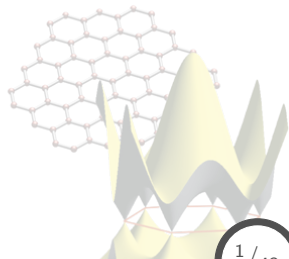


4. Modelo del gas de electrones libres



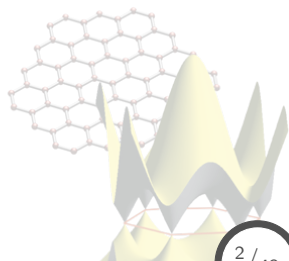
Contenido: Tema 04

4. Modelo del gas de electrones libres

4.1 Modelo del gas de Fermi

4.2 Gas de electrones en tres dimensiones

4.3 Capacidad calorífica, conductividad eléctrica y térmica del gas de electrones



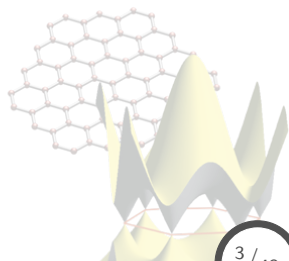
Contenido: Tema 04

4. Modelo del gas de electrones libres

4.1 Modelo del gas de Fermi

4.2 Gas de electrones en tres dimensiones

4.3 Capacidad calorífica, conductividad eléctrica y térmica del gas de electrones



Modelo del gas de Fermi

Motivación del modelo del gas de electrones libres

La motivación del **modelo del gas de electrones libres** fue el poder explicar propiedades tales como:

Conductividad eléctrica,

Conductividad térmica,

Capacidad calorífica,

Susceptibilidad magnética,

de los metales **alcalinos** y **nobles**.

1

1.0079

H

HYDROGEN

2

4.0026

He

HELIUM

3

6.941

Li

LITHIUM

4

9.0122

Be

BERYLLIUM

11

22.990

Na

SODIUM

12

24.305

Mg

MAGNESIUM

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

74

183.84

W

TUNGSTEN

75

186.21

Re

RHENIUM

76

190.23

Os

OSMIUM

77

192.22

Ir

IRIDIUM

78

195.08

Pt

PLATINUM

79

196.97

Au

GOLD

80

200.59

Hg

MERCURY

13

26.982

B

BORON

14

28.086

C

CARBON

15

30.974

N

NITROGEN

16

32.065

O

OXYGEN

17

35.453

F

FLUORINE

18

39.948

Ne

NEON

19

39.098

K

POTASSIUM

20

40.078

Ca

CALCIUM

37

85.468

Rb

RUBIDIUM

38

87.62

Sr

STRONTIUM

55

132.91

Cs

CAESIUM

56

137.33

Ba

BARIUM

21

44.956

Sc

SCANDIUM

22

47.867

Ti

TITANIUM

39

88.906

Y

YTTORIUM

40

91.224

Zr

ZIRCONIUM

57-71

Lanthanide

72

178.49

Hf

HAFNIUM

73

180.95

Ta

TANTALUM

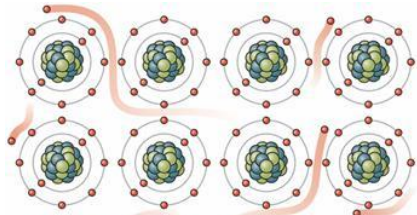
<

Modelo del gas de Fermi

Metales alcalinos y nobles

Los metales **alcalinos** y **nobles** poseen en las capas electrónicas más externas estados de **valencia** de simetría s .¹

Considerando un cristal de Na,



Conf. elec. $\Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$,

Est. cristalina $\Rightarrow$ bcc,

$$a_0 = 4.225 \text{ \AA},$$

$$R_{ion}(\text{Na}^+) = 0.98 \text{ \AA}.$$

Calculando la fracción de volumen ocupado por los iones,

$$V_{cell} = a_0^3 = 75.4 \text{ \AA}^3,$$

$$V_{ion} = 8\pi R_{ion}^3/3 = 7.88 \text{ \AA}^3,$$

$$\Rightarrow f_{ion} = \frac{V_{ion}}{V_{cell}} = 10.5\%,$$

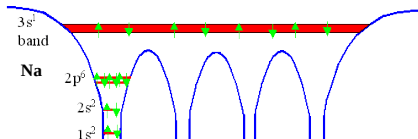
casi el **90%** del espacio es ocupado por la nube electrónica, donde en tales sistemas se llega a un **camino libre medio** de hasta 10^8 dist. interatómicas (aprox. 1cm).

¹Aún los metales nobles, ya que tienen capas d llenas.

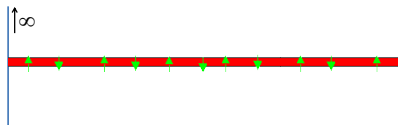
Modelo del gas de Fermi

Modelo del gas de electrones libres

Potencial real



Potencial modelo



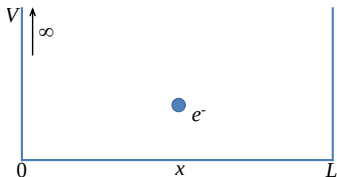
El modelo de **gas de electrones libres (gas de Fermi)** es el modelo más simple para describir un metal, y considera lo siguiente:

- El cristal contempla un número fijo de N iones positivos, considerados como carga de **background**.
- Se cuenta con M electrones, los cuales no interaccionan con los iones o entre ellos, moviéndose **libremente** por el cristal.
- Los electrones cumplen con el **principio de exclusión de Pauli**.

