

CAPÍTULO 6

Electrones en metales

6.1 Introducción

Un número considerable de sólidos y algo más de las dos terceras partes de los elementos tienen carácter metálico, con propiedades de gran utilidad práctica, como una buena conductividad eléctrica y térmica, elevada ductilidad y maleabilidad. De manera que no es sorprendente el interés que siempre ha suscitado el estudio de los metales, puesto que conocer la razón de semejantes propiedades no sólo ayuda a mejorarlas sino que, a la vez, permite entender el comportamiento de los restantes tipos de materiales. Porque, si todos los sólidos tienen electrones, ¿cuál es la razón de que unos sean buenos conductores y otros no?

De los experimentos de difracción se sabe que los elementos metálicos cristalizan con una estructura cúbica (c.c.c. o c.c.) o hexagonal (h.c.). Esto significa que los átomos de los metales elementales tienen un número elevado de vecinos próximos, lo que a su vez es indicativo de la carencia de direccionalidad en el enlace atómico. Este hecho hace que sea razonable suponer que los electrones de valencia de los átomos se encuentran poco ligados a sus iones y, por tanto, que son capaces de moverse libremente por el cristal.

Aunque expresada en términos algo más actuales, esta es la hipótesis básica que formuló Paul Drude cuando, en 1900, tratando de resolver las dificultades que presentaba la teoría de los metales de la época, decidió aplicar la teoría cinética de los gases al "gas de electrones" de un sólido. La teoría de Drude tuvo éxitos notables y fallos estrepitosos, mas -- olvidando su valor histórico y pese al bagaje actual de conocimientos de mecánica cuántica-- todavía resulta formativo analizarla brevemente, aunque sólo sea porque introdujo conceptos sobre la conductividad que se han incorporado, con muy pocas variaciones, en las más completas teorías actuales.

Años después, en 1927, Arnold Sommerfeld utilizando la recién elaborada teoría mecanocuántica, desarrolló un modelo de rasgos similares al de Drude, pero más completo, que permitió resolver problemas como la aportación electrónica al calor específico. La teoría -- semiclásica y origen del modelo del electrón libre-- permite comprender algunas propiedades fundamentales de los metales.

Sin embargo, hubo que esperar a la descripción del sistema de electrones del cristal ofrecida por la denominada teoría de bandas (mecanocuántica y que tiene en consideración la simetría de traslación de la red) para comprender las propiedades que distinguen a los metales, de los aislantes y semiconductores. A los modelos de bandas se les prestará atención en los próximos capítulos; éste, está dedicado al modelo clásico de Drude y a la teoría mecanocuántica de los electrones libres que, aunque simple en su concepción, muestra aspectos de gran interés.

6.2 Modelo de Drude

El modelo de Drude considera a lo que ahora se sabe son los electrones de valencia de los átomos constituyentes del sólido como partículas libres con carga, que se comportan como un gas ideal de partículas clásicas y distinguibles que obedece a la estadística de Maxwell-Boltzmann cuando se halla en equilibrio térmico

Como los metales son neutros y estas partículas están cargadas negativamente, Drude supuso que la necesaria componente de carga positiva compensadora estaba ligada a otro tipo de partículas, mucho más pesadas, que constituían un fondo inmóvil contra el que colisionaban las primeras. Cuando Drude formuló su modelo, en 1900, hacía sólo tres años que J. J. Thomson había establecido la existencia del electrón y aún no estaba muy claro el origen de los electrones libres y de las partículas inmóviles. No obstante, al desarrollar aquí la teoría se equiparán los dos tipos de partículas con los electrones de valencia (denominados electrones de conducción y también electrones libres dentro del contexto de la teoría de los metales) y con los iones metálicos fijos. Por ejemplo, para el caso de uno de los metales más sencillos, el sodio, en el que los electrones del átomo ocupan los estados $1s^2 2s^2 2p^6 3s$, es el electrón $3s$ el que se hace libre --el sodio es monovalente-- y el que se convierte en electrón de conducción. En este caso, si el metal tiene n átomos por unidad de volumen, también habrá n electrones de conducción por unidad de volumen.

El modelo de Drude también asume que, entre colisiones (en su recorrido), cada electrón se mueve de manera independiente y de acuerdo con las leyes de Newton (es decir, que en ausencia de campo externo aplicado cada electrón tiene un movimiento uniforme y rectilíneo) y que las colisiones que sufren los electrones son instantáneas y alteran de manera abrupta la velocidad del electrón. De esta manera la nueva velocidad que alcanzan en cada choque no está relacionada con la velocidad previa que tenían sino que depende de la temperatura de la zona en que tiene lugar la colisión. Así se mantiene el equilibrio térmico.

Estas hipótesis implican que, bajo la acción de un campo eléctrico, con independencia de cuál sea la *velocidad de arrastre* adquirida por el electrón, ésta se pierde en cada colisión. Además, el campo eléctrico sólo puede ejercer su influencia durante el intervalo entre colisiones. El tiempo entre colisiones, τ , se supone independiente de la posición y velocidad del electrón pero, cuanto mayor sea su valor más grande será la influencia del campo externo sobre los electrones.

La expresión obtenida para la conductividad eléctrica, $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$, aún se utiliza como fórmula canónica. En cuanto a los nuevos conceptos introducidos --el *recorrido libre medio* y el tiempo entre colisiones o *tiempo de relajación*-- se han mantenido en las teorías posteriores más elaboradas, aunque con algunas modificaciones. Con la misma línea de aproximación, Drude también calculó la conductividad térmica. De esta manera sentó las bases de lo que sería el éxito principal de su teoría: la explicación de la relación entre conductividad eléctrica y térmica, la denominada *relación de Wiedermann-Franz*, establecida experimentalmente en 1853.

Realmente, Drude fue un pionero porque su modelo fue el primer intento de explicación del comportamiento de los metales a un nivel microscópico.

6.2.1 La conductividad eléctrica en el modelo de Drude

Los metales verifican la ley de Ohm, que se puede expresar como, $V = I.R$, o bien, $V = \rho \frac{L}{A} I$, en función de la resistividad ρ de un hilo metálico de longitud L y sección A .

Si se supone que en un hilo conductor hay n electrones por unidad de volumen moviéndose a una velocidad media, v_m , la densidad de corriente (cantidad de carga que atraviesa un área unidad, normal al flujo de corriente, por unidad de tiempo) será

$$\mathbf{j} = -nev_m \quad (1)$$

con $-e$, la carga del electrón.

Pero, aunque la velocidad instantánea de cada electrón puede llegar a ser muy elevada, al moverse los electrones de forma aleatoria en todas las direcciones, en equilibrio termodinámico y en ausencia de campo eléctrico, el número de electrones que se mueven en un sentido en cada dirección será igual al número de electrones que se mueven en el sentido opuesto, por lo que la velocidad media será nula.

En presencia de un campo eléctrico \mathbf{E} , además de la velocidad térmica aleatoria, cada electrón adquiere otra velocidad, en sentido opuesto al campo, de valor $-e\mathbf{E}t/m$, siendo t el tiempo transcurrido desde la última colisión. Como la contribución de la velocidad térmica, en promedio se anula, sólo esta segunda componente, denominada velocidad de arrastre, contribuirá a la velocidad media. Denotando al tiempo medio entre colisiones por τ se tiene,

$$\mathbf{v}_{\text{media}} = -e\mathbf{E}\tau/m \quad (2)$$

Para el metal con n electrones por unidad de volumen, con esa velocidad de arrastre media, la densidad de corriente eléctrica es

$$\mathbf{j} = -ne(-e\mathbf{E}\tau/m) = ne^2\tau\mathbf{E}/m \quad (3)$$

que proporciona la experimentalmente conocida linealidad entre \mathbf{j} y \mathbf{E} , y que en términos de la conductividad σ (la inversa de la resistividad) se expresa

$$\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E} \quad (4)$$

con

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (5)$$

Se tiene así una expresión de la conductividad eléctrica en términos de parámetros conocidos, excepto τ . No obstante, a partir de los valores experimentales de σ (ver Tabla I) se puede estimar un valor para τ , que resulta del orden de $\sim 10^{-14} - 10^{-15}$ s.

