

Druden malli

Tarkastellaan atomeja, joiden järjestysluku on Z_a . Oletetaan, että

- näiden Z_a elektronista Z valenssielektronia on suhteellisen heikosti sidottu atomin ytimeen.
- jäljelle jäävät $Z_a - Z$ ovat tiukasti sidottuja ydinelektroneja (*core electrons*) ja niiden merkitys kemiallisissa reaktioissa on vähäinen.
- näiden atomien kondensoituessa metalliksi ydinelektronit pysyvät sidottuina, mutta valenssielektronit voivat liikkua kauas isäntäytimistään. Näitä lähes vapaita elektroneja sanotaan *johde-elektroneiksi* (*conduction electrons*).

Johde-elektronien lukumäärätiheys n on

$$n = \frac{N}{V} = 0.622 \times 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A},$$

missä ρ_m on massatiheys ja A atomin massaluku (0.622×10^{24} atomia/mooli on Avogadron luku). Elektronitiheyden mittana käytetään usein myös suuretta r_s :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

eli

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4\pi r_s^3}{3}.$$

r_s on siis sellaisen pallon säde, jonka tilavuuden yksi johde-elektroni ottaa. Monesti käytetään myös laadutonta suuretta r_s/a_0 , missä $a_0 = \hbar^2/mc^2$ on Bohrin radan säde. Metallien (johde-)elektronitiheydet ovat kertalukua $n \approx 10^{22}$ tai $r_s/a_0 \approx 2 \sim 3$.

Druden mallin olettamukset

Vaikka metallien elektronitiheydet ovat tuhat kertaa suuremmat kuin normaalilämpötilaisen ja -paineisen klassisen kaasun ja huolimatta voimakkaista elektroni-elektroni- sekä elektroni-ioni-vuorovaikutuksista Druden malli käsittelee metallien johde-elektroneja kineettisen kaasuteorian pohjalta. Mallin perusolettamukset ovat

1. Törmäystensä välillä elektroni ei vuorovaikuta toisten elektronien eikä ionien kanssa. Kyseessä on *riippumattomien* (elektroni-elektroni-vuorovaikutukset) ja *vapaiden* (elektroni-ioni-vuorovaikutukset) elektronien malli. Ulkoisten kenttien vaikutuksessa elektronit liikkuvat Newtonin lakien mukaisesti.
2. Törmäykset ovat tapahtumia, joissa elektronin nopeus muuttuu äkillisesti. Ainoastaan elektronien ja ionien välisillä törmäyksillä on merkitystä, elektronien keskinäiset törmäykset voidaan unohtaa (aivan oikein).

3. Törmäyksen todennäköisyys aikayksikköä kohti on $1/\tau$, ts. todennäköisyys sille, että elektroni kokee törmäyksen infinitesimaalisena aikavälinä dt on dt/τ . Suuretta τ sanotaan *relaksaatioajaksi*, *törmäysajaksi* tai *keskimääräiseksi vapaaksi ajaksi*. Druden malli olettaa, että törmäysaika τ on riippumaton elektronin paikasta ja nopeudesta.
4. Elektronit saavuttavat termisen tasapainon ympäristönsä kanssa ainoastaan törmäysten avulla. Lokaalinen termien tasapaino saavutetaan siten, että törmäysten jälkeisillä nopeuksilla ei ole mitään tekemistä törmäystä edeltävien nopeuksien kanssa: elektroni lähtee jokaisesta törmäyksestä mielivaltaiseen suuntaan nopeudella, jonka määrää törmäyskohdassa vallitseva lämpötila.

Metallin DC-johtavuus

Resistiivisyys ρ on sähkökentän $\mathbf{E}$ ja sen indusoiman virtatiheyden $\mathbf{j}$ välinen verrannollisuuskertoimen:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}.$$

Johtavuus σ on resistiivisyyden käänteisarvo: $\sigma = 1/\rho$. Jos yksikkötilavuuden kaikki n elektronia (varaus $-e$) liikkuvat nopeudella $\mathbf{v}$, kuljettavat nämä liikesuuntaansa vastaan kohtisuoran pinnan A läpi ajassa dt kokonaisvarauksen $-en(\mathbf{v} dt)A$. Virtatiheys $\mathbf{j}$ on varausvirran suuntainen, $\mathbf{j} \parallel \mathbf{v}$, vektori, jonka pituus on aikayksikössä virtaa vastaan kohtisuoran yksikköpinnan läpi kulkeva varaus, ts.

