16.1. Estimate the number of Bohr magnetons for iron and cobalt ferrite from their electron configuration, as done in the text. Compare your results with those listed in Table 15.3. Explain the discrepancy between experiment and calculation. Give the chemical formula for these ferrites.

iron ferrite : $FeO \cdot Fe_2O_3$ (Fe_3O_4) : inverse spinel

A site	B site		
$8 Fe^{3+}$	$8 Fe^{2+}$ $8 Fe^{2+}$	: $4\mu_B$	table 15.1 { calculated : $4\mu_B$, measured : $4.1\ \mu_B$
↑↑↑↑↑	↓↓↓↓↓ ↓↓↓↓		

cobalt ferrite : $CoO \cdot Fe_2O_3$ ($CoFe_2O_4$) : inverse spinel

A site	B site		
$8 Fe^{3+}$	$8 Fe^{3+}$ $8 Co^{2+}$	: $3\mu_B$	table 15.1 { Calculated : $3\mu_B$, measured : $3.7\ \mu_B$
↑↑↑↑↑	↓↓↓↓↓ ↓↓↓		

· 계산에 의한 것과 실험적으로 측정된 값의 차이는 각 물질이 완벽히 inverse spinel 구조를 가지는 것이 아니라, 일부 Fe^{2+}, Co^{2+} ion 이 A site 에 존재하게 되며, 또한 전자의 orbital 이 magnetic moment 에 일부 기여하기 때문이다

16.2. Compare the experimental saturation magnetization, M_{s0} (Table 15.1 third column), with the magnetic moment, μ_m, at 0 K for ferromagnetic metals (Table 16.1). What do you notice? Estimate the degree of *d*-band filling for iron and cobalt.

Table 15.1	M_{s0} (A/m)	Table 16.1	μ_m at 0 K
Fe	1.75×10^6	Fe	$2.22\mu_B$
Co	1.45×10^6	Co	$1.72\mu_B$
Ni	0.51×10^6	Ni	$0.60\mu_B$
Gd	5.66×10^6	Gd	$7.12\mu_B$

$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}\ (A \cdot m^2)$

$$M = \frac{\mu_m \text{ (원자 하나당 moment)}}{V \text{ (원자 하나당 부피)}}, \quad V = \frac{W \text{ (atomic mass)}}{\delta \text{ (density)} \cdot N_0 \text{ (Avogadro's Number)}}$$

$$\therefore \mu_m = MV = \frac{MW}{\delta N_0}$$

이 식을 이용해서 각각을 conversion 하면,

$$\mu_m(Fe) = \frac{1.75 \times 10^6 \times 55.847 \times 10^{-3}}{7.88 \times 10^3 \times 6.022 \times 10^{23}} = 2.065 \times 10^{-23}\ (A \cdot m^2) = 2.226\mu_B$$

$$\mu_m(Co) = \frac{1.45 \times 10^6 \times 58.933 \times 10^{-3}}{8.92 \times 10^3 \times 6.022 \times 10^{23}} = 1.591 \times 10^{-23}\ (A \cdot m^2) = 1.715\mu_B$$

$$\mu_m(Ni) = \frac{0.51 \times 10^6 \times 58.693 \times 10^{-3}}{8.90 \times 10^3 \times 6.022 \times 10^{23}} = 5.585 \times 10^{-24}\ (A \cdot m^2) = 0.602\mu_B$$

$$\mu_m(Gd) = \frac{5.66 \times 10^6 \times 157.25 \times 10^3}{7.90 \times 10^3 \times 6.022 \times 10^{23}} = 1.871 \times 10^{-22}\ (A \cdot m^2) = 20.17\mu_B$$

Fe, Co, Ni 은 이러한 계산에 의해 주어진 값과 거의 일치함을 알 수 있다. 이는 각각 하나의 원자가 가지고 있는 spin moment 의 총합이 실제 재료가 가질 수 있는 최대 magnetic moment 란 것으로, 각 전자가 특정 원자에 구속되지 않고 free electron 과 유사하게 움직이는 3d band 물질에 적합하다. 하지만 Gd 의 자성 특성은 4f electron 에 의해 발생되는데, 4f electron 은 3d electron 에 비해 원자에 더 구속되어 있어 (localized) spin 이외에도 전자의 orbital 등이 전체 magnetic moment 에 영향을 끼친다. 따라서 Gd 의 경우 오차가 발생한다.

d-band filling 을 보면, Hund's rule 에 따라 전자는 unpaired spin 이 최대가 되도록 존재함을 알 수 있다. 즉 Fe 의 경우, 먼저 5개의 up spin 존재 → 5-2.22 개의 down spin 채워짐으로 생각 할수 있다. (Co 의 경우도 같은 방법으로)

$\therefore$ Fe : $5+5-2.22 = 7.78$ (Fe : $[Ar]3d^6 4s^2$ → (3d+4s) electron 의 대부분이

Co : $5+5-1.72 = 8.28$ (Co : $[Ar]3d^7 4s^2$ 3d band 에 존재한다.