Se puede saber si este valor de τ es razonable calculando el valor del *recorrido libre medio*, $\lambda = v_0\tau$, donde v_0 , la velocidad electrónica media, se puede determinar a partir de la ley clásica de Boltzmann de equipartición de la energía. Puesto que cada electrón de Drude tiene una energía cinética correspondiente a los tres grados clásicos de libertad de traslación, se

tiene

$$\frac{mv_0^2}{2} = \frac{3k_B T}{2}$$

con k_B la constante de Boltzmann.

A temperaturas ordinarias, $v_0 \sim 10^7$ cm/s, lo que proporciona un valor de $\lambda \sim (1-10)$ Å. Este valor del recorrido libre medio es comparable al espaciado interatómico, lo que es consistente con la suposición de Drude de que las colisiones de los electrones libres tienen lugar con las partículas positivas, inmóviles en sus posiciones de la red.

Si se expresa la conductividad en función del recorrido libre medio, λ , se tiene por sustitución en (5),

$$\sigma = \frac{ne^2\lambda}{mv_0} = \frac{ne^2\lambda}{(3mk_B T)^{1/2}} \quad (6)$$

Pero, experimentalmente, se sabe que la conductividad eléctrica de un metal varía con la inversa de la temperatura en un amplio rango de temperaturas. Esto obligó a Drude a suponer que el recorrido libre medio debía variar con $T^{-1/2}$, aunque no encontró manera de justificarlo. Y menos aún de explicar la observada dependencia de σ con T^{-5} a bajas temperaturas. El modelo empezaba a mostrar sus fallos. De hecho, el valor que proporciona el modelo para el recorrido libre medio λ no es correcto. Ensayos posteriores han proporcionado valores muy superiores a los del espaciado interatómico.

No obstante, hay que resaltar que las teorías actuales la conductividad han conservado la expresión de la ecuación (5), aunque n , m , y τ se definen de manera distinta.

TABLA I
CONDUCTIVIDAD DE ALGUNOS ELEMENTOS METÁLICOS, A TEMPERATURA AMBIENTE

<i>Material</i>	$\sigma (\Omega^{-1} . m^{-1}) \times 10^7$	<i>Material</i>	$\sigma (\Omega^{-1} . m^{-1}) \times 10^7$
Li	1,2	Cd	1,5
Na	2,4	Al	4,0
Ag	6,6	Pb	0,56
Cu	6,5	Sb	0,26
Au	5,0	Fe	1,1

6.2.2 La conductividad térmica. La relación de Wiedemann-Franz

El modelo de Drude proporcionaba una dependencia de σ con τ que no resultaba muy satisfactoria, de manera que se prestó atención a propiedades físicas independientes de τ para ver cómo respondía el modelo en estos casos.

En esta línea, se consideró la relación de Wiedemann-Franz, ley empírica que establece para un gran número de metales que la relación entre la conductividad térmica y eléctrica es directamente proporcional a T .

La conductividad térmica, κ , se puede expresar con ayuda de la ley de Fourier que establece que la corriente térmica observada en una barra metálica, a lo largo de la cual la temperatura varía lentamente (gradientes pequeños), es directamente proporcional al gradiente de temperatura,

$$Q = -\kappa \cdot \nabla T \quad (7)$$

Recurriendo de nuevo a la teoría cinética de los gases, y suponiendo que son los electrones de valencia los que transportan el calor, se puede establecer un valor para κ de

$$\kappa = \frac{\lambda v_0 c_v^{el}}{3} \quad (8)$$

siendo c_v^{el} el calor específico electrónico, λ el recorrido libre medio, v_0 la velocidad electrónica media. Asumiendo que el calor específico electrónico es $c_v^{el} = 3k_B n/2$ (ver subapartado 6.2.3), el modelo proporciona una expresión para la conductividad térmica

$$\kappa = \frac{1}{3} \lambda v_0 \frac{3}{2} k_B n = \frac{\lambda}{2} n k_B \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

En cuanto a la relación entre la conductividad térmica y eléctrica, κ/σ , resulta entonces,

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (9)$$

La independencia de esta relación de cualquier parámetro, salvo la correcta dependencia lineal con T, en buen acuerdo con los valores experimentales, es lo que dio un gran impulso a la teoría de Drude.

Se debe señalar que el valor del *número de Lorenz*, $L = \kappa/\sigma T$, calculado inicialmente por Drude con estas suposiciones, también era el correcto para temperaturas próximas a la ambiente, en donde adquiere un valor casi constante [próximo a $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2} (\text{W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2})$], aunque, más adelante, se vio que había cometido un error de cálculo de 1/2 en la expresión de la conductividad, por lo que el valor calculado para el número de Lorenz era la mitad del valor correcto¹. La Tabla II muestra el valor experimental del número de Lorenz para algunos metales, a temperatura ambiente.

TABLA II

VALOR EXPERIMENTAL DEL NÚMERO DE LORENZ, $\kappa/\sigma T$, PARA DIVERSOS ELEMENTOS, EN UNIDADES DE WATT-OHM.K² Y A TEMPERATURA AMBIENTE.

Elemento	$\kappa/\sigma T (\times 10^8)$	Elemento	$\kappa/\sigma T (\times 10^8)$
Li	2,22	Fe	2,61
Na	2,12	Cd	2,49
Cu	2,20	Al	2,14
Ag	2,31	Au	2,32
Pb	2,64	Zn	2,28

6.2.3 El calor específico de un metal. El coeficiente Hall

El modelo de Drude predice una contribución de la componente electrónica al calor específico del metal muy poco acorde con los resultados experimentales. Al considerar a cada

¹ No se debe confundir a L. Lorenz, que estableció la relación $\kappa \sim \sigma$ en 1880, con H. A. Lorentz (premio Nobel en 1902, junto a Zeeman) al que se le deben conceptos tan interesantes como la *fuerza de Lorentz*, la *transformada de Lorentz*. etc.

electrón con una energía cinética de $3k_B T/2$, el calor específico electrónico por unidad de volumen resulta $c_v^{el} = 3nk_B/2$ proporcionando para el calor específico del metal un valor de (contribución iónica más electrónica)

$$c_v(\text{metal}) = \frac{9nk_B}{2}$$

frente al valor próximo a $c_v = 3nk_B$ medido a temperaturas superiores a la ambiente. Además, experimentalmente se observa que el calor específico de los metales, a baja temperatura, sigue una relación tipo $c_v \approx \gamma T$. (Estas discrepancias en el calor específico no generaron demasiada preocupación cuando se determinó el valor del número de Lorenz).

La teoría de Drude tampoco puede explicar el efecto Hall², para el que predice un coeficiente independiente del valor del campo magnético y del tiempo entre colisiones. No obstante, para los metales con coeficiente Hall negativo, el valor que proporciona se aproxima bastante al valor experimental, pero lo que queda fuera de toda explicación en el modelo es el coeficiente positivo observado en algunos metales.

Pese a los fallos señalados y como ya se ha dicho anteriormente, el modelo de Drude, sin duda, fue innovador puesto que buscaba explicar las propiedades macroscópicas observadas en los metales utilizando conceptos microscópicos.

6.3 La introducción de la mecánica cuántica. Electrones como partículas indistinguibles

En los veinte años que siguieron a la aparición del modelo de Drude, físicos tan notables como H. A. Lorentz, en 1905; W. Wien, en 1913; J. J. Thompson, en 1915; Lindemann, en 1915; especularon, sin éxito, sobre la manera en que los electrones viajan y transportan la carga, en un intento de resolver alguno de los problemas más acuciantes de los metales, como era el signo positivo del efecto Hall y, sobre todo, el valor de la contribución electrónica al calor específico.

Y es que el modelo de Drude se veía socavado por las posteriores explicaciones de Einstein, de Debye y de Born-Karman del calor específico, exclusivamente en términos de contribución iónica. La aproximación adiabática³, que ahora parece tan natural y que permite

² El efecto Hall supone la aparición de un voltaje (*voltaje Hall*) en la dirección y de una muestra metálica cuando se somete ésta a un campo magnético \mathbf{B} en la dirección z , perpendicular a la densidad de corriente \mathbf{J} que fluye en la dirección x . La

relación $R_H = \frac{E_y}{J_x B}$ es el *coeficiente Hall*.

³ La aproximación adiabática se ha introducido en el capítulo cuarto. También se trata en el capítulo séptimo.

separar la dinámica de los electrones de la de los iones o núcleos, aún no había sido establecida.