Modelo del gas de Fermi

Modelo del gas de electrones libres en una dimensión

Considerando en el **modelo del gas de electrones libres** un electrón e^- de masa m , en una caja de potencial unidimensional de longitud L , cuyas barreras son infinitas,



siendo la ec. de Schrödinger:

$$H\psi = \epsilon\psi \quad \forall \quad V = 0,$$

$$H = p^2/2m \quad \forall \quad p = -i\hbar\partial_x,$$

$$\therefore -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\psi = \epsilon\psi,$$

$$\text{con: } \psi = 0 \quad \forall \quad x = 0, L.$$

Resolviendo la ecuación anterior, se obtendrá la sig. información:

$$\psi_n \leftarrow \text{orbitales},$$

$$\epsilon_n \leftarrow \text{energía de } \psi_n,$$

por tanto, la forma general de la ecuación es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\psi_n(x) = \epsilon_n\psi_n(x).$$

Modelo del gas de Fermi

Modelo del gas de electrones libres en una dimensión

De la ecuación anterior,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\psi_n(x) = \epsilon_n\psi_n(x).$$

se obtiene como solución,

$$\psi_n(x) = A\text{Sen}\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = A\text{Sen}\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}x\right),$$

donde $\lambda_n = 2L/n \rightarrow L = n\lambda_n/2$.

arrojando el **espectro de energía**,

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2,$$

siendo la ocupación de cada nivel de energía de **máximo** dos electrones.

Cada e^- está caracterizado por los sig. **núm. cuánticos**,

$n \rightarrow$ principal,

$m_s = \pm 1/2 \rightarrow$ magnético.

Por ejemplo, para un sist. de 6 e^- el estado base será:

n	m_s	Ocp.	n	Total e^-
1	$\uparrow$	1	1	1
1	$\downarrow$	2	2	2
2	$\uparrow$	1	1	3
2	$\downarrow$	2	2	4
3	$\uparrow$	1	1	5
3	$\downarrow$	2	2	6

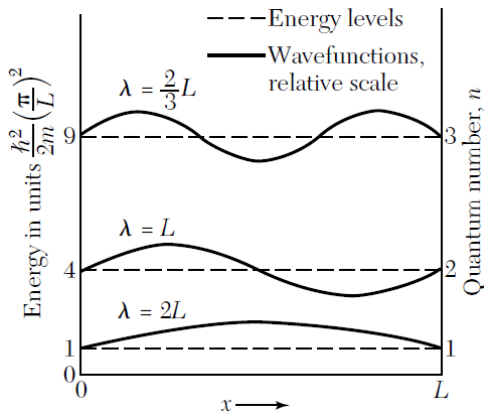
Modelo del gas de Fermi

Modelo del gas de electrones libres en una dimensión

Calculando los valores de energía para cada nivel,

$$E_n = \frac{\epsilon_n}{\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2} = n^2,$$

n	E_n	$\lambda_n = 2L/n$
1	1	$2L$
2	4	L
3	9	$2L/3$
4	16	$L/2$



en donde E_1 representa el estado de más **baja energía**, y λ_n la **longitud de onda** del orbital n .

Modelo del gas de Fermi

Modelo del gas de electrones libres en una dimensión: Energía de Fermi

Denotando,

n_F = nivel energético del **último** estado ocupado,

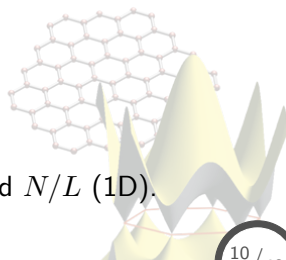
en donde se empiezan a poblar los niveles desde $n = 1$ (siendo éste el nivel más bajo) hasta el total de N electrones, entonces $2n_F = N$.²

Por tanto, se define la **energía de Fermi** ϵ_F , como la energía del **último** nivel ocupado (n_F):

$$\begin{aligned}\epsilon_F &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 n_F^2, \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi N}{2L} \right)^2 \quad \forall \quad T = 0.\end{aligned}$$

en donde se observa que ϵ_F depende de la densidad N/L (1D).

²Considerando un número par de partículas N .



Modelo del gas de Fermi

Modelo del gas de electrones libres en una dimensión: Distribución Fermi-Dirac

Para tomar en cuenta los efectos de temperatura en la distribución de los niveles de energía, se considera la estadística de **Fermi-Dirac**, utilizando la siguiente función de distribución:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)\beta} + 1} \quad \forall \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Distribución de Fermi-Dirac: La probabilidad de que un orbital, a energía ϵ , sea ocupado en un gas ideal de electrones en equilibrio térmico.

En tal distribución, se tienen las siguientes características:

Potencial químico μ

$$\begin{aligned} \text{si } f &= 0.5 \Rightarrow \epsilon = \mu, \\ \lim_{T \rightarrow 0} \mu &= \epsilon_F \quad \forall \quad \mu < \epsilon_F. \end{aligned}$$

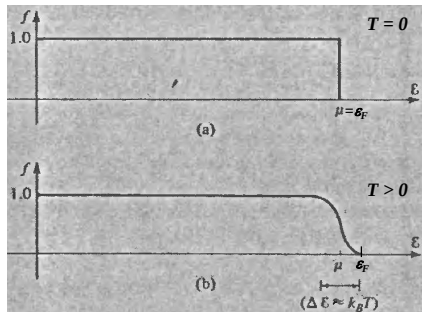
Función de distribución

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon < \mu, \\ 0 & \epsilon > \mu. \end{cases}$$

Modelo del gas de Fermi

Modelo del gas de electrones libres en una dimensión: Distribución Fermi-Dirac

Analizando el efecto de T en $f(\epsilon)$,



se observa que **sólo** los electrones en un rango de energía $\Delta\epsilon = k_B T$ podrán ser excitados.

