

和过渡金属和合金不同，绝大多数反铁磁物质（如MnO, NiO、FeF₂等）和亚铁磁物质（如Fe₃O₄、NiFe₂O₄等）都是非导电的化合物，阳离子的近邻都是阴离子，因而金属磁性离子的电子壳层之间已不可能存在着交迭，海森伯直接交换模型显然不太适用，不可能成为这些化合物原子磁矩有序排列的起因，所以必须寻找出这类化合物中交换作用的新来源。

其实早在反铁磁性发现之前，人们就注意到一些离子化合物也具有铁磁性，比如：FeCl₂, CrO₂, (Fe₃O₄)等所以 1934年 Kramers 就提出了离子晶体中的交换作用可以通过阴离子的激发态（自旋磁矩不为零）来间接完成的设想。反铁磁性和亚铁磁性的发现更激发起了寻找间接交换作用来源的急迫性。

注：反铁磁的FeO中的Fe-O-Fe键长4.28 Å，而铁磁性的α-Fe 中的Fe-Fe键长只有2.49 Å，所以前者不可能存在直接交换作用。

3.7 间接交换作用

一. 超交换作用模型

(Superexchange Anderson 1950)

二. 半共价键交换作用模型

(Semi-covalent exchange Goodenough 1955)

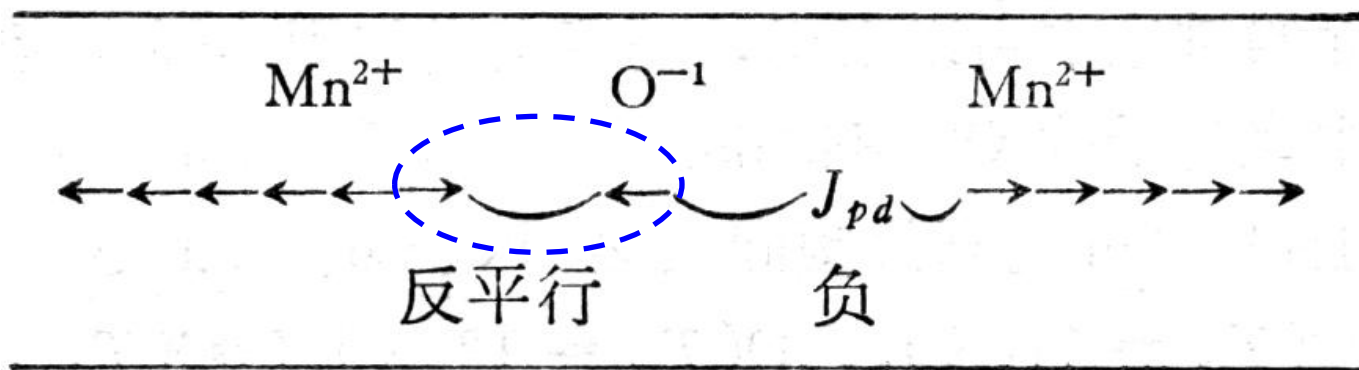
三. 双交换作用模型

(Double exchange Zener 1951)

四. 铁氧体中的交换作用

一. 超交换作用模型

第一个建立起间接交换作用模型的是Anderson，1950年他在Kramers 氧离子激发态设想的基础上讨论了MnO的反铁磁性：二价氧离子的电子结构为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ ，其中 p 轨道向近邻的Mn离子 M_1 和 M_2 伸展，一个 p 电子可以转移到 M_1 的Mn离子的 $3d$ 轨道上，由于 Mn^{2+} 离子已经有五个电子，按照洪德法则，氧的 p 电子自旋只能与 Mn^{2+} 的五个电子自旋反平行。同时 p 轨道上剩余的一个电子自旋必然是与转移出去的电子自旋反平行。它与 M_2 之间的交换作用使它与另一个Mn离子 M_2 的自旋反平行，结果 M_1 和 M_2 自旋反平行。



O^{2-} 外层电子为 $2p^6$ ， p 电子的空间分布呈哑铃状，因而容易与成 180° 度角的近邻阳离子相交迭，氧离子的 p 电子被激发到阳离子的 d 状态并按洪德法则相耦合，此时剩余的未成对的 p 电子则与另一近邻的阳离子产生交换作用，这种交换作用是以氧离子为媒介的，称为**超交换作用或间接交换作用**。根据洪德法则，当阳离子 M_1 的 $3d$ 电子数小于5时，处于 d 激发态的 p 电子自旋将平行于 M_1 的 $3d$ 电子自旋。反之，如 M_1 的 $3d$ 电子数大于或等于5时，则反平行。由于 $2p$ 成对电子自旋是反平行的，剩下一个 p 电子将与 M_2 上的 d 电子产生**负的**直接交换作用。**结论：阳离子未满足壳层电子数达到或超过半数时，超交换作用有利于阳离子间磁矩反平行排列；阳离子未满足壳层电子数未达一半时，间接交换作用可能为正。**

这一判断与实验事实基本符合，例如： MnO , FeO , CoO , NiO , MnF_2 , FeF_2 等均为反铁磁性， VCl_2 , CrO_2 等为铁磁性，但也有不符合的例子，如 Cr_2O_3 , MnO_2 , CrS 等按上述判断应是铁磁性，实际上却是反铁磁性的，这就暴露了安德森模型的不足。通过更仔细的分析，并考虑到晶场对电子轨道的影响，后人解释了这些反常现象，见姜书p137~139。

此外，可以判断：**和氧离子成180度排列的阳离子间，间接交换作用最强，成90度排列的最弱。**也和氧离子激发态的成分多少有关，阳离子的低价态越强/阴离子电负性越弱，氧离子的激发态越多，间距交换作用就越强，居里温度应该越高。这些都得到实验的证实。

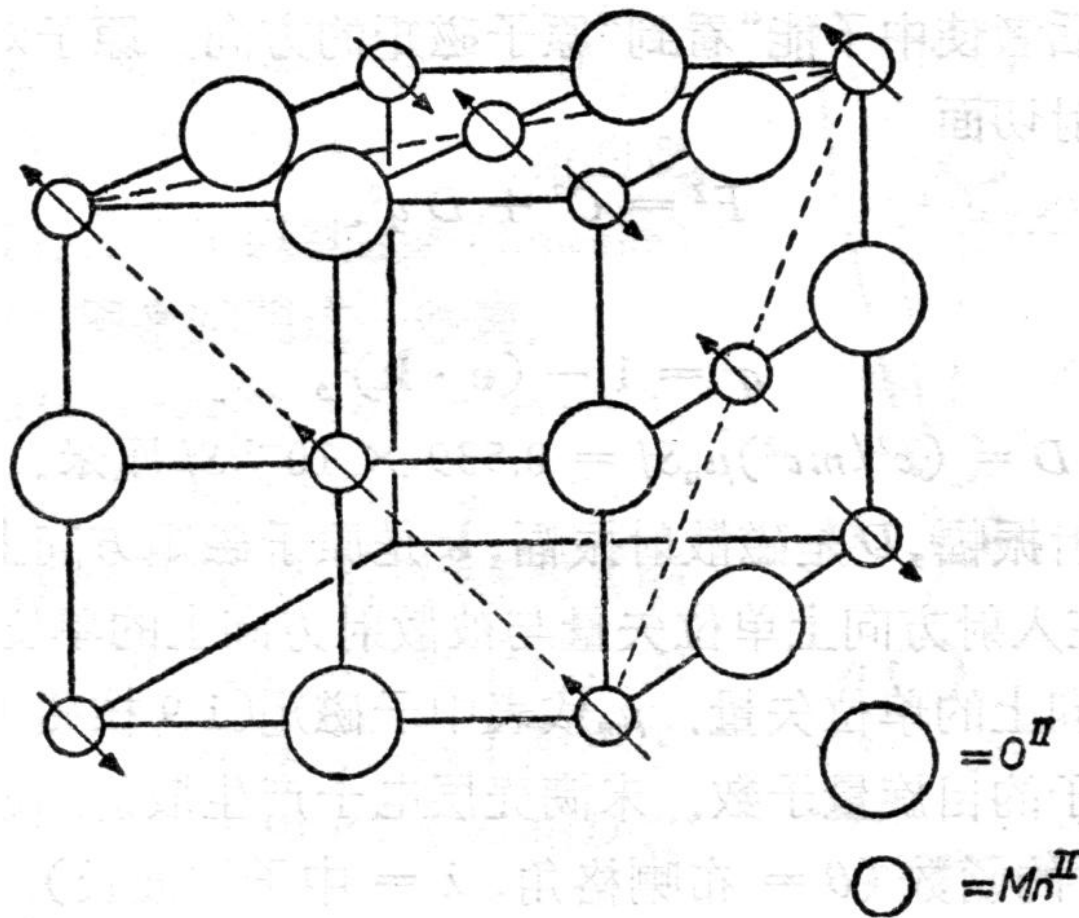
超交换作用可以解释下面的实验结果

表 2-1 若干反铁磁性物质的磁性常数

物质	晶体结构	T_N/K	θ_P/K	θ_P/T_N	C_{mol}	$\chi(0)/\chi(T_N)$
MnO	面心立方	122	610	5.0	4.40	0.69
FeO	面心立方	185	570	3.1	6.24	0.77
CoO	面心立方	291	280	0.96	3.0	—
NiO	面心立方	515	—	—	—	0.67
MnS	面心立方	165	528	3.2	4.30	0.82
MnSe	面心立方	~150(?)	~435(?)	~3	—	—
MnTe	六角层	323	690			0.68

