

## TEORÍA DEL ELECTRÓN LIBRE EN LOS METALES

Se trata de construir un modelo “microscópico” del comportamiento de los electrones en un metal que permita describir sus principales propiedades, a saber:

- La conductividad eléctrica  $\sigma$ .
- La conductividad térmica  $\mathcal{K}$ .

Suposiciones básicas de la estructura de un metal:

- 1) Un metal es un sólido compuesto por dos tipos de partículas:
  - a) Los iones fijos formando una red y cargados positivamente (+)
  - b) Los electrones de valencia que se mueven libremente entre ellos (-), “electrones de conducción”.
- 2) El equilibrio termodinámico de los electrones se mantiene mediante colisiones instantáneas que sólo producen un cambio abrupto de velocidad.
- 3) Se desprecian las interacciones entre colisiones:
  - a) Entre los electrones :”*aproximación del electrón independiente*”
  - b) Entre los electrones y los iones de la red: “*aproximación del electrón libre*”.
- 4)  $\tau$  “*tiempo de relajación*”, es el tiempo medio que transcurre entre dos colisiones.

Las suposiciones anteriores nos permiten construir una imagen posible de un metal. Sin embargo, hablamos de equilibrio termodinámico y sabemos que la descripción del estado termodinámico de un sistema de partículas depende de sus propiedades.

De acuerdo a esto se han construido históricamente diferentes modelos:

- El modelo clásico de Drude- Lorentz (1900). Aplica la estadística de Maxwell-Boltzmann.
- El modelo cuántico de Sommerfeld. Aplica la estadística de Fermi-Dirac.

Vamos a ver cuales son los puntos clave que afectan la correcta descripción del comportamiento de los electrones en un metal.

### CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

Cuando se aplica un campo eléctrico  $\vec{E}$  a un metal en el cual los electrones se están moviendo con una velocidad térmica media  $v$ , tal que  $\langle \vec{v} \rangle = 0$ , todos los electrones son acelerados adquiriendo una velocidad de arrastre o desplazamiento  $\vec{u}$ . Este movimiento de los electrones da lugar a una corriente eléctrica  $i$  en la dirección del campo aplicado.

La corriente originada, obedece macroscópicamente a la ley de Ohm:  $iR = V$ .

Para un conductor de longitud  $L$ , sección transversal  $A$  y resistividad  $\rho$ ,

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \begin{array}{l} [R] = \text{ohm} \\ [\rho] = \text{ohm.m} \end{array} \quad (1)$$

Podemos rescribir la ley de Ohm en función del campo aplicado:

$$\boxed{iR = i\rho \frac{L}{A} = V = EL} \quad (2)$$

Donde hemos considerado que  $V$  es el potencial que aparece en un conductor de longitud  $L$  cuando se aplica un campo eléctrico  $E$ .

Entonces, despejando la corriente:

$$i = \frac{EA}{\rho} \quad (3)$$

Recordando que la densidad de corriente  $\vec{J}$  está relacionada con la corriente eléctrica como:  $i = \int_A \vec{J} \cdot d\vec{s}$ ,

para un conductor de sección transversal  $A$ , se puede escribir:  $i = JA$

Entonces en (3) podemos reemplazar y tenemos  $J = \frac{1}{\rho} E = \sigma E$

En general

$$\boxed{\vec{J} = \sigma \vec{E}} \quad (4)$$

es otra expresión de la ley de Ohm en la cual  $\sigma$  es la conductividad.

Nuestro objetivo será ahora encontrar una expresión para  $\sigma$  en función de las propiedades de los metales.

Supongamos un metal con una densidad  $n$  de electrones de conducción:  $n : \left( \frac{\# \text{ de electrones}}{\text{unidad de volumen}} \right)$

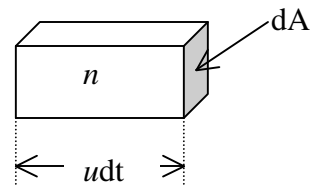
Al aplicar un campo eléctrico  $\vec{E}$ , adquieren velocidad de arrastre  $\vec{u}$ . Entonces, la densidad de corriente  $\vec{J}$ , que representa la carga eléctrica que atraviesa la unidad de área en la unidad de tiempo es:

$$\vec{J} = n(-e)\vec{u} = \sigma \vec{E} \quad (5)$$

Donde  $-e$  es la carga del electrón.