Para cuantificar el efecto de T , se compara con la **temperatura de Fermi** de sistemas metálicos:

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} \approx 10^4 \text{ K},$$

mientras que en condiciones de laboratorio se tiene $T = 300 \text{ K}$, por tanto el rango de energía de $f(\epsilon)$ afectado por T es:

$$T_F \approx 10^4 \text{ K} \ \& \ T \approx 10^2 \text{ K}, \\ \Rightarrow \Delta\epsilon/\epsilon_F = T/T_F = 10^{-2},$$

$\therefore$ sólo los e^- en el rango energía $\epsilon \in 0.01\epsilon_F$ serán **excitados**.

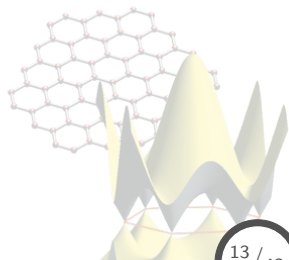
Contenido: Tema 04

4. Modelo del gas de electrones libres

4.1 Modelo del gas de Fermi

4.2 Gas de electrones en tres dimensiones

4.3 Capacidad calorífica, conductividad eléctrica y térmica del gas de electrones



Gas de electrones en tres dimensiones

Solución del sistema en 3D

Para el caso de un sistema en 3D:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

en donde los e^- están confinados en un cubo de arista $L \therefore V = L^3$.

La sol. propuesta es del tipo:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

obteniendo la cte. A mediante las condiciones de **normalización**,

$$1 = \int_V \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r},$$

$$\Rightarrow A = (1/V)^{1/2} = (1/L)^{3/2}.$$

Adicionalmente, los orbitales deben cumplir con las sig. condiciones de **frontera**:

$$\psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \psi_{\mathbf{k}}(x + L, y, z),$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \psi_{\mathbf{k}}(x, y + L, z),$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z + L),$$

lo cual arroja las siguientes relaciones para el vector $\mathbf{k}$,

$$k_x = \frac{2n\pi}{L}, \quad k_y = \frac{2m\pi}{L}, \quad k_z = \frac{2l\pi}{L},$$

en donde $n, m, l \in \mathbb{Z}$.

Gas de electrones en tres dimensiones

Espectro de energía

Calculando ahora el espectro de energía,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

$$\forall \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

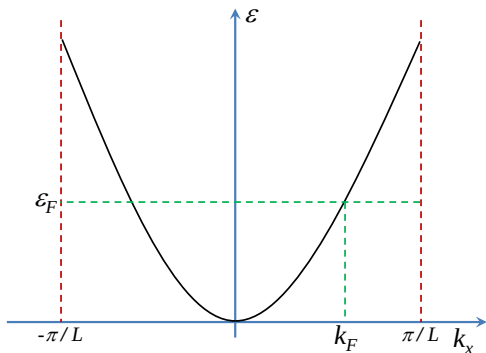
$$\Rightarrow \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k}|^2,$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2),$$

en donde la **energía de Fermi** viene dada como,

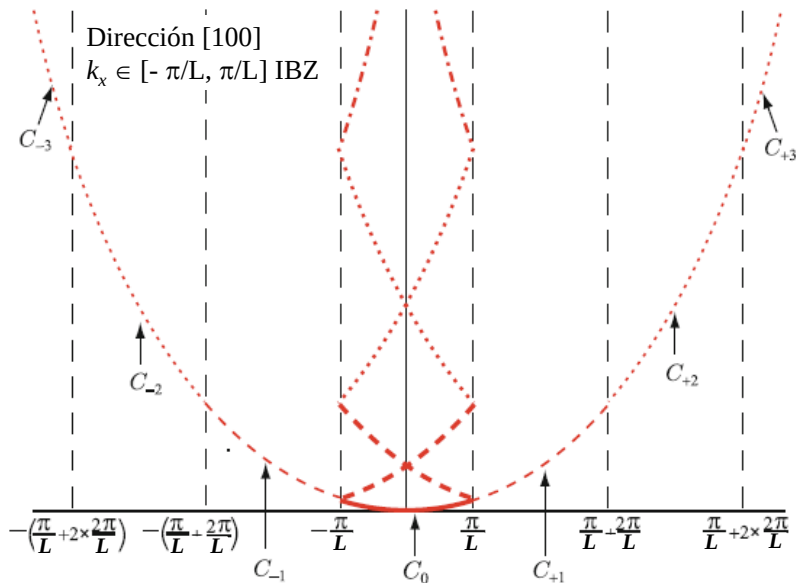
$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k}_F|^2.$$

La ecuación anterior representa una relación en 4D, por lo que para analizarla se escogen **camino de alta simetría**, como por ejemplo la dirección k_x en la IBZ: $k_x \in [-\pi/L, \pi/L]$.



Gas de electrones en tres dimensiones

Espectro de energía en esquema de zona extendida



Gas de electrones en tres dimensiones

Superficie de Fermi

Otra manera de representar la estructura electrónica es fijar el valor de la energía a la **energía de Fermi** ϵ_F ,

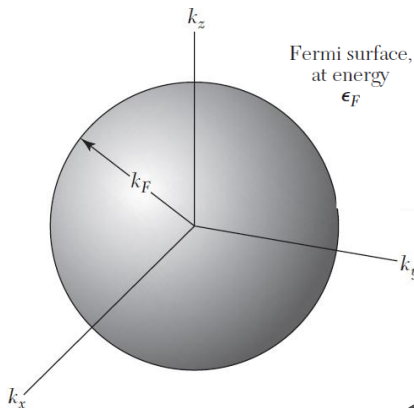
$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \Rightarrow \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_F|^2,$$

La ec. anterior representa una superficie en el espacio 3D, conocida como **superficie de Fermi**, que para el caso del electrón libre, es una **esfera** con radio k_F ,

$$N = 2 \frac{\text{vol. esfera de Fermi}}{\text{vol. IBZ}},$$

$$= 2 \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3},$$

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



Gas de electrones en tres dimensiones

Velocidad de Fermi

Para conocer el significado de $\mathbf{k}$, se aplica el **operador de momento** $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ al orbital $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ obtenido:

$$\hat{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla \left(\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right) = \hbar\mathbf{k} \left(\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right) = \hbar\mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

por tanto, $\hbar\mathbf{k}$ es el **eigenvalor** de $\hat{\mathbf{p}}$.