$$\mathbf{j} = -nev.$$

Metallin jokaisessa pisteessä elektronit liikkuvat kaikkiin suuntiin kaikilla nopeuksilla noudattaen pisteessä vallitsevan lämpötilan määräämää nopeusjakautumaa. Nettovirtatiheys saadaan siten käyttämällä nopeutena $\mathbf{v}$ keskimääräistä nopeutta. Tarkastellaan elektronia, joka kokee törmäyksen hetkellä 0. Olkoon elektronin nopeus välittömästi törmäyksen jälkeen $\mathbf{v}_0$. Oletusten mukaan elektroni voi lähteä törmäyksestä samalla todennäköisyydellä mihin tahansa suuntaan, joten $\mathbf{v}_0$ ei anna kontribuutiota keskimääräiseen nopeuteen. Jos elektroniin vaikuttaa ulkoinen sähkökenttä $\mathbf{E}$ ja jos edellisestä törmäyksestä on kulunut aika t , on elektroni saanut lisänopeuden $-\mathbf{eEt}/m$. Koska ajan t keskiarvo on τ , on

$$\mathbf{v}_{\text{avg}} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m},$$

joten

$$\mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m} \right) \mathbf{E}.$$

Druden mallin mukaan johtavuus on siis

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

Keskimääräinen vapaa matka

Johtavuuden lausekkeesta saadaan relaksaatioajaksi lauseke

$$\tau = \frac{m}{\rho n e^2}.$$

Kokeellisesti huoneen lämpötilassa (resistiivisyys riippuu voimakkaasti lämpötilasta) on $\tau = 10^{-14} \sim 10^{-15}$ s.

Klassisen kineettisen kaasuteorian mukaan laskien elektronien keskimääräinen nopeus v_0 on kertalukua 10^5 m/s. *Keskimääräinen vapaa matka* $l = v_0 \tau$ on siten Druden mallin mukaan $1\text{--}10\text{\AA}$. Tämä tulos on yhteensopiva mallin oletusten kanssa (elektronit törmäilevät ioneihin, joiden välimatka tyypillisissä metalleissa on kertalukua $1\text{--}10\text{\AA}$). Todellisuudessa vapaa matka on kertalukua $10^3\text{\AA} \sim 1\text{cm}$. Elektronit eivät itseasiassa siroakaan metallin ioneista.

Elektronit uniformisessa ajasta riippuvassa kentässä $\mathbf{f}(t)$

Olkoon $\mathbf{p}(t)$ kokonaisliikemäärä/elektroni. Virtatiheys on silloin

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v}(t) = -\frac{en\mathbf{p}(t)}{m}.$$

Lasketaan kokonaisliikemäärä/elektroni $\mathbf{p}(t + dt)$ hetkellä $t + dt$:

- tarkastellaan hetkellä t mielivaltaista elektronia. Tämä kokee todennäköisyydellä dt/τ törmäyksen ennen hetkeä $t + dt$, joten
- todennäköisyydellä $1 - dt/\tau$ se ei törmää; ts. kaikista elektroneista niiden elektronien osuus, jotka eivät törmää, on $1 - dt/\tau$.
- jos elektroni ei törmää aikavälillä dt , sen liikemäärä muuttuu ulkoisen kentän vaikutuksesta määrällä $\mathbf{f}(t) dt + \mathcal{O}(dt^2)$.
- hetkellä $t + dt$ törmäämättömien elektronien osuus kokonaisliikemäärästä/elektroni on siis

$$\left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t) dt + \mathcal{O}(dt^2)].$$

- törmäävien elektronien osuus kaikista elektroneista on dt/τ .
- törmäyksen jälkeen liikemäärä on suuntautunut satunnaisesti, joten
- keskimäärin törmäyksen kokeneiden elektronien liikemäärä hetkellä $t + dt$ on $\mathbf{f}(t) dt$.
- kaikkiaan törmänneet elektronit antavat kontribuution $dt/\tau \mathbf{f}(t) dt$ kokonaisliikemäärään/elektroni.

Kertalukuun dt saakka kokonaisliikemäärä/elektroni on siis

$$\mathbf{p}(t + dt) = \mathbf{p}(t) - \left(\frac{dt}{\tau}\right) \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t) dt.$$

Liikemäärä toteuttaa siis differentiaaliyhtälön

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t).$$

Törmäyksistä aiheutuva termi $\mathbf{p}(t)/\tau$ vaikuttaa siis kitkan tavoin elektronien liikeyhtälössä.