随着Mn,Fe,Co,Ni低价性的增强，它们氧化物的反铁磁居里点增高。

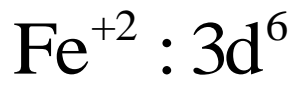
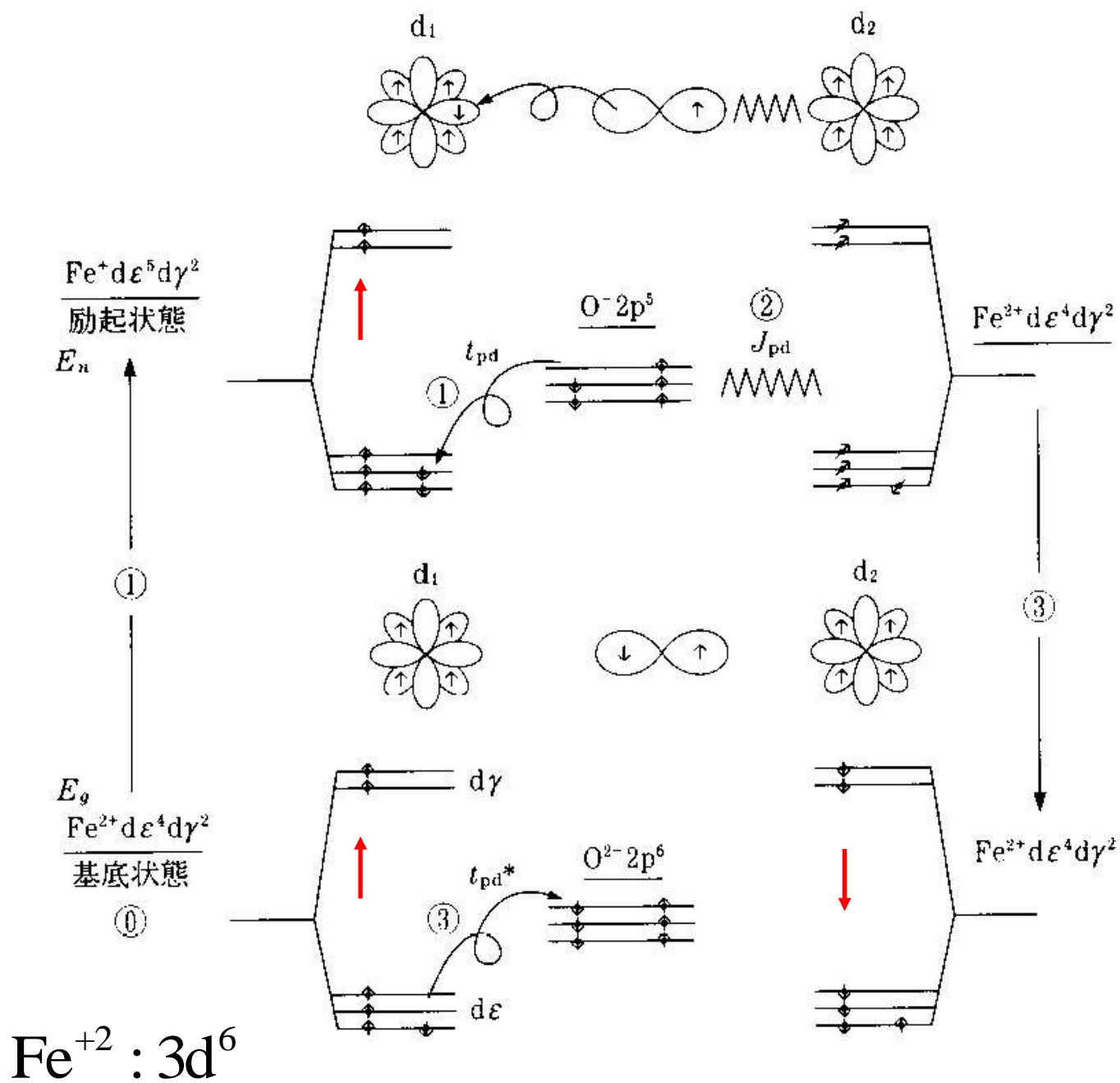
随着O,S,Se,Te电负性的减弱，它们与Mn的化合物反铁磁居里点增高。



MnO 的反铁磁结构。

1949年中子衍射证实：
氧离子的前后、左右、
上下的两个Mn 离子磁
矩反平行，而Mn-O-Mn
之间夹角为90度的两个
Mn原子磁矩有平行的
也有反平行的。

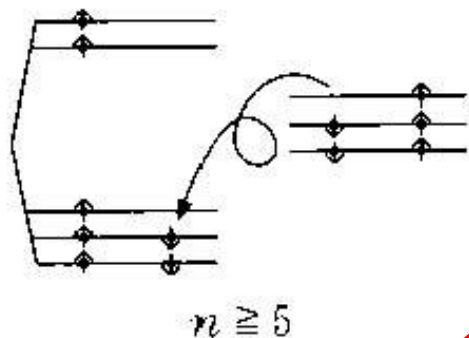
超交换作用模型可以正确地解释MnO的磁结构，和氧原子成
180° 相邻的Mn离子磁距交换作用强，都是反平行排列，成
90° 相邻的交换作用弱，离子磁距有平行的，也有反平行的。



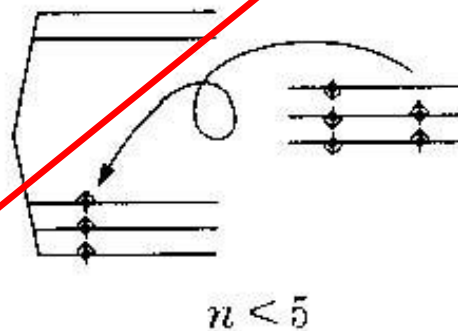
(a) $\text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{2+}$ 間の超交換相互作用模型

J_{pd} 是 O^{2-} 的电子自旋 $S=1/2$ 与 Fe^{2+} 的 $S=2$ 两个自旋间的直接交换作用。

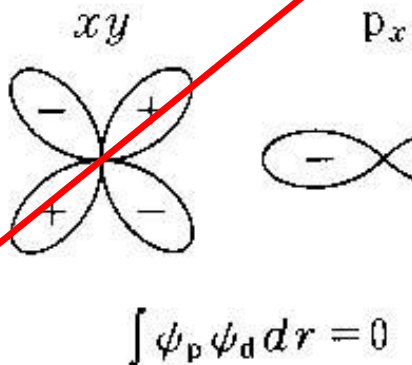
Hundボンド性 +



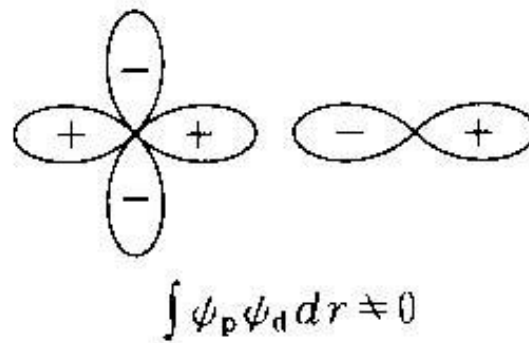
ボンド性 -



Othogonality 直交性 +



直交性 -



(b) 電子移動(ボンド)と直交性

超交換相互作用の機構, ① → ① → ② → ③ の順に遷移する!^[1, 2]

4-2表 超交換相互作用 $-2JS_i \cdot S_j$ の J の符号 ($J > 0$: 強磁性, $J < 0$: 反強磁性)