Sin embargo, el eigenvalor de $\hat{\mathbf{p}}$ es el **momento** $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, entonces:

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k} \quad \therefore \quad \mathbf{v} = \frac{\hbar}{m}\mathbf{k},$$

lo cual representa la **velocidad** del e^- en el orbital $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Ahora, para el caso del **vector de Fermi** $\mathbf{k}_F$, se obtiene la **velocidad de Fermi**,

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

Gas de electrones en tres dimensiones

Parámetros de metales al nivel de Fermi

Valency	Metal	Fermi wavevector, in cm^{-1}	Fermi velocity, in cm s^{-1}	Fermi energy, in eV	Fermi temperature $T_F = \epsilon_F/k_B$, in deg K
1	Li	1.11×10^8	1.29×10^8	4.72	5.48×10^4
	Na	0.92	1.07	3.23	3.75
	K	0.75	0.86	2.12	2.46
	Rb	0.70	0.81	1.85	2.15
	Cs	0.64	0.75	1.58	1.83
	Cu	1.36	1.57	7.00	8.12
	Ag	1.20	1.39	5.48	6.36
	Au	1.20	1.39	5.51	6.39
2	Be	1.93	2.23	14.14	16.41
	Mg	1.37	1.58	7.13	8.27
	Ca	1.11	1.28	4.68	5.43
	Sr	1.02	1.18	3.95	4.58
	Ba	0.98	1.13	3.65	4.24
	Zn	1.57	1.82	9.39	10.90
	Cd	1.40	1.62	7.46	8.66
3	Al	1.75	2.02	11.63	13.49
	Ga	1.65	1.91	10.35	12.01
	In	1.50	1.74	8.60	9.98
4	Pb	1.57	1.82	9.37	10.87
	Sn(w)	1.62	1.88	10.03	11.64

Gas de electrones en tres dimensiones

Densidad de estados

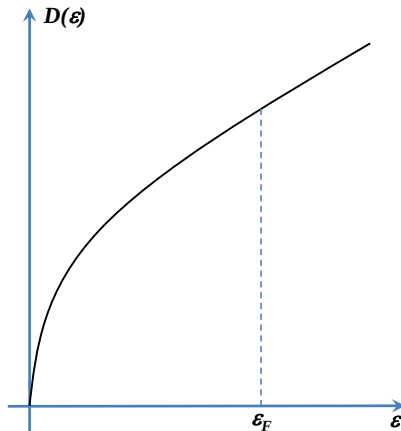
Calculando la **densidad de estados** $D(\epsilon) = dn/d\epsilon$ para el gas de Fermi confinado en una esfera de radio $k < k_F$,

$$\begin{aligned} n &= 2 \frac{\text{vol. esfera radio } k}{\text{vol. IBZ}}, \\ &= 2 \frac{4\pi k^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V k^3}{3\pi^2}, \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \epsilon \right)^{3/2}, \end{aligned}$$

en donde $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$.

Por tanto, la densidad de estados para el gas de Fermi es:

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}.$$



Gas de electrones en tres dimensiones

Densidad de estados: Efecto de temperatura

Considerando los efectos de la temperatura en $D(\epsilon)$ mediante la función de distribución de **Fermi-Dirac**,

$$D(\epsilon) \rightarrow D(\epsilon)f(\epsilon) \quad \forall \quad T > 0,$$

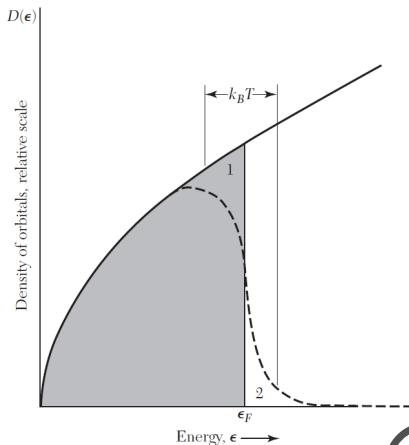
en donde,

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)\beta} + 1} \quad \forall \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

cumpliendo,

$$N = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon \quad \forall \quad T = 0,$$

$$N = \int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad \forall \quad T > 0.$$



Gas de electrones en tres dimensiones

Potencial químico

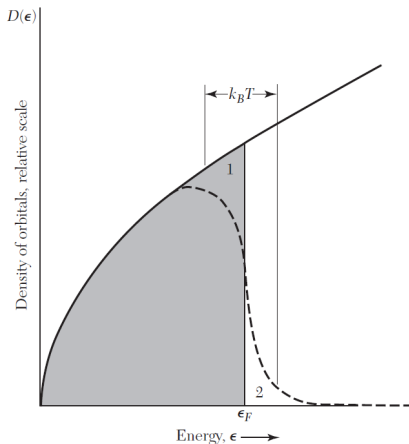
Obteniendo una expresión del **potencial químico** ($T > 0$) en función de T y las propiedades intrínsecas del sistema,³

$$N = \int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon,$$

$$\forall f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)\beta} + 1},$$

en donde se considera que $\forall T$, $T \ll T_F$, $D(\epsilon)_{T=0} \sim D(\epsilon)_{T>0}$, siendo que existen pequeñas diferencias en un rango $k_B T$, vecindad de μ , por tanto:

$$D(\epsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \left| \frac{d^n D(\epsilon)}{d\epsilon^n} \right|_{\mu} \frac{(\epsilon - \mu)^n}{n!}.$$



³Como la energía o temperatura de Fermi.