Hall-efekti ja magnetoresistanssi

Tarkastellaan x -akselin suuntaista virtajohdinta z -akselin suuntaisessa uniformisessa magneettikentässä $\mathbf{H}$ ja x -akselin suuntaisessa sähkökentässä E_x :

- sähkökenttä aiheuttaa johtimeen virtatiheyden j_x .
- Lorentz-voima $-e/c\mathbf{v} \times \mathbf{H}$ pyrkii poikeuttamaan elektroneja negatiivisen y -akselin suuntaan, jolloin elektroneja kasautuu johtimen reunalle.
- kasautuessaan elektronit synnyttävät negatiivisen y -akselin suuntaisen sähkökentän (Hall-kentän) E_y , joka puolestaan vastustaa elektronien siirtymistä reunalle.
- tasapainotilanteessa Lorentz-voiman ja Hall-kentän vaikutukset ovat yhtäsuuret.

Määritellään *magnetoresistanssi* $\rho(H)$

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x}$$

ja Hall-kerroin R_H

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H}.$$

Huom. Koska E_y on negatiivinen, on Hall-kerroin negatiivinen. Jos varauksen kuljettajat olisivat positiivisia, olisi E_y positiivinen (kuten erällä metalleilla onkin). Hall-kentän mittausta kutsutaan siis varauksen kuljettajien merkin.

Elektroneihin vaikuttava ulkoinen kenttä on nyt

$$\mathbf{f} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right),$$

joten liikeyhtälöksi saadaan

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{mc} \times \mathbf{H} \right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}.$$

Tasapainotilanteessa virta on ajasta riippumaton, eli

$$\begin{aligned} 0 &= -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau} \\ 0 &= -eE_y + \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau}, \end{aligned}$$

missä

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}$$

on *syklotronifrekvenssi* (magneettikentässä H ympyrärataa liikkuvan vapaan elektronin kulmanopeus).

Kun merkitään symbolilla σ_0 Druden mallin mukaista DC-johtavuutta, ts.

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m},$$

saadaan yo. yhtälöt muotoon

$$\begin{aligned}\sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x + j_y.\end{aligned}$$

Hall-kenttä E_y määräytyy siitä ehdosta, että tasapainossa poikittaisvirta j_y häviää. Tällöin

$$E_y = -\left(\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0}\right) j_x = -\left(\frac{H}{nec}\right) j_x,$$

joten Hall-kertoimeksi saadaan

$$R_H = -\frac{1}{nec}.$$

Hall-kerroin riippuu siis ainoastaan varauksen kuljettajien tiheydestä n . Toisaalta oletustemme mukaan ainoastaan valenssielektronit toimivat varauksen kuljettajina, joten n riippuu metallin atomien valenssista. Hall-kertoimen mittaus testaa siten tätä olettamusta. Kokollisesti Hall-kerroin

- riippuu magneettikentästä.
- riippuu lämpötilasta.
- riippuu metallin puhtaudesta.
- lähestyy hyvin puhtaissa näytteissä vakiota lämpötilan lähestyessä nollaa.

Suureen $-1/R_H nec$ vastaava kokeellinen raja-arvo 1-valenssisille metalleille on ~ 1 , mutta erälle 2- ja 3-valenssisille negatiivinen.

Yleisesti sähkökenttä $\mathbf{E}$ ja virtatiheys $\mathbf{j}$ eivät ole yhdensuuntaisia. Näiden välinen *Hall-kulma* ϕ määräytyy relaatiosta

$$\tan \phi = \omega_c \tau.$$

Koska ω_c oli syklotronifrekvenssi ja τ relaksaatioaika, $\omega_c \tau$ on verrannollinen niiden kierrosten lukumäärään, jotka elektroni ehtii tehdä törmäysten välillä.

Metallin AC johtavuus

Tarkastellaan ajasta riippuvaa kompleksista sähkökenttää

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}.$$

Fysikaalista kenttää kuvaa reaaliiosa. Liikkeyhtälö on nyt

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e\mathbf{E}.$$

Etsitään ratkaisua, joka on muotoa

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}.$$

Sijoittamalla tämä liikkeyhtälöön saadaan

$$-i\omega \mathbf{p}(\omega) = -\frac{\mathbf{p}(\omega)}{\tau} - e\mathbf{E}(\omega).$$

Ratkaisemalla tästä $\mathbf{p}(\omega)$ ja sijoittamalla se virtatiheyden lausekkeeseen

$$\mathbf{j}(t) = \mathbf{j}(\omega)e^{-i\omega t} = -\frac{ne\mathbf{p}(t)}{m} = -\frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m}e^{-i\omega t},$$

saadaan

$$\mathbf{j}(\omega) = \frac{\frac{ne^2}{m}\mathbf{E}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega}.$$

Kun määritellään taajudesta riippuva johtavuus $\sigma(\omega)$ siten, että

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega),$$

nähdään, että

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}.$$

Tässä σ_0 on Druden mallin mukainen DC johtavuus

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

AC johtavuus antaa siis nolafrekvenssirajalla korrektein DC johtavuuden.