(a) 180° 相互作用の場合

d 電子の数	磁性イオンの種類	交換相互作用	3d 電子の数	磁性イオンの種類	交換相互作用
$d^3 - d^3$	$Mn^{4+} - Mn^{4+}$	反強磁性	$d^8 - d^3$	$Ni^{2+} - V^{2+}$	強磁性
	$Cr^{3+} - Cr^{3+}$		$d^5 - d^3$	$Fe^{3+} - Cr^{3+}$	
$d^8 - d^8$	$Ni^{2+} - Ni^{2+}$	反強磁性	$d^6 - d^6$	FeO	反強磁性
$d^5 - d^5$	$Mn^{2+} - Mn^{2+}$	反強磁性	$d^7 - d^7$	CoO	反強磁性
	$Fe^{3+} - Fe^{3+}$				

(b) 90° 相互作用の場合

3d 電子の数	磁性イオンの種類	交換相互作用
$d^8 - d^8$	$Ni^{2+} - Ni^{2+}$	強磁性
$d^5 - d^5$	$Mn^{2+} - Mn^{2+}$	*
	$Fe^{3+} - Fe^{3+}$	
$d^3 - d^3$	$Cr^{3+} - Cr^{3+}$	強磁性**
$d^8 - d^3$	$Ni^{2+} - V^{2+}$	反強磁性

* Anderson は反強磁性的と推測している。

** d軌道の直接の重なりからくる反強磁性的な寄与もあるので、Anderson はこの場合の符号はわからないとしている。

4-1表 d関数とpおよびsとの直交性

(+: 直交, -: 非直交, (σ), (π) は σ および π 結合)

d	p_x	p_y	p_z	s	
$3z^2 - r^2$	X	$-(\sigma)$	+	+	$-(\sigma)$
	Y	+	$-(\sigma)$	+	$-(\sigma)$
	Z	+	+	$-(\sigma)$	$-(\sigma)$
$x^2 - y^2$	X	$-(\sigma)$	+	+	$-(\sigma)$
	Y	+	$-(\sigma)$	+	$-(\sigma)$
	Z	+	+	+	+
xy	X	+	$-(\pi)$	+	+
	Y	$-(\pi)$	+	+	+
	Z	+	+	+	+
yz	X	+	+	+	+
	Y	+	+	$-(\pi)$	+
	Z	+	$-(\pi)$	+	+
zx	X	+	+	$-(\pi)$	+
	Y	+	+	+	+
	Z	$-(\pi)$	+	+	+

这种超交换作用能可以写作：

$$H_{ex} = -J_i S_i \cdot S_j$$

J_i 是等效交换积分，

$$J_i = \frac{1}{2} \rho^2 J_{pd} \left[\frac{1}{(\Delta E_1)^2} - \frac{1}{(\Delta E_3)^2} \right]$$

J_{pd} 是直接交换积分

ρ 是 p 电子激发为 d 电子时的跃迁积分， ΔE_1 ， ΔE_3 是其自旋与 Mn 离子中的 d 电子的自旋反平行时和平行时能量的增加。 ρ 的大小依赖于阳离子的低价倾向和阴离子的负电离性，还依赖于阳离子是否处于具有哑铃形 p 轨道阴离子的两侧。许多反铁磁、亚铁磁和铁磁化合物的 T_N 和 T_C 的规律可以用超交换作用解释。

二. 半共价键交换作用模型

以上的讨论是从离子键的观点出发的，没有考虑到晶体结合键中的共价键成分的影响。为此Goodenough在1955年做了新的理解，成功地解释了一些离子键理论不能解释的磁结构。

思路：要求离开氧离子 $2p$ 轨道而添到Mn离子 d 轨道上的那个电子与另一个 p 电子保持自旋反平行，就意味着承认这一电子的共价性，因此完全可以从共价键的角度来考虑间接交换作用的问题，他的模型被称作：**半共价交换**模型。

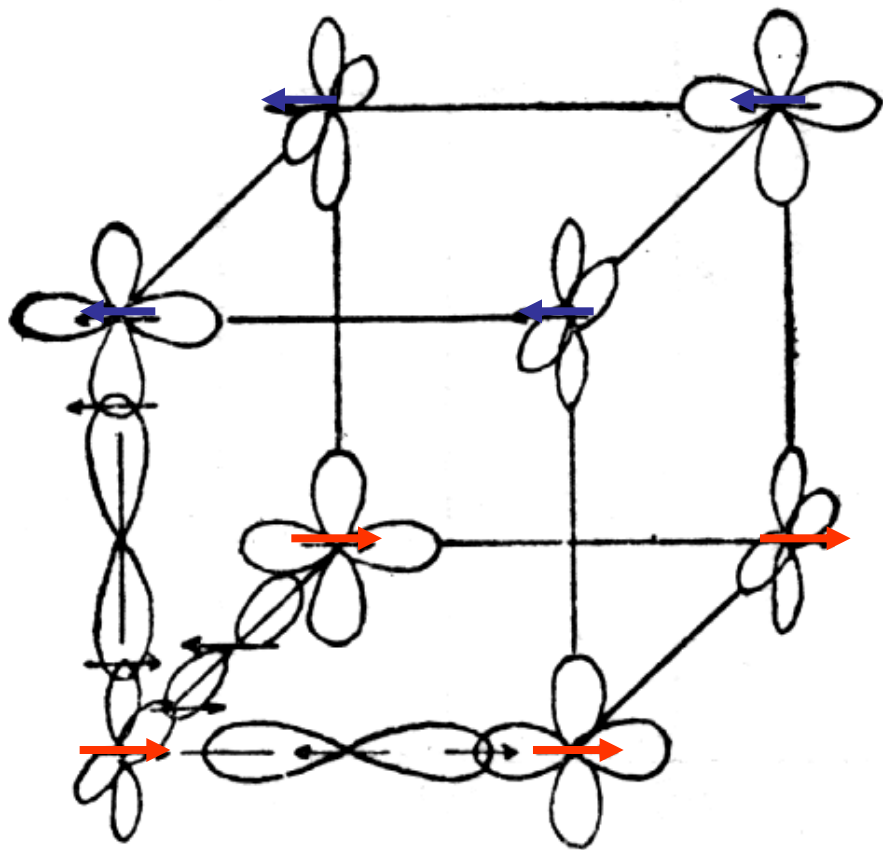
模型：假定阳离子 d 轨道与外层的 s, p 轨道形成了空间配位杂拼轨道，它可以同氧离子的 p 轨道组成能级较低的共价键，这一共价键上只容纳一个电子（因此叫半共价键），且自旋方向服从洪德法则，如果氧离子两旁的两个阳离子

同时都在向着这一氧离子伸出杂拼轨道，就会各自和氧离子的一对 $2p$ 电子轨道形成两个半共价键。所以无论阳离子 d 电子数目多少，这一结合都要求两个阳离子磁矩反平行。如果氧离子两旁的两个阳离子只有一个向氧离子伸出杂拼轨道，就只形成一个共价键的情况下，是另一旁的作用 J_{pd} 决定着两个阳离子的磁矩取向，或平行或反平行。

这一模型和安德森模型的部分结论相同，和氧离子成 180° 排列的阳离子交换作用最强，但概念上是不同的，对 CaMnO_3 和 LaMnO_3 的解释是该模型的成功代表。