La carga total contenida en el diferencial de volumen será:

$$q = (-e)ndV = (-e)nudt dA$$



Entonces la densidad de corriente  $J = \frac{q}{dt dA} = (-e)nu$

#### Comparación entre los valores de la velocidad térmica de los electrones y la velocidad de arrastre.

Supongamos una corriente de 1 A en un conductor de cobre ( $n = 8,47 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) cuyo diámetro es  $d = 2 \text{ mm}$ .

$$u = \frac{i}{Ane} = \frac{1}{\pi \cdot 10^{-6} \cdot 8,4 \cdot 10^{28} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \frac{m}{seg}$$

$$\langle v \rangle_{MB} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}} = 1,08 \cdot 10^5 \frac{m}{seg}$$

$$\langle v \rangle_{FD} = \frac{3}{4} v_{FCu} = 1,2 \cdot 10^6 \frac{m}{seg}$$

$$T = 300^\circ K$$

Como vemos las velocidades térmicas, cualquiera sea el modelo que usemos (clásico o cuántico) son varios ordenes de magnitud mayores que la velocidad de arrastre.

---

## Interpretación física y definición de parámetros característicos

Al aplicar un campo eléctrico  $\vec{E}$ , todos los electrones experimentan una fuerza:

$\vec{F} = -e\vec{E}$ , mediante la cual adquieren una aceleración  $\vec{a} = \frac{-e\vec{E}}{m_e}$ . Con esta aceleración, los electrones

aumentarían indefinidamente su velocidad, sin embargo, la ley de Ohm predice una situación estacionaria, en la cual existe una velocidad media de arrastre(5):  $\vec{u} \propto \vec{E}$ .

En realidad es una situación de desequilibrio termodinámico, pero se supone que la energía cedida por el campo es mucho menor que la energía cinética térmica. (ver los resultados del ejemplo).

Para calcular la velocidad de arrastre, la cual sabemos que alcanza un valor estacionario, debemos suponer que el campo eléctrico actúa sobre el electrón durante un lapso medio de tiempo  $\tau$  entre 2 eventos de dispersión (colisiones).

Entonces,

$$\vec{u} = \vec{a}\tau = \frac{-e\vec{E}}{m_e}\tau \quad (6)$$

Luego la densidad de corriente (5) será:

$$\vec{J} = n(-e)\vec{u} = n(-e)\frac{-e\vec{E}}{m_e}\tau = \frac{ne^2\tau}{m_e}\vec{E} = \sigma\vec{E}$$

Por lo tanto la conductividad puede expresarse como:

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}} \quad (7)$$

El tiempo medio  $\tau$  entre colisiones, por las cuales se mantiene el equilibrio termodinámico del sistema, depende de la velocidad térmica media de los electrones  $v$ .

Se puede definir el “camino libre medio” entre colisiones como:  $\lambda = v\tau$ ; entonces, en función del camino libre medio y de la velocidad térmica de los electrones podemos expresar la conductividad y la resistividad como:

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2}{m_e} \frac{\lambda}{v}} \quad \text{y} \quad \boxed{\rho = \frac{m_e}{ne^e} \frac{v}{\lambda}} \quad (8)$$

En (6), podemos introducir el concepto de “movilidad”  $\mu$ :  $\vec{u} = -\mu\vec{E}$

Entonces:

$$\boxed{\mu = \frac{e\tau}{m_e}} \quad (9)$$

y en función de la movilidad:

$$\boxed{\sigma = n\mu e} \quad (10)$$

### Interpretación clásica (Modelo de Drude-Lorentz)

De lo que hemos visto es necesario determinar  $\nu$  y  $\lambda$  para calcular  $\sigma$ ,  $\rho$  y  $\mu$ .

El modelo clásico, supone al electrón como una partícula que choca aleatoriamente con los iones de la red. Por este motivo, el camino libre medio  $\lambda$  será aproximadamente del orden de la separación interatómica en la red.