Sähkömagneettisen säteilyn kulku metallissa

Mallin soveltuvuutta voidaan perustella sillä, että

- vaikka säteilykentässä vektoriin $\mathbf{E}$ liittyy aina sitä vastaan kohtisuorassa oleva magneettikenttä $\mathbf{H}$, tämän kentän vaikutus johde-elektroneihin on

$$-\frac{e\mathbf{p}}{mc} \times \mathbf{H},$$

eli kertalukua v/c pienempi kuin sähkökentän vaikutus.

- vaikka säteilykenttä $\mathbf{E}$ riippuu myös paikasta, tällä vaihtelulla ei ole merkitystä, mikäli säteilyn aallonpituus on suuri verrattuna elektronien keskimääräiseen vapaaseen matkaan l . Virtatiheys pisteessä $\mathbf{r}$ nimittäin määräytyy täysin siitä, miten sähkökenttä on vaikuttanut elektroneihin niiden viimeisen törmäyksen jälkeen. Koska elektronit etenevät keskimäärin matkan l törmäämättä, riittää, että $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ ei vaihtelee merkittävästi tällä matkalla.

Etsitään säteilykentän (indusoitu varaustiheys $\rho = 0$) Maxwellin yhtälöille

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

ratkaisua, jonka aikariippuvuus on muotoa $e^{-i\omega t}$. Koska metallissa voimme edellä esitetyn perusteella kirjoittaa virtatiheyden $\mathbf{j}$ sähkökentän $\mathbf{E}$ funktiona, saamme

$$\begin{aligned}\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) &= -\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \nabla \times \mathbf{H} \\ &= \frac{i\omega}{c} \left(\frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} - \frac{i\omega}{c} \mathbf{E} \right),\end{aligned}$$

eli

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \right) \mathbf{E}.$$

Kun määritellään kompleksinen dielektrisyysvakio $\epsilon(\omega)$ siten, että

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega},$$

päädymme aaltoyhtälöön

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \mathbf{E}.$$

Sijoittamalla dielektrisyysvakiolausekkeeseen johtavuuden muodossa

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau}$$

saadaan

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2} \frac{1}{\frac{i}{\omega\tau} + 1}.$$

Jos nyt $\omega\tau \gg 1$, niin

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2},$$

missä

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}$$

on n.s. *plasmafrekvenssi*.

Aaltoyhtälön ratkaisut ovat muotoa $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ olevien tasoaaltojen superpositioita. Sijoittamalla aaltoyhtälöön nähdään, että aaltovektori toteuttaa ehdon

$$\mathbf{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega).$$

Jos

- $\epsilon(\omega)$ on reaalin ja negatiivinen ($\omega_p > \omega$), niin ratkaisufunktio vähenee eksponentiaalisesti eli aalto ei etene metallissa.
- $\epsilon(\omega)$ on reaalin ja positiivinen ($\omega_p < \omega$), niin ratkaisuna on tasoaalto eli säteily voi edetä metallissa. Tällaisilla taajuuksilla metalli siis tulee läpinäkyväksi.

Plasmafrekvenssille ja vastaavalle aallonpituudelle voidaan johtaa lausekkeet

$$\begin{aligned}\nu_p &= \frac{\omega_p}{2\pi} = 11.4 \times \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{-3/2} \times 10^{15} \text{ Hz} \\ \lambda_p &= \frac{c}{\nu_p} = 0.26 \times \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \times 10^3 \text{ Å}.\end{aligned}$$

Metallin lämmönjohtavuus

Määritellään *terminen virtatiheys* $\mathbf{j}^q$ siten, että se on yhdensuuntainen lämpövirtauksen kanssa ja että sen pituus on kohtisuoran yksikköpinnan läpi aikayksikössä virtaava terminen energia.

Lämpötilagradienttien ollessa pieniä terminen virtatiheys noudattaa *Fourier'n lakia*:

$$\mathbf{j}^q = -\kappa \nabla T.$$

Verrannollisuuserrointa κ sanotaan

lämmönjohtavuudeksi. Kerroin κ on positiivinen, sillä lämpö virtaa aina vastoin lämpötilagradienttia.