$\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$, $3d^4$, A-

dsp^2 hybridi-



$\text{CaMn}^{4+}\text{O}_3$, $3d^3$, G-

d^2sp^3 hybridi-

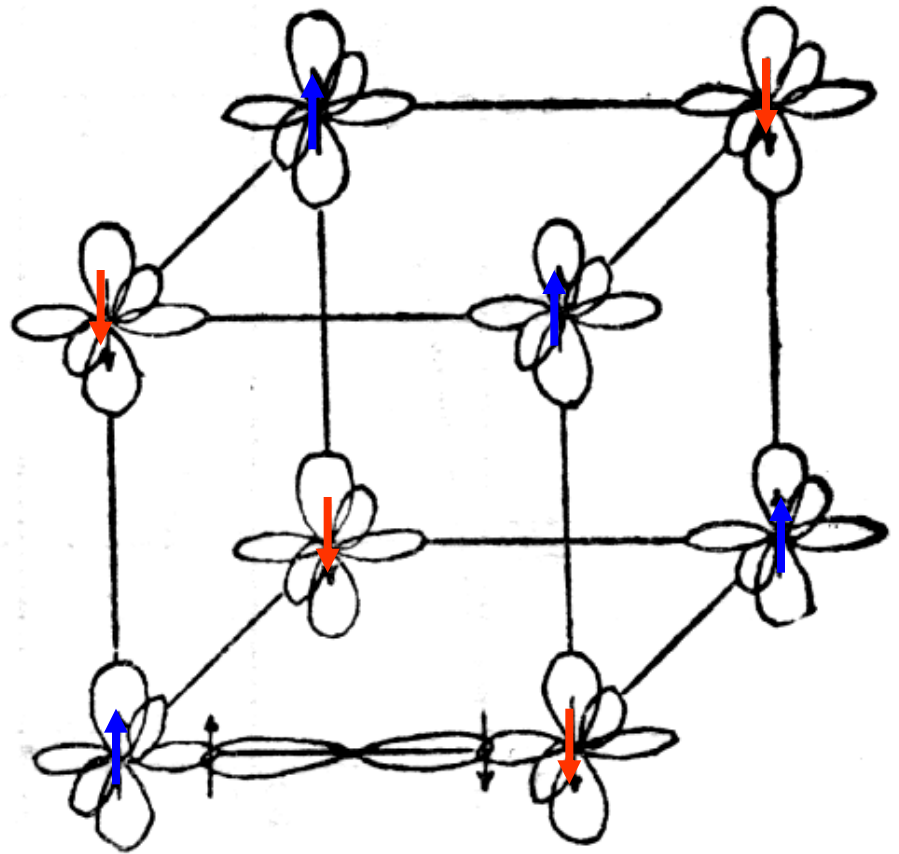
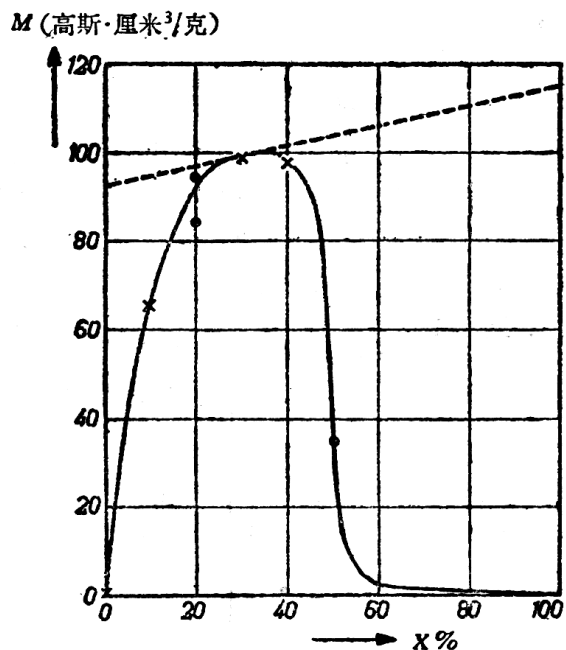


图 3.9 CaMnO_3 (右)和 LaMnO_3 (左)晶体中半共价键与磁结构依赖关系的示意图。 Mn^{3+} 有四个四角对称的杂拼轨道, Mn^{4+} 有六个立方对称的杂拼轨道(依照文献[14])。

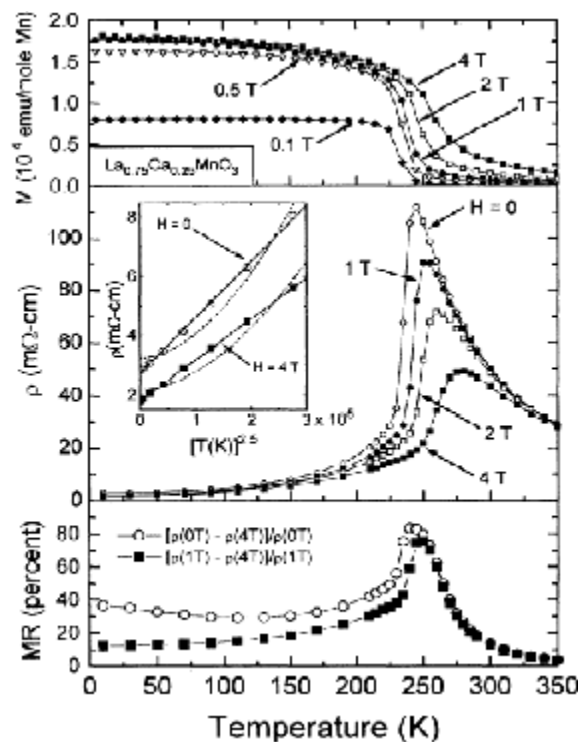
三. 双交换相互作用模型

1950年Jonker等人发现 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 在含有一定Ca量的成分段内具有相当强的铁磁性。

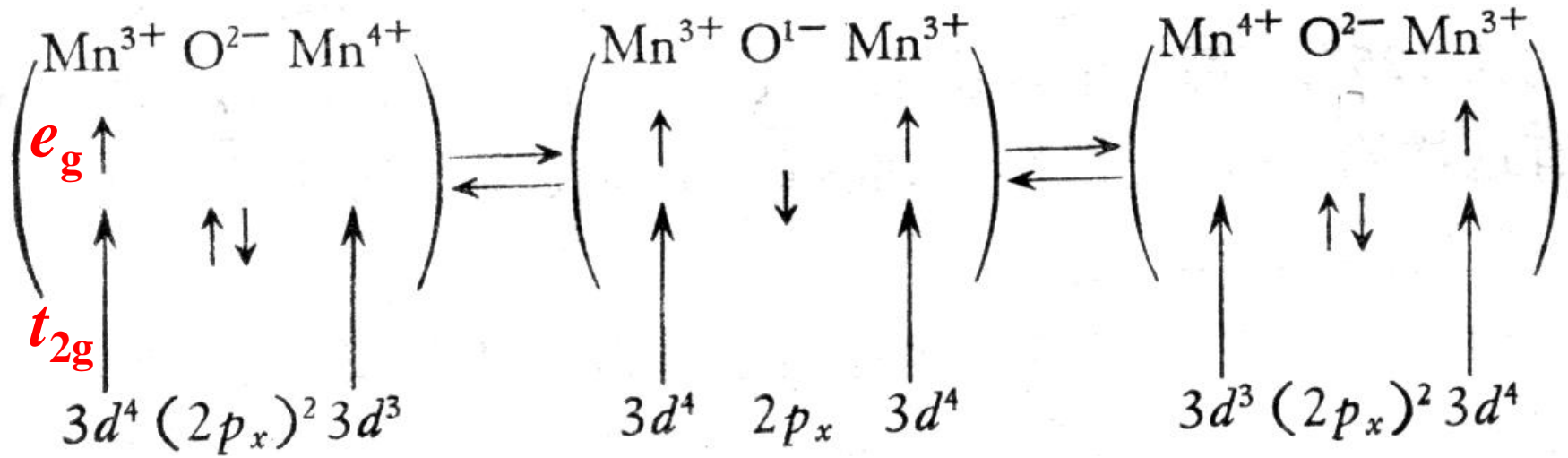
更重要的是，在掺杂锰氧化物体系中，随着温度降低，顺磁—铁磁转变和绝缘—金属转变是**关联的**。



$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 在 90K 的饱和磁化强度. 虚线是假设 Mn 的磁矩完全平行而有的结果(依照文献[31]).



