάσεις είναι απλές

E καταστάσεις είναι διπλά εκφυλισμένες

T καταστάσεις είναι τριπλά εκφυλισμένες

Το κρυσταλλικό πεδίο μειώνει την τροχιακή συνεισφορά
(quenching)

Στις καταστάσεις A και E, η τροχιακή συνεισφορά μηδενίζεται

Στις καταστάσεις T, υπάρχει τροχιακή συνεισφορά

Υψηλού spin οκταεδρικά σύμπλοκα

		Free-ion Ground Terms	Ligand-field Ground Terms	Ligand-field Excited Terms
d ¹	Ti ³⁺	² D	² T _{2g}	² E _g
d ²	V ³⁺	³ F	³ T _{1g}	³ T _{2g} ³ A _{2g}
d ³	Cr ³⁺ , V ²⁺	⁴ F	⁴ A _{2g}	⁴ T _{2g} ⁴ T _{1g}
d ⁴	Mn ³⁺ , Cr ²⁺	⁵ D	⁵ E _g	⁵ T _{2g}
d ⁵	Fe ³⁺ , Mn ²⁺	⁶ S	⁶ A _{1g}	<i>none from ground term</i>
d ⁶	Fe ²⁺	⁵ D	⁵ T _{2g}	⁵ E _g
d ⁷	Co ²⁺	⁴ F	⁴ T _{1g}	⁴ T _{2g} ⁴ A _{2g}
d ⁸	Ni ²⁺	³ F	³ A _{2g}	³ T _{2g} ³ T _{1g}
d ⁹	Cu ²⁺	² D	² E _g	² T _{2g}

Δεν αναμένεται τροχιακή συνεισφορά σε αρκετές απεικονίσεις, όπως π.χ. d³ (Cr³⁺), d⁵ υψηλού spin (Mn²⁺, Fe³⁺), d⁸ (Ni²⁺) και d⁹ (Cu²⁺)

Μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων με A και E θεμελιώδεις όρους

Τα σύμπλοκα αυτά δεν έχουν τροχιακή συνεισφορά στη θεμελιώδη κατάσταση και η μαγνητική ροπή αναμένεται να είναι η spin-only

$$\mu_{LS} = \sqrt{[4S(S+1) + L(L+1)]} \text{ μετατρέπεται σε:}$$

$$\mu_{SO} = \sqrt{[4S(S+1)]} = \sqrt{[n(n+2)]}$$

Η μαγνητική ροπή (μ_{eff}) αναμένεται να είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας:



Mn^{2+} , high-spin οκταεδρικό d^5

measured: $\mu_{\text{eff}} = 5.9 \mu_B$ at 300 K, $5.9 \mu_B$ at 80 K

(calculated: $\mu_{SO} = \sqrt{35} = 5.92 \mu_B$)

Μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων με A και E θεμελιώδεις όρους

Η μαγνητική ροπή αναμένεται να είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, όμως η spin-only τιμή δεν είναι πάντοτε σε συμφωνία με την πραγματική

Σύζευξη spin-τροχιάς δευτέρας-τάξεως μπορεί να αναμείξει διεγερμένες καταστάσεις που έχουν T όρους με την ίδια πολλαπλότητα spin με το θεμελιώδη όρο. Θα έχουμε τότε τροχιακή συνεισφορά

Αυτό όμως δεν συμβαίνει για το Mn^{2+} που έχει ${}^6\text{A}_{1g}$ θεμελιώδη όρο

Η θεμελιώδης κατάσταση του Mn^{2+} d^5 υψηλού spin είναι ${}^6\text{A}_{1g}$.

Δεν υπάρχουν διεγερμένοι T όροι με πολλαπλότητα έξι και έτσι δεν περιμένουμε ανάμειξη με τη θεμελιώδη κατάσταση

Μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων με A και E θεμελιώδεις όρους

Θεμελιώδεις όροι A_2 (από F) και E (από D)

Σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει ένας όρος T (διεγερμένης κατάστασης) με την ίδια πολλαπλότητα spin με τη θεμελιώδη κατάσταση

Για τους όρους αυτούς, η μαγνητική ροπή δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{SO}} \left(\frac{1 - \alpha\lambda}{\Delta} \right)$$