Además supone que los electrones son partículas clásicas (distinguibles) por lo que obedecen la estadística de Maxwell-Boltzmann. Entonces su velocidad térmica será la correspondiente a esta estadística para una temperatura  $T$ :

$$v_{MB} = \sqrt{\frac{8 kT}{\pi m_e}}$$

De esta manera, la resistividad tiene una dependencia con la temperatura  $\propto \sqrt{T}$ :

$$\rho = \frac{m_e}{ne^e \lambda} \sqrt{\frac{8k}{\pi m_e}} \sqrt{T}$$

Sin embargo, experimentalmente se comprueba que  $\rho \propto T$

Además los valores numéricos calculados teóricamente para la resistividad son mayores que los experimentales. Por ejemplo para el Cu, a  $T = 300^\circ K$ , la resistividad medida es aproximadamente  $1,56 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$  y la calculada mediante el modelo de D-L es  $1,4 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ . Estimando la separación interatómica en  $3\text{\AA}$ .

La teoría clásica de la conducción falla porque los electrones no pueden ser considerados como partículas clásicas. En primer lugar debe considerarse su naturaleza ondulatoria sus interacciones con la red no son colisiones del tipo de bolas de billar sino que debe ser considerada la dispersión de ondas por la red.

En segundo lugar, los electrones son fermiones y como tales obedecen la estadística de Fermi-Dirac y no la de Maxwell-Boltzmann.

### Interpretación Cuántica. Modelo de Sommerfeld.

Haremos ahora una descripción del problema del comportamiento de los electrones en un metal mediante la aplicación de la mecánica cuántica.

Supongamos en primer lugar un gas de electrones en 3 dimensiones, encerrados en una caja. Todos los electrones se encuentran sometidos a un mismo potencial constante que podemos elegir  $= 0$ .

Resolvemos la ecuación de Schrödinger:

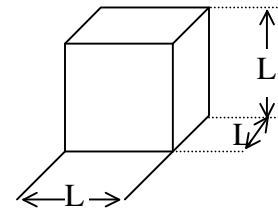
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi(\vec{r}) = \epsilon \phi(\vec{r}) \quad V \equiv 0$$

Para una caja :

Las soluciones tienen la forma:

$$\phi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$$

Para el caso de electrones en un metal, buscamos soluciones de onda viajera (no estacionaria) y para ello aplicamos "condiciones de contorno periódicas":



$$\begin{aligned} \varphi(x+L, y+L, z+L) &= \varphi(x, y, z) \\ e^{ik_x(x+L)} \cdot e^{ik_y(y+L)} \cdot e^{ik_z(z+L)} &= e^{k_x x} \cdot e^{k_y y} \cdot e^{k_z z} \\ k_x L = \pm 2n_x \pi & \quad k_y L = \pm 2n_y \pi & \quad k_z L = \pm 2n_z \pi \\ k_x = \pm 2 \frac{n_x \pi}{L} & \quad k_y = \pm 2 \frac{n_y \pi}{L} & \quad k_z = \pm 2 \frac{n_z \pi}{L} \\ \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) &= \frac{2\hbar^2 \pi^2}{m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{aligned}$$

$n_x, n_y, n_z$  : enteros

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} = \hbar(k_x, k_y, k_z)$$

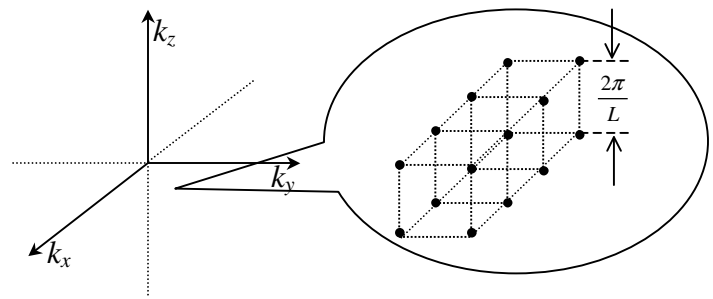
Los valores permitidos del número de onda  $k$ , pueden ser representados como una red de puntos en un espacio con ejes  $(k_x, k_y, k_z)$ . Este espacio se lo conoce como espacio- $k$ . Queda claro que a partir de la relación de DeBroglie  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ , en este espacio se pueden representar los estados de movimiento de los electrones.

La separación entre dos puntos es  $\frac{2\pi}{L}$  y el

volumen del cubo elemental  $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ . Dado

que hay 1 punto por cada celda elemental, la densidad de puntos en el espacio- $k$  es:

$$\delta = \frac{V}{(2\pi)^3}$$



En un sistema de fermiones (electrones), la máxima energía a  $0^\circ \text{K}$  es el la  $E_F$  y el  $k_F$  correspondiente, será:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \quad \text{y} \quad v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e}$$

Podemos representar en el espacio- $k$ , todos los estados ocupados hasta  $k_F$  como puntos dentro de una esfera de radio  $k_F$ .