Los nuevos modelos propuestos para la conductividad fallaron y no fue hasta la incorporación de los conceptos de la, por entonces, recién formulada mecánica cuántica --en especial la consideración del principio de exclusión de Pauli y la aplicación de la estadística de Fermi-Dirac a los electrones— cuando se logró un avance significativo en la comprensión de conductividades, calores específicos y problemas afines en metales.

El primer paso para la creación de una teoría semiclásica válida para metales fue el desarrollo, por Fermi y Dirac de manera independiente en 1926, de una estadística cuántica aplicable a un gas de partículas que obedecía el principio de exclusión propuesto por Pauli, en 1925, para explicar las capas atómicas. El primero en aplicar esta nueva estadística a los metales fue el propio Pauli (1927) resolviendo así el problema del paramagnetismo.

Sommerfeld, impresionado con este trabajo y gran conocedor de las dificultades de la teoría de los metales de Drude y Lorentz, decidió aplicar esta nueva estadística (en lugar de la distribución de Maxwell-Boltzmann) al gas de electrones del metal, reelaborando (1927-28) el modelo clásico y eliminando muchos de sus fallos. Entre los éxitos, la explicación de la escasa aportación de los electrones al calor específico de los metales a temperaturas ordinarias.

Tanto Sommerfeld, como posteriormente Bethe (1933), asumieron la aproximación adiabática y supusieron a los electrones moviéndose en el interior de un metal como si fuesen *libres* y, simplemente, estuviesen limitados por las superficies de la muestra. Además, los electrones son *independientes* (como en el modelo de Drude) ya que no se considera la posible interacción de un electrón con cualquier otro electrón.

Expresado en otros términos, el electrón de conducción obedece ahora una ecuación de Schrödinger con un potencial confinador, que representa la superficie del cristal⁴, tipo pozo de potencial tridimensional con barreras infinitas.

6.4 La teoría cuántica del gas de electrones libres

En este apartado se considera la teoría cuántica de un “gas de electrones” en un metal, entendiendo como tal un conjunto de electrones libres, independientes e indistinguibles, que poseen un espín semientero ($s = 1/2$). Es un modelo monoeléctrico (puesto que los electrones son independientes, basta con fijarse en un electrón del conjunto), en el que los

⁴ La barrera de potencial que supone la superficie de un cristal, es la función de trabajo.

electrones próximos al núcleo se consideran completamente localizados, mientras que cada electrón de valencia (de conducción) se mueve en el cristal sin que actúe fuerza alguna sobre él, porque el potencial electrostático creado por los iones (núcleo y electrones internos) en un punto dado del cristal se supone compensado por el potencial de los restantes electrones de valencia.

En el modelo matemático esto se refleja suponiendo que el término de energía potencial del hamiltoniano (que engloba a la energía de los iones y a la energía promedio de las interacciones electrón-electrón) es constante, por lo que se puede tomar como nulo sin pérdida alguna de generalidad ($V = 0$).

6.4.1 Modelo de Sommerfeld de electrones libres

Por sencillez, se trabaja en primer lugar en una dimensión. El problema se reduce al de un electrón de masa m que se supondrá sin energía potencial al ser libre, es decir, que la energía cinética coincidirá con la energía total. El electrón está confinado a un pozo de potencial unidimensional de longitud L , el tamaño del cristal unidimensional. Como los electrones se consideran ahora como partículas cuánticas, los estados electrónicos permitidos deben ser soluciones de la correspondiente ecuación de Schrödinger unidimensional. Si la función de onda monoeléctronica es $\Phi_n(x)$, y el hamiltoniano $H = p^2/2m$, con $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ el momento, se puede escribir la siguiente ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$H\Phi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Phi_n}{\partial x^2} = E_n \Phi_n \quad (10)$$

donde E_n es la energía del electrón en el estado n .

La solución de la ecuación depende de las condiciones de contorno del problema. El modelo de Sommerfeld asume condiciones de contorno fijas, $\Phi_n(0) = \Phi_n(L) = 0$, con L el tamaño del cristal, y la solución es de tipo onda estacionaria de la forma

$$\Phi_n = A \cdot \text{sen} k_n x \quad (11)$$

Las condiciones de contorno ponen restricciones al valor del número de onda, que debe satisfacer la relación

$$k_n = n \frac{\pi}{L} \quad \text{con } n \text{ entero positivo} \quad (12)$$

La energía del electrón está cuantizada y viene dada por,

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m},$$

que, utilizando el valor de k_n de (12), se expresa,

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \quad (13)$$

Si se repite el análisis anterior para tres dimensiones, considerando al cristal como un cubo⁵ de lado L , la ecuación de Schrödinger para un electrón se escribe,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Phi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = E \Phi(\mathbf{r}) \quad (14)$$

Como en el caso unidimensional, si se asume que la función de onda se anula en los extremos del cristal, la solución de (14) es en forma de onda estacionaria, del tipo

$$\Phi_n(\mathbf{r}) = A \cdot \text{sen} \frac{n_x \pi x}{L} \text{sen} \frac{n_y \pi y}{L} \text{sen} \frac{n_z \pi z}{L} \quad (15)$$

con las siguientes relaciones

$$k_i = \frac{\pi}{L} n_i \quad \text{con } n_i = 1, 2, 3, \dots \quad (16)$$

para cada componente k_x, k_y, k_z , de \mathbf{k} ($i = x, y, z$).

Es decir, la función de onda de los posibles estados electrónicos se corresponde con una onda estacionaria que se distingue por sus números cuánticos n_i (ó k_i). Las soluciones con $n_x = n_y = n_z = 0$ no se pueden normalizar (de hecho, para este valor de n , la función de onda es nula en todo el rango $0 \leq x \leq L$), y las de k_i negativo no añaden ninguna solución nueva con respecto a las soluciones con los correspondientes k_i positivos.

Cada combinación de n_x, n_y, n_z (que son todos números enteros positivos) representa un estado- \mathbf{k} electrónico que puede acomodar dos electrones de distinto espín.

Los posibles estados de energía del electrón vienen dados por,

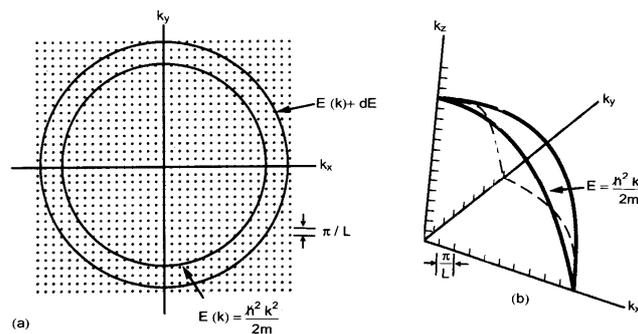
$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (17)$$

La ecuación (16) indica que sólo determinados valores de \mathbf{k} (determinados puntos del espacio- \mathbf{k}) se corresponden con las funciones de onda que son soluciones adecuadas al problema. En un espacio bidimensional, cada valor permitido de \mathbf{k} se puede representar por un punto en un

⁵ El confinamiento del electrón al cristal (que se debe a la atracción iónica) se representa mediante las condiciones de contorno. En tanto que no se está interesado en el efecto de las superficies del cristal, las condiciones de contorno y la forma del cristal se pueden escoger a conveniencia matemática, puesto que, para cristales suficientemente grandes, las propiedades “masivas” del sistema de electrones no se ven alteradas por la elección.

diagrama $k_x - k_y$ y asociar a cada uno un área de valor $(\pi/L)^2$, esto se ilustra en la figura 1(a).

Si se hace una representación de los valores permitidos de energía (dados por la ecuación 17) en el espacio- \mathbf{k} tridimensional, se obtienen superficies esféricas de energía constante $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, ocupando el conjunto de valores posibles de \mathbf{k} un octante del volumen de una esfera [figura 1(b)].



6.4.2 Modelo de Hartree

Las soluciones tipo onda estacionaria del modelo de Sommerfeld resultan algo incómodas de manejar cuando se quiere determinar el transporte de carga y energía por los electrones, mientras que una solución en forma de onda progresiva facilita el tratamiento del problema y proporciona un sentido físico más claro a los valores de \mathbf{k} .