$\alpha = 2$ για τον όρο E και $\alpha = 4$ για τον όρο A_2

Η **spin-orbit σταθερά σύζευξης**, λ είναι θετική για d-τροχιακά κατειλημμένα με λιγότερα από τα μισά ηλεκτρόνια (d^{1-4}) και αρνητική για d-τροχιακά με περισσότερα από τα μισά ηλεκτρόνια (d^{6-9})

Έτσι, οι μαγνητικές ροπές είναι λίγο μεγαλύτερες ή λίγο μικρότερες από τις αναμενόμενες από την τιμή spin-only και αυτό εξαρτάται από το πρόσημο του λ

Μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων με A και E θεμελιώδεις όρους

Θεμελιώδεις όροι A_2 (από F) και E (από D)

Η απόκλιση από την spin-only τιμή είναι πολύ μικρή (μερικά δέκατα)

π.χ. $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Cr^{3+} , οκταεδρικό d^3

λ θετικό, και $\mu_{\text{eff}} < \mu_{\text{SO}}$

$\mu_{\text{eff}} = 3.8 \mu_{\text{B}}$ στους 300 K, $3.8 \mu_{\text{B}}$ στους 80 K

(calc. $\mu_{\text{SO}} = \sqrt{15} = 3.87 \mu_{\text{B}}$)

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{SO}} \left(\frac{1 - \alpha\lambda}{\Delta} \right)$$

$$\mu_{\text{SO}} = \sqrt{4S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

Μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων με A και E θεμελιώδεις όρους

Θεμελιώδεις όροι A_2 (από F) και E (από D)

Η απόκλιση από την spin-only τιμή είναι πολύ μικρή (μερικά δέκατα)

π.χ. $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cu^{2+} , οκταεδρικό d^9

λ αρνητικό, και $\mu_{\text{eff}} > \mu_{\text{SO}}$

$\mu_{\text{eff}} = 1.9 \mu_{\text{B}}$ στους 300 K, $1.9 \mu_{\text{B}}$ στους 80 K

(calc. $\mu_{\text{SO}} = \sqrt{3} = 1.73 \mu_{\text{B}}$)

Επειδή η διαφορά ενέργειας της θεμελιώδους κατάστασης και της διεγερμένης είναι μεγάλη ($10,000 \text{ cm}^{-1}$ σε σχέση με τη θερμική ενέργεια $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ στους 300 K), η τροχιακή συνεισφορά στη μαγνητική ροπή είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας

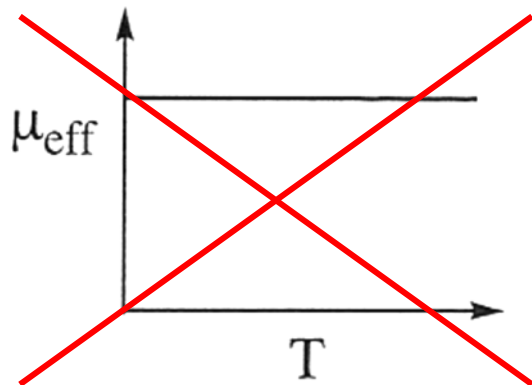
Μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων με T θεμελιώδεις όρους

Αυτή είναι πιο πολύπλοκη κατάσταση καθώς η σύζευξη spin-τροχιάς είναι πρώτης τάξεως

Οι T όροι διαχωρίζονται εξαιτίας της σύζευξης spin-τροχιάς σε στάθμες ενέργειας με διαφορές (ενέργειας) που είναι της τάξεως της θερμικής ενέργειας kT ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ στη θερμοκρασία δωματίου)

Η θερμοκρασία επηρεάζει την κατάληψη των ενεργειακών καταστάσεων που δημιουργούνται εξαιτίας της παρουσίας του μαγνητικού πεδίου

Η μαγνητική ροπή δεν θα είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας



Ο νόμος Curie δεν εφαρμόζεται

Spin-orbit σύζευξη

$$\mu_{LS} = \sqrt{[g^2 S(S+1) + L(L+1)]}$$

J = ολικός κβαντικός αριθμός τροχιακής στροφορμής (total angular momentum quantum number)

$$J = |L + S|, |L + S - 1|, \dots |L - S|$$

Παράδειγμα: $\text{Cr}^{3+} (d^3) S = 3/2, L = 3$

$$J = 9/2, 7/2, 5/2, 3/2$$

Αυτές οι καταστάσεις έχουν διαφορετικές ενέργειες

Όταν έχουμε $d^1 - d^4$, το ελάχιστο J είναι η θεμελιώδης κατάσταση

Όταν έχουμε $d^6 - d^9$, το μέγιστο J είναι η θεμελιώδης κατάσταση

Για d^5 , $L = 0$ οπότε $J = S$ (μία μόνο τιμή)