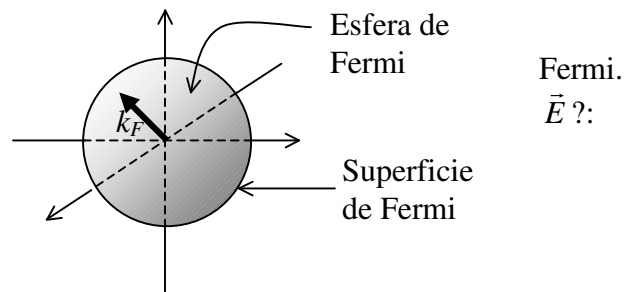
$k_F$  y  $v_F$  son el número de onda y la velocidad de los electrones que se encuentran sobre la superficie de ¿Qué sucede cuando se aplica un campo eléctrico

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = -e\vec{E};$$

por las relaciones de De Broglie  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  entonces:

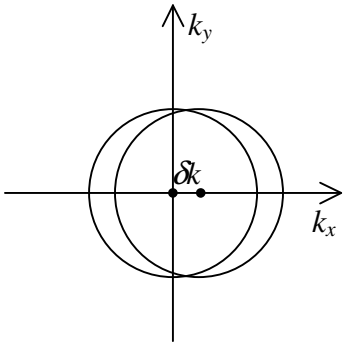
$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E}$$

Supongamos que el campo puede actuar sobre el electrón entre dos eventos de dispersión (colisiones) separados por un tiempo  $\tau$ , entonces podemos escribir la variación de  $k$  como:



$$\vec{k}(\tau) = \vec{k}(0) - \frac{e}{\hbar} \tau \vec{E} \quad (11)$$

Por simplicidad supongamos que aplicamos un campo en la dirección  $-x$ . Si miramos la proyección de la esfera de Fermi en el plano  $k_x k_y$  tenemos,



Como el campo actúa sobre todos los electrones, toda la esfera se habrá desplazado un  $\delta k$ .

En equilibrio  $\langle \vec{k} \rangle = 0$ , luego si tomamos el valor medio en presencia del campo eléctrico en (11):

$$\langle \vec{k}(\tau) \rangle = -\frac{e}{\hbar} \langle \tau \rangle \vec{E} \quad \text{y la velocidad media de arrastre:}$$

$$\langle \vec{u} \rangle = \frac{\hbar \langle \vec{k} \rangle}{m_e} = -\frac{e}{m_e} \langle \tau \rangle \vec{E} \quad . \text{ Ahora podemos escribir la densidad de}$$

corriente:  $\vec{j} = n(-e)\langle \vec{u} \rangle = \frac{ne^2}{m_e} \langle \tau \rangle \vec{E}$ , entonces  $\sigma = \frac{ne^2}{m_e} \langle \tau \rangle \vec{E}$  es igual a la expresión obtenida mediante el modelo clásico de Drude.

Podemos expresar como antes el tiempo de relajación en función del camino libre medio, pero ahora la velocidad térmica será la de Fermi, entonces:  $\langle \tau \rangle = \frac{\lambda}{v_F}$ . Pero  $v_F \gg v_{MB}$  por lo que la conductividad es aún menor que en el modelo clásico, difiriendo aún más de los resultados experimentales. Por otro lado, la resistividad  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  sería independiente de la temperatura pues  $v_F$  es independiente de la temperatura.

Por lo tanto tenemos que buscar una respuesta interpretando  $\lambda$ .

Debido a la naturaleza ondulatoria de los electrones, las interacciones no se producen con los iones individuales sino con toda la red. En un cristal perfecto, un electrón no sería dispersado y  $\lambda \rightarrow \infty$ . La dispersión de los electrones se produce por las imperfecciones en el cristal y estas son debidas fundamentalmente a dos motivos:

- 1) las vibraciones térmicas de la red. Producen irregularidades en la distribución de los iones.
- 2) En un cristal real existen impurezas, vacancias y defectos. Son estáticos y alteran la periodicidad de la red.

Es posible entonces definir tiempos de relajación diferentes para cada uno de ellos.