为此，Zener在1951年提出了双交换作用模型：电子在三个离子之间的连续换位的可能条件是两个Mn离子的磁距平行排列。

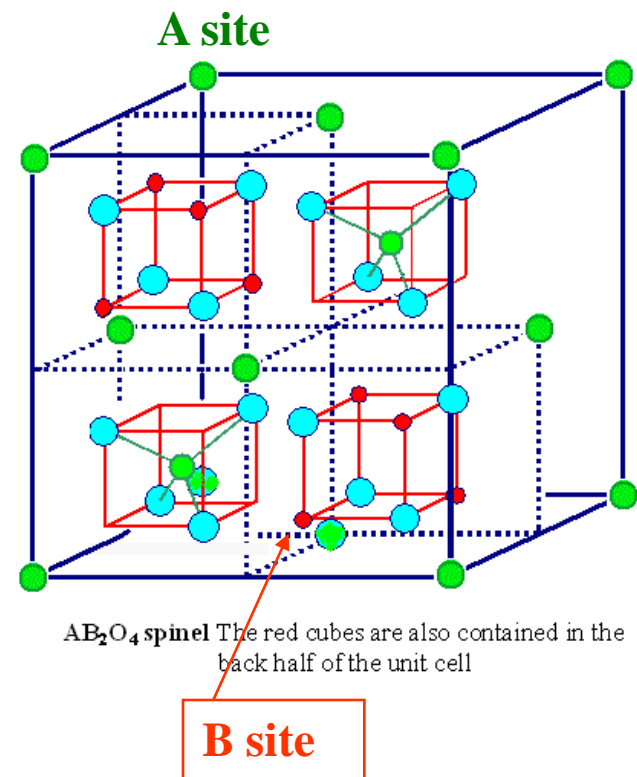


说明：这是以氧原子作为中间媒介，两个不同价态的过渡族离子间的交换相互作用。例如： $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中 Mn离子有二个价态 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 。此时与超交换作用不同，氧原子的一个 p 电子进入 Mn^{4+} 中，该 Mn^{4+} 离子变为 Mn^{3+} ，而氧原子另外一边的 Mn^{3+} 离子中的一个电子交换到氧原子的 p 电子轨道，这样 Mn^{3+} 离子变为 Mn^{4+} 。由于 Mn^{4+} 离子中的 d 电子是未半满($n < 5$)的，跳入到 Mn^{4+} 的电子自旋与 Mn^{4+} 离子的电子自旋平行耦合。而从 Mn^{3+} (电子填充也是未半满)离子跳入氧原子 p 轨道电子自旋与跳到 Mn^{4+} 离子的电子自旋方向必然是相同的。因此 Mn^{3+} 离子的电子通过氧原子作为中间媒介跳入到 Mn^{4+} 离子，使 Mn^{3+} 离子与 Mn^{4+} 离子间呈铁磁性耦合。称为双交换相互作用。

1994年，这类材料被发现在居里温度附近伴有金属—半导体相变和**庞磁电阻效应(CMR)**，其铁磁相变可以用**双交换作用**定性解释，电子的转移过程要求 Mn^{+3} 、 Mn^{+4} 离子的电子自旋同方向，即具有正的交换作用，产生铁磁耦合，同时电导增加，**因而 $T < T_C$ 时，该材料呈铁磁性和金属型导电，而且这个导电是自旋极化电子的导电。** $T > T_C$ 时，呈顺磁性，且电导呈绝缘体型温度关系。

四. 铁氧体中的间接交换作用

尽管间接交换作用的模型有几个，但对交换作用强弱的判断上，结论是一致的：**阳离子和氧离子间的距离比较短，阳离子-氧离子-阳离子之间夹角更接近180度时间接交换作用比较大。**这很方便我们定性地给出有用的结论，例如我们可以从结构上判断：尖晶石中，每一个A位上的磁性离子有**12个B位上的磁性离子**和它发生A-B交换作用，而B位上的磁性离子有**6个A位上的磁性离子**和它发生A-B交换作用，而且A、B位阳离子和氧离子间夹角最接近**180度**，离子间距离最短，所以A、B位之间的交换作用最强。



如下图所示，在尖晶石结构中，A-B近邻的距离较短、夹角最接近180度，所以间接交换作用最强。B-B交换作用次之，A-A交换作用最弱。

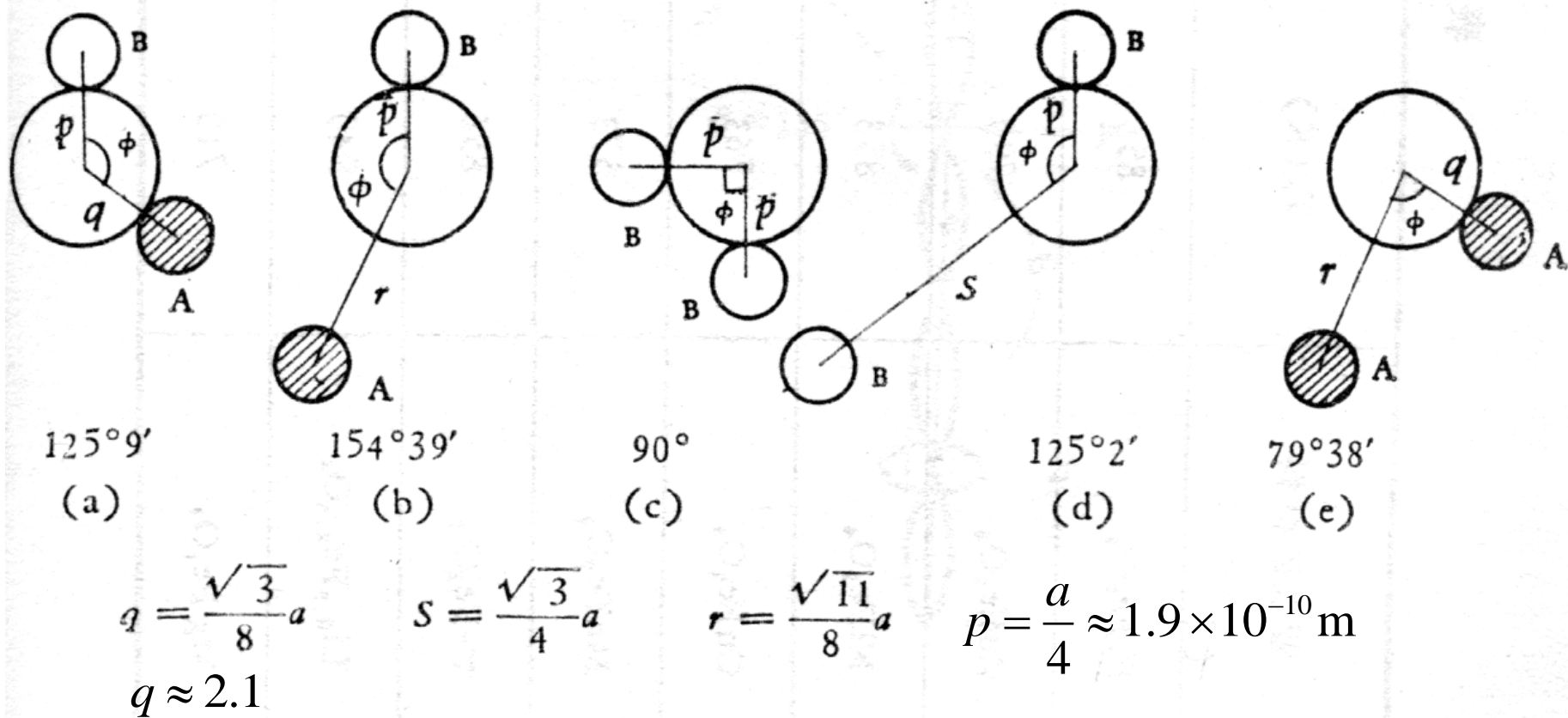
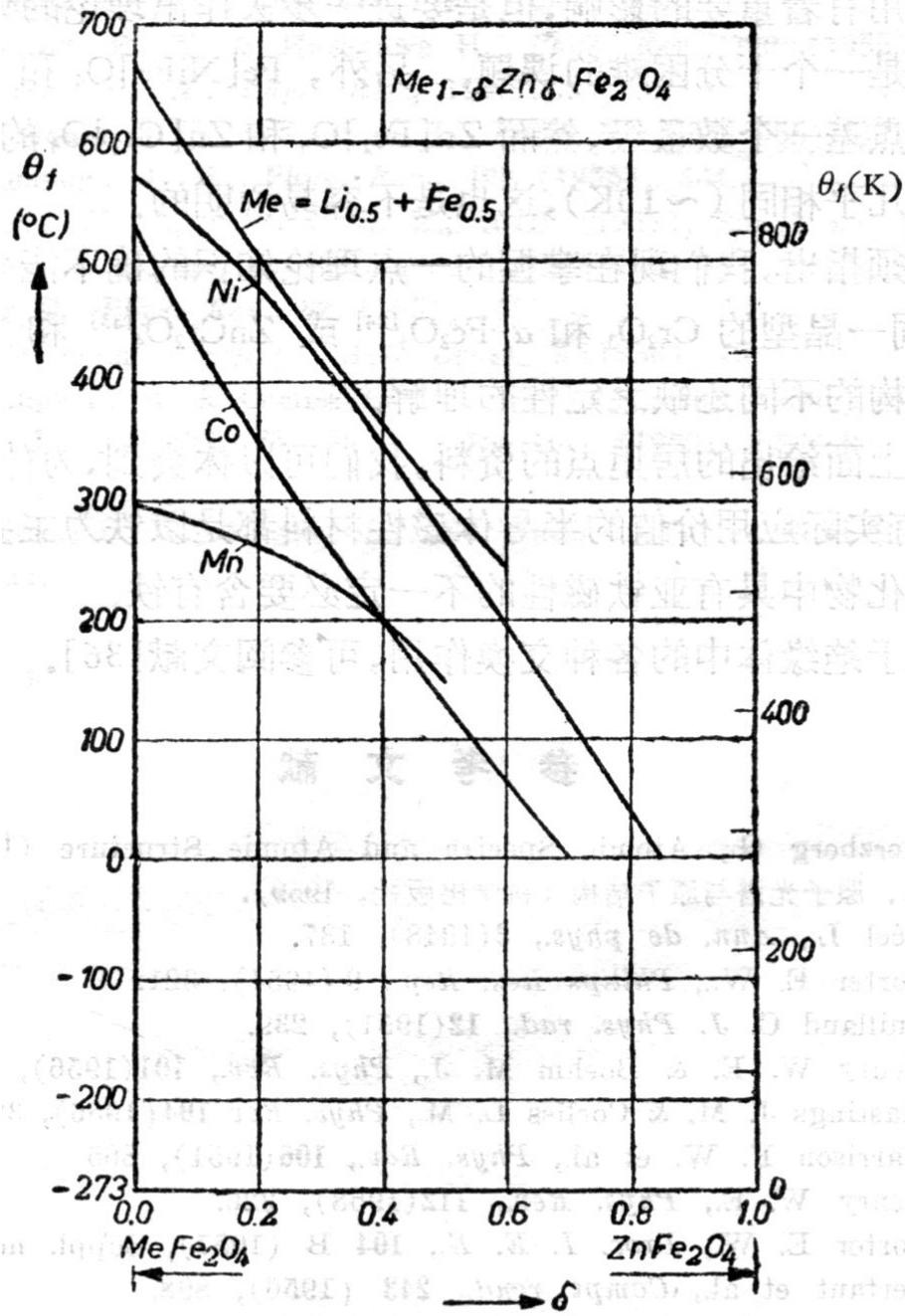