Gas de electrones en tres dimensiones

Potencial químico: Expansión de Sommerfeld

Sustituyendo la expresión propuesta de $D(\epsilon)$ en la integral de N , se obtiene la **expansión de Sommerfeld**,

$$N = \int_0^\mu D(\epsilon) d\epsilon + \sum_{n=1}^{\infty} (k_B T)^{2n} a_n \left| \frac{d^{2n-1} D(\epsilon)}{d\epsilon^{2n-1}} \right|_\mu,^4$$
$$N = \int_0^\mu D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left| \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_\mu + \dots$$
$$\dots + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \left| \frac{d^3 D(\epsilon)}{d\epsilon^3} \right|_\mu + O\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^6.$$

Para el caso en que $T \ll T_F$,⁵ el número de partículas puede ser aproximado hasta términos de T^2 ,

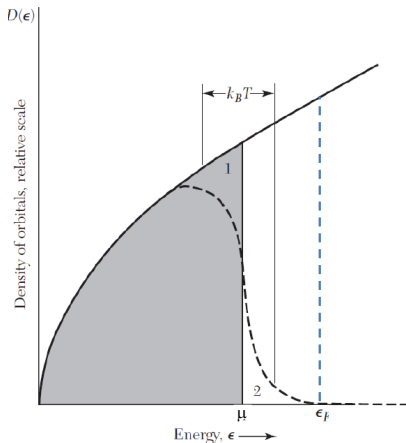
$$N = \int_0^\mu D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left| \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_\mu + O\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^4.$$

⁴En donde a_n son ctes. adimensionales del orden de la unidad.

⁵Situación que siempre se cumple en los metales.

Gas de electrones en tres dimensiones

Potencial químico: Expansión de Sommerfeld



Debido a que $D(\epsilon)_{T=0} \sim D(\epsilon)_{T>0}$, es posible aprox. la integral:

$$\int_0^\mu D(\epsilon) d\epsilon \approx \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon + \dots \\ \dots + (\mu - \epsilon_F) D(\epsilon_F),$$

$\therefore$ sust. en la expresión de N ,

$$N = \int_0^\mu D(\epsilon) d\epsilon + \dots \\ \dots + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\epsilon_F),$$

$$\Rightarrow N = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon + (\mu - \epsilon_F) D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\epsilon_F).$$

Gas de electrones en tres dimensiones

Potencial químico: Expansión de Sommerfeld

De la expresión anterior,

$$N = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon + (\mu - \epsilon_F) D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\epsilon_F),$$
$$\Rightarrow \mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)},^6$$

en donde para el modelo del gas de Fermi se tiene:

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \rightarrow D'(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{-1/2},$$

por tanto, para el potencial químico,

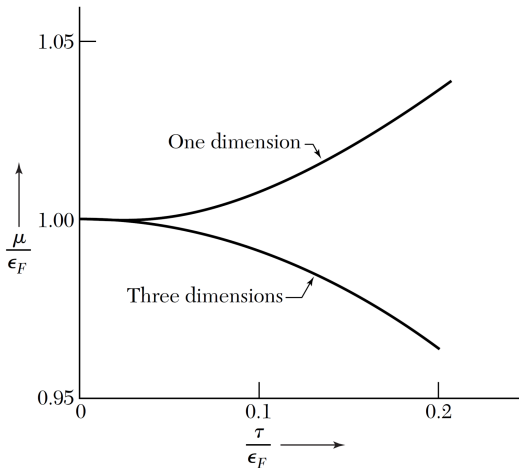
$$\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 \frac{1}{2\epsilon_F} = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{2\epsilon_F} \right)^2 \right],$$

lo cual corresponde a un corrimiento de 0.01% a $T = 300$ K.

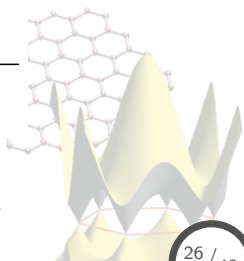
⁶Siendo: $N = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon$.

Gas de electrones en tres dimensiones

Potencial químico: Evolución respecto a T



$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\tau}{\epsilon_F} \right)^2 \right] \quad \forall \quad \tau = k_B T.$$



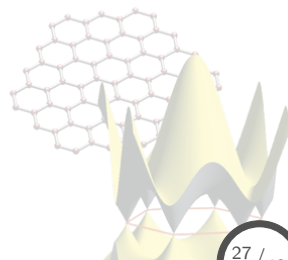
Contenido: Tema 04

4. Modelo del gas de electrones libres

4.1 Modelo del gas de Fermi

4.2 Gas de electrones en tres dimensiones

4.3 Capacidad calorífica, conductividad eléctrica y térmica del gas de electrones



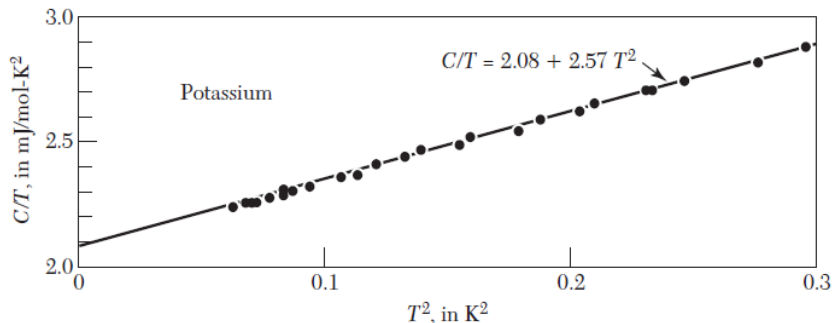
Capacidad calorífica del gas de electrones

Observaciones experimentales

A temperaturas muy por debajo de la temp. de Debye o de Fermi, el **calor específico** de los metales se puede expresar como:

$$C = C_{el} + C_{red} = \gamma T + AT^3,$$

en donde γ , el **parámetro de Sommerfeld**, y A son cantidades que caracterizan al metal.