Druden mallissa vain elektronit kuljettavat termistä energiaa. Tämä on yhteensopiva sen kanssa, että metallit ovat hyviä lämmönjohteita ja eristeet, joissa ei ”vapaita” valenssielektroneja ole, huonoja.

Tarkastellaan aluksi yksiulotteista mallia, jossa elektronien liike on rajoitettu x -akselin suuntaiseksi. Terminen virtatiheys on tällöin

$$j^q = -\kappa \frac{dT}{dx}.$$

Tarkastellaan elektroneja pisteessä x :

- Puolet pisteeseen x saapuvista elektroneista tulee johtimen kylmemmältä puolelta ja puolet lämpimämmältä.
- Olkoon $\mathcal{E}(T)$ terminen energia/elektroni. Jos elektroni törmäsi viimeksi pisteessä x' , on sen terminen energia $\mathcal{E}(T[x'])$.
- Lämpimämmältä puolelta saapuvat elektronit törmäsivät viimeksi keskimäärin pisteessä $x - v\tau$, joten niiden terminen energia on $\mathcal{E}(T[x - v\tau])$. Näiden kontribuutio termiseen virtatiheyteen on siis

$$\frac{n}{2} v \mathcal{E}(T[x - v\tau]).$$

- Vastaavasti kylmemmältä puolelta saapuvien elektronien kontribuutio on

$$\frac{n}{2} (-v) \mathcal{E}(T[x + v\tau]).$$

Pisteessä x terminen virtatiheys on siten

$$j^q = \frac{1}{2} n v [\mathcal{E}(T[x - v\tau]) - \mathcal{E}(T[x + v\tau])].$$

Olettaen, että lämpötila muuttuu hyvin vähän vapaalla matkalla $l = v\tau$, voimme kirjoittaa

$$j^q = n v^2 \tau \frac{d\mathcal{E}}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right).$$

Tarkastellaan nyt kolmiulotteista systeemiä. Oletetaan, että lämpötilagradientti on x -akselin suuntainen. Tällöin tasapainotilanteessa terminen virta on myös x -akselin suuntainen, joten virtatiheyden lausekkeessa v^2 on

korvattava nopeuden x -komponentin v_x neliön keskiarvolla $\langle v_x^2 \rangle$. Isotrooppisessa systeemissä on

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2.$$

Ominaislämmön c_V määritelmän mukaan on

$$n \frac{d\mathcal{E}}{dT} = \frac{N}{V} \frac{d\mathcal{E}}{dT} = \frac{1}{V} \frac{dE}{dT} = c_V.$$

Terminen virtatiheys on siis

$$\mathbf{j}^q = \frac{1}{3} v^2 \tau c_V (-\nabla T),$$

josta voidaan lukea lämmönjohtavuudeksi

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_V = \frac{1}{3} l v c_V.$$

Lämmönjohtavuuden ja sähkönjohtavuuden suhteeksi saadaan

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3} c_V m v^2}{n e^2}.$$

Sijoittamalla tähän klassisen ideaalikaasun suureet

$$c_V = \frac{3}{2} n k_B \text{ ja } \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

saadaan

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

eli

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^2}.$$

Suure $\kappa/\sigma T$ on siten metallista riippumaton universaalinen vakio (Wiedemann-Franzin laki). Kokeellisesti tämän suureen arvo on n. $2.3 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$.

Termovoima

Itseasiassa elektronien nopeus metallin pisteessä riippuu pisteessä vallitsevasta lämpötilasta. Välittömästi sen jälkeen, kun metalli asetetaan lämpötilagradienttiin, virtaa elektroneja lämpimämmästä päästä kylmempään. Näin metalliin indusoituu sähkökenttä, joka puolestaan vastustaa enempien elektronien siirtymistä. Päädytään tasapainotilanteeseen, jossa hyvänä aproksimaationa elektronien keskimääräinen nopeus on lähes paikasta riippumaton. Syntynyt sähkökenttä on tapana kirjoittaa muotoon

$$\mathbf{E} = Q \nabla T,$$

missä kerroin Q on nimeltään *termovoima* (*thermopower*). Yksiulotteisessa mallissamme voimme kirjoittaa lämpötilagradientista aiheutuvan keskimääräisen nopeuden muotoon

$$v_Q = \frac{1}{2} [v(x - v\tau) - v(x + v\tau)] = -\tau v \frac{dv}{dx} = -\tau \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right).$$