图 3.10 Λ -B, B-B, A-A 间接交换作用的五种情况.



Zn原子的加入，大大降低了A-B之间的交换作用，使居里温度迅速下降。

几种含锌铁氧体的居里点与成分的关系(依照文献[35])。

表 3.6 磁性氧化物的居里点 (K)

MnFe ₂ O ₄ 570	Fe ₃ O ₄ 860	γ -Fe ₂ O ₃ ~900	CoFe ₂ O ₄ 790	NiFe ₂ O ₄ 860
NiAlFeO ₄ 470	Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ 550	MgFe ₂ O ₄ 710	CuFe ₂ O ₄ 730	Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄ 940
MnCr ₂ O ₄ 55	FeCr ₂ O ₄ 90	CoCr ₂ O ₄ 110	NiCr ₂ O ₄ 80	MnNiFeO ₄ 600
Mn ₂ SnO ₄ 58	Mn ₃ O ₄ 43	BaFe ₁₂ O ₁₉ 730	Co ₂ Z 670	Mn ₂ W 680
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ 560	Gd ₃ Mn ₂ GaGe ₂ O ₁₂ ~8			

3.8 RKKY交换作用模型

前面关于金属铁磁性的讨论中，我们完全忽视了稀土金属和合金自发磁化的成因，稀土元素的磁矩来自内层 $4f$ 电子，它的外层有 $5s$ 和 $5p$ 电子做屏蔽，两个近邻稀土离子间距约为 $3.6 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，在这个距离上，两个稀土离子的 $4f$ 电子之间很难产生直接交换作用，也不存在和导带的交迭问题，所以引起稀土金属自发磁化的原因尚需探讨，RKKY模型是目前已经公认的解释稀土金属和合金铁磁性起因的理论，可以认为是金属中的间接交换作用。

参考姜书3.6，3.7两节p146~159

解释稀土金属自发磁化的RKKY理论缘于以下的研究成果：1954年茹德曼（Ruderman）和基特尔（Kittel）在解释 Ag^{110} 核磁共振吸收线增宽现象时，曾引入了核自旋与传导电子自旋间的交换作用，他们认为这种交换作用可以使传导电子的自旋极化，导致了核自旋之间的交换作用，使共振吸收线增宽。1956和57年糟谷（Kasuya）和芳田（Yosida）在此模型基础上研究了Mn-Cu合金核磁共振超精细结构，提出Mn原子中的 d 电子和导电电子交换作用，使电子极化而导致不同Mn原子中 d 电子与近邻 d 电子的间接交换作用，芳田还导出了局域电子自旋感应的传导电子的自旋密度变化，因此上述模型通常称作RKKY理论。

其实，这一局域电子之间通过传导电子作媒介而产生交换作用的机制很适合于解释稀土金属的自发磁化，其思路是：

1. **局域电子与传导电子之间存在交换作用**：4f电子是局域的，6s电子是游动的，不同原子局域电子之间没有波函数的交迭，所以不会发生直接交换作用，**但由于传导电子的波函数均匀地分布在整个晶体中，因而是可以与局域电子产生直接交换作用的**，用量子微扰方法可以证明，这种交换作用可以表示为如下形式：

$$E_{ex} = -2J_{s-f(r-R_n)} S \cdot S_n$$

S 为传导电子自旋， S_n 是局域电子自旋， J 是两者间的交换积分。由于**局域电子与传导电子间的这种交换作用，传导电子的自旋会产生极化效应，即在局域电子所在处及其周围自旋向上的电子密度与自旋向下的电子密度不再相同。**

2. 传导电子的自旋极化：假设局域电子自旋向上 (\uparrow)，局域电子与传导电子的交换积分 $J(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n) > 0$ ，其结果是磁性离子所在格点为中心形成了一个区域，在这个区域内自旋向上的传导电子能量低，自旋向下的传导电子能量高，因此，为了降低系统的能量，一部分自旋向上的传导电子被吸引到这个区域，一部分自旋向下的传导电子被排斥离开这个区域，其结果是，**在局域电子周围，两种自旋的电子总密度虽然没有变化，但自旋向上的传导电子密度增加，自旋向下的传导电子密度减小**，两种自旋波函数都发生了畸变。它们的合成态密度具有随距离的增加而振荡并且衰减的形式，因而传导电子的自旋磁矩由两种自旋的电子**密度差**来决定：
$$\Delta\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)$$