Για το ελεύθερο ιόν Cr^{3+} ο όρος είναι ${}^4F_{3/2} ({}^{2S+1}X_J)$

Spin-orbit σύζευξη

spin-orbit σταθερές σύζευξης, λ και ξ

Οι δύο παράμετροι, λ και ξ , χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν το μέγεθος της ενέργειας της αλληλεπίδρασης της spin-orbit σύζευξης

Το ξ περιγράφει τη spin-orbit σύζευξη ενός ηλεκτρονίου

Το λ περιγράφει τη spin-orbit σύζευξη μιας καταστάσεως

Το ξ είναι πάντοτε θετικό ενώ το λ μπορεί να είναι θετικός ή αρνητικός αριθμός

$$\lambda = \pm \frac{\xi}{2S}, S = \text{το ολικό spin}$$

$$\lambda = \xi \text{ για } S = 1/2$$

λ : θετικό για d-τροχιακά κατειλημμένα με λιγότερα από τα μισά ηλεκτρόνια (d^{1-4}) και αρνητικό για d-τροχιακά με περισσότερα από τα μισά ηλεκτρόνια (d^{6-9})

Spin-orbit σύζευξη

Η spin-orbit σύζευξη μπορεί να άρει τον εκφυλισμό μιας καταστάσεως ακόμη και απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Έτσι, καταστάσεις με διαφορετικά J θα έχουν διαφορετικές ενέργειες που θα είναι πολλαπλάσια του λ

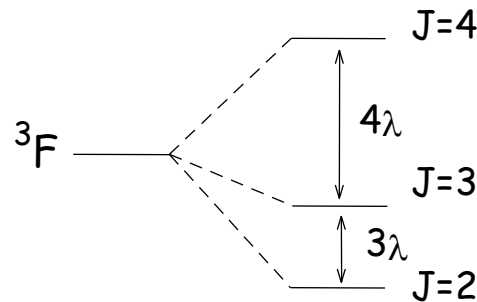
π.χ. Για το ελεύθερο V^{3+} (d^2)

$L = 3, S = 1, J = 4, 3, 2$ 3F_2 θεμελιώδης κατάσταση

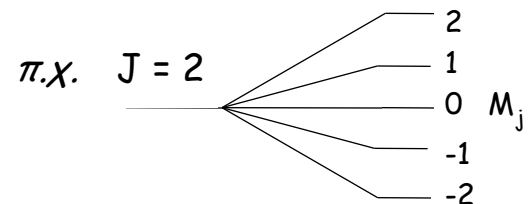
Η συνεισφορά στην ενέργεια της στάθμης από τη spin-orbit σύζευξη θα είναι:

$$\frac{1}{2} \{ \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \}$$

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο γειτονικών spin-orbit καταστάσεων (J) ενός όρου θα είναι: $\Delta E_{j,j+1} = \lambda(J+1)$



με την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου κάθε J διαχωρίζεται σε M_j στάθμες



Spin-orbit σύζευξη

Όταν λαμβάνουμε υπόψιν μας την spin-orbit σύζευξη τότε η μέση δρώσα μαγνητική ροπή δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_{\text{eff}} = g[J(J+1)]^{1/2}$$

και ο παράγοντας g δεν είναι απαραίτητα ≈ 2

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}$$

(όταν $L = 0 \Rightarrow J = S$, $g = 2.0$)

		$g[J(J+1)]^{1/2}$	$2[S(S+1)]^{1/2}$	μ_{eff}
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ^{1/2} D _{3/2}	1.55	1.73	1.7-1.8
V ³⁺	3d ^{2/3} F ₂	1.63	2.83	2.6-2.8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ^{3/4} F _{3/2}	0.77	3.87	~ 3.8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ^{4/5} D ₀	0	4.90	~ 4.9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ^{5/6} S _{5/2}	5.92	5.92	~ 5.9
Fe ²⁺	3d ^{6/5} D ₄	6.70	4.90	5.1-5.5
Co ²⁺	3d ^{7/4} F _{9/2}	6.63	3.87	4.1-5.2
Ni ²⁺	3d ^{8/3} F ₄	5.59	2.83	2.8-4.0
Cu ²⁺	3d ^{9/2} D _{5/2}	3.55	1.73	1.7-2.2