Kolmiulotteiseen systeemiin siirrytään kuten edellä, ts.

$$v^2 \longrightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2.$$

Nopeus $\mathbf{v}_Q$ voidaan kirjoittaa muotoon

$$\mathbf{v}_Q = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} (\nabla T).$$

Sähkökentän aiheuttama keskimääräinen nopeus on

$$\mathbf{v}_E = -\frac{e \mathbf{E} \tau}{m}.$$

Tasapainotilanteessa $\mathbf{v}_Q + \mathbf{v}_E = 0$, joten

$$Q = -\frac{1}{3e} \frac{d}{dT} \frac{m v^2}{2} = -\frac{c_V}{3ne}.$$

Termovoima on siten riippumaton metallista.

Soveltamalla jälleen klassista ideaalikaasua saadaan

$$Q = -\frac{k_B}{2e} = -0.43 \times 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{K}}.$$

Kokeellisesti termovoima on kertalukua $1\mu\text{V}$ eli 100 kertaa pienempi kuin Druden tulos.

Sommerfeldin metalliteoria

Sommerfeld korvasi Druden käyttämän Maxwell-Boltzmannin nopeusjakautuman

$$f_B(\mathbf{v}) = N \left(\frac{m}{2n k_B T} \right)^{3/2} e^{-m v^2 / 2 k_B T}$$

Fermi-Diracin jakautumalla

$$f(\mathbf{v}) = \frac{(m/h)^3}{4\pi^3} \frac{1}{e^{(m v^2 / 2 - k_B T_0) / k_B T} + 1}.$$

Sommerfeldin mallin tärkeimmät tulokset ovat (ks. statistinen fysiikka):

- Keskimääräinen vapaa matka

$$l = \frac{(r_s/a_0)^2}{\rho_\mu} \times 92 \text{Å},$$

missä ρ_μ on resistiivisyys yksiköissä $\mu\Omega\text{cm}$.

- Terminen johtavuus

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_V,$$

missä Fermi-Diracin statistiikan mukainen vapaiden elektronien ominaislämpö on

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) n k_B.$$

Tässä $\mathcal{E}_F$ on n.s. Fermi-energia:

$$\mathcal{E}_F = \frac{50.1 \text{eV}}{(r_s/a_0)^2}.$$

Käyttämällä Druden johtavuutta saamme

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^2},$$

joka on lähes yhtäpitävä kokeellisen arvon kanssa.

- Termovoima

$$Q = -\frac{\pi^2}{6} \frac{k_B}{e} \frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} = -1.42 \frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \times 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{K}},$$

joka huoneenlämpötilassa on n. 100 kertaa pienempi kuin Druden tulos

Ongelmia vapaiden elektronien mallissa

Ristiriitaisuuksia koetulosten kanssa:

- Kokeellisesti Hall-kerroin R_H (mallin mukaan $R_H = -1/nec$) riippuu sekä lämpötilasta että magneettikentästä. Tietyissä tapauksissa edes merkki ei ole mallin mukainen.
- Kokeellisesti magnetoresistanssi riippuu magneettikentästä (mallin mukaan ei).
- Termoelektrisen kentän $\mathbf{E}$ suunta on joskus päinvastainen verrattuna vapaiden elektronien mallin mukaiseen kenttään.
- Kokeellisesti Wiedemann-Franzin laki pitää paikkansa korkeissa ($\sim 370\text{K}$) ja alhaisissa ($\sim 5\text{K}$) lämpötiloissa mutta ei näiden välillä.
- Kokeellisesti DC johtavuus riippuu lämpötilasta. Tämä riippuvuus voidaan tosin tuoda Druden malliinkin antamalla relaksaatioajan τ riippua lämpötilasta (mutta miten?).
- Joissakin metalleissa $\mathbf{j}$ ei aina ole sähkökentän $\mathbf{E}$ suuntainen.
- AC johtavuuden riippuvuus frekvenssistä on paljon monimutkaisempi kuin Druden malli antaa ymmärtää.

Vapaiden elektronien malli jättää selittämättä:

- Mikä määrää johde-elektronien lukumäärän? Miksi valenssielektronit käyttäytyvät metallissa kuten vapaat elektronit? Miten määräytyy monivalenssisten metallien (esim. Fe) johde-elektronien lukumäärä.
- Miksi kaikki aineet eivät ole metalleja? Miksi esim. hiili timanttina on eriste mutta grafiittina johde?