它是随距离增加而振荡衰减的，见下页图。

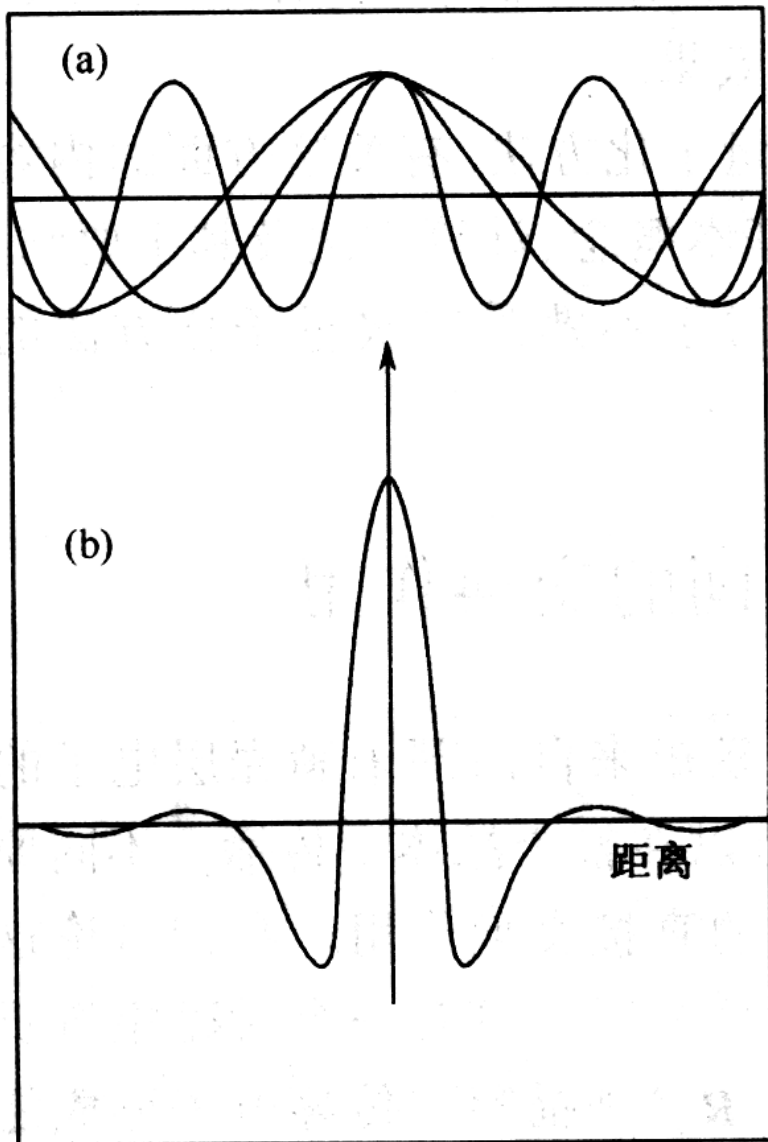
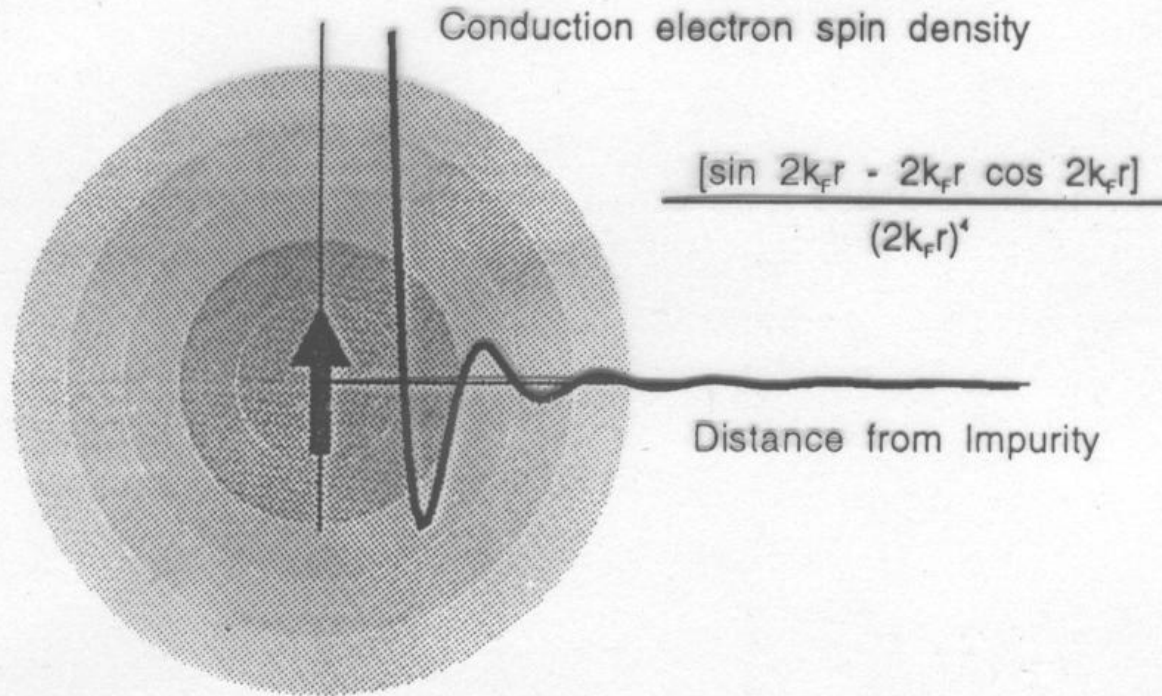


图 3-6 RKKY 交换作用示意图
 (a)在中心局域电子附近新增加的传导电子的波函数;(b)两种自旋的密度差随离开中心局域电子距离的变化
 (引自 The Magnetic Properties of Solids by J. Crangle, 1977)

1954 - RKKY coupling between magnetic impurities in a metal host



3. 局域电子之间的间接交换作用：

两种自旋的密度差随距离的变化振荡式的衰减是长程的，因此自旋极化的传导电子又会和邻近原子中的局域电子发生波函数的重叠，产生直接交换作用，同样可以假定这种直接交换积分为正值，所以参与直接交换作用的两个电子自旋应平行排列。于是，第二个原子中局域电子自旋的方向便由其所在位置确定：当它处在 $\Delta\rho(r-R_n)$ 为正的范围内时，它的自旋向上，和第一个原子局域电子自旋方向相同，表现为铁磁性。反之，当它的位置处在 $\Delta\rho(r-R_n)$ 为负的范围时，它的自旋方向向下，因而与第一个原子中的局域电子自旋方向相反，表现为反铁磁性。

这就是RKKY交换作用的物理过程，是它导演出了稀土金属磁有序的多样性。

表 10-5 稀土金属的磁结构及转变温度^[15,16]

金属	磁结构和转变点 T_c 及 T_N (K)
Ce	反铁磁(c 平面内亚铁磁, 面间反平行) $< T_N = 12.5K >$ 顺磁
Pr	反铁磁(可能与 Nd 相似) $< T_N \approx 20K >$ 顺磁
Nd	铁磁或亚铁磁 $< T_c \approx 7.5K >$ 反铁磁(面内平行, 面间反铁磁) $< T_N = 19K >$ 顺磁
Sm	可能铁磁 $< T_c = 14K >$ 反铁磁(与 Nd 相似) $< T_N \sim 106K >$ 顺磁
Eu	反铁磁性(SSS) $< T_N = 90K >$ 顺磁
Gd	铁磁(平行 c 轴, $T > 248K$ 偏离 c 轴) $< T_c = 289 >$ 顺磁
Tb	铁磁(平行 c 面) $< T_c = 218K >$ 反铁磁(SSS) $< T_N = 230K >$ 顺磁
Dy	铁磁(平行 c 面) $< T_c = 90K >$ 反铁磁(SSS) $< T_N = 179K >$ 顺磁
Ho	铁磁(FS) $< T_c = 20K >$ 反铁磁(SSS) $< T_N = 133K >$ 顺磁
Er	铁磁(FS) $< T_c = 20K >$ 反铁磁(CS) $< T_{N1} = 52K >$ 反铁磁(SLSW) $< T_{N2} = 80K >$ 顺磁
Tm	铁磁(APD) $< T_c = 22K >$ 反铁磁(SLSW) $< T_N = 56K >$ 顺磁

注：表中的符号分别为：SSS—简单螺旋结构；FS—铁磁螺旋结构或锥面结构；CS—复杂螺旋结构或反相锥面结构；SLSW—静态纵向自旋波结构或简谐调制结构；APD—反相畴或方波调制结构，Tm 的结构是四层原子磁矩向上，三层向下，平均净磁矩为 $1\mu_B$ /原子。

RKKY交换作用的严格推导需要用到量子理论中的微扰理论，而且还需要考虑到4f电子的**自旋-轨道耦合**以及**晶场效应**等，比较复杂，这里不再介绍，可参考姜书3.7节的简要说明。

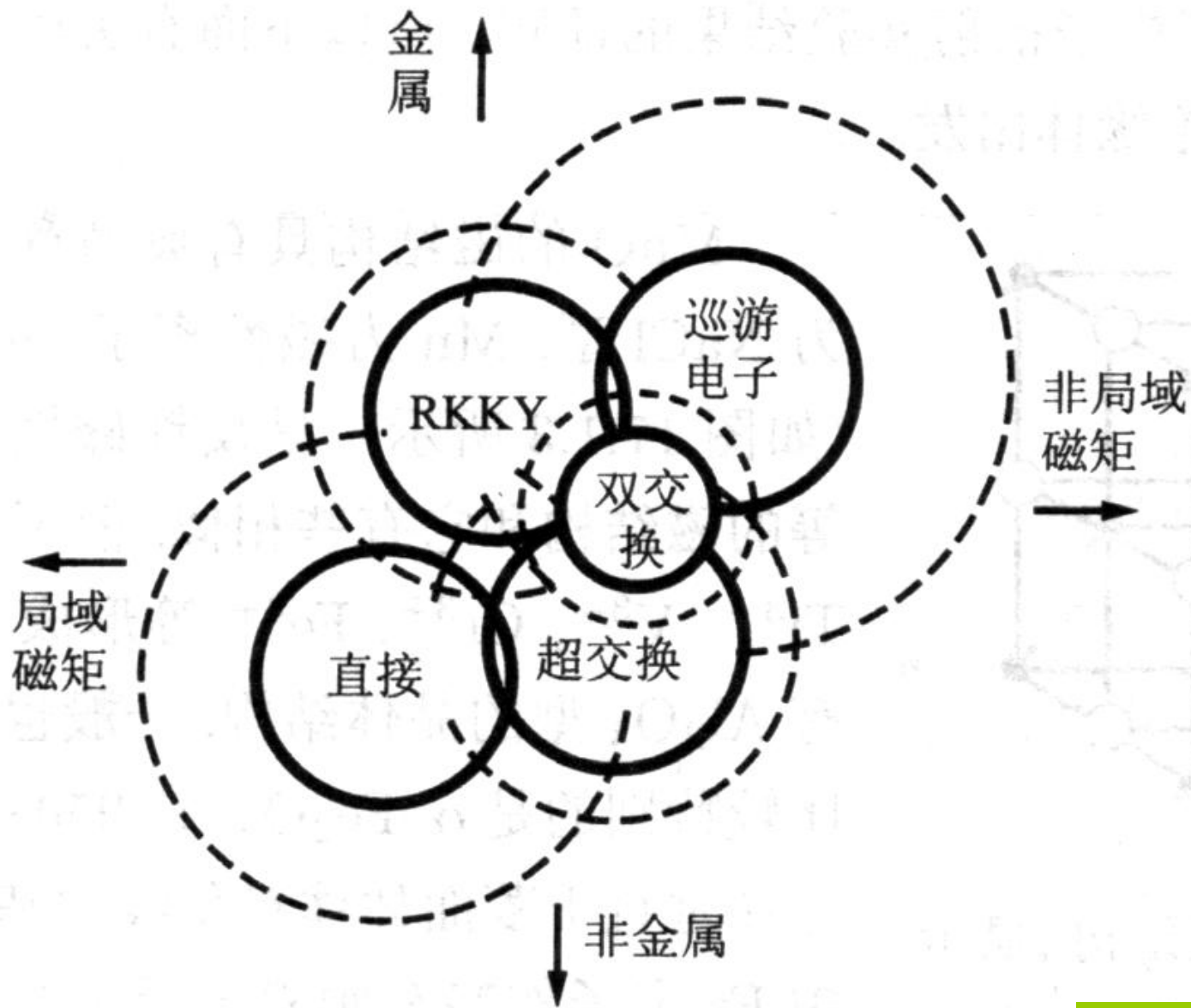
自旋密度变化，后来发展出自旋密度波的概念，以致金属中的反铁磁性也可以用能带图像来解释，现在普遍认为：**金属中的反铁磁性是由自旋密度波产生的。**