16.3. From the results obtained in the previous problem, calculate the number of Bohr magnetons for crystalline (solid) iron and cobalt and compare your results with those listed in Table 16.1. What is the number of Bohr magnetons for an iron *atom* and a cobalt atom? What is the number of Bohr magnetons for iron and cobalt ferrite?

A. 앞에서 구한 값에 의해,

(table 16.1)

$\mu_m(Fe) = 2.226\,\mu_B \longrightarrow 2.22\,\mu_B$

$\mu_m(Co) = 1.175\,\mu_B \longrightarrow 1.72\,\mu_B$ (거의 비슷함)) crystalline solid 의 경우

· iron or cobalt atom 의 경우 (독립된 원자) Bohr magneton 을 가지지 않는다. 이는 iron, cobalt 각각 원자끼리의 상호 작용을 통해 magnetic moment 를 발생시키기 때문이다.

· iron ferrite : $4\mu_B$ (calculated), $4.1\,\mu_B$ (measured)

cobalt ferrite : $3\mu_B$ (calculated), $3.7\,\mu_B$ (measured)

↑ 3번에서 구한 방법에 의해.

17.1. Calculate C_v at high temperatures (500 K) by using the quantum mechanical equation derived by Einstein. Assume an Einstein temperature of 250 K, and convince yourself that C_v approaches the classical value at high temperatures.

(20.14)

$$C_V = 3N_0 k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)-1\right]^2} \qquad T = 500\text{K}, \quad \frac{\hbar\omega}{k_B} = \theta_E = 250\text{K}$$

$$= 3 \cdot 6.022\times10^{23} \times 1.381\times10^{-23} \left(\frac{250}{500}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{250}{500}\right)}{\left[\exp\left(\frac{250}{500}\right)-1\right]^2} \simeq 24.4\ \text{J/mol K}$$

17.2. Calculate the electronic specific heat for E_F = 5 eV and T = 300 K. How does your result compare with the experimental value of 25 (J/mol K)?

$$C_V^{el} = \frac{\pi^2}{2} \frac{N_0 k_B^2 \cdot T}{E_F} , \quad E_F = 5eV. \quad T = 300K$$

$$= \frac{\pi^2}{2} \frac{6.022\times10^{23} \cdot 8.616\times10^{-5} eV/K \cdot 300 \cdot K}{5 eV} = 1.324\times10^{18} eV/K\cdot mol$$

$$= 0.242 \ J/mol \cdot K$$

17.3. Calculate the mean free path of electrons in a metal, such as silver, at room temperature form heat capacity and heat conduction measurements. Take E_F=5eV, K=4.29×10^2 J/s·m·K, and C_v^{el}=1% of the lattice heat capacity. (Hint: Remember that the heat capacity in (21.8) is given per unit volume!)

3. $K = \frac{1}{3} C_V^{el} \cdot v \cdot l \quad \rightarrow \quad l = \frac{3K}{C_V^{el} \cdot v}$

$$v = v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = \left(\frac{2 \cdot 5 \times 1.602\times10^{-19} J}{9.11\times10^{-31} kg} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.33 \times 10^{6} m/s$$

C_v of Ag = 24.27 J/mol·K , $\quad C_V^{el} = \frac{1}{100} C_v = 0.2427 \ J/mol \cdot K$

J/mol·K → J/m³·K

$$0.2427 \ J/mol \cdot K \cdot \frac{10.5 g/cm^3}{107.868 \ g/mol} \times 10^{6} \frac{cm^3}{m^3} = 2.362\times10^{4} \ J/m^3 \cdot K$$

$$l = \frac{3 \cdot 4.29\times10^{2} J/s.m.K}{2.362\times10^{4} J/m^3.K \cdot 1.33\times10^{6} m/s} = 4.1\times10^{-8} m = 410 \ \mathring{A}$$