Las vibraciones de la red dependen de la temperatura  $T$ . A medida que aumenta la  $T$ , aumentan las vibraciones y por lo tanto las irregularidades en la red luego  $\tau$  será menor. Cuando  $T \rightarrow 0$ ,  $\tau \rightarrow \infty$ . Designamos al tiempo de relajación relacionado con las vibraciones de la red como  $\tau_T$ .

Al tiempo de relajación relacionado con la presencia de defectos, impurezas o vacancias lo designamos como  $\tau_0$  y lo podemos considerar independiente de la temperatura.

A una dada temperatura, la dispersión de los electrones se produce por ambos fenómenos. Si suponemos que ambos mecanismos son independientes la frecuencia de las dispersiones estará dada por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_0}$$

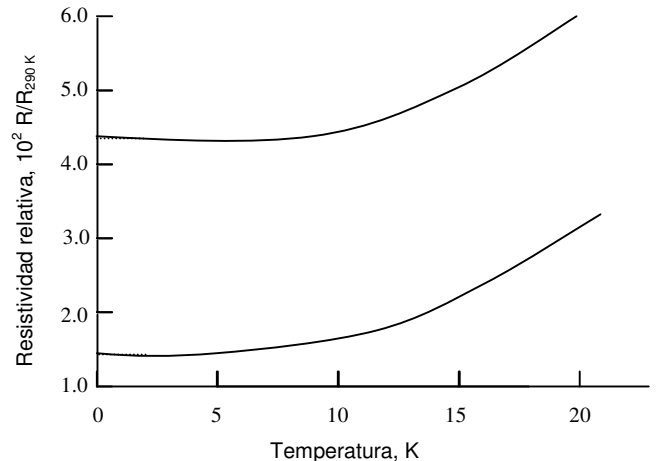
luego:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m_e}{ne^2} \left( \frac{1}{\tau} \right) = \frac{m_e}{ne^2} \left( \frac{1}{\tau_T} \right) + \frac{m_e}{ne^2} \left( \frac{1}{\tau_0} \right) = \rho(T) + \rho_0 \quad \text{“regla de Mathiessen”}$$

$\rho(T)$  es la resistividad ideal,  
 $\rho_0$  es la resistividad residual

El gráfico de la derecha muestra la resistencia del potasio

Para dos muestras diferentes. Las intersecciones con 0 K (prolongación analítica) se atribuye a las diferentes concentraciones de impurezas e imperfecciones en las dos muestras.



La consecuencia del comportamiento ondulatorio de los electrones es que el camino libre medio es mucho mayor que la separación interatómica. Es interesante rehacer el cálculo a partir de valores experimentales de la conductividad para algún metal conocido por ejemplo el Na:

A T ambiente:  $\sigma_{Na} = 2 \times 10^7 \text{ (}\Omega \cdot \text{m)}^{-1}$  y  $n_{Na} = 2,7 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  luego:

$$\tau = \frac{m_e \sigma}{ne^2} = 2,6 \times 10^{-14} \text{ s.}$$

Para el Na,  $v_F = 1,1 \times 10^6 \text{ m/s}$  entonces  $\lambda = 290 \text{ \AA}$ , mucho mayor que la separación interatómica ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ). Es posible además ver, calculando la dependencia con la temperatura de la energía vibracional de la red o mediante la descripción cuántica de las vibraciones de la red mediante “fonones” que la resistividad depende linealmente con la temperatura como lo muestran los resultados experimentales.

*Fonones*: la energía de las vibraciones de la red está cuantizada y los cuantos de energía acústica se llaman “fonones”:  $\epsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$ . El cuanto de energía de vibración de frecuencia  $\omega$ , es  $\hbar \omega$ . La resistividad es proporcional a la concentración de fonones y ésta es proporcional a la temperatura.

## CONDUCTIVIDAD TÉRMICA Y CAPACIDAD CALORÍFICA

Los buenos conductores de electricidad son buenos conductores de calor. La teoría clásica propone que esto se debe a que los electrones son los responsables de la conducción térmica.