Hartree reformuló el problema del gas de electrones libres tomando condiciones de contorno periódicas, cíclicas o de Born-Karman. Es decir, que para el cristal en forma de cubo con arista de tamaño L , se tiene,

$$\begin{aligned} \Phi(x, y, z + L) &= \Phi(x, y, z) \\ \Phi(x, y + L, z) &= \Phi(x, y, z) \\ \Phi(x + L, y, z) &= \Phi(x, y, z) \end{aligned} \quad (18)$$

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger (14) son del tipo onda progresiva de la forma

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (19)$$

y satisfacen las condiciones (18) cuando las componentes del vector de onda adoptan la forma

$$k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, n_x \frac{2\pi}{L}; \quad \text{con } n_x = 0; \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (20)$$

y condiciones análogas para k_y y k_z .

Ahora, la solución con $\mathbf{k} = 0$ se puede normalizar, y los posibles estados electrónicos ocupan el volumen de una esfera en el espacio- \mathbf{k} , puesto que tanto los valores positivos como negativos de \mathbf{k} representan soluciones independientes.

Los posibles estados de energía son los correspondientes a la ecuación (17) pero con los valores de \mathbf{k} dados por (20). Comparando con el modelo de Sommerfeld, los niveles de energía obtenidos se encuentran más espaciados. Sin embargo, cada uno de los niveles del modelo de Hartree presenta una degeneración ocho veces superior a la del nivel de igual energía del modelo de Sommerfeld.

El sentido físico del vector de onda \mathbf{k} del electrón libre se comprende notando que la función de onda, $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, es un autoestado del operador momento, $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, con autovalor $\hbar\mathbf{k}$. Para comprobarlo basta con hacer actuar \mathbf{p} sobre la función de onda (19),

$$\mathbf{p}\Phi_{\mathbf{k}} = -i\hbar\nabla\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Es decir, que un electrón con una función de onda $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tiene un momento bien definido de valor $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, por lo que el vector de onda representa el mismo papel que el momento del electrón.

La velocidad electrónica es $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}/m$, y la energía del electrón se puede expresar, a la manera clásica, como

$$E = p^2/2m = mv^2/2$$

Pero, a diferencia de la situación clásica, \mathbf{p} no es ahora una variable continua.

6.5 Propiedades del estado fundamental del gas de electrones libres

Establecida la forma de la función de onda monoeléctronica y los niveles de energía del electrón libre con condiciones de contorno periódicas, se está en condiciones de calcular la energía del estado fundamental del sistema de electrones libres del metal. Puesto que se ha supuesto que los electrones son independientes, se puede construir el estado fundamental del sistema distribuyendo los N electrones del cristal en los niveles electrónicos, comenzando con los de menor energía y teniendo en cuenta que, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, sólo dos electrones pueden ocupar cada estado- \mathbf{k} . Los electrones del sistema ocuparán todos los niveles de energía hasta un cierto nivel de energía máxima, siendo el número total de electrones lo que determina el límite de la energía.

6.5.1 La energía de Fermi

Pese a la discretización de los estados, como en un cristal el número de electrones N es muy grande, en el modelo de electrones libres y con condiciones de contorno periódicas, los estados electrónicos del sistema ocuparan una región del espacio- \mathbf{k} casi indistinguible de la de una esfera --la denominada *esfera de Fermi*-- cuyo radio, k_F , que se corresponde con el momento del electrón más energético, es el *radio de Fermi* (figura 2). La superficie de esta esfera, o *superficie de Fermi*, es una superficie de energía constante que, a $T = 0$ K, separa los estados electrónicos ocupados de los vacantes.

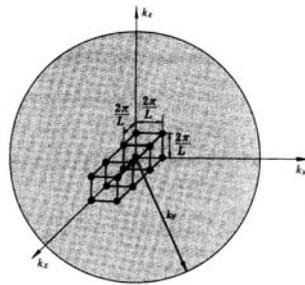


Figura 2

La energía de un punto cualquiera de esta superficie, es la *energía de Fermi*, E_F ,

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (21)$$

que corresponde al valor más elevado de energía de los estados ocupados a 0 K.

El estado fundamental del sistema de N electrones se forma ocupando todos los estados con $k \leq k_F$ quedando los $k > k_F$ vacíos. Ningún estado de energía superior a E_F se encuentra ocupado. En cuanto al volumen de la esfera de Fermi del espacio- \mathbf{k} es, $\Omega = \frac{4\pi k_F^3}{3}$.

Para un cristal monoelectrónico de volumen V , con N celdas unidad, es decir, con una densidad electrónica de $n = N/V$, el número de valores permitidos de \mathbf{k} dentro de la esfera

será,

$$\frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{k_F^3}{6\pi^2} V = \frac{N}{2} \quad (22)$$

donde la última igualdad refleja el que para cada valor de \mathbf{k} hay dos posibles valores de espín.

De aquí es fácil ver que el radio de Fermi adopta la siguiente expresión matemática,

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (23)$$

Este resultado es muy interesante porque muestra que la energía de Fermi depende de la densidad electrónica. Basta con sustituir el valor de k_F en (21),

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (24)$$

La velocidad de un electrón de la superficie de Fermi --que corresponde a un electrón con la energía más elevada y que posee un momento p_F , denominado *momento de Fermi*--, define la

velocidad de Fermi,

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (25)$$

Más adelante se verá que esta velocidad juega un papel importante en la teoría de los metales, comparable al de la velocidad térmica de un gas clásico.

Otro parámetro también utilizado porque permite expresar la energía de Fermi en unidades de temperatura, es la *temperatura de Fermi* definida por la relación

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} \quad (26)$$

Su valor es aproximadamente dos órdenes de magnitud superior a la temperatura de fusión de los metales. (Para un metal con $E_F \sim 5$ eV se tiene $T_F \sim 6 \times 10^4$ K).

TABLA III

VALORES DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA, n ; RADIO DE FERMI EN EL ESPACIO-K, k_F ; VELOCIDAD DE FERMI, v_F ; ENERGÍA DE FERMI, E_F ; Y TEMPERATURA DE FERMI, T_F . (E número entre paréntesis que acompaña al elemento indica la valencia que se ha considerado).

Metal	$n(\times 10^{22} \text{ cm}^{-3})$	$k_F (\times 10^8 \text{ cm}^{-1})$	$v_F (\times 10^8 \text{ cm/s})$	$E_F(\text{eV})$	$T_F (\times 10^4 \text{ K})$
Li (1)	4,62	1,11	1,29	4,7	5,45
Na (1)	2,53	0,91	1,05	3,14	3,64
Cu (1)	8,47	1,36	1,57	7,03	8,16
Ag (1)	5,85	1,2	1,4	5,50	6,36
Au (1)	5,9	1,2	1,4	5,52	6,39
Be (2)	24,3	1,93	2,23	14,12	16,41
Al (3)	18,07	1,75	2,03	11,65	13,51
Ga (3)	15,30	1,65	1,91	10,35	12,01

En la Tabla III se dan valores de los parámetros más significativos introducidos anteriormente para algunos metales importantes. Noten los valores elevados de la energía de Fermi (del orden de varios eV) que se corresponden con temperaturas de miles de grados Kelvin. Estos valores tan elevados son una consecuencia del principio de exclusión de Pauli e indican que el gas de electrones está altamente degenerado.

6.5.2 La densidad de estados electrónicos

En apartados anteriores se ha encontrado que sólo determinados valores de \mathbf{k} (determinados puntos del espacio- \mathbf{k}) se corresponden con funciones de onda que son soluciones adecuadas para los electrones libres. El espaciado entre estos valores permitidos de \mathbf{k} es muy pequeño si se compara con las dimensiones del cristal y con el tamaño de la zona de Brillouin. Y, al igual que sucede con los fonones, a menudo se necesita calcular magnitudes físicas que se deben promediar con respecto a la energía de todos los estados permitidos. De manera que resulta muy útil conocer la densidad de estados electrónicos.

El concepto general de densidad de estados se introdujo en el capítulo cuarto. Su valor depende de la dimensionalidad del sistema y de la relación de dispersión que obedecen las partículas. Se procederá ahora a la deducción de la densidad de estados de energía para electrones libres en un cristal tridimensional.