Capacidad calorífica del gas de electrones

Resultados clásicos

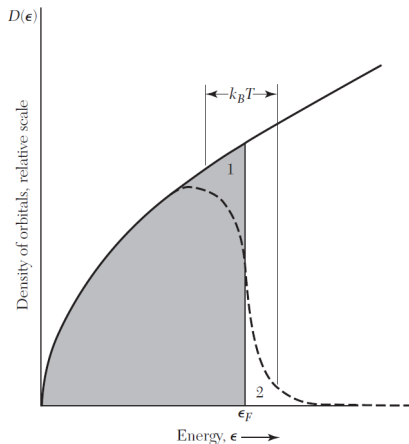
Considerando al **gas de electrones libres** como N partículas clásicas, el **calor específico** es $C_{el}^{clas} = 3Nk_B/2$, sin embargo, comparando con las observaciones experimentales:

- $C_{el} \propto T$ para temperaturas bajas ($T < T_F$).
- $C_{el}^{exp} \leq 0.01 C_{el}^{clas}$.

Para salvar tal discrepancia con el exp., se debe tomar en cuenta la naturaleza fermiónica de los e^- :

N_e = num. de e^- en un rango de energía $k_B T$ en la vecindad de ϵ_F excitados térmicamente,

$$\frac{N_e}{N} = \frac{k_B T}{k_B T_F} \Rightarrow N_e = N \frac{T}{T_F}.$$



Capacidad calorífica del gas de electrones

Análisis cualitativo del calor específico

Si se considera que cada e^- posee aprox. una energía $k_B T$, entonces la energía total será,

$$U \sim N_e k_B T = \left(N \frac{T}{T_F} \right) k_B T,$$

por tanto, el **calor específico** vendrá dado como,

$$C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} = 2Nk_B \frac{T}{T_F}.$$

Comparando el resultado recién obtenido con las observaciones experimentales,

- $C_{el} \propto T, \forall T < T_F$: tal relación lineal es obtenida.
- $C_{el}^{exp} \leq 0.01 C_{el}^{clas}$:

$$C_{el}^{clas} = \frac{3}{2} N k_B \quad \& \quad C_{el}^{quan} = 2Nk_B \frac{T}{T_F},$$
$$\Rightarrow C_{el}^{quan} \propto C_{el}^{clas} \frac{T}{T_F} = C_{el}^{clas} \frac{10^2}{10^4} = 0.01 C_{el}^{clas} = C_{el}^{exp}.$$

Capacidad calorífica del gas de electrones

Análisis cuantitativo del calor específico

Calculando primero la **energía electrónica** del gas de Fermi:

$$T = 0 : \quad U(0) = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon,$$

$$T > 0 : \quad U(T) = \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon,$$

analizando con lo anterior el **cambio de energía** debido a la temperatura: $\Delta U = U(T) - U(0)$,

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon - \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon, \\ &= \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon - \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon, \\ &= - \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) [1 - f(\epsilon, T)] d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon. \end{aligned}$$

Capacidad calorífica del gas de electrones

Análisis cuantitativo del calor específico

Por otro lado, se sabe:

$$N = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon = \left[\int_0^{\epsilon_F} + \int_{\epsilon_F}^{\infty} \right] D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon,$$

multiplicando por ϵ_F ambas expresiones,

$$\begin{aligned} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon_F D(\epsilon) d\epsilon &= \left[\int_0^{\epsilon_F} + \int_{\epsilon_F}^{\infty} \right] \epsilon_F D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon, \\ \Rightarrow - \int_{\epsilon_F}^{\infty} \epsilon_F D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon + \int_0^{\epsilon_F} \epsilon_F D(\epsilon) [1 - f(\epsilon, T)] d\epsilon &= 0. \end{aligned}$$

Relacionando la expresión anterior con ΔU , se tiene:

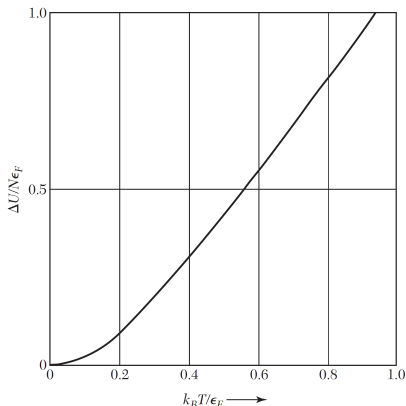
$$\begin{aligned} \Delta U &= - \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) [1 - f(\epsilon, T)] d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon, \\ \Delta U &= \int_0^{\epsilon_F} (\epsilon_F - \epsilon) D(\epsilon) [1 - f(\epsilon, T)] d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon. \end{aligned}$$

Capacidad calorífica del gas de electrones

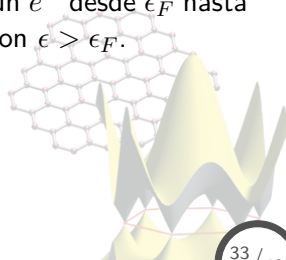
Análisis cuantitativo del calor específico

Del cambio de energía:

$$\Delta U = \int_0^{\epsilon_F} (\epsilon_F - \epsilon) D(\epsilon) [1 - f(\epsilon, T)] d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon,$$



- **1^a integral:** Energía necesaria para llevar un e^- hasta ϵ_F desde un orbital con $\epsilon < \epsilon_F$.
- **2^a integral:** Energía necesaria para llevar un e^- desde ϵ_F hasta un orbital con $\epsilon > \epsilon_F$.