El flujo de calor, es proporcional al gradiente de temperatura y la constante de proporcionalidad es la conductividad térmica  $\mathcal{K}$ .  $\frac{dQ}{Adt} = -\mathcal{K} \frac{dT}{dx}$  y se encuentra a partir de la teoría cinética de los gases

(clásica) que  $\mathcal{K} = \frac{1}{3} v \lambda C_V$ .  $v$  es la velocidad térmica media,  $\lambda$  el camino libre medio y  $C_V$  la capacidad calorífica por unidad de volumen.

Experimentalmente se comprueba que la capacidad calorífica de los sólidos es aproximadamente igual para todos. Esta es la ley de Dulong y Petit.

El modelo se basa en considerar a las moléculas de un sólido como osciladores tridimensionales. Aplicando a estos osciladores la estadística de Maxwell-Boltzmann, se obtiene que la energía media por oscilador es :  $\langle \epsilon \rangle = 3kT$ , entonces para un mol de

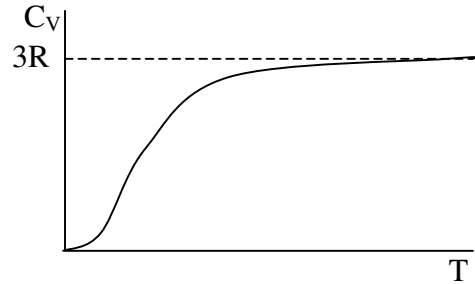
de una sustancia la energía total  $U$  será:

$$U = 3N_A kT .$$

Y la capacidad calorífica molar

$$C_{Vm} = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N_A k = 3R \quad (R \text{ es la constante de los gases;}$$

$N_A$  el número de Avogadro y  $k$  la constante de Boltzmann)



Supongamos que los electrones también participan en la conducción y que obedecen la estadística de M-B, entonces su energía media será  $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}kT$ . Supongamos por ejemplo que se trata de un metal que

tiene un electrón de conducción por átomo, entonces, la energía total de un mol del metal será:

$$U = 3N_A kT + \frac{3}{2}N_A kT = \frac{9}{2}RT \text{ y } C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V = \frac{9}{2}R, \text{ lo cual no se observa experimentalmente.}$$

Para calcular correctamente la participación de los electrones en la capacidad calorífica de los metales rehacemos el cálculo pero consideramos la estadística correcta de Fermi-Dirac.

Para una temperatura  $T$  podemos considerar el área bajo la curva para energías mayores que  $\epsilon_F$  como un triángulo de

base  $kT$  y altura  $\frac{g(\epsilon_F)}{2}$ , donde  $g(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F}$ . El número de

electrones que ha incrementado su energía en  $kT$  será aproximadamente  $\frac{1}{2} \left( \frac{g(\epsilon_F)}{2} kT \right) = \frac{3}{8} \frac{NkT}{\epsilon_F}$  y la energía que

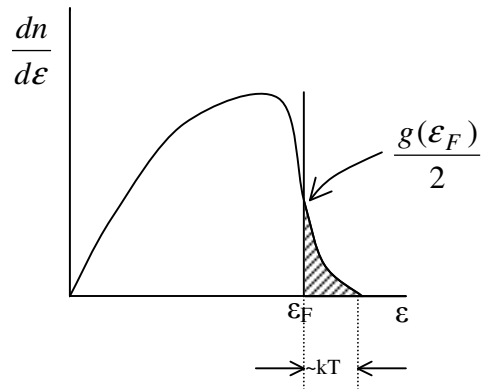
$$\text{habrá ganado el sistema : } \frac{3}{8} \frac{NkT}{\epsilon_F} kT = \frac{3}{8} \frac{N(kT)^2}{\epsilon_F}$$

Ahora la energía total de un mol de metal será :

$$U \approx 3N_A kT + \frac{3}{8} \frac{N(kT)^2}{\epsilon_F} \text{ y } C_V \approx \left. \frac{dU}{dT} \right|_V = 3R + \frac{3}{4} \frac{Nk^2 T}{\epsilon_F} . \text{ Si expresamos } \epsilon_F = kT_F \text{ podemos escribir}$$

$$C_V \approx 3R + \frac{3}{4} R \left( \frac{T}{T_F} \right) .$$

Como ya se vio, las temperaturas de Fermi son muy elevadas, del orden de  $10^4$  K por lo que el segundo término en la última expresión es despreciable. Un cálculo más preciso da para el Cu a temperatura ambiente una contribución electrónica de 0,02R.





Entonces  $C_V = 3R$  como lo predice la ley de Dulong y Petit.