见：G.Gruner. Rev.Mod.Phys.,66(1994)1

小结

为了解释铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性的起因，我们已经引入了多种交换作用，**虽然这几种交换作用都是针对不同情况提出的，也在不同场合得到适当的应用，但它们也不是界限分明的，它们之间有联系，且在使用范围上有重叠。**下页给出了五种交换作用的相互关系和适用范围示意图。


严格地说：在实际物质中，几种交换作用可能同时存在，相互交叉，**对于过渡金属，原则上采用巡游电子交换最为合适；RKKY交换主要说明稀土金属的磁有序，**但在若干场合，对过渡金属及合金也很成功，事实上，RKKY理论最初就是针对含过渡金属的CuMn合金提出的，近年来在**过渡金属磁性多层膜的层间耦合上，RKKY交换作用**给出的理论计算结果与实验基本一致。这意味着在金属或合金中过渡族原子具有**定域磁矩**，中子散射实验可以给出过渡金属中局域自旋密度的信息。




产生自发磁化的 五种交换作用的相互关系

该图取自《凝聚态物理》上卷p519,

过渡族金属或合金  巡游电子模型

稀土族金属或合金  RKKY 模型

磁性化合物  在局域电子模型基础上建立的：
分子场理论
海森伯直接交换模型
几种间接交换模型

小结： 自发磁化理论研究的进展和评述

描述凝聚态物质的磁性有两种不同的观点：

一种是基于**局域磁矩的**，比较适合于解释绝缘体的磁性。

另一种是基于**巡游电子的**，比较适合于解释金属的磁性。

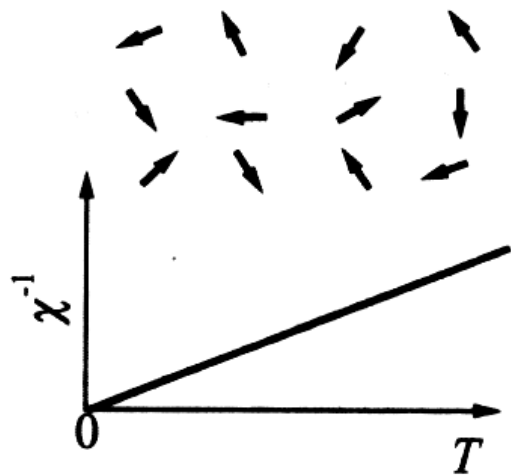
它们的出发点虽然对立，但却是互补地解释了物质磁性。而且在有些情况下，两种模型也不能截然割裂。

两种模型都仍处在发展和深化之中，而试图用自旋涨落的概念来统一认识两种模型的努力也已获得了相当的成功。

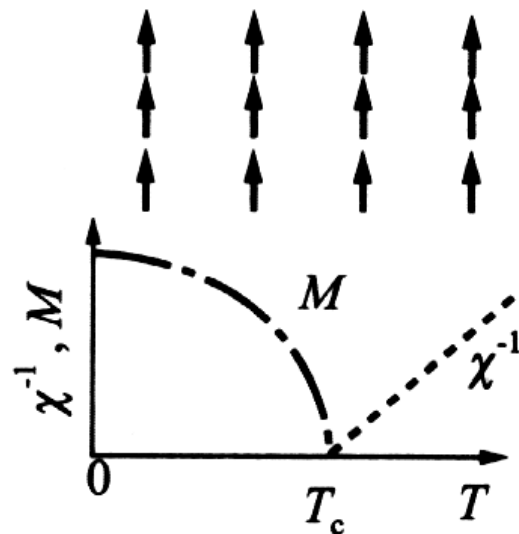
参考：

守谷 亨：金属铁磁理论的发展和现状（1984年物理学进展）

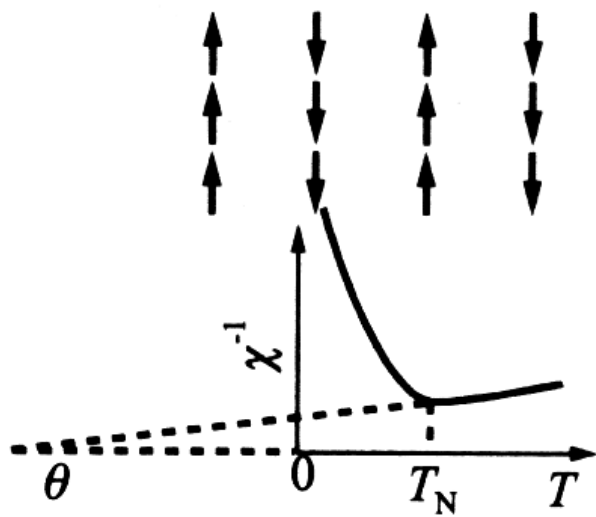
冯端 等：凝聚态物理学（上卷）17章（2003）



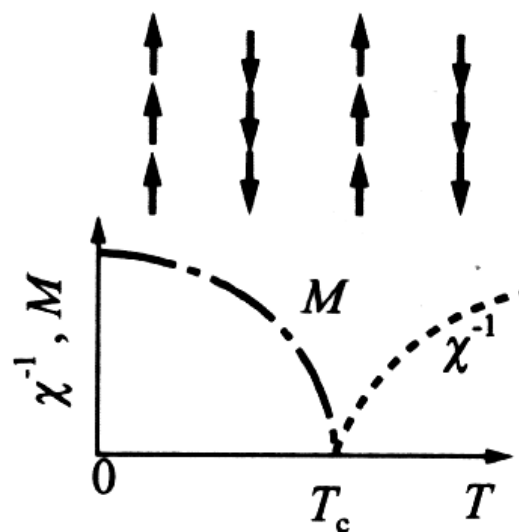
(a)



(b)



(c)



(d)

4-1表 d関数とpおよびsとの直交性
 (+:直交, -:非直交, (σ), (π)は σ および π 結合)

d		p_x	p_y	p_z	s
$3z^2 - r^2$	X	$-(\sigma)$	+	+	$-(\sigma)$
	Y	+	$-(\sigma)$	+	$-(\sigma)$
	Z	+	+	$-(\sigma)$	$-(\sigma)$
$x^2 - y^2$	X	$-(\sigma)$	+	+	$-(\sigma)$
	Y	+	$-(\sigma)$	+	$-(\sigma)$
	Z	+	+	+	+
xy	X	+	$-(\pi)$	+	+
	Y	$-(\pi)$	+	+	+
	Z	+	+	+	+
$y^2 - z^2$	X	+	+	+	+
	Y	+	+	$-(\pi)$	+
	Z	+	$-(\pi)$	+	+
zx	X	+	+	$-(\pi)$	+
	Y	+	+	+	+
	Z	$-(\pi)$	+	+	+