Capacidad calorífica del gas de electrones

Análisis cuantitativo del calor específico

De la expresión obtenida anteriormente:

$$\Delta U = \int_0^{\epsilon_F} (\epsilon_F - \epsilon) D(\epsilon) [1 - f(\epsilon, T)] d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon,$$

es posible calcular el **calor específico** C_{el} ,

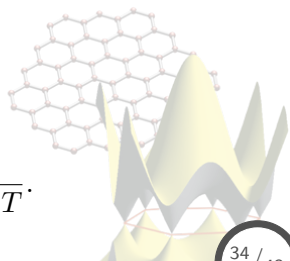
$$C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (U_0 + \Delta U) = \frac{\partial \Delta U}{\partial T},$$

$$\therefore C_{el} = - \int_0^{\epsilon_F} (\epsilon_F - \epsilon) D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon,$$

$$C_{el} = \int_0^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon,$$

siendo $f(\epsilon, T)$ la distribución **Fermi-Dirac**:

$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)\beta} + 1} \quad \forall \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$



Capacidad calorífica del gas de electrones

Análisis cuantitativo del calor específico

Recordando la **expansión de Sommerfeld** para una función $H(\epsilon)$ que varía ligeramente,

$$\int_0^\infty H(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\mu H(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial H}{\partial \epsilon} \right|_\mu,$$

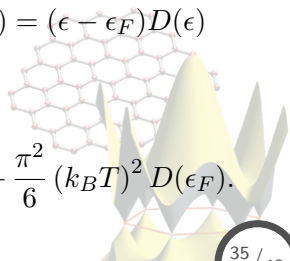
en donde: $\int_0^\mu H(\epsilon) d\epsilon \approx \int_0^{\epsilon_F} H(\epsilon) d\epsilon + (\mu - \epsilon_F) H(\epsilon_F),$

siendo para este caso,

$$C_{el} = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon \Rightarrow H(\epsilon) = (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon)$$

por tanto, aplicando:

$$\int_0^\infty (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon \approx \int_0^{\epsilon_F} (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(\epsilon_F).$$



Capacidad calorífica del gas de electrones

Constante de Sommerfeld

Calculando C_{el} :

$$\begin{aligned} C_{el} &= \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon, \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\int_0^{\epsilon_F} (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(\epsilon_F) \right] = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T D(\epsilon_F), \end{aligned}$$

siendo que para el gas de Fermi,

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad \forall \quad N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{3/2} \Rightarrow D(\epsilon) = \frac{3N}{2\epsilon},$$

por tanto,

$$\frac{C_{el}}{T} = \frac{\pi^2 N k_B}{2 T_F} = \gamma \quad \forall \quad \epsilon_F = k_B T_F$$

obteniendo así una expresión para el **parámetro de Sommerfeld**.

Capacidad calorífica del gas de electrones

Constante de Sommerfeld

Table 2 Experimental and free electron values of electronic heat capacity constant γ of metals

(From compilations kindly furnished by N. Phillips and N. Pearlman. The thermal effective mass is defined by Eq. (38).)

Li	Be											B	C	N
1.63	0.17													
0.749	0.500													
2.18	0.34													
Na	Mg											Al	Si	P
1.38	1.3	Observed γ in $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$.										1.35		
1.094	0.992	Calculated free electron γ in $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$.										0.912		
1.26	1.3	$m_{\text{th}}/m = (\text{observed } \gamma)/(\text{free electron } \gamma)$.										1.48		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn(γ)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
2.08	2.9	10.7	3.35	9.26	1.40	9.20	4.98	4.73	7.02	0.695	0.64	0.596		0.19
1.668	1.511									0.505	0.753	1.025		
1.25	1.9									1.38	0.85	0.58		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn ^(w)	Sb
2.41	3.6	10.2	2.80	7.79	2.0	—	3.3	4.9	9.42	0.646	0.688	1.69	1.78	0.11
1.911	1.790									0.645	0.948	1.233	1.410	
1.26	2.0									1.00	0.73	1.37	1.26	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg(α)	Tl	Pb	Bi
3.20	2.7	10.	2.16	5.9	1.3	2.3	2.4	3.1	6.8	0.729	1.79	1.47	2.98	0.008
2.238	1.937									0.642	0.952	1.29	1.509	
1.43	1.4									1.14	1.88	1.14	1.97	

Conductividad eléctrica y ley de Ohm

Cálculo de la conductividad eléctrica

En un campo electromagnético, la fuerza que es ejercida en un electrón de carga $-e$ es:

$$\mathbf{F} = -e [\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}],$$

por Newton, para un gas de Fermi, esa fuerza está dada como:

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \quad \forall \quad \mathbf{p} = m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k},$$

por tanto,

$$\begin{aligned} \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} &= -e\mathbf{E} \quad \forall \quad \mathbf{B} = 0, \\ \Rightarrow d\mathbf{k} &= -\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} dt, \end{aligned}$$

integrando la ec. anterior, y considerando $\mathbf{E} \neq \mathbf{E}(t)$,

$$\int_{\mathbf{k}(0)}^{\mathbf{k}(t)} d\mathbf{k} = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \int_0^t dt,$$

$$\Rightarrow \mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0) = \Delta\mathbf{k} = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} t,$$

en donde la expresión de $\Delta\mathbf{k}$ refleja la naturaleza de un proceso de **dispersión** de electrones.

Además, se tiene para $\Delta\mathbf{k}$:

$$\begin{aligned} \hbar \Delta\mathbf{k} &= m \Delta\mathbf{v}, \\ \Rightarrow \Delta\mathbf{v} &= -\frac{e}{m} \mathbf{E} t. \end{aligned}$$

Conductividad eléctrica y ley de Ohm

Conductividad eléctrica y Ley de Ohm

La cantidad $\Delta \mathbf{v}$ se puede relacionar con el cambio de velocidad que sufre un e^- entre dos colisiones, caracterizadas por:

$\tau \rightarrow$ **tiempo de relajación**,

$l \rightarrow$ **recorrido libre medio**,

tales efectos dispersivos tienen su origen en:

- Imperfecciones de la red.
- Impurezas.
- Fonones.