Para condiciones de contorno fijas, en un espacio- \mathbf{k} bidimensional, cada valor permitido de \mathbf{k} se puede representar gráficamente por un punto en un diagrama $k_x - k_y$, teniendo en cuenta la relación (12), asociar a cada uno un área de valor $(\pi/L)^2$ [esta es la situación de la figura 1(a)].

De igual manera, en el espacio tridimensional, teniendo en cuenta la relación (16) se encuentra que el volumen de espacio- \mathbf{k} asociado a cada estado electrónico permitido es de

$$V_k = (\pi/L)^3,$$

estando todos los posibles valores de \mathbf{k} contenidos en un octante de esfera de radio k , tal como se observa en la figura 1(b).

De manera que en un volumen Ω de espacio- \mathbf{k} el número de estados- \mathbf{k} permitidos es de

$$\frac{\Omega}{V_k} = \frac{\Omega V}{\pi^3} \quad (27)$$

siendo $V = L^3$, el volumen del cristal (en este caso tomado en forma de cubo de lado L).

Evidentemente, el número de estados por unidad de volumen de espacio recíproco es de V/π^3 .

La densidad de estados $\mathbf{g}(\mathbf{k})$ se define de manera que $g(k)dk$ represente el número de estados disponibles por unidad de volumen en el intervalo dk alrededor de un valor k .

Se considera el volumen de un delgado casquete esférico, de espesor dk , en el espacio- \mathbf{k} , es decir, el volumen comprendido entre dos esferas concéntricas de radio k , y $k+dk$ respectivamente. El volumen de un octante de este casquete será $4\pi k^2 dk/8$.

Puesto que los estados en el espacio- \mathbf{k} están uniformemente distribuidos, dividiendo el volumen de este octante por el volumen asociado a cada \mathbf{k} permitido, se obtiene el número de estados permitidos en el octante de casquete. Así,

$$dN = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{(\pi/L)^3} = \frac{k^2 V}{2\pi^2} dk \quad (28)$$

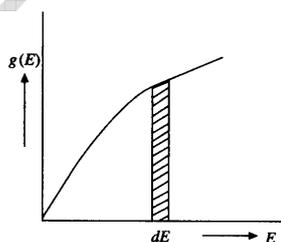
Es fácil determinar para los electrones libres la densidad de estados electrónicos por unidad de volumen en el intervalo infinitesimal de energía dE próximo a E . Las energías E y $E + dE$ están representadas por esferas de radio k y $k + dk$. Puesto que el número de estados permitidos en el intervalo de energía dE es $g(E)dE$, y en el modelo de electrones libres, energía y vector de onda están ligados por la ecuación $E = (\hbar^2 k^2 / 2m)$, sustituyendo k y dk en función de E y dE en (28), y operando se obtiene,

$$dN = \frac{mV\sqrt{2mE}}{2\hbar^3\pi^2} dE. \quad (29)$$

De manera que la densidad de estados de energía, $g(E)$, o número de estados disponibles por unidad de energía y de volumen, del gas de electrones libres será,

$$g(E) = \frac{\sqrt{2m}^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} = \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} E^{1/2} \quad (30)$$

Esta ecuación muestra que para el gas de electrones libres del cristal, la densidad de estados aumenta con una dependencia $E^{1/2}$. La figura 3 ilustra esta relación pudiéndose observar la forma parabólica de la densidad de estados de energía. La densidad de estados $g(E)$, se expresa normalmente en unidades de $\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$.



Si se considera el espín, cada valor de \mathbf{k} permitido permite acomodar dos posibles estados electrónicos, por lo que la ecuación (30) se expresa en este caso,

$$g(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} E^{1/2} \quad (31)$$

[Nótese que la expresión (29) se podría haber obtenido de manera directa a partir de la expresión general de la densidad de estados deducida en el tema cuarto].

El razonamiento anterior se puede repetir para condiciones de contorno periódicas. Dado que en este caso, tal como se deduce de (20), la distancia mínima entre valores de k_i es, $2\pi/L$, el volumen asociado a cada \mathbf{k} es

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = 8V_k$$

es decir, ocho veces el volumen del espacio- \mathbf{k} asociado a cada \mathbf{k} con condiciones de contorno fijas.

Sin embargo, la densidad de estados es la misma porque ahora todos los valores posibles de \mathbf{k} se distribuyen en el volumen de una esfera por lo que, en lugar de un octante de esfera, es preciso considerar todo el ángulo sólido 4π .

6.5.3 *Energía del gas de electrones en el estado fundamental*

La energía del gas de electrones en el estado fundamental se puede obtener realizando la suma en el espacio recíproco de la energía de cada electrón

$$E_0 = 2 \sum_{\mathbf{k}}^{k < k_F} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

Pero esta energía del gas de electrones en el estado fundamental también se puede expresar en términos de la densidad de estados como

$$E_0 = \int_0^{E_F} E g(E) dE \quad (34)$$

Sustituyendo la expresión de $g(E)$ dada por la ecuación (31) y operando,

$$E_0 = \int_0^{E_F} E \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} dE = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} E_F^{5/2} \frac{2}{5}$$

es decir,

$$E_0 = \frac{(2m)^{3/2}}{5\pi^2 \hbar^3} E_F^{5/2} \quad (35)$$

En cuanto a la energía cinética media por electrón, a $T = 0$ K, su valor se puede determinar de

$$\bar{E}_c = \frac{\int_0^{E_F} E g(E) dE}{\int_0^{E_F} g(E) dE} \quad (36)$$

puesto que la integral del denominador proporciona el número de electrones libres por volumen V del cristal.

Utilizando las expresiones (30) y (35), sustituyendo y operando se obtiene que la energía media de cada electrón en el estado fundamental ($T = 0$) es

$$\bar{E}_c = \frac{3}{5} E_F \quad (37)$$

6.6 Propiedades del gas de electrones libres a una temperatura finita

Hasta ahora solo se ha considerado el estado electrónico fundamental en el cero absoluto, así que cabe preguntarse qué ocurre al sistema de electrones a una temperatura finita. La respuesta es sencilla, la energía cinética del gas de electrones aumenta y, algunos electrones con $k \leq k_F$ se ven excitados por la energía térmica al rango $k > k_F$, es decir, hay que considerar niveles de mayor energía que antes estaban vacantes y ahora están ocupados. Esta redistribución de electrones tiene lugar sin violar el principio de exclusión de Pauli.

En los subapartados siguientes se reformulará la función de distribución de Fermi-Dirac, que determina la distribución de estados electrónicos. Posteriormente, utilizando magnitudes relevantes que involucran a la distribución de Fermi-Dirac, se deducirá la dependencia con la temperatura de diversas propiedades físicas ligadas a los electrones de conducción.

6.6.1 Distribución de Fermi-Dirac. Potencial químico

Para construir un estado de N -electrones se deben llenar N estados monoeléctricos diferentes, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, y cada estado estacionario de N -electrones se puede especificar mediante los N estados monoeléctricos que están ocupados. Pero ahora, no sólo es importante conocer cuales son los estados permitidos, también es necesario saber cual es la ocupación de esos estados electrónicos a temperaturas finitas.

Para ello se precisa conocer la probabilidad f_i de que el estado monoeléctrico i -ésimo se encuentre ocupado cuando el sistema de N -electrones esté en equilibrio térmico. Esta probabilidad es la suma de las probabilidades independientes de encontrar el sistema de N electrones en cualquiera de los estados N -electrónicos para los que el nivel monoeléctrico i -ésimo esté ocupado.

El cálculo de la función de distribución del sistema, f_i , es un problema típico de la mecánica estadística y, para partículas indistinguibles de espín $\frac{1}{2}$ que satisfacen el principio de exclusión de Pauli, conduce a la *distribución de Fermi-Dirac*.

Así, en equilibrio termodinámico, a temperatura T , la ocupación esperada de un estado de energía E (el número medio de electrones en ese estado) se expresa

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\{(E - \mu)/k_B T\} + 1} \quad (38)$$

con μ el *potencial químico*, que está relacionado con la energía libre de Helmholtz del sistema. El significado del potencial químico se verá con más claridad cuando se considere la función de distribución en el caso límite de $T = 0$ K.

La función de distribución (38) tiene que ser consistente con las propiedades del estado fundamental del sistema de N electrones. En el cero absoluto, se sabe que sólo están ocupados los niveles con $E \leq E_F$, de modo que la función distribución para el estado fundamental cambia de manera abrupta del valor $f = 1$ para $E \leq E_F$ al $f = 0$ para $E > E_F$. Es decir, es una función escalón.

$$f = \begin{cases} 1 & \text{para } \begin{cases} E \leq E_F \\ E > E_F \end{cases} \\ 0 \end{cases}$$

Por otro lado, cuando $T \rightarrow 0$, la distribución de Fermi-Dirac adquiere el valor

$$\lim_{T \rightarrow 0} f = \begin{cases} 1 & \text{para } \begin{cases} E < \mu \\ E > \mu \end{cases} \\ 0 \end{cases}$$

Para que ambas situaciones sean compatibles debe ocurrir que $\mu \rightarrow E_F$, en el límite $T \rightarrow 0$. Así, $\mu = E_F$ representa la frontera entre estados ocupados y vacantes.

Entonces, a $T = 0$ K, y sólo entonces, el potencial químico de los electrones es igual a la energía de Fermi,

$$\mu_{(T=0K)} = E_F$$

La desviación del potencial químico del valor de la energía de Fermi, E_F , se puede determinar de forma aproximada; su expresión es

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\left[\frac{dg(E_F)}{dE} \right]_{E=E_F}}{g(E_F)}$$

siendo $g(E_F)$ el valor de la densidad de estados en el nivel de Fermi.

Para un metal, en el modelo de electrones libres $g(E) \sim E^{1/2}$ y la ecuación anterior resulta

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2 E_F} \right)^2 \right] \quad (39)$$

En este caso, a temperatura ambiente, la diferencia entre μ y E_F es del orden de 0,01%. Esta pequeña diferencia entre E_F y μ se mantiene en un rango amplio de T . De manera que, en

metales, salvo que se quiera realizar cálculos muy precisos, no se comete gran error equiparando μ y E_F . Por esta razón, se habla con frecuencia del "nivel de Fermi" en lugar del potencial químico, y se le denota por $E_F(T)$.

No obstante, no hay que olvidar que son conceptos distintos, y es importante conocer cuanto difiere el potencial químico, μ , del valor de E_F a $T = 0$ K. Téngase en cuenta que cuando en el contexto de semiconductores, con falta de rigor, se dice nivel de Fermi en lugar de potencial químico, entonces ese nivel de Fermi es una magnitud dependiente de la temperatura.

El aumento de energía del sistema de electrones cuando la temperatura se eleva desde el cero absoluto, supone que algunos electrones con energías cercanas a E_F , pero ligeramente inferiores, se vean excitados a niveles de energía ligeramente superior a E_F . De modo que, a temperaturas superiores a 0 K, la función de distribución de Fermi pierde su borde abrupto y adquiere una forma más redondeada, porque los estados de energía inferior a μ tienen una probabilidad finita de estar ocupados, y los de energía inmediatamente superior también.

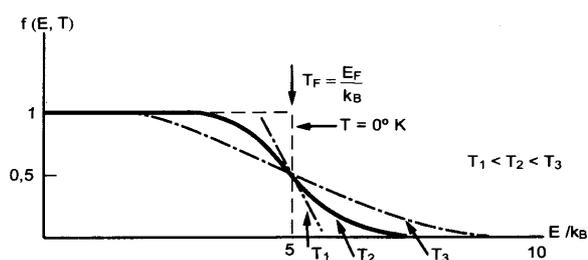


Figura 4

La figura 4 muestra la función de distribución de Fermi $f(E, T)$, para distintos valores de T , para el caso de un gas tridimensional de electrones libres cuya densidad de estados viene dada por (31). (Recuerden que al variar T también varía μ , y esta variación depende de la función densidad de estados del sistema). Se puede observar que a $T = 0$ K, cuando $E = \mu$, la función de distribución toma el valor $f(E_F) = 1/2$, de aquí que se defina la energía de Fermi como aquella que proporciona una probabilidad de ocupación de 1/2 al correspondiente estado cuántico a $T = 0$ K. A cualquier otra temperatura, la región centrada en μ , en la que la distribución de Fermi se desvía de la función escalón tiene una anchura del orden de $4k_B T$. Es decir, sólo una pequeña fracción de los electrones es capaz de ganar energía al aumentar la temperatura. Como se verá más adelante, este hecho tiene consecuencias muy importantes cuando se realiza el análisis de la dependencia con la temperatura de diversas propiedades físicas ligadas a los electrones de conducción.

Conviene señalar que, en algunas ocasiones, cuando se está interesado en calcular la probabilidad de ocupación para energías o temperaturas en el rango $|E - \mu| \gg 4k_B T$, se hacen

aproximaciones a la función de distribución de Fermi. En metales, se suele tomar la función escalón; en semiconductores se sustituye por la distribución de Boltzmann.

6.6.2 Distribución electrónica

Es interesante conocer cómo se distribuyen los electrones del cristal a una temperatura dada. Si se multiplica la densidad de estados $g(E)$ por la probabilidad de ocupación de cada estado $f(E)$ se obtendrá la densidad de estados electrónicos ocupados en función de la energía, $n_E = g(E)f(E, T)$.

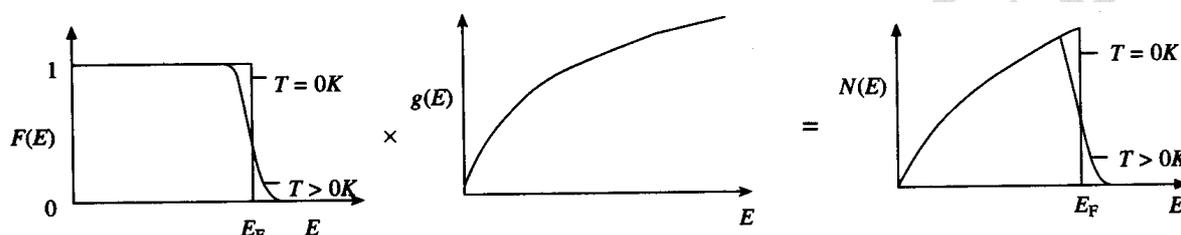


Figura 5

La figura 5 muestra la probabilidad de ocupación de un estado, $f(E)$, para electrones libres (a 0 K y a una temperatura dada T), la densidad de estados y la densidad de estados electrónicos ocupados (a 0 K y a temperatura T).

Para $E \ll E_F$, se mantiene que $f(E) = 1$, es decir, los estados de menor energía están todos ocupados e, inicialmente, $n_E \sim E^{1/2}$. Pero cuando la energía se aproxima a E_F , $f(E)$ decrece rápidamente y, consecuentemente, también lo hace n_E . El área bajo la curva correspondiente a $T > 0$ representa la densidad de estados ocupados por electrones a esa temperatura.

La densidad total de estados ocupados por electrones en equilibrio térmico (la densidad electrónica) viene dada por la integral en el espacio- k ,

$$n_E(T) = \int_0^{\infty} g(E) f(E, T) dE \quad (40)$$

en donde, por facilidad de cálculo, la integración se ha llevado hasta ∞ , en lugar de hasta un cierto valor de E. (Esto no afecta al resultado, porque cuando $E \gg E_F$, $f \rightarrow 0$).

6.7 Calor específico del gas de electrones del metal

Cuando con el modelo de Drude se analizó el calor específico de los metales se encontró que el sistema de electrones debía aportar $3nk_B/2$, pese a que experimentalmente se observaba una escasa contribución electrónica al calor específico, a temperatura ambiente. El

modelo de electrones libres muestra que sólo unos cuantos electrones —aquellos que tienen valores de energía dentro de un pequeño rango alrededor de la energía de Fermi— participan en la capacidad calorífica del sistema y, además, lo hacen con una contribución unas cien veces inferior a la calculada previamente, lo que la convierte en casi despreciable en el rango de temperaturas medias.

Se puede determinar la capacidad calorífica del gas de electrones considerando la variación de la energía del sistema con la temperatura. El análisis riguroso es algo complejo, por lo que en su lugar, se utilizará una aproximación más sencilla.

Se quiere determinar la capacidad calorífica a volumen constante,

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

siendo U la energía interna del gas de electrones, que es la suma extendida a todos los niveles monoeléctricos del producto de la energía de cada nivel por el número medio de electrones que lo ocupa,

$$U = 2 \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) f(E, T)$$

Para un volumen V grande, se puede sustituir la sumatoria por una integral, lo que permite

expresar la densidad de energía $u = \frac{U}{V}$, como

$$u = \int_0^{\infty} E \cdot g(E) \cdot f(E, T) dE \quad (41)$$

en donde se ha tomado

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

con E_F en lugar de μ para facilitar posteriores simplificaciones (el resultado que se obtiene para un metal es correcto hasta un orden T^2). En cuanto a la densidad de estados $g(E)$, se asume que ya refleja el hecho de que cada nivel \mathbf{k} contiene dos electrones de espines opuestos.

Al aumentar la temperatura en T Kelvin desde el cero absoluto, la energía interna del sistema de electrones aumentará en

$$\Delta u(T) = \int_0^{\infty} E g(E) f(E, T) dE - \int_0^{E_F} E g(E) dE \quad (42)$$

(para escribir la última integral se ha tenido en cuenta que, a 0 K, $f(E) = 1$ para $E \leq E_F$).

Diferenciando la expresión anterior,

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \int_0^\infty E \cdot g(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE \quad (43)$$

Realizando un pequeño truco matemático, es decir, si se diferencia con respecto a la ecuación (40), asumiendo que en un metal la densidad electrónica se mantiene constante, se tiene

$$0 = \int_0^\infty g(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE \quad (44)$$

y si se multiplica esta expresión por E_F , y el producto se resta a (43) nada se altera, de manera que se puede escribir

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \int_0^\infty E g(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE - \int_0^\infty E_F g(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE = \int_0^\infty (E - E_F) g(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE \quad (45)$$

La derivada de la distribución de Fermi-Dirac que se está utilizando resulta,

$$\frac{\partial f(E, T)}{\partial T} = \frac{E - E_F}{k_B T^2} \frac{\exp^{(E - E_F)/k_B T}}{\left(\exp^{(E - E_F)/k_B T} + 1 \right)^2} \quad (46)$$

Pero se observa que esta expresión sólo tiene un valor de interés en la zona $\pm 2k_B T$ alrededor de E_F , la región en donde $f(E, 0)$ y $f(E, T)$ difieren. Como son pocos los electrones de esta zona que pueden ganar energía, se puede suponer en primera aproximación que la densidad de estados es similar a la del nivel de Fermi, $g(E) \approx g(E_F)$. Con estas consideraciones, y utilizando (46), la ecuación (45) se puede escribir,

$$c_v \approx k_B^2 T g(E_F) \int_{-E_F/k_B T}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx \quad (47)$$

donde se ha hecho

$$x = \frac{E - E_F}{k_B T} \quad (48)$$

El factor e^x se hace muy pequeño para $x \leq \frac{-E_F}{k_B T}$, por lo que el límite inferior de la integral se

puede hacer $-\infty$. La integral así resultante esta tabulada y su valor es

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$$

Sustituyendo este valor en (47), se obtiene la siguiente expresión para el calor específico

$$\text{electrónico} \quad c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \approx \frac{\pi^2}{3} g(E_F) k_B^2 T \quad (49)$$

Esta ecuación muestra la dependencia del calor específico electrónico con la temperatura absoluta y con la densidad de estados en el nivel de Fermi ($T = 0$ K).

Para el caso de electrones libres, la densidad de estados en el nivel de Fermi se expresa [ecuación (31)]

$$g(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$$

De manera que el calor específico electrónico resulta

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) n k_B \quad (50)$$

Si se compara esta expresión del calor específico electrónico con la expresión obtenida considerando a los electrones como un gas clásico ideal, $c_v = 3nk_B/2$, se observa una reducción en un factor proporcional a la temperatura cuyo valor, a temperatura ambiente, es inferior a 10^{-2} . Esto justifica la ausencia de contribución observable de los electrones al calor específico, a temperatura ambiente.

6.8 El calor específico de un metal a baja temperatura

La dependencia de la componente electrónica del calor específico con la temperatura está establecida en la ecuación (50). Esta dependencia puede hacerse aún más evidente si se tiene en cuenta que $E_F = T_F k_B$. Por sustitución,

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} n k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad (51)$$

con lo que queda patente la observada dependencia lineal de c_v con T .

Una manera más rápida y menos refinada de llegar al mismo tipo de dependencia de c_v con T , que la que proporciona la ecuación (50), es la propuesta por Kittel⁶. Como la función de Fermi-Dirac, a temperatura T , difiere de la correspondiente al estado fundamental sólo en una zona de anchura $4k_B T$, únicamente los electrones con energías próximas a E_F --en un rango del orden de $2k_B T$ -- pueden absorber energía térmica y ser excitados a un rango de energías $O(k_B T)$ por encima de E_F . El número de electrones por unidad de volumen que son excitados vendrá dado por el producto del tamaño del intervalo de energía, $2k_B T$, por la densidad de estados por unidad de energía $g(E_F)$. Considerando que la energía de excitación es del orden de $k_B T$, la energía térmica total por unidad de volumen será proporcional a

$$u \sim k_B T g(E_F) k_B T \sim g(E_F) (k_B T)^2$$

⁶ C. Kittel.: *Introducción a la Física del Estado Sólido*. 3ª edición. Ed. Reverté, 1993.

Así se obtiene para la componente electrónica del calor específico una dependencia con la temperatura similar a la de la expresión (50).

Como se ha encontrado en el ejercicio cuatro, a temperatura ambiente y superiores, para muchos metales (excepto los magnéticos) el valor del calor específico es muy próximo al valor clásico y esta dominado por la contribución de las vibraciones reticulares. Pero, al disminuir la temperatura, para temperaturas en el rango aproximado de $10 \text{ K} < T < \Theta_D / 10$, con Θ_D la temperatura de Debye, la contribución fonónica decrece rápidamente, con una dependencia con T^3 mientras que la contribución electrónica disminuye con T . De manera que, a temperaturas del orden de 10 K , es la contribución electrónica la que domina el calor específico del metal.

La dependencia del calor específico de un metal con la temperatura, a temperaturas $T \leq \theta_D / 10$, se puede expresar como suma de la contribución electrónica y fonónica, de la forma,

$$c_v = \gamma_E T + \gamma_F T^3 \quad (52)$$

con γ_E, γ_F constantes.

Una manera muy extendida de representar esta dependencia es expresar c_v / T en función de T^2 . Se obtiene así una línea recta (figura 6) que extrapolada hasta $T^2 = 0$ proporciona el valor de γ_E , el coeficiente electrónico.

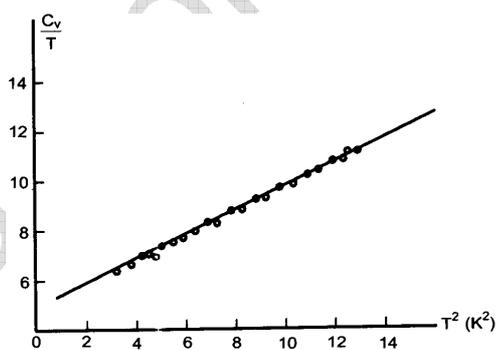


Figura 6

Los valores experimentales de γ_E son del mismo orden que los calculados con el modelo del electrón libre, pero no coincidentes. En la Tabla IV se refleja el coeficiente electrónico del calor específico molar para algunos metales. Se puede observar que los metales nobles (Au, Ag, Cu) y los alcalinos se ajustan muy bien al modelo del electrón libre. Sin embargo, no ocurre lo mismo con otros elementos, en especial con los metales de transición (Fe, Co, Ni). Las grandes desviaciones de γ_E que se obtienen para este tipo de materiales pueden atribuirse, en parte, a la existencia de capas parcialmente llenas (capas d) cuyas

bandas de energía están próximas a la energía de Fermi. Son bandas muy localizadas que contribuyen de manera notable a la densidad de estados, haciendo que esta última se aleje de la forma del modelo del electrón libre.

TABLA IV
VALORES EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS (CON MODELO DEL ELECTRÓN LIBRE) DEL COEFICIENTE γ_E ($\times 10^{-4}$ CAL.MOL $^{-1}$.K 2). LA RELACIÓN M^*/M COINCIDE CON LA $\gamma_E(\text{EXP})/\gamma_E(\text{TEÓR})$.

<i>Metal</i>	$\gamma_E(\text{experim})$	$\gamma_E(\text{teórico})$	m^*/m
Li	1,8	4,2	2,3
Na	2,6	3,5	1,3
Ag	1,5	1,6	1,1
Au	1,5	1,6	1,1
Al	2,2	3,0	1,4
Fe	1,5	12	8

El valor de γ_E se ha reflejado en cal/mol.K 2 , aunque en la actualidad es más usual expresarlo en unidades de mJ/mol.K 2

Una explicación a la discrepancia observada entre el valor teórico y experimental del calor específico de los metales no magnéticos, supone la consideración de una masa térmica efectiva para los electrones, m_{ter}^* , distinta de su masa m . Puesto que el valor teórico de c_v es proporcional a la densidad de estados en el nivel de Fermi, $g(E_F)$, que a su vez es proporcional a la masa m a través de E_F , se suele definir la *masa térmica efectiva*, m_{ter}^* , de manera que $m_{\text{ter}}^*/m = \gamma_{\text{exp}} / \gamma_{\text{teor}}$, proporcione la relación entre el valor experimental y el valor teórico (calculado con el modelo de electrones libres) del coeficiente electrónico.

Pero, cuidado. Esta masa térmica eficaz introducida para explicar la discrepancia en el valor del calor específico no se debe confundir con otras masas eficaces que se utilizan en la física del sólido, en particular con la que se utiliza en los casos de transporte electrónico.

6.9 La conducción metálica y térmica en el modelo de electrones libres

En este apartado se consideran brevemente las propiedades de transporte asociadas al gas de electrones libres, en particular los procesos de conductividad eléctrica y térmica de los metales. Estos modelos constituyen un buen punto de partida para la comprensión de los procesos de transporte de los metales reales (a los que se dedica el capítulo octavo).

Al igual que en el modelo de Drude, las características del transporte eléctrico en los sólidos se representan mediante la conductividad eléctrica (definida por $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$). Pero los electrones de conducción son ahora partículas con carga que obedecen la estadística de

Fermi-Dirac. El uso de esta nueva estadística (en lugar de la distribución de Maxwell-Boltzmann utilizada en el modelo de Drude-Lorentz) sólo afectará a aquellas magnitudes del modelo de Drude-Lorentz en las que interviene la distribución de velocidades.

Como se ha visto, los electrones próximos a la superficie de Fermi tienen velocidades del orden de $v_F \sim 10^6 \text{ m.s}^{-1}$. Sin embargo, dado que la superficie de Fermi es simétrica con respecto al origen del espacio recíproco, por cada electrón con velocidad v_F existirá otro electrón con velocidad $-v_F$, por lo que no fluirá corriente eléctrica a menos que se aplique un campo eléctrico al metal. La presencia de un campo eléctrico hace que la esfera de Fermi se desplace del origen del espacio recíproco rompiéndose así la simetría geométrica.

Si se aplica un campo E en la dirección x , la ecuación de movimiento del electrón libre es

$$\frac{dp_x}{dt} = \hbar \frac{dk_x}{dt} = (-e)E_x \quad (53)$$

De (53) se deduce que

$$k_x = -\frac{eE_x}{\hbar} t + k_{x0} \quad (54)$$

lo que implica que, con el tiempo, el número de onda aumentaría indefinidamente y, en consecuencia, que la corriente eléctrica crecería también de manera indefinida.

Puesto que no es esto lo que sucede en un metal, sino que se establece una corriente estacionaria, en tanto que el campo eléctrico aplicado se mantenga constante, se hace necesaria la existencia de algún mecanismo de dispersión que impida que los electrones se vean acelerados hasta el infinito por el campo eléctrico. Estos mecanismos de dispersión (que en la actualidad se atribuyen a dispersión por fonones, defectos o impurezas del cristal, otros electrones) ocasionan una disminución del momento del electrón, por lo que se pueden representar mediante una fuerza de amortiguamiento o de fricción en la ecuación de movimiento.

Si se asume que el electrón sólo se ve acelerado por el campo eléctrico en el intervalo entre colisiones, adquiriendo una velocidad de arrastre v_D (velocidad que se toma como la velocidad media del conjunto de electrones y que, en promedio se pierde en cada proceso de colisión) entonces, el tiempo de relajación τ (el tiempo medio entre las colisiones de los electrones) sirve como medida de la frecuencia con que el electrón de conducción se ve dispersado.

La ecuación de movimiento del electrón bajo la acción de un campo eléctrico y con este mecanismo de dispersión se expresa

$$m \left(\frac{d\mathbf{v}_D}{dt} + \frac{\mathbf{v}_D}{\tau} \right) = (-e) \mathbf{E} \quad (55)$$

donde el término $m\mathbf{v}_D/\tau$ representa la fuerza de fricción que impide la aceleración del electrón.

Con campo aplicado, en el estado estacionario se debe satisfacer $d\mathbf{v}_D/dt = 0$, de manera que de (55) se sigue

$$\mathbf{v}_D = -\frac{e\tau}{m} \mathbf{E} \quad (56)$$

Y, teniendo en cuenta que la densidad de corriente eléctrica se define por $\mathbf{J} = n(-e)\mathbf{v}_D$, la ecuación (56) permite escribir

$$\mathbf{J} = \left(\frac{ne^2\tau}{m} \right) \mathbf{E} \quad (57)$$

con n el número de electrones de conducción por unidad de volumen.

Para un metal isótropo, de (57) se deduce

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (58)$$

Es decir, que la expresión de la conductividad eléctrica de Drude [ecuación (5)] se mantiene.

De manera que en el modelo del electrón libre, la observada dependencia lineal de la conductividad eléctrica con la temperatura se tiene que seguir explicando a través de la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura.

Lo que sí se ve afectado por la nueva función de distribución (con respecto al modelo de Drude) es el valor del recorrido libre medio. Tomando la velocidad de Fermi, v_F , como valor característico de la velocidad electrónica para los electrones libres, el valor del recorrido libre medio, $l = v_F\tau$, resulta del orden de algunas decenas de nanómetros, incluso a temperatura ambiente.

Por lo que respecta a la conductividad térmica, κ , el factor $\sim k_B T/E_F$ de la teoría de electrones libres que corrige al valor del calor específico, se ve compensado por el factor $\sim E_F/k_B T$ en que difiere el valor medio del cuadrado de la nueva distribución de velocidad ($v_F^2 = 2E_F/m$), por lo que la expresión de κ resulta casi análoga a la del modelo de Drude-Lorentz, prediciendo valores para la conductividad térmica que son del mismo orden de magnitud en ambos modelos.

Sin embargo, la expresión obtenida para el número de Lorenz en el modelo del electrón libre proporciona un valor mucho más aproximado a los valores experimentales. Tomando para

la conductividad térmica, $\kappa = \frac{1}{3} v_F^2 \tau C_v$, ayudándose de las ecuaciones (5), (24), (25) y (51), y operando, se llega a la expresión,

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = L_0$$

Este valor de $L_0 \approx 2,45 \times 10^{-8} \text{ watt-ohm.K}^{-2} (\text{V}^2 \cdot \text{K}^{-2})$ es una constante universal que se denomina el valor límite del número de Lorenz, y está en excelente acuerdo con los resultados experimentales a temperaturas superiores a 273 K (ver Tabla II).

De lo expuesto anteriormente, es evidente que la conductividad eléctrica y térmica, siguen planteando problemas con el modelo de Sommerfeld, modelo que tampoco puede explicar el valor anómalo del coeficiente Hall (el modelo del electrón libre predice un coeficiente Hall negativo e independiente de la temperatura), ni la magnetorresistencia (tampoco interviene en estos cálculos la distribución de velocidad de los electrones). Y es que el modelo del electrón libre falla al explicar aquellas propiedades que necesitan de alguna suposición sobre los procesos de dispersión, residiendo una parte del problema en la falta de consideración del papel que juegan los iones en la dinámica del electrón.

Como ya se adelantó en la introducción de este capítulo, para avanzar en la comprensión del comportamiento de los electrones en los sólidos, se debe explorar las consecuencias directas que la periodicidad iónica ejerce sobre el sistema electrónico. Este será el objetivo de los próximos capítulos.