Considerando que,

$$\Delta \mathbf{v} = \mathbf{v}(\tau) - \mathbf{v}(0),$$

$$\Rightarrow \mathbf{v} = -\frac{e}{m} \mathbf{E} \tau \quad \forall \quad \mathbf{v}(0) = 0.$$

Ahora, por otro lado, la **densidad de corriente** se define como,

$$\mathbf{J} = Nq\mathbf{v},$$

$$\Rightarrow \mathbf{J} = \left(\frac{Ne^2\tau}{m} \right) \mathbf{E},$$

lo cual corresponde a la **ley de Ohm**: $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$, en donde σ representa la **conductividad eléctrica** del sistema:

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m}.$$

Conductividad eléctrica y ley de Ohm

Resistividad eléctrica

La **resistividad eléctrica** se define:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \Rightarrow \rho = \frac{m}{Ne^2\tau},$$

teniendo diferentes contribuciones,

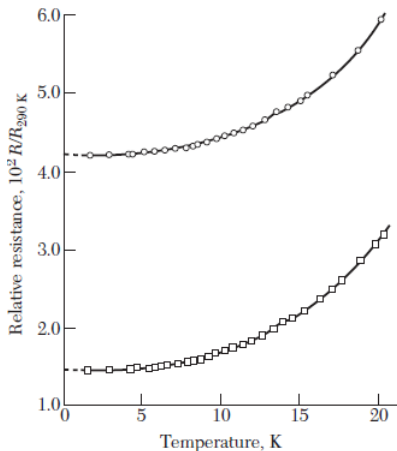
$$\rho = \rho_i + \rho_L,$$

ρ_i : Dispersión debida a **imperfecciones** en la red,

ρ_L : Dispersión debida a **fonones** térmicos.

Analizando los diferentes límites de T , se tiene:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \rho = \rho_i(0) \leftarrow \text{res. residual},$$



si $T > \theta_D \Rightarrow \rho \propto T$,

por tanto en ese rango ρ_L es dominante.

Conductividad eléctrica y ley de Ohm

Datos de conductividad y resistividad eléctrica

Table 3 Electrical conductivity and resistivity of metals at 295 K

(Resistivity values as given by G. T. Meaden, *Electrical resistance of metals*, Plenum, 1965; residual resistivities have been subtracted.)

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1.07	3.08																
9.32	3.25																
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
2.11	2.33	Conductivity in units of 10^5 (ohm-cm) ⁻¹ .										3.65					
4.75	4.30	Resistivity in units of 10^{-8} ohm-cm.										2.74					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
1.39	2.78	0.21	0.23	0.50	0.78	0.072	1.02	1.72	1.43	5.88	1.69	0.67					
7.19	3.6	46.8	43.1	19.9	12.9	139.	9.8	5.8	7.0	1.70	5.92	14.85					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn ^(w)	Sb	Te	I	Xe
0.80	0.47	0.17	0.24	0.69	1.89	~0.7	1.35	2.08	0.95	6.21	1.38	1.14	0.91	0.24			
12.5	21.5	58.5	42.4	14.5	5.3	~14.	7.4	4.8	10.5	1.61	7.27	8.75	11.0	41.3			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ^{liq}	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.50	0.26	0.13	0.33	0.76	1.89	0.54	1.10	1.96	0.96	4.55	0.10	0.61	0.48	0.086	0.22		
20.0	39.	79.	30.6	13.1	5.3	18.6	9.1	5.1	10.4	2.20	95.9	16.4	21.0	116.	46.		
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			0.12	0.15	0.17		0.10	0.11	0.070	0.090	0.11	0.13	0.12	0.16	0.38	0.19	
			81.	67.	59.		99.	89.	134.	111.	90.0	77.7	81.	62.	26.4	53.	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
			0.66		0.39	0.085	0.070										
			15.2		25.7	118.	143.										

Conductividad térmica

Conductividad térmica del gas de electrones

De la teoría cinética de gases, se tiene que la **conductividad térmica** de un gas de partículas desplazándose a una vel. v , con un camino libre medio l es,

$$K = \frac{1}{3} C v l \quad \forall \quad C = \text{calor específico},$$

aplicando para el **gas de electrones libres** se tiene:

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(\epsilon_F) T \quad \forall \quad D(\epsilon_F) = \frac{3N}{2\epsilon_F} \quad \& \quad \epsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2,$$

por tanto, la conductividad térmica del **gas de electrones** es:

$$K_{el} = \left(\frac{\pi^2}{3m} N k_B^2 \tau \right) T \Rightarrow K_{el} \propto T.$$

Comparando con la **conductividad térmica fonónica**, se tiene:

- $K_{el} > K_{phon}$ en metales puros ($\forall T$),
- $K_{el} \approx K_{phon}$ en metales impuros o aleaciones desordenadas.

Conductividad térmica

Conductividad térmica del gas de electrones

Comparando las diferentes conductividades en un gas de electrones (eléctrica y térmica) se llega a la **ley de Wiedemann-Franz**:

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2 N k_B^2 \tau T / 3m}{N e^2 \tau / m} = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 T,$$

teniendo el **número de Lorentz**, el cual es independiente del material:

$$\Rightarrow L = \frac{K}{\sigma T} = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 \approx 2.45 \times 10^{-8} \text{ watt-ohm/K}^2.$$

$L \times 10^8 \text{ watt-ohm/deg}^2$			$L \times 10^8 \text{ watt-ohm/deg}^2$		
Metal	0°C	100°C	Metal	0°C	100°C
Ag	2.31	2.37	Pb	2.47	2.56
Au	2.35	2.40	Pt	2.51	2.60
Cd	2.42	2.43	Su	2.52	2.49
Cu	2.23	2.33	W	3.04	3.20
Mo	2.61	2.79	Zn	2